



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0099883
(43) 공개일자 2020년08월25일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 10/0565</i> (2010.01) <i>H01G 11/56</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/058</i> (2010.01) <i>H01M 10/42</i> (2014.01)
 <i>H01M 4/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/38</i> (2006.01)
 <i>H01M 6/18</i> (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 <i>H01M 10/0565</i> (2013.01)
 <i>H01G 11/56</i> (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0018076
 (22) 출원일자 2019년02월15일
 심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
 주식회사 유벳
 서울특별시 강남구 봉은사로 429, 2층((삼성동, 위즈빌딩))
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 (72) 발명자
 이창규
 서울특별시 강남구 봉은사로 429, 2층(삼성동)
 이상영
 서울특별시 강남구 봉은사로 429, 2층(삼성동)
 (74) 대리인
 특허법인 플러스</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 39 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학 소자 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 개시는 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 양극, 분리막 및 음극으로 이루어진 전극조립체에서 양극, 분리막 및 음극에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/058 (2019.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 6/181 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체,
음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및
분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함하고,
상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하며,
상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나는 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하고,
상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 겔 고분자 전해질인 것인 전기화학 소자.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 제 1 전해질은 제 1 성능향상제를 포함하며,
상기 제 1 성능향상제는 고전압 안정성 향상제, 고온 안정성 향상제 및 전해질 젖음성 향상제로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 3

제 2항에 있어서,
상기 고전압 안정성 향상제는 프로프-1-엔-1,3-술통, 프로판 술통, 부탄 술통, 에틸렌 설페이트, 에틸렌 프로필렌 설페이트, 트리메틸렌 설페이트, 비닐 설펜, 메틸 설펜, 페닐 설펜, 벤질 설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 2-메틸 무수 말레인산, 숙시노니트릴, 글루타르니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 세바코니트릴, 아젤레익 디니트릴, 부틸아민, N,N-디시클로헥실카보디아민, N,N-디메틸 아미노 트리메틸 실란, N,N-디메틸아세트아미드, 술포란 및 프로필렌카보네이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 4

제 2항에 있어서,
상기 고온 안정성 향상제는 프로판 술통, 프로펜 술통, 디메틸 설펜, 디페닐 설펜, 디비닐 설펜, 메탄 설펜산, 프로필렌 설펜, 3-불화톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2-플루오로비페닐, 디시아노부텐, 트리스(-트리메틸-실릴)-포스파이트, 피리딘, 4-에틸 피리딘, 4-아세틸 피리딘 및 3-시아노 피리딘에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 5

제 2항에 있어서,
상기 전해질 젖음성 향상제는 리튬비스(플루오르설포닐)이미드, 리튬비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 말레익산, 타닉산, 실리콘 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 지르코니아 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 징크 옥사이드, 망간 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 아이언 옥사이드, 바륨 옥사이드, 몰리브덴 옥사이드, 루테튬 옥사이드 및 제올라이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 제 2 전해질은 제 2 성능향상제를 포함하며,

상기 제 2 성능향상제는 계면 안정화제 및 가스 발생 억제제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 계면 안정화제는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 메틸렌에틸렌카보네이트, 메틸렌메틸에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필에톡시디메틸실란, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 플루오로 γ -부티로락톤, 디플루오로 γ -부티로락톤, 클로로 γ -부티로락톤, 디클로로 γ -부티로락톤, 브로모 γ -부티로락톤, 디브로모 γ -부티로락톤, 니트로 γ -부티로락톤, 시아노 γ -부티로락톤 및 폴리브렌 황화물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 가스 발생 억제제는 디페닐 설편, 디비닐 설편, 비닐 설편, 페닐 설편, 벤질 설편, 테트라메틸렌 설편, 부타디엔 설편, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디페타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 프로폭실레이티드(3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실레이티드(6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 제 3 전해질은 제 3 성능향상제를 포함하며,

상기 제 3 성능향상제는 난연 특성 향상제, 전극 접착력 향상제 및 음이온 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 난연 특성 향상제는 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 플루오로디메틸카보네이트, 플루오로에틸메틸카보네이트, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디메틸메틸포스페이트, 디에틸에틸포스페이트, 트리메톡시에톡시에틸포스페이트, 트리메톡시에톡시트리플루오로포스페이트, 트리에톡시카르보닐옥시에틸포스페이트, 싸이클로포스파젠, 플루오로포스파젠 및 테트라플루오로에틸트리플루오로에틸 에테르에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 전극 접착력 향상제는 아세토나이트릴, 티오펜아세토나이트릴, 메톡시페닐아세토나이트릴, 플루오로페닐아세토나이트릴, 아크릴로나이트릴, 메톡시아크릴로나이트릴 및 에톡시아크릴로나이트릴에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 음이온 안정화제는 디메틸설펜, 설포레인 및 벤지이미다졸에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질은 제 1 성능향상제를 포함하고,

상기 제 1 성능향상제는 프로판 술통, 에틸렌 설페이트 및 2-플루오로비페닐에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 제 2 전해질은 제 2 성능향상제를 포함하고,

상기 제 2 성능향상제는 비닐 설펜, 알릴 트리에톡시 실란 및 알릴 글리시딜 에테르에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 제 3 전해질은 제 3 성능향상제를 포함하고,

상기 제 3 성능향상제는 트리에틸포스페이트 및 아세토나이트릴에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 모두 겔 고분자 전해질이고,

상기 제 1 전해질은 제 1 성능향상제를 포함하고, 상기 제 1 성능향상제는 프로판 술통, 에틸렌 설페이트 및 2-플루오로비페닐에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고,

상기 제 2 전해질은 제 2 성능향상제를 포함하고, 상기 제 2 성능향상제는 비닐 설펜, 알릴 트리에톡시 실란 및 알릴 글리시딜 에테르에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이며,

상기 제 3 전해질은 제 3 성능향상제를 포함하고, 상기 제 3 성능향상제는 트리에틸포스페이트 및 아세토나이트릴에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 전기화학 소자.

청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 용매, 해리 가능한 염 및 성능향상제를 포함하는 전기화학 소자.

청구항 18

제 17항에 있어서,

상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것인 전기화학 소자.

청구항 19

제 1항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층 및 음극 활물질층은 기공을 포함하는 것인 전기화학 소자.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%이고, 상기 음극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 35 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 21

제 20항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%이고, 상기 음극 활물질층의 기공도(porosity)가 15 내지 25 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 22

제 1항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 리튬금속 층이며, 상기 양극 활물질층은 기공을 포함하는 것인 전기화학 소자.

청구항 23

제 22항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 24

제 23항에 있어서,

상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%인 것인 전기화학 소자.

청구항 25

제 1항에 있어서,

상기 성능향상제는 상기 각 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%로 포함되는 전기화학 소자.

청구항 26

제 25항에 있어서,

상기 성능향상제는 상기 각 전해질의 함량 중 0.1 내지 5 중량%로 포함되는 전기화학 소자.

청구항 27

제 26항에 있어서,

상기 성능향상제는 상기 각 전해질의 함량 중 0.1 내지 3 중량%로 포함되는 전기화학 소자.

청구항 28

제 1항에 있어서,

상기 전기화학 소자는 전기화학반응이 가능한 일차전지 또는 이차전지인 전기화학 소자.

청구항 29

제 1항에 있어서,

상기 전기화학 소자는 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄

늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 아연 전지, 아연-공기 전지, 나트륨-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 염료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리전지로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 전기화학 소자.

청구항 30

- a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 31

- a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- b) 양극, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 32

- a) 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 33

- a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 34

- a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 35

- a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

를 포함하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 36

제 30항 내지 제 35항에 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 b)단계는

- b-1) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 커팅하여 전극조립체를 제조하는 단계; 또는
- b-2) 상기 양극 또는 양극-전해질 결합체, 분리막 또는 분리막-전해질 결합체 및 음극 또는 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 커팅한 후 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;

에서 선택되는 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 37

ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및

ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;

를 포함하며,

상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 38

제 37항에 있어서,

상기 ㄴ)단계는

- ㄴ-1) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 커팅하는 단계; 또는
- ㄴ-2) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 커팅한 후 적층하는 단계;

에서 선택되는 것인 전기화학 소자의 제조방법.

청구항 39

제 37항에 있어서,

상기 ㄴ)단계 후, ㄷ) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉하는 단계;를 더 포함하는 것인 전기화학 소자의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명의 개시는 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 양극, 분리막 및 음극으로 이루어진 전극조립체에서 상기 양극, 분리막 및 음극에 포함된 각각의 전해질 중 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 전기화학 소자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 통상적으로 전극을 제조하는 방법은 활물질을 혼합하여 슬러리를 제조한 뒤, 집전체에 코팅을 한 후, 압축, 절단하는 과정으로 이루어진다. 그 다음 전극 사이에 분리막을 삽입 시킨 뒤, 원기둥으로 감거나 적층하여 파우치에 삽입하고, 파우치 내부에 액상의 전해질을 주입하여 전지를 제조한다. 이러한 액상의 전해질을 사용하는 전지는 고온 안정성이 취약하며 기계적 유연성이 없어 플렉서블 전지에 적용이 불가능하며, 누액의 위험성이 있다.
- [0003] 또한 상기와 같이 액상의 전해질을 주입하는 방법은 양극, 분리막 및 음극을 적층 또는 젤리롤로 제조한 후 포장재로 밀봉한 상태에서 액상의 전해질을 주입하므로 양극과 음극 활물질 층의 기공도가 낮은 경우 액상의 전해질이 적층된 전극조립체의 중앙부까지 채워지는데 시간이 많이 소요되거나 또는 중앙 부분에까지 잘 채워지지 않아 불량이 발생하는 경우가 있다.
- [0004] 또한, 액상의 전해질을 주입하는 방법은 양극, 분리막 및 음극 상에 모두 동일한 성분의 전해질이 주입이 되며, 양극, 분리막 및 음극의 각각에서 성능을 향상시키기 위한 성능향상제를 각각 별도로 주입하는데 어려움이 있다.
- [0005] 종래에 음극에만 SEI(solid electrolyte interphase) 막 형성제를 포함할 수 있도록 SEI 막 형성용 조성물이 담긴 용기에 음극을 함침시킨 후 전압을 인가하여 음극 상에 SEI 막을 형성하는 전처리 단계를 포함하는 리튬 이차전지 제조방법을 개시하고 있다. 그러나 SEI 막을 형성하기 위한 전처리와 전압 인가 공정에 1~24 시간의 공정 시간이 추가적으로 소요되며, 전지조립체 제조를 위한 전극 타발을 위해 SEI 막 형성용 조성물 건조공정까지 모든 공정이 드라이룸에서 수행되어야하는 점을 고려한다면 공정이 매우 복잡하고 비용이 많이 소요되어 실제 양산공정에 적용되기에는 어려움이 있다.
- [0006] 전해질은 전극 사이의 전하가 원활하게 이동할 수 있도록 도와주는 역할을 하며, 일반적으로 용매와 염으로 이루어진다. 작동 전압과 에너지 밀도 등의 기본 성능을 만족시키기 위하여 이론적으로 양극 및 음극을 구성하는 재료에 의해 결정된다. 그러나 전지의 우수한 성능을 얻으려면 양 전극 사이에서의 높은 이온 전달이 요구되므로 최적의 전해질을 선택하는 것이 중요하다.
- [0007] 이상적인 전해질은 이온전달의 매개체로만 작동해야 하나 양극과 음극의 에너지 준위의 차이에 의해 전해질은 각각 산화 또는 환원 반응에 참여하여 부반응을 야기하며, 이에 따라 전지 성능이 저하되는 문제가 발생하기도 한다.
- [0008] 이러한 전해질의 부반응을 억제하기 위해서는 양극과 음극에 각각 적합한 전해질과 각종 특성 및 기능 향상을 위한 성능 향상제를 사용하는 것이 필요하나 기존의 액상의 전해질을 주입하는 방법으로는 불가능하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1905246호(2018.09.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 일 양태는 액상의 전해질 또는 겔 고분자 전해질을 주입함에 따라 양극, 음극 및 분리막에 모두 동일한 전해질이 형성됨에 따른 문제를 해결하고, 양극과 음극에서의 부반응이 발생하는 문제를 해결하고자 한다. 구체적으로 본 발명의 일 양태는 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 하나 이상의 전해질은 도포에 의해 형성이 가능한 겔 고분자 전해질로 이루어지며, 양극, 분리막 및 음극 중 적어도 둘 이상의 전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하므로 부반응에 따른 문제를 해결하고, 각각의 전극 및 분리막의 성능을 더욱 향상시킬 수 있는 전기화학소자를 제공하고자 한다.
- [0011] 또한 본 발명의 일 양태는 양극, 분리막 및 음극에 각각 적합한 성능향상제를 포함할 수 있으므로, 전지의 충방전 효율 및 수명 특성이 더욱 우수한 전기화학 소자를 제공하고자 한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 일 양태는 코팅 또는 프린팅 등의 도포 방법으로 간단하게 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있으며, 연속적으로 생산이 가능하고, 두께 조절이 용이한 전기화학소자를 제공하고자 한다.
- [0013] 또한 본 발명의 일 양태는 양극, 분리막 및 음극에 모두 겔 고분자 전해질을 포함함으로써 유연성을 가지므로 플렉서블한 소자에 적용이 가능하고, 평면이 아닌 굴곡이 있는 면에도 적용이 가능하며, 커팅 등의 방법으로 전지의 모양을 형성할 수 있으므로 전지의 모양을 자유자재로 형성할 수 있는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 양태는 양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체,
- [0015] 음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및
- [0016] 분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함하고,
- [0017] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하며,
- [0018] 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하고,
- [0019] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 겔 고분자 전해질인 것인 전기화학 소자를 제공한다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0021] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0022] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0023] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0025] b) 양극, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0026] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0027] 를 포함하며, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;

- [0029] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0030] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0031] 를 포함하며, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0033] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0034] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0035] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0037] b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0038] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0039] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 양태는 a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0041] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0042] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0043] 를 포함하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 양태는 ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및
- [0045] ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0046] 를 포함하며,
- [0047] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것인 전기화학 소자의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자는 양극, 분리막 및 음극 각각에 별개의 전해질을 도입할 수 있으며, 각각에 최적화된 성능향상제 조성으로 전해질을 제공할 수 있으며, 이에 따라 각각의 전극 및 분리막에 부반응을 최소화하고 최적화된 성능을 가질 수 있게 하여 전기화학 소자의 수명특성 및 안전성 개선에 더욱 유리한 효과

가 있다.

[0049] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 겔 고분자 전해질은 전극에 직접 도포 할 수 있는 점도를 갖는 고유의 유변학적 특성으로 인해, 기공도 20 부피% 이하의 고에너지밀도용 고밀도 전극으로의 함침이 용이한 특징이 있다.

[0050] 또한, 양극, 분리막 및 음극에서 선택되는 적어도 하나 이상에 겔 고분자 전해질을 사용함으로써, 바 코팅, 스퀴 코팅, 슬롯다이 코팅, 딥 코팅 및 스프레이 코팅 등의 코팅 공정 뿐만 아니라, 롤투롤 프린팅, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 공정으로 도포가 가능하며, 연속적으로 제조가 가능하여 생산성이 향상될 수 있는 효과가 있다. 또한, 상기 겔 고분자 전해질층이 양극, 분리막 또는 음극에 균일하고 밀접하게 접촉될 수 있으며, 중앙부분까지 균일하게 함침 될 수 있다.

[0051] 또한, 전극에 직접 도포하여 겔 고분자 전해질층을 형성할 수 있으므로 전극과 겔 고분자 전해질 층 간의 계면을 안정화시켜 전기화학소자의 성능이 향상되며, 이를 플렉서블 전지에 적용하였을 때 다양한 외력에 의한 형태 변화에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고, 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 위험을 억제시킬 수 있는 효과가 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하 첨부된 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0053] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0054] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0055] 본 발명에서 ‘성능향상제’는 전해질의 부반응을 억제하고, 양극, 음극 및 분리막에 각각 적합한 물성을 발현하기 위하여 전해질에 첨가되는 첨가제로써, 통상적으로 전해질에 사용되는 기능성 첨가제를 의미한다.

[0056] 본 발명에서 ‘전극조립체’는 양극, 분리막 및 음극이 적층 또는 젤리를 상태로 적층된 것을 의미하며, 포장재로 밀봉되기 전의 상태를 의미한다.

[0057] 본 발명에서 ‘전기화학소자’는 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉하여 전지로 사용 가능한 상태를 의미한다.

[0058] 본 발명에서 편의를 위하여 양극 상에 형성되는 전해질은 제 1 전해질, 음극 상에 형성되는 전해질은 제 2 전해질, 분리막 상에 형성되는 전해질은 제 3 전해질이라 표현하였으나, 이들 중 적어도 하나를 제외하고는 동일한 전해질인 것일 수 있다.

[0059] 즉, 구체적으로 예를 들면, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 적어도 하나가 겔 고분자 전해질이고, 나머지 둘은 액체 전해질인 것일 수 있다. 또한, 이때 상기 겔 고분자 전해질과 상기 액체 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다.

[0060] 또한, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 두개는 겔 고분자 전해질이고, 나머지 하나는 액체 전해질인 것일 수 있다. 이때 상기 두개의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하고, 이 중 어느 하나의 겔 고분자 전해질은 액체전해질과 성능향상제의 종류 또는 농도가 동일한 것일 수 있다.

[0061] 또한, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 두개는 겔 고분자 전해질이고, 나머지 하나는 액체 전해질이며, 상기 두개의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하고, 상기 액체 전해질 역시 상기 두개의 겔 고분자 전해질과 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다.

[0062] 또한, 상기 두개의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 동일하고, 상기 겔 고분자 전해질과 상기 액체 전해질은 각각 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다.

[0063] 본 발명에서 ‘전해질 결합체’는 양극, 분리막 또는 음극 상에 전해질이 도포 또는 함침되어 일체화된 것을 의미한다. 이때 상기 전해질은 겔고분자 전해질 또는 액체 전해질인 것일 수 있으며, 양극, 분리막 및 음극 중 적

어도 하나 이상은 겔 고분자 전해질인 것일 수 있다.

- [0064] 본 발명에서 ‘성능향상제의 종류 또는 농도가 상이’ 함은 적외선 분광 분석을 통하여 확인할 수 있다. 구체적으로 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 전해질이 도포 또는 함침된 경우, 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각을 푸리에 변환 적외선 분광 분석기(Fourier transform infrared spectroscopy, 670-IR, Varian)로 분석을 수행하여, 적외선을 조사했을 때의 반사광을 분광함으로써 얻어지는 흡수 스펙트럼으로부터 성능향상제의 물질 특성에서 유래되는 피크 강도에 따라 성능향상제의 종류 또는 성능향상제의 농도가 구별될 수 있다.
- [0065] 또한, 필요에 따라 X선 광전자 분석, 유도 결합 플라즈마 질량 분석, 핵자기 공명 분광 분석 및 비행시간형 이차이온 질량 분석 등을 통하여 확인할 수 있다. 이의 측정방법에 대해서는 아래 실시예에서 더욱 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0067] 구체적으로 본 발명의 일 양태는 양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체,
- [0068] 음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및
- [0069] 분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함하고,
- [0070] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질 중 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하며,
- [0071] 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하고,
- [0072] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 겔 고분자 전해질인 것인 전기화학 소자이다.
- [0073] 상기 제 1 전해질은 제 1 성능향상제를 포함하며, 상기 제 1 성능향상제는 고전압 안정성 향상제, 고온 안정성 향상제 및 전해질 젖음성 향상제 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0074] 상기 고전압 안정성 향상제는 프로프-1-엔-1,3-술폰, 프로판 술폰, 부탄 술폰, 에틸렌 설페이트, 에틸렌 프로필렌 설페이트, 트리메틸렌 설페이트, 비닐 설펜, 메틸 설펜, 페닐 설펜, 벤질 설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 2-메틸 무수 말레인산, 숙시노니트릴, 글루타르니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 세바코니트릴, 아젤레익 디니트릴, 부틸아민, N,N-디시클로헥실카보디아민, N,N-디메틸 아미노 트리메틸 실란, N,N-디메틸아세트아미드, 술포란 및 프로필렌카보네이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0075] 상기 고온 안정성 향상제는 프로판 술폰, 프로펜 술폰, 디메틸 설펜, 디페닐 설펜, 디비닐 설펜, 메탄 설펜산, 프로필렌 설펜, 3-불화톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2-플루오로비페닐, 디시아노부텐, 트리스(-트리메틸-실릴)-포스파이트, 피리딘, 4-에틸 피리딘, 4-아세틸 피리딘 및 3-시아노 피리딘 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0076] 상기 전해질 젖음성 향상제는 리튬비스(플루오르설포닐)이미드, 리튬비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 말레익산, 타닉산, 실리콘 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 지르코니아 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 징크 옥사이드, 망간 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 아이언 옥사이드, 바륨 옥사이드, 폴리브덴 옥사이드, 루테튬 옥사이드 및 제올라이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0077] 상기 제 2 전해질은 제 2 성능향상제를 포함하며, 상기 제 2 성능향상제는 계면 안정화제 및 가스 발생 억제제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0078] 상기 계면 안정화제는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 메틸렌에틸렌카보네이트, 메틸렌메틸에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴로キシ프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필에톡시디메틸실란, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에

테르, 플루오로 γ -부티로락톤, 디플루오로 γ -부티로락톤, 클로로 γ -부티로락톤, 디클로로 γ -부티로락톤, 브로모 γ -부티로락톤, 디브로모 γ -부티로락톤, 니트로 γ -부티로락톤, 시아노 γ -부티로락톤 및 폴리브렌 황화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0079] 상기 가스 발생 억제제는 디페닐 설펜, 디비닐 설펜, 비닐 설펜, 페닐 설펜, 벤질 설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 에폭실레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디페타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 프로폭실레이트(3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실레이트(6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0080] 상기 제 3 전해질은 제 3 성능향상제를 포함하며, 상기 제 3 성능향상제는 난연 특성 향상제, 전극 접착력 향상제 및 음이온 안정화제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0081] 상기 난연 특성 향상제는 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 플루오로디메틸카보네이트, 플루오로에틸메틸카보네이트, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디메틸메틸포스페이트, 디에틸메틸포스페이트, 트리메톡시에톡시에틸포스페이트, 트리메톡시에톡시트리플루오로포스페이트, 트리에톡시카르보닐옥시에틸포스페이트, 싸이클로포스파젠, 플루오로포스파젠 및 테트라플루오로에틸트리플루오로에틸 에테르 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0082] 상기 전극 접착력 향상제는 아세토나이트릴, 티오펜아세토나이트릴, 메톡시페닐아세토나이트릴, 플루오로페닐아세토나이트릴, 아크릴로나이트릴, 메톡시아크릴로나이트릴 및 에톡시아크릴로나이트릴 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0083] 상기 음이온 안정화제는 디메틸설펜, 설펜포레인 및 벤지이미다졸 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질은 제 1 성능향상제를 포함하고, 상기 제 1 성능향상제는 프로판 술통, 에틸렌 설펜레이트 및 2-플루오로비페닐에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 2 전해질은 제 2 성능향상제를 포함하고, 상기 제 2 성능향상제는 비닐 설펜, 알릴 트리에톡시 실란 및 알릴 글리시딜 에테르에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 3 전해질은 제 3 성능향상제를 포함하고,

[0087] 상기 제 3 성능향상제는 트리에틸포스페이트 및 아세토나이트릴에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 모두 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 1 전해질은 제 1 성능향상제를 포함하고, 상기 제 1 성능향상제는 프로판 술통, 에틸렌 설펜레이트 및 2-플루오로비페닐에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이고, 상기 제 2 전해질은 제 2 성능향상제를 포함하고, 상기 제 2 성능향상제는 비닐 설펜, 알릴 트리에톡시 실란 및 알릴 글리시딜 에테르에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이며, 상기 제 3 전해질은 제 3 성능향상제를 포함하고, 상기 제 3 성능향상제는 트리에틸포스페이트 및 아세토나이트릴에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0089] 상기 겔 고분자 전해질은 가교 고분자 매트릭스, 용매, 해리 가능한 염 및 성능향상제를 포함하는 것일 수 있다.

[0090] 상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층 및 음극 활물질층은 기공을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%이고, 상기 음극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 35 부피%인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%이고, 상기 음극 활물질층의

기공도(porosity)가 15 내지 25 부피%인 것일 수 있다.

- [0092] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 음극은 리튬금속 층이며, 상기 양극 활물질층은 기공을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%인 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 상기 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 10 내지 20 부피%인 것일 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 양태에서, 상기 성능향상제는 상기 각 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%인 것일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전기화학 소자는 전기화학반응이 가능한 일차전지 또는 이차전지인 것일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전기화학 소자는 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 아연 전지, 아연-공기 전지, 나트륨-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 염료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리전지 등으로 이루어진 군에서 선택되는 1종인 것일 수 있다.
- [0096] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자의 제조방법은, 먼저 제 1 양태로
- [0097] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0098] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0099] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0100] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0101] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자의 제조방법은, 제 2 양태로
- [0102] a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0103] b) 양극, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0104] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0105] 를 포함하며, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0106] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자의 제조방법은, 제 3 양태로
- [0107] a) 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0108] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0109] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0110] 를 포함하며, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0111] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자의 제조방법은, 제 4 양태로
- [0112] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0113] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0114] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0115] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이

다.

- [0116] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자의 제조방법은, 제 5 양태로
- [0117] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0118] b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0119] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0120] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0121] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자의 제조방법은, 제 6 양태로
- [0122] a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0123] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0124] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0125] 를 포함하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0126] 상기 제조방법의 제 1 양태 내지 제 6 양태는 겔 고분자 전해질이 하나만 형성되는 일 양태를 구체적으로 예시한 것일 뿐, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] 또한, 상기 b)단계는 b-1) 상기 양극(또는 양극-전해질 결합체), 분리막(또는 분리막-전해질 결합체) 및 음극(또는 음극-전해질 결합체)을 적층한 후 일정 모양으로 컷팅하여 전극조립체를 제조하는 단계; 또는 b-2) 상기 양극(또는 양극-전해질 결합체), 분리막(또는 분리막-전해질 결합체) 및 음극(또는 음극-전해질 결합체)을 각각 일정 모양으로 컷팅한 후 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0128] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자의 제조방법은, 제 7 양태로
- [0129] ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및
- [0130] ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0131] 를 포함하며,
- [0132] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0133] 상기 ㄴ)단계는 ㄴ-1) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층한 후 일정 모양으로 컷팅하는 단계; 또는 ㄴ-2) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 각각 일정 모양으로 컷팅한 후 적층하는 단계;에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0134] 또한, 상기 ㄴ)단계 후, ㄷ) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0136] 이하는 본 발명의 일 양태에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

- [0137] 먼저, 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.
- [0138] 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학 소자는 양극 상에 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체, 음극 상에 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체, 및 분리막 상에 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 포함한다.
- [0139] 이때, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 어느 하나 이상은 겔 고분자 전해질이고, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하다.
- [0140] 구체적으로 본 발명의 전기화학 소자의 제 1 양태는 상기 제 1 전해질이 겔고분자 전해질이고, 상기 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 또한, 상기 제 1 전해질의 겔 고분자 전해질은 제 2 전해질 및 제 3 전해질의 액체 전해질과 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다. 이때 상기 제 2 전해질 및 제 3 전해질의 액체 전해질은 서로 동일한 것일 수 있다.
- [0141] 본 발명의 전기화학 소자의 제 2 양태는 상기 제 2 전해질이 겔고분자 전해질이고, 상기 제 1 전해질 및 제 3 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 또한, 상기 제 2 전해질의 겔 고분자 전해질은 제 1 전해질 및 제 3 전해질의 액체 전해질과 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다. 이때 상기 제 1 전해질 및 제 3 전해질의 액체 전해질은 서로 동일한 것일 수 있다.
- [0142] 본 발명의 전기화학 소자의 제 3 양태는 상기 제 3 전해질이 겔고분자 전해질이고, 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 또한, 상기 제 3 전해질의 겔 고분자 전해질은 제 1 전해질 및 제 2 전해질의 액체 전해질과 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다. 이때 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질의 액체 전해질은 서로 동일한 것일 수 있다.
- [0143] 본 발명의 전기화학 소자의 제 4 양태는 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질 이 겔고분자 전해질이고, 상기 제 3 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 또한, 상기 제 1 전해질의 겔 고분자 전해질과 상기 제 2 전해질의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하고, 상기 제 3 전해질의 액체 전해질 역시 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질과 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다.
- [0144] 본 발명의 전기화학 소자의 제 5 양태는 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질 이 겔고분자 전해질이고, 상기 제 3 전해질은 액체 전해질인 것일 수 있다. 또한, 상기 제 1 전해질의 겔 고분자 전해질과 상기 제 2 전해질의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 및 농도가 동일하고, 상기 제 3 전해질의 액체 전해질은 상기 제 1 전해질 및 제 2 전해질과 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다.
- [0145] 이상의 제 1 양태 내지 제 5양태는 본 발명의 일 양태를 구체적으로 예시하기 위하여 설명한 것일 뿐, 본 발명의 개시가 상기 제 1 양태 내지 제 5양태에 한정되는 것은 아니며, 상기 제 1 양태 내지 제 5양태를 참고하여 다양하게 변경 가능함은 자명하다.
- [0146] 보다 구체적으로 본 발명은 도포방법으로 겔 고분자 전해질을 형성함으로써 주입되는 액체 전해질과는 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하게 형성할 수 있다. 따라서 겔 고분자 전해질이 2개인 경우는 2개의 겔 고분자 전해질이 각각 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하거나, 또는 상기 2개의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 동일하고, 상기 겔 고분자 전해질과 나머지 액체 전해질의 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다.
- [0147] 또한, 겔 고분자 전해질이 3개인 경우는 3개의 겔 고분자 전해질이 각각 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하거나, 또는 상기 2개의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 동일하고, 나머지 하나의 겔 고분자 전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것일 수 있다.
- [0148] 또한 겔 고분자 전해질과 액체 전해질의 성능향상제의 종류 또는 농도가 동일한 것을 배제하는 것은 아니며, 이 경우는 겔 고분자 전해질이 2개로 이루어지고, 상기 2개의 겔 고분자 전해질이 각각 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이하며, 상기 액체 전해질은 상기 2개의 겔 고분자 전해질 중 어느 하나와 성능향상제의 종류 또는 농도가 동일한 것일 수 있다.
- [0150] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 전해질은 양극 상에 형성되며, 겔 고분자 전해질 또는 액체전해질인 것일 수 있다. 상기 제 1 전해질은 제 1 성능향상제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 제 1 성능향상제는 양극의 물성을

더욱 향상시키기 위한 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 고전압 안정성 향상제, 고온 안정성 향상제 및 전해질 젖음성 향상제 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0151] 상기 고전압 안정성 향상제는 양극 표면에 내산화성이 우수한 피막을 형성하며, 고전압 분위기에서 전해액 분해 및 양극과의 부반응을 억제하여 전지의 수명 특성 및 안전성을 향상시킬 수 있는 것이다. 구체적으로 예를 들면, 프로프-1-엔-1,3-술폰, 프로판 술폰, 부탄 술폰, 에틸렌 설페이트, 에틸렌 프로필렌 설페이트, 트리메틸렌 설페이트, 비닐 설편, 메틸 설편, 페닐 설편, 벤질 설편, 테트라메틸렌 설편, 부타디엔 설편, 벤조일 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 2-메틸 무수 말레인산, 숙시노니트릴, 글루타르니트릴, 아디포니트릴, 피멜로니트릴, 수베로니트릴, 세바코니트릴, 아젤레익 디니트릴, 부틸아민, N,N-디시클로헥실카보디아민, N,N-디메틸 아미노 트리메틸 실란, N,N-디메틸아세트아미드, 술포란 및 프로필렌카보네이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0152] 상기 고전압 안정성 향상제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 1 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 과량 사용에 따른 전지 내부 저항이 증가되는 것을 방지할 수 있으며, 고전압 안정성 향상제의 효과를 최대한 발현할 수 있다.

[0153] 상기 고온 안정성 향상제는 양극 표면에 안정한 피막을 형성하며, 고온에서 전해액 분해 및 양극과의 부반응을 억제하여 전지의 수명특성 및 안전성을 향상시킬 수 있는 것이다. 구체적으로 예를 들면, 프로판 술폰, 프로펜 술폰, 디메틸 설편, 디페닐 설편, 디비닐 설편, 메탄 설편산, 프로필렌 설편, 3-불화톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2-플루오로비페닐, 디시아노부텐, 트리스(-트리메틸-실릴)-포스파이트, 피리딘, 4-에틸 피리딘, 4-아세틸 피리딘 및 3-시아노 피리딘 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0154] 상기 고온 안정성 향상제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 1 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 과량 사용에 따라 가스가 발생하여 전지가 팽창되는 것을 방지할 수 있으면서 고온 안정성 향상제의 효과를 최대한 발휘할 수 있다.

[0155] 상기 전해질 젖음성 향상제는 양극 표면에 전해질 친화성이 높은 피막을 형성하며, 전해액 도포 혹은 주액 등의 공정 이후 함침에 필요한 시간을 단축시킬 수 있는 역할을 하기 위한 것이다. 구체적으로 예를 들면, 리튬비스(플루오르설포닐)이미드, 리튬비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 말레익산, 타닉산, 실리콘 옥사이드, 알루미늄 옥사이드, 지르코니아 옥사이드, 티타늄 옥사이드, 징크 옥사이드, 망간 옥사이드, 마그네슘 옥사이드, 칼슘 옥사이드, 아이언 옥사이드, 바륨 옥사이드, 몰리브덴 옥사이드, 루테튬 옥사이드 및 제올라이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0156] 상기 전해질 젖음성 향상제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 1 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 전해질 젖음성 향상제의 효과를 최대한 발현하며, 과량 사용에 따른 전지 내부저항이 증가되는 것을 방지할 수 있다.

[0157] 더욱 구체적으로 상기 제 1 성능향상제는 프로판 술폰, 에틸렌 설페이트 및 2-플루오로비페닐에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 상기 명시된 성능향상제를 적용하는 경우, 높은 충방전 효율, 뛰어난 저장 특성 및 낮은 전지 내부저항의 동시적인 이점들을 가질 수 있다.

[0158] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 2 전해질은 음극 상에 형성되며, 겔 고분자 전해질 또는 액체전해질인 것일 수 있다. 상기 제 2 전해질은 제 2 성능향상제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 제 2 성능향상제는 음극의 물성을 더욱 향상시키기 위한 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 계면 안정화제 및 가스 발생 억제제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0159] 상기 계면 안정화제는 음극 표면에 안정한 피막을 형성하며, 음극의 환원 분위기에 노출된 전해질의 분해 및 부반응을 억제하여 전지의 수명특성 및 안전성을 향상시킬 수 있는 것이다. 구체적으로 예를 들면, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 메틸렌에틸렌카보네이트, 메틸렌메틸에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 시클로헥실트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란, 페닐트리에톡시실란, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-글리시독시프로필에톡시디메틸실란, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르,

르, 알릴 글리시딜 에테르, 페닐 글리시딜 에테르, 플루오로 γ -부티로락톤, 디플루오로 γ -부티로락톤, 클로로 γ -부티로락톤, 디클로로 γ -부티로락톤, 브로모 γ -부티로락톤, 디브로모 γ -부티로락톤, 니트로 γ -부티로락톤, 시아노 γ -부티로락톤 및 폴리브덴 황화물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0160] 상기 계면 안정화제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 2 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 음극에서 안정한 피막을 형성하여 전지 성능을 향상시키는데 최적의 효과를 발현할 수 있으며, 과량 사용에 따른 가스발생을 방지할 수 있다.

[0161] 상기 가스 발생 억제제는 음극 표면에 안정한 피막을 형성하며, 전해액 분해로 발생될 수 있는 가스 형성을 억제하여 전지 두께가 증가하는 스웰링 현상을 감소시키고, 전지성능을 향상시킬 수 있는 것이다. 구체적으로 예를 들면, 디페닐 설펜, 디비닐 설펜, 비닐 설펜, 페닐 설펜, 벤질 설펜, 테트라메틸렌 설펜, 부타디엔 설펜, 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트, 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디페타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 프로폭실레이티드(3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 프로폭실레이티드(6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0162] 상기 가스 발생 억제제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 2 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 최적의 효과를 발현할 수 있으며, 과량 사용에 따른 전지 내부 저항이 증가를 방지할 수 있다.

[0163] 더욱 구체적으로, 상기 제 2 성능향상제는 비닐 설펜, 알릴 트리에톡시 실란 및 알릴 글리시딜 에테르에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 상기 명시된 성능향상제를 적용하는 경우, 고온에서 가스를 덜 발생시키고, 수명 특성을 더욱 개선할 수 있다.

[0164] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 3 전해질은 분리막 상에 형성되며, 겔 고분자 전해질 또는 액체전해질인 것일 수 있다. 상기 제 3 전해질은 제 3 성능향상제를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 제 3 성능향상제는 분리막의 물성을 더욱 향상시키기 위한 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 난연 특성 향상제, 전극 접착력 향상제 및 음이온 안정화제 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0165] 상기 난연 특성 향상제는 연소 및 발화 전이를 지연시켜 전지의 안전성을 향상시킬 수 있는 것으로, 구체적으로 예를 들면, 플루오로에틸렌카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 플루오로디메틸카보네이트, 플루오로에틸메틸카보네이트, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 디메틸메틸포스페이트, 디에틸에틸포스페이트, 트리메톡시에톡시에틸포스페이트, 트리메톡시에톡시트리플루오로포스페이트, 트리에톡시카르보닐옥시에틸포스페이트, 싸이클로포스파젠, 플루오로포스파젠 및 테트라플루오로에틸트리플루오로에틸 에테르 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0166] 상기 난연 특성 향상제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 3 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 난연 특성을 향상시킬 수 있으며, 과량 사용에 따른 전지 내부 저항이 증가되는 것을 방지할 수 있다.

[0167] 상기 전극 접착력 향상제는 전극-분리막 계면의 접착력을 향상시켜, 전극-분리막 라미네이션 조건 등을 완화시킬 수 있는 것으로, 구체적으로 예를 들면, 아세토나이트릴, 티오펜아세토나이트릴, 메톡시페닐아세토나이트릴, 플루오로페닐아세토나이트릴, 아크릴로나이트릴, 메톡시아크릴로나이트릴 및 에톡시아크릴로나이트릴 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0168] 상기 전극 접착력 향상제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 3 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 전극 접착력 향상효과를 달성할 수 있으며, 과량 사용에 따른 전지 내부 저항이 증가되는 것을 방지할 수 있다.

[0169] 상기 음이온 안정화제는 전해질 내의 음이온을 트랩하여 전극 표면에서의 음이온 부반응을 억제하고, 양이온의 이동도를 향상시켜 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 것이다. 구체적으로 예를 들면, 디메틸설펜, 설포레인 및 벤지이미다졸 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

[0170] 상기 음이온 안정화제의 함량은 제한되는 것은 아니나, 상기 제 3 전해질의 함량 중 0.1 내지 10 중량%, 구체적

으로 0.1 내지 5 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 음이온 트랩 효과를 발현할 수 있으며, 과량 사용에 따른 전지 내부 저항이 증가되는 것을 방지할 수 있다.

- [0171] 더욱 구체적으로, 상기 제 3 성능향상제는 트리에틸포스페이트 및 아세토나이트릴에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다. 상기 명시된 성능향상제를 적용하는 경우, 난연 특성, 전극 접착력 향상 및 낮은 전지 내부저항의 동시적인 이점들을 가질 수 있다.
- [0172] 본 발명의 일 양태는 더욱 구체적으로 상기 제 1 전해질은 프로판 술포, 에틸렌 설페이트, 2-플루오로비페닐 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 제 2 전해질은 비닐 설펜, 알릴 트리에톡시 실란, 알릴 글리시딜 에테르 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 제 3 전해질은 트리에틸포스페이트, 아세토나이트릴 중 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0173] 본 발명의 일 양태에서 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질은 겔 고분자 전해질 또는 액체 전해질인 것일 수 있으며, 이중 적어도 하나 이상은 겔 고분자 전해질인 것일 수 있다.
- [0174] 상기 액체 전해질은 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 액체 전해질이라면 제한되지 않으며, 구체적으로 예를 들면, 용매, 해리 가능한 염 및 성능향상제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0175] 또한, 상기 겔 고분자 전해질은 구체적으로 예를 들면, 가교 고분자 매트릭스, 용매, 해리 가능한 염 및 성능향상제를 포함하는 것일 수 있다. 상기 겔 고분자 전해질은 겔 고분자 전해질 조성물이 바 코팅, 스핀 코팅, 슬롯다이 코팅, 딥 코팅 및 스프레이 코팅 등의 코팅 방법뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 도포되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다.
- [0176] 상기 겔 고분자 전해질은 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체가 개시체에 의해 광가교 또는 열가교 결합되어 가교 고분자 매트릭스를 이루는 것일 수 있다. 구체적으로 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체, 개시체, 용매, 해리 가능한 염 및 성능향상제를 포함하는 겔 고분자 전해질 조성물을 코팅하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 용매 및 해리 가능한 염을 포함하는 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다.
- [0177] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 프린팅 공정에 적합한 점도를 갖는 것이 바람직하며, 구체적으로 예를 들면 25℃에서 브룩필드 점도계를 이용하여 측정된 점도가 0.1 ~ 10,000,000 cps, 더욱 좋게는 1.0 ~ 1,000,000 cps, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 100,000 cps인 것일 수 있으며, 상기 범위에서 프린팅 공정에 적용하기에 적절한 점도이므로 바람직하나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0178] 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 전체 조성물 100 중량% 중, 가교 가능한 단량체 및 이의 유도체를 1 ~ 50 중량%, 구체적으로 2 ~ 40 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 개시체는 0.01 ~ 50 중량%, 구체적으로 0.01 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.1 ~ 10 중량%인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매, 해리 가능한 염이 혼합된 액체전해질은 1 ~ 95 중량%, 구체적으로 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 2 ~ 80 중량%로 포함되는 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0179] 상기 가교 가능한 단량체는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체 또는 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체와 1개의 관능기를 갖는 단량체를 혼합하여 사용하는 것일 수 있으며, 광가교 또는 열가교 가능한 단량체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0180] 상기 2개 이상의 관능기를 갖는 단량체로는 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리메타크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디아크릴레이트, 비스페놀에이에톡시레이트 디메타크릴레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0181] 또한, 상기 1개의 관능기를 갖는 단량체로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌글리콜 메틸에테르메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드 및 비닐플로라이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0182] 상기 개시체로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 광개시체 또는 열 개시체라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.

- [0183] 상기 액체전해질은 해리 가능한 염 및 용매를 포함하는 것을 의미한다.
- [0184] 상기 해리 가능한 염은 제한되는 것은 아니나 구체적으로 예를 들면, 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF_6), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF_4), 리튬헥사플루오르안티모네이트(LiSbF_6), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF_6), 리튬디플루오르메탄설포네이트($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$), 과염소산리튬(LiClO_4), 리튬알루미늄에이트(LiAlO_2), 리튬테트라클로로알루미늄에이트(LiAlCl_4), 염화리튬(LiCl), 요오드화리튬(LiI), 리튬 비스옥살레이토 보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), 리튬트리플루오로메탄설포닐이미드($\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$) (여기서, x 및 y 는 자연수임) 및 이들의 유도체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 상기 해리 가능한 염의 농도는 $0.1 \sim 10.0 \text{ M}$, 더욱 구체적으로 $1 \sim 5 \text{ M}$ 인 것일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0185] 상기 용매는 카보네이트계 용매, 니트릴계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 글림계 용매, 알코올계 용매 및 비양자성 용매 등과 같은 유기용매 및 물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있다.
- [0186] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.
- [0187] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴(acetonitrile), 석시노니트릴(succinonitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 세바코니크릴(sebaconitrile) 등이 사용될 수 있다.
- [0188] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 1,1-디메틸에틸 아세테이트(1,1-dimethyl acetate), 메틸프로피오네이트(methylpropionate), 에틸프로피오네이트(ethylpropionate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.
- [0189] 상기 에테르계 용매로는 디메틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등 사용될 수 있다.
- [0190] 상기 글림계 용매로는 에틸렌 글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등이 사용될 수 있다.
- [0191] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0192] 상기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0193] 또한, 상기 가교 고분자 매트릭스는 선형 고분자를 더 포함하여 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 것일 수 있다. 이 경우, 우수한 유연성을 가지며, 전지로 사용 시 굽힘 등의 응력에 강한 저항성을 보여 성능 저하 없이 정상적으로 전지를 구동할 수 있다. 따라서 플렉서블 전지 등에 적용이 가능해진다.
- [0194] 상기 선형 고분자는 상기 가교 가능한 단량체와 혼합이 용이하고, 액체 전해질을 함침시킬 수 있는 고분자라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Poly(vinylidene fluoride), PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드 헥사플루오로프로필렌 (Poly(vinylidene fluoride)-co-hexafluoropropylene, PVdF-co-HFP), 폴리메틸메타아크릴레이트 (Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리스티렌 (Polystyrene, PS), 폴리비닐아세테이트(Polyvinylacetate, PVA), 폴리아크릴로니트릴 (Polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 반드시 이에 한정된 것은 아니다.
- [0195] 상기 선형 고분자는 상기 가교 고분자 매트릭스 중량에 대하여 1 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로

1 내지 80 중량%, 1 내지 70 중량%, 1 내지 60 중량%, 1 내지 50 중량%, 1 내지 40 중량%, 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 즉, 상기 고분자 매트릭스가 반 상호 침투 망상(semi-IPN) 구조인 경우, 상기 가교 가능한 고분자와 상기 선형 고분자는 99 : 1 내지 10 : 90 중량비의 범위로 포함될 수 있다. 상기 선형 고분자가 상기 범위로 포함될 경우, 상기 가교 고분자 매트릭스는 적절한 기계적 강도를 유지하면서 유연성을 확보할 수 있다. 이에 따라, 플렉서블 전지에 적용하였을 때 다양한 외력에 의한 형태 변형에도 안정적인 전지 성능을 구현할 수 있고 전지의 형태 변형으로부터 유발될 수 있는 전지 발화, 폭발 등의 위험을 억제시킬 수 있다.

[0196] 또한, 상기 겔 고분자 전해질 조성물은 필요에 따라 무기입자를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 무기 입자는 상기 겔 고분자 전해질 조성물의 점도 등 유변학적 특성을 제어함으로써 프린팅이 가능하도록 할 수 있다.

[0197] 상기 무기 입자는 전해질의 이온전도도를 향상시키고 기계적인 강도를 향상시키기 위하여 사용될 수 있으며, 다공성 입자인 것일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 금속산화물, 탄소산화물, 탄소계 재료 및 유기무기복합체 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 둘 이상을 혼합하여 사용하는 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, 및 SiC 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다. 제한되는 것은 아니나 상기 무기입자를 사용함으로써, 유기 용매와 친화성이 높을 뿐 아니라 열적으로도 매우 안정하여 전기화학 소자의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0198] 상기 무기 입자의 평균 직경은 제한되는 것은 아니나 0.001 μ m 내지 10 μ m일 수 있다. 구체적으로 0.1 내지 10 μ m, 더욱 구체적으로 0.1 내지 5 μ m인 것일 수 있다. 상기 무기입자의 평균 직경이 상기 범위를 만족할 경우 전기화학소자의 우수한 기계적 강도 및 안정성을 구현할 수 있다.

[0199] 상기 겔 고분자 전해질 조성물 중 상기 무기 입자의 함량이 1 ~ 50 중량%, 더욱 구체적으로 5 ~ 40 중량%, 더욱 구체적으로 10 ~ 30 중량%로 포함되는 것일 수 있으며, 앞서 설명된 점도 범위인 0.1 ~ 10,000,000 cps, 더욱 좋게는 1.0 ~ 1,000,000 cps, 더욱 바람직하게는 1.0 ~ 100,000 cps를 만족하는 함량으로 사용되는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0201] (1) 양극-전해질 결합체

[0202] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질층이 형성된 것을 의미한다.

[0203] 상기 양극 집전체는 당해 분야에서 사용되는 전도성이 우수한 기판이라면 제한되지 않으며, 전도성 금속, 전도성 금속산화물 등에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것으로 이루어진 것일 수 있다. 또한, 집전체는 기판 전체가 전도성 재료로 이루어지거나, 절연성 기판의 일면 또는 양면에 전도성 금속, 전도성 금속 산화물, 전도성 고분자 등이 코팅된 형태인 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 유연성 기판으로 이루어진 것일 수 있으며, 쉽게 굽혀질 수 있어 플렉서블한 전자소자를 제공할 수 있다. 또한, 굽혔다가 다시 원래 형태로 되돌아가는 복원력을 갖는 소재로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 집전체는 알루미늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철, 리튬, 코발트, 티타늄, 니켈 발포체, 구리 발포체 및 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 등으로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0204] 상기 양극활물질층은 양극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층으로 형성된 것일 수 있다.

[0205] 상기 양극활물질층의 두께는 제한되는 것은 아니나 0.01 ~ 500 μ m, 더욱 구체적으로 1 ~ 200 μ m인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0206] 상기 양극활물질층 중 상기 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 양극활물질 조성물을 도포하여 형성한 것일 수 있다. 또는 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션 하여 양극활물질층이 형성된 양극을 제조하는 것일 수 있다.

[0207] 상기 양극 활물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 리튬 일차전지 또는 이차전지를 예로 들면, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은 분말 형태인 것일 수 있다.

[0208] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어진 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 제한되는 것은 아니나 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. LiaAl-bRbD2(상기 식에서, 0.90 $\leq$ a $\leq$ 1.8 및 0 $\leq$ b $\leq$ 0.5

이다); LiaE1-bRb02-cDc(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); LiE2-bRb04-cDc(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); LiaNi1-b-cCobRcD α (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); LiaNi1-b-cCobRc02- α Z α (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); LiaNi1-b-cCobRc02- α Z2(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); LiaNi1-b-cMnbRcD α (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); LiaNi1-b-cMnbRc02- α Z α (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); LiaNi1-b-cMnbRc02- α Z2(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); LiaNibEcGd02(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); LiaNibCocMndGe02(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); LiaNiGb02(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); LiaCoGb02(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); LiaMnGb02(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); LiaMn2Gb04(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); Q02;Q52;LiQ52;V205;LiV205;LiT02;LiNiV04;Li(3-f)J2(P04)3($0 \leq f \leq 2$); Li(3-f)Fe2(P04)3($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFeP04.

[0209] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[0210] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0211] 제한되는 것은 아니나 양극활물질은 조성물 총 중량 중 20 ~ 99 중량%, 더욱 좋게는 30 ~ 95 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 또한 평균입경이 0.001 ~ 50 μm , 더욱 좋게는 0.01 ~ 20 μm 인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0212] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 고정시키는 역할을 하는 것이다. 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 제한되는 것은 아니나 바인더의 함량은 총 중량 중 0.1 ~ 20 중량%, 더욱 좋게는 1 ~ 10 중량%를 사용하는 것일 수 있다. 상기 범위에서 바인더 역할을 하기에 충분한 함량이나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0213] 상기 용매는 N-메틸 피롤리돈, 아세톤 및 물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않고 당해분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 사용 가능하다. 상기 용매의 함량은 제한되지 않으며, 슬러리 상태로 양극 집전체 상에 도포가 가능할 정도의 함량이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0214] 또한, 상기 양극활물질 조성물은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0215] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을

포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있으며, 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0216] 상기 도전재의 함량은 양극활물질 조성물 중 0.1 ~ 20 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 ~ 10 중량%, 더욱 구체적으로 1 ~ 5 중량%를 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 도전재의 평균입경은 0.001 ~ 1000 μm , 더욱 구체적으로 0.01 ~ 100 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0217] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극 활물질층은 기공을 포함할 수 있으며, 기공도(porosity)가 5 내지 30 부피%인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 10 내지 20 부피%인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 기공도가 상기 범위에서는 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질을 주입하는 경우 기공도가 낮아 전지의 중앙 부분까지 함침되기 어려운 문제가 있으나 본 발명의 일 양태는 겔 고분자 전해질을 도포하여 형성할 수 있으며, 이에 따라 기공도가 낮음에도 불구하고 고르고 균일하게 함침된 전해질층을 형성할 수 있다.
- [0218] 본 발명의 일 양태에서, 상기 양극-전해질 결합체는 양극 상에 상기 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질이 적층 또는 함침되어 일체화 된 것을 의미한다. 상기 함침은 일부 또는 전부가 침투되어 일체화 된 것을 의미한다.
- [0219] 상기 양극-전해질 결합체에서 제 1 전해질이 겔 고분자 전해질인 경우, 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께는 0.01 μm 내지 500 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.01 내지 100 μm 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조과정의 용이성을 도모할 수 있다.
- [0221] (2) 음극-전해질 결합체
- [0222] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극은 다양한 양태로 이루어진 것일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 i) 집전체만으로 이루어진 전극, ii) 집전체 상에 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 활물질층이 코팅된 전극에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0223] 상기 음극 집전체는 박막 또는 메쉬(Mesh) 형태인 것일 수 있으며, 그 재질은 리튬 금속, 리튬알루미늄 합금, 기타 리튬금속 합금 등의 금속 또는 고분자 등으로 이루어진 것일 수 있다. 본 발명의 음극은 상기 박막 또는 메쉬형태의 집전체를 그대로 사용하거나 박막 또는 메쉬 형태의 집전체가 전도성 기판 상에 적층되어 일체화 된 것일 수 있다.
- [0224] 또한, 상기 집전체는 당해 분야에서 사용되는 전도성이 우수한 기판이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 전도성 금속, 전도성 금속산화물 등에서 선택되는 어느 하나를 포함하는 것으로 이루어진 것일 수 있다. 또한, 집전체는 기판 전체가 전도성 재료로 이루어지거나, 절연성 기판의 일면 또는 양면에 전도성 금속, 전도성 금속 산화물, 전도성 고분자 등이 코팅된 형태인 것일 수 있다. 또한, 상기 집전체는 유연성 기판으로 이루어진 것일 수 있으며, 쉽게 굽혀질 수 있어 플렉서블한 전자소자를 제공할 수 있다. 또한, 굽혔다가 다시 원래 형태로 되돌아가는 복원력을 갖는 소재로 이루어진 것일 수 있다. 더욱 구체적으로 예를 들면, 집전체는 알루미늄, 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철, 리튬, 코발트, 티타늄, 니켈 발포체, 구리 발포체 및 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 등으로 이루어진 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0225] 본 발명의 음극의 ii)양태는 집전체 상에 음극 활물질 및 바인더를 포함하는 음극활물질 조성물을 도포하여 활물질층이 코팅된 것일 수 있다. 집전체는 앞서 설명한 바와 같으며, 음극활물질 조성물은 금속 박막 등의 집전체 상에 직접 도포 및 건조하여 음극활물질층이 형성된 음극 극판을 형성하는 것일 수 있다.
- [0226] 또는 상기 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션 하여 음극활물질층이 형성된 음극을 제조하는 것일 수 있다. 음극활물질층의 두께는 제한되는 것은 아니나 0.01 ~ 500 μm , 더욱 구체적으로 0.1 ~ 200 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0227] 상기 음극활물질 조성물은 제한되는 것은 아니나 음극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0228] 상기 음극 활물질은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로 리튬 일차전지 또는 이차전지를 예로 들면, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 본 발명의 음극 활물질은 분말 형태인 것일 수 있다.
- [0229] 더욱 구체적으로 예를 들면, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료 등

에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.

- [0230] 상기 리튬과 합금 가능한 금속은 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn 등이 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0231] 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물 및 리튬 바나듐 산화물 등인 것일 수 있으며, 단독 또는 2 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0232] 상기 비전이 금속 산화물은 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te 및 Po 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0233] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연이 사용될 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본, 하드카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0234] 제한되는 것은 아니나 음극활물질은 조성물 총 중량 중 1 ~ 90 중량%, 더욱 좋게는 5 ~ 80 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 또한 평균입경이 0.001 ~ 20 μm , 더욱 좋게는 0.01 ~ 15 μm 인 것일 수 있으며 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0235] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 집전체에 고정시키는 역할을 하는 것이다. 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있으며, 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0236] 상기 용매는 N-메틸 피롤리돈, 아세톤 및 물 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합용매를 사용하는 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않고 당해분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 사용 가능하다.
- [0237] 또한, 상기 음극활물질 조성물은 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0238] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0239] 상기 도전재의 함량은 음극활물질 조성물 중 1 ~ 90 중량%, 더욱 구체적으로 5 ~ 80 중량%를 포함하는 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0240] 또한, 도전재의 평균입경은 0.001 ~ 100 μm , 더욱 구체적으로 0.01 ~ 80 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0241] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극 활물질층은 기공을 포함할 수 있으며, 기공도(porosity)가 10 내지 35 부피%인 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 15 내지 25 부피%인 것일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 기공도가 상기 범위에서는 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질을 주입하는 경우 기공도가 낮아 전지의 중앙 부분까지 함침되기 어려운 문제가 있으나 본 발명의 일 양태는 겔 고분자 전해질을 도포하여 형성할 수 있으며, 이에 따라 기공도가 낮음에도 불구하고 고르고 균일하게 함침된 전해질층을 형성할 수 있다.
- [0242] 본 발명의 일 양태에서, 상기 음극-전해질 결합체는 음극 상에 상기 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질이 적층 또는 함침되어 일체화 된 것을 의미한다. 상기 함침은 일부 또는 전부가 침투되어 일체화 된 것을 의미한다.
- [0243] 상기 음극-전해질 결합체에서 제 2 전해질이 겔 고분자 전해질인 경우, 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께는

0.01 μm 내지 500 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.01 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 0.01 내지 50 μm 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조과정의 용이성을 도모할 수 있다.

[0245] (3) 분리막-전해질 결합체

[0246] 본 발명의 일 양태에서, 상기 분리막은 통상적으로 해당 분야에서 사용되는 것이라면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 예를 들어, 직포, 부직포 및 다공성막 등일 수 있다. 또한 이들이 한층 또는 둘 이상이 적층된 다층막인 것일 수 있다. 분리막의 소재는 제한되지 않으나 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리메틸펜텐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 및 이들의 공중합체 등으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물로 형성된 것일 수 있다. 또한 그 두께는 제한되지 않으며, 통상적으로 당업계에서 사용되는 범위인 1 ~ 1000 μm , 더욱 구체적으로 10 ~ 800 μm 인 것일 수 있으며, 이에 제한되지 않는다.

[0247] 본 발명의 일 양태에서, 상기 분리막-전해질 결합체는 분리막 상에 상기 액체 전해질 또는 겔 고분자 전해질이 적층 또는 함침되어 일체화 된 것을 의미한다. 상기 함침은 일부 또는 전부가 침투되어 일체화 된 것을 의미한다.

[0248] 상기 분리막-전해질 결합체에서 제 3 전해질이 겔 고분자 전해질인 경우, 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께는 0.01 μm 내지 500 μm 일 수 있다. 구체적으로 0.01 내지 100 μm 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 겔 고분자 전해질 층의 두께가 상기 범위를 만족할 경우 전기 화학 소자의 성능을 향상시키면서 제조과정의 용이성을 도모할 수 있다.

[0250] (4) 전기화학소자

[0251] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전기화학소자는 전기화학반응이 가능한 일차전지 또는 이차전지인 것일 수 있다.

[0252] 더욱 구체적으로, 리튬 일차 전지, 리튬 이차 전지, 리튬-설퍼 전지, 리튬-공기 전지, 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 나트륨-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 마그네슘-공기 전지, 칼슘-공기 전지, 슈퍼 캐패시터, 염료감응 태양전지, 연료전지, 납 축전지, 니켈 카드뮴전지, 니켈 수소 축전지 및 알칼리 전지 등일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0254] (5) 전기화학소자의 제조방법

[0255] 이하는 본 발명의 일 양태에 따른 전기화학소자의 제조방법을 보다 구체적으로 설명한다.

[0256] 본 발명의 전기화학소자는 앞서 설명한 바와 같이 다양한 양태로 제조될 수 있으며, 이중 구체적으로 몇 가지 양태의 제조방법에 대하여 설명하지만 이는 구체적으로 설명하기 위하여 예시되는 것일 뿐, 이에 제한되는 것은 아님은 자명하다.

[0257] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 1 양태는

[0258] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하는 단계;

[0259] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및

[0260] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;

[0261] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 1 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.

[0262] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 2 양태는

[0263] a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를

제조하는 단계;

- [0264] b) 양극, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0265] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0266] 를 포함하며, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 2 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0267] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 3 양태는
- [0268] a) 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0269] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0270] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0271] 를 포함하며, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제를 포함하고, 상기 제 3 전해질 및 액체전해질은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0272] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 4 양태는
- [0273] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0274] b) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0275] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0276] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0277] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 5 양태는
- [0278] a) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0279] b) 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 음극을 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0280] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0281] 를 포함하며, 상기 제 1 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0282] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 6 양태는
- [0283] a) 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계;
- [0284] b) 양극, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계; 및
- [0285] c) 상기 전극조립체를 포장재로 밀봉한 후, 액체전해질을 주입하는 단계;
- [0286] 를 포함하며, 상기 제 2 전해질, 제 3 전해질 및 액체전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0287] 본 발명의 전기화학소자를 제조하는 방법의 제 7 양태는

- [0288] ㄱ) 양극 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 1 전해질을 포함하는 양극-전해질 결합체를 제조하고, 음극 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 2 전해질을 포함하는 음극-전해질 결합체를 제조하고, 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 도포 및 경화하여 제 3 전해질을 포함하는 분리막-전해질 결합체를 제조하는 단계; 및
- [0289] ㄴ) 상기 양극-전해질 결합체, 분리막-전해질 결합체 및 음극-전해질 결합체를 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;
- [0290] 를 포함하며,
- [0291] 상기 제 1 전해질, 제 2 전해질 및 제 3 전해질에서 선택되는 적어도 둘 이상은 성능향상제를 포함하고, 상기 성능향상제를 포함하는 전해질 중 적어도 하나 이상은 성능향상제의 종류 또는 농도가 상이한 것이다.
- [0292] 본 발명의 일 양태에서, 상기 제 1 양태 내지 제 7 양태는 구체적인 제조방법을 설명하기 위한 일 양태일 뿐 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0293] 본 발명의 일 양태에서, 상기 겔 고분자 전해질은 바 코팅, 스핀 코팅, 슬롯다이 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅 등의 코팅 방법뿐만 아니라, 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등의 프린팅 방법으로 도포되어 연속적으로 생산이 가능하도록 하는 것일 수 있다.
- [0294] 더욱 구체적으로, 겔 고분자 전해질 중합용 조성물을 도포하고, 자외선 조사 또는 열을 가하여 가교시킴으로써 가교 고분자 매트릭스의 그물 구조 내에 액체전해질 등이 균일하게 분포되는 것일 수 있으며, 용매의 증발 공정이 불필요한 것일 수 있다.
- [0295] 또한 도포방법으로 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있으므로, 각 전극의 특성에 맞는 별도의 전해질을 도포하여 형성할 수 있다. 또한, 도포방법으로 겔 고분자 전해질을 형성할 수 있으므로 주입 방법에 비하여 전극 및 분리막에 고르고 균일하게 전해질을 형성할 수 있다.
- [0296] 본 발명의 일 양태에서, 상기 액체 전해질은 포장재로 밀봉 후 주입되는 것일 수 있다.
- [0297] 본 발명의 일 양태에서, 상기 b)단계 또는 ㄴ)단계에서, 상기 양극(또는 양극-전해질 결합체), 분리막(또는 분리막-전해질 결합체) 및 음극(또는 음극-전해질 결합체)을 적층한 후 일정 모양으로 컷팅하여 전극조립체를 제조하는 단계; 또는 상기 양극, 분리막 및 음극을 각각 일정 모양으로 컷팅한 후 적층하여 전극조립체를 제조하는 단계;에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0298] 상기 액체 전해질 및 겔 고분자 전해질 중합용 조성물은 앞서 언급한 바와 동일하므로 중복 설명을 생략한다.
- [0300] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0302] 1) 점도
- [0303] 25 °C에서 브룩필드(Brookfield) 점도계(Dv2TRV-cone&plate, CPA-52Z)를 이용하여 측정하였다.
- [0305] 2) 전지 성능 평가
- [0306] 리튬전지를 상온(25°C)에서 3.0 ~ 4.2 V의 전압 범위에서 0.1 C (= 0.3 mA/cm²)의 전류로 초기 충전/방전 용량을 관찰하고, 0.2 C (= 0.6 mA/cm²)의 전류 하에서 충전/방전 횟수에 따른 리튬전지의 수명 특성을 관찰하였다.
- [0307] 초기 방전용량은 첫 번째 사이클에서의 방전용량(mAh/cm²)이다. 초기충방전효율은 첫 번째 사이클에서 충전용량과 방전용량의 비율이다. 수명특성에 대한 용량유지율은 하기 수학적식으로 계산하였다.
- [0308] 용량유지율(%) = [200번째 사이클 방전용량/첫번째 사이클 방전용량] × 100
- [0310] 3) 기공도

- [0311] 양극 및 음극에 대하여 수은압기공률측정기 (Mercury intrusion porosimetry, 장비명: AutoPore IV 9500, 장비 제조사: Micromeritics Instrument Corp.) 를 이용하여 상기 시편의 기공도(부피%)를 측정하였다. 시료 적층에 따라 형성된 기공의 영향을 배제하기 위해, 30 psia 내지 60000 psia 압력범위의 조건으로 전극의 기공도를 계산하였다.
- [0313] 4) 적외선 분광 분석
- [0314] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 퓨리에 변환 적외선 분광 분석 (Fourier transform infrared spectroscopy, 장비명: 670-IR, 장비제조사: Varian)을 수행하였다. 적외선을 조사했을 때의 반사광을 분광함으로써 얻어지는 흡수 스펙트럼으로부터, 상이한 성능향상제의 물질 특성에서 유래되는 피크 강도가 구별되어 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0316] 5) X선 광전자 분석
- [0317] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 X선 광전자 분석 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 장비명: K-Alpha, 장비 제조사: Thermo Fisher) 을 수행하였다. 시료에 조사된 X선에 의해 탈출된 광전자의 에너지로부터, 상이한 성능향상제가 포함하고 있는 원소의 유무와 화학결합 상태를 구별하여 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0319] 6) 유도 결합 플라즈마 질량 분석
- [0320] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 유도결합 플라즈마 질량분석 (Inductively Coupled Plasma Mass Spectromerty, 장비명: ELAN DRC-II, 장비 제조사: Perkin Elmer) 을 수행하였다. 시료에 포함된 성능향상제를 이온화 시키고, 해당 이온들을 질량 분석기를 이용해 분리함으로써, 상이한 성능향상제의 종류 및 함량을 구별하여 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0322] 7) 핵자기 공명 분광 분석
- [0323] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 2차원 핵자기 공명 분광 분석 (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 장비명: AVANCE III HD, 장비 제조사: Bruker)을 수행 하였다. 시료에 포함된 성능향상제에 자기장을 걸어주었을 때 발생하는 원자핵의 핵자기 공명 현상을 이용하여 핵 주위의 화학적 환경 및 이웃 원자와의 스핀 결합에 대한 정보를 통해, 상이한 성능향상제의 종류 및 함량을 구별하여 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0325] 8) 비행시간형 이차이온 질량 분석
- [0326] 충방전 전류가 인가되어 초기 포메이션 공정을 마친 상태의 전극조립체로부터 양극, 음극 및 분리막을 분리하여 각각의 비행시간형 이차이온 질량 분석 (Time-of-flight Secondary Ion Mass Spectrometry, 장비명: TOF-SIMS 5, 장비 제조사: ION TOF)을 수행 하였다. 시료에서 발생된 이차이온의 질량 분석을 통해, 상이한 성능향상제의 종류를 구별하여 판단할 수 있음을 확인하였다.
- [0328] [실시예 1]
- [0329] 1) 양극-전해질 결합체의 제조
- [0330] 양극활물질로 평균입경이 $5\mu\text{m}$ 인 리튬코발트 복합산화물(LiCoO_2)95중량%, 도전재로 평균입경이 40nm인 Super-P 2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3중량%를 유기용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 고형분 함량 50 중량%가 되도록 첨가하여 양극활물질 조성물(양극 혼합물 슬러리)을 제조하였다.
- [0331] 상기 양극활물질 조성물을 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120°C 에서 건

조한 후, 롤 프레스로 압연하여 40 μm 두께의 활물질층이 코팅된 양극(기공도 15 부피%)을 준비하였다.

[0332] 제조된 양극의 활물질층 상에 제 1 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000 mW/cm^{-2} 로 20초간 조사하여 가교하였으며 제 1 겔 고분자 전해질 층이 형성된 41 μm 두께의 양극-전해질 결합체를 제조하였다.

[0333] 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 9.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 87 중량% 및 제 1 성능향상제로 프로판 술포 3 중량%를 혼합하였다. 액체 전해질로는, 전기화학적 산화 안정성이 우수한 환형 카보네이트계 유기용매인 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 1 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25℃에서 5 cps 이었다.

[0335] 2) 음극-전해질 결합체의 제조

[0336] 음극활물질로 천연흑연분말 96 중량%, 도전재로 평균입경이 40nm인 카본블랙 2 중량%, 바인더로 스티렌-부타디엔 리버 1 중량%, 카르복시메틸셀룰로즈 1 중량%를 물에 첨가하여 음극활물질 조성물(음극 혼합물 슬러리)을 제조하였다. 상기 음극활물질 조성물을 두께가 20 μm 인 구리 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 120 ℃에서 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 40 μm 두께의 활물질층이 코팅된 음극(기공도 20 부피%)을 준비하였다.

[0337] 제조된 음극의 활물질층 상에 제 2 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000 mW/cm^{-2} 로 20초간 조사하여 가교하였으며 41 μm 두께의 제 2 겔 고분자 전해질 층이 형성된 음극-전해질 결합체를 제조하였다.

[0338] 상기 제 2 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 9.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 87 중량% 및 제 2 성능향상제로 비닐 설펜 3 중량%를 혼합하였다. 액체 전해질로는, 전기화학적 환원 안정성이 우수한 선형 에테르계 유기용매인 디메톡시에탄(dimethoxyethane)에 4몰의 LiFSi 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 2 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25℃에서 50 cps 이었다.

[0340] 3) 분리막-전해질 결합체의 제조

[0341] 분리막으로 두께 25 μm 의 폴리에틸렌계 미다공막(셀가드사, celgard3501)을 사용하였다.

[0342] 준비된 분리막 상에 제 3 겔 고분자 전해질 조성물을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하고, 자외선을 2000 mW/cm^{-2} 로 20초간 조사하여 가교하였으며 제 3 겔 고분자 전해질 층이 형성된 30 μm 두께의 분리막-전해질 결합체를 제조하였다.

[0343] 상기 제 3 겔 고분자 전해질 조성물은 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 9.9 중량%, 광 개시제로 하이드록시 메틸 페닐 프로판 0.1 중량%, 액체 전해질 87 중량% 및 제 3 성능향상제로 트리에틸포스페이트 3 중량%를 혼합하였다. 액체 전해질로는, 분리막에 젖음성이 우수한 선형 카보네이트계 혼합유기용매인 에틸렌 카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질을 사용하였다. 상기 제 3 겔 고분자 전해질 조성물의 점도는 25℃에서 5 cps 이었다.

[0345] 4) 리튬이온 이차전지의 제조

[0346] 상기 양극-전해질 결합체, 상기 분리막-전해질 결합체 및 상기 음극-전해질 결합체를 적층한 후, 타발하여 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0347] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

- [0349] [실시에 2]
- [0350] 제 1 성능향상제인 프로판 술폰 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 1 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 2 성능향상제인 비닐 설펜 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 2 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 3 성능향상제인 트리에틸포스페이트 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 3 겔 고분자 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.
- [0351] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0353] [실시에 3]
- [0354] 제 1 성능향상제인 프로판 술폰 1 중량%, 액체 전해질 89 중량% 첨가하여 제 1 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 2 성능향상제인 비닐 설펜 1 중량%, 액체 전해질 89 중량% 첨가하여 제 2 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 3 성능향상제인 트리에틸포스페이트 1 중량%, 액체 전해질 89 중량% 첨가하여 제 3 겔 고분자 전해질을 제조하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.
- [0355] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0357] [실시에 4]
- [0358] 제 1 성능향상제인 프로판 술폰 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 1 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 2 성능향상제인 비닐 설펜 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 2 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 3 전해질 조성물은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 98 중량% 및 제 3 성능향상제 트리에틸포스페이트 2 중량%를 첨가하여 제조하였다. 제 3 전해질 조성물로 겔 고분자 전해질이 아닌 액체 전해질을 주입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.
- [0359] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0361] [실시에 5]
- [0362] 제 1 성능향상제인 프로판 술폰 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 1 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 2 전해질 조성물은 디메틸 에테르에 5몰의 LiTFSI 가 녹아있는 액체 전해질 98 중량% 및 제 2 성능향상제 비닐 설펜 2 중량%를 첨가하여 제조하고, 제 3 전해질 조성물은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 98 중량% 및 제 3 성능향상제 트리에틸포스페이트 2 중량%를 첨가하여 제조하였다. 제 2 전해질 조성물 및 제 3 전해질 조성물로 겔 고분자 전해질이 아닌 액체 전해질을 주입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.
- [0363] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0365] [실시에 6]
- [0366] 제 1 전해질 조성물은 프로필렌 카보네이트에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 98 중량% 및 제 1 성능향상제 프로판 술폰 2 중량%를 첨가하여 제조하고, 제 2 성능향상제인 비닐 설펜 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 2 겔 고분자 전해질을 제조하고, 제 3 전해질 조성물은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 98 중량% 및 제 3 성능향상제 트리에틸포스페이트 2 중량%를 첨가하여 제조하였다. 제 1 전해질 조성물 및 제 3 전해질 조성물로 겔 고분자 전해질이 아닌 액체 전해질을 주

입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0367] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0369] [실시예 7]

[0370] 제 1 전해질 조성물은 프로필렌 카보네이트에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 98 중량% 및 제 1 성능향상제 프로판 술포 2 중량%를 첨가하여 제조하고, 제 2 전해질 조성물은 디메틸 에테르에 5몰의 LiTFSI 가 녹아있는 액체 전해질 98 중량% 및 제 2 성능향상제 비닐 설펜 2 중량%를 첨가하여 제조하고, 제 3 성능향상제인 트리에틸포스페이트 2 중량%, 액체 전해질 88 중량% 첨가하여 제 3 겔 고분자 전해질을 제조하였다. 제 1 전해질 조성물 및 제 2 전해질 조성물로 겔 고분자 전해질이 아닌 액체 전해질을 주입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0371] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0373] [비교예 1]

[0374] 성능 향상제를 포함하지 않은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질을 주입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0375] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0377] [비교예 2]

[0378] 성능 향상제로 프로판 술포 3 중량%, 비닐 설펜 3 중량%, 트리에틸포스페이트 3 중량%를 첨가하고, 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 91 중량%를 주입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0379] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0381] [비교예 3]

[0382] 성능 향상제로 프로판 술포 2 중량%, 비닐 설펜 2 중량%, 트리에틸포스페이트 2 중량%를 첨가하고, 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 94 중량%를 주입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0383] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0385] [비교예 4]

[0386] 성능 향상제로 프로판 술포 1 중량%, 비닐 설펜 1 중량%, 트리에틸포스페이트 1 중량%를 첨가하고, 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (1:1 부피비 혼합)에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질 97 중량%를 주입하여 함침된 것을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0387] 코인셀로 0.1 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 충방전 효율 및 0.2 C의 충전/방전 전류 속도 하에서 수명특성을 관찰한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	충방전 효율(%)	용량 유지율(%)
실시예 1	99.5	98.8
실시예 2	99.8	99.6
실시예 3	99.5	98.7
실시예 4	99.3	97.8
실시예 5	95.8	89.1
실시예 6	96.1	90.4
실시예 7	98.5	97.4
비교예 1	95.3	87.1
비교예 2	측정불가	측정불가
비교예 3	80.5	40.8
비교예 4	75.8	62.3

[0389]

[0391]

이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0392]

따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.