



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092327
(43) 공개일자 2017년08월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 12/08 (2015.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0013538
(22) 출원일자 2016년02월03일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
서울대학교산학협력단
서울특별시 관악구 관악로 1 (신림동)

(72) 발명자
김현진
경기도 수원시 영통구 매탄로 82, 201동 103호 (매탄동, 우남퍼스트빌)
김준희
서울특별시 서초구 서초중앙로 200, 7동 406호 (서초동, 삼풍아파트)
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
리엔목특허법인

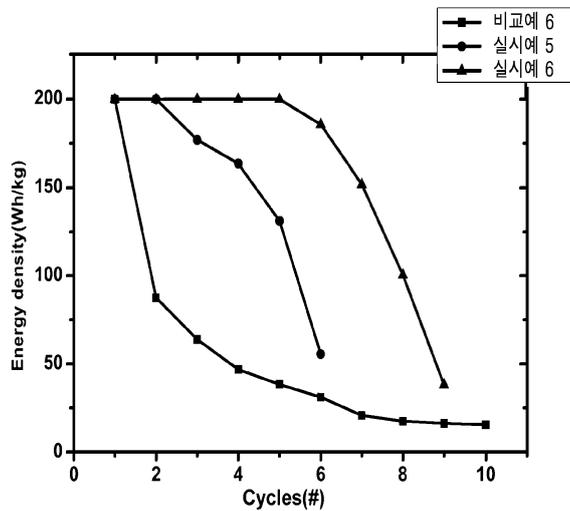
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 고체 전해질, 이를 포함하는 리튬전지

(57) 요약

이온성액체, 리튬염, 무기입자 및 고분자를 포함하며, 상기 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 33 중량부 이상을 포함하는 고체 전해질과 이를 포함하는 리튬전지가 제시된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2013.01)
H01M 2300/0071 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02E 60/128 (2013.01)

(72) 발명자

로에브 빅터

경기도 수원시 영통구 영통로290번길 28, 833동
1802호 (영통동, 벽적골주공휴먼시아8단지아파트)

권혁재

경기도 수원시 권선구 당진로15번길 53, 105동
1601호 (당수동, 인정프린스아파트)

임동민

서울특별시 서초구 신반포로 9, 99동 402호 (반포
동, 주공아파트)

장기석

경기도 과천시 별양로 12, 329동 1603호 (원문동,
래미안슈르아파트)

배영준

서울특별시 관악구 신림로3가길 32 (신림동)

명세서

청구범위

청구항 1

이온성액체, 리튬염, 무기입자 및 고분자를 포함하며,
상기 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 33 중량부 이상을 포함하는 고체 전해질.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 고분자가 알킬렌옥사이드기 비함유 고분자 및 비이온성(non-ionic) 고분자인 고체 전해질.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 고분자가 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 및 폴리메틸메타크릴레이트 중에서 선택된 하나 이상인 고체 전해질.

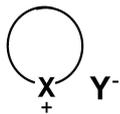
청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 고체 전해질이 고분자 섬유 비함유(polymer fiber free) 전해질인 고체 전해질.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 이온성액체가 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 고체 전해질:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

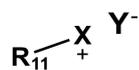


X는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C2-C30의 3원자 내지 31원자 고리를 의미하며, 사이클로알킬 고리, 아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리이며,

X는 -N(R₁)(R₂), 또는 -P(R₁)(R₂)이고,

Y⁻는 음이온이고,

<화학식 2>



상기 화학식 2에서,

X는 $-N(R_1)(R_2)(R_3)$, 또는 $-P(R_1)(R_2)(R_3)$ 이고,

R_1 내지 R_3 는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이고,

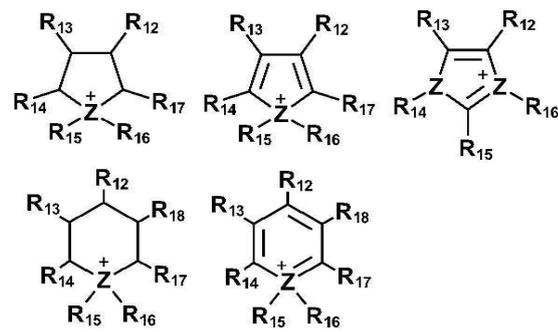
R_{11} 은 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이고,

Y^- 는 음이온이다.

청구항 6

제5 항에 있어서, 상기 화학식 1의  가 하기 화학식 3으로 표시되며, 상기 화학식 2의  가 화학식 4로 표시되는 양이온인 고체 전해질:

<화학식 3>

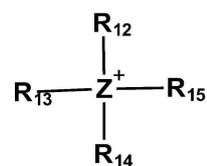


상기 화학식 3에서,

Z는 N 또는 P를 나타내며,

R_{12} 내지 R_{18} 는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이고,

<화학식 4>



상기 화학식 4에서,

Z는 N 또는 P를 나타내며,

R₁₂ 내지 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이다.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 이온성액체 100 중량부에 대하여 고분자 30 내지 300 중량부를 포함하는 고체 전해질.

청구항 8

제1 항에 있어서, 상기 리튬염이 LiTFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, (lithium bis(oxalato)borate(LiBOB), LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₃CF₃)₂, LiC₄F₉SO₃, LiAlCl₄ 및 LiTfO(lithium trifluoromethanesulfonate) 중 하나 이상을 포함하는 고체 전해질.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 이온성액체 100 중량부에 대하여 리튬염 33 내지 300 중량부를 포함하는 고체 전해질.

청구항 10

제1 항에 있어서, 상기 무기입자가 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, AlN, SiC, BaTiO₃, 흑연산화물(graphite oxide), 그래핀산화물(graphene oxide), MOF(Metal Organic Framework), POSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes), Li₂CO₃, Li₃PO₄, Li₃N, Li₃S₄, Li₂O, 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 고체 전해질.

청구항 11

제1 항에 있어서, 상기 이온성액체 100 중량부에 대하여 무기입자 0.1 내지 15 중량부를 포함하는 고체 전해질.

청구항 12

양극; 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,

상기 전해질층이 제1 항 내지 제11 항 중 어느 한 항에 따른 고체 전해질을 포함하는 리튬전지.

청구항 13

제12 항에 있어서, 상기 전해질층이 고체 전해질을 포함하는 전해질막으로 이루어진 리튬전지.

청구항 14

제12 항에 있어서, 상기 전해질막과 음극 사이에 배치되며, 무기 입자를 포함하는 무기 복합층을 더 포함하는 리튬전지.

청구항 15

제12 항에 있어서, 상기 전해질층이

세퍼레이터; 및

상기 세퍼레이터에 함침된 고체 전해질로 이루어진 복합 전해질막을 포함하는 리튬전지.

청구항 16

제12 항에 있어서, 상기 전해질층이

세퍼레이터를 포함하는 제1 전해질층; 및

고체 전해질을 포함하는 제2 전해질층을 포함하는 다층 구조를 가지는 리튬전지.

청구항 17

제16 항에 있어서, 상기 제2 전해질층이 음극 또는 양극에 접하는 리튬전지.

청구항 18

제16 항에 있어서, 상기 제1 전해질층이 세퍼레이터에 함침된 액체 전해질 및 고체 전해질 중에서 선택된 하나 이상의 전해질을 더 포함하는 리튬전지.

청구항 19

제12 항에 있어서, 상기 리튬전지가 하나 이상의 절곡부(folded portion)를 포함하는 리튬 전지.

청구항 20

제12 항에 있어서, 상기 리튬전지가 리튬공기전지 또는 리튬이온전지인 리튬 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고체 전해질, 이를 포함하는 리튬전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬공기전지는 리튬 이온의 흡장/방출이 가능한 음극, 공기 중의 산소를 산화/환원시키는 양극을 구비하고, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 리튬이온전도성매체를 구비한 것이 알려져 있다.

[0003] 상기 리튬공기전지는 음극으로 리튬 자체를 사용하며 양극활물질인 공기를 전지 내에 저장할 필요가 없으므로 고용량의 전지가 가능하다. 리튬공기전지의 단위 중량당 이론 에너지 밀도는 3500Wh/kg 이상으로 매우 높다. 이러한 에너지 밀도는 리튬이온전지의 대략 10배에 해당한다.

[0004] 리튬공기전지는 전해질로서 액체전해질 또는 고체전해질을 사용하고 있다.

[0005] 액체 전해질은 높은 이온전도도를 가지나 양극의 기공을 채우는데 대량의 액체 전해질이 사용되어 셀 전체의 중량이 증가된다. 따라서 고에너지 밀도를 갖는 리튬공기전지를 제작하기가 곤란하다. 또한, 액체 전해질은 누액되기 쉽다.

[0006] 고체 전해질은 세라믹을 포함하는 고체 전해질과 고분자를 포함하는 고체 전해질이 대표적이다. 세라믹을 포함하는 고체전해질은 견고하나 무겁고 유연성이 없어 균열이 발생하기 쉽다. 고분자를 포함하는 고체전해질은 유연성이 있으나 쉽게 열화되어 리튬공기전지에서 사이클 특성이 매우 부진하다.

[0007] 따라서, 유연하면서도 향상된 사이클 특성을 제공하는 고체 전해질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 한 측면은 새로운 조성의 고체 전해질을 제공하는 것이다.

[0009] 다른 한 측면은 상기 고체 전해질을 포함하는 리튬전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 한 측면에 따라,

[0011] 이온성액체, 리튬염, 무기입자 및 고분자를 포함하며,

[0012] 상기 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 33 중량부 이상을 포함하는 고체 전해질이 제공된다.

[0013] 다른 한 측면에 따라,

- [0014] 양극; 음극; 및
- [0015] 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며,
- [0016] 상기 전해질층이 상기에 따른 고체 전해질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0017] 한 측면에 따르면, 과량의 고분자와 리튬염을 포함하는 고체 전해질을 채용함에 의하여 리튬전지의 사이클특성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 실시예 2 및 비교예 4에서 제조된 고체 전해질의 온도에 따른 이온전도도를 보여주는 그래프이다.
- 도 2는 실시예 5 내지 6 및 비교예 6에서 제조된 리튬공기전지의 수명특성을 보여주는 그래프이다.
- 도 3은 실시예 6, 실시예 8 및 비교예 6에서 제조된 리튬공기전지의 수명특성을 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 실시예 7 및 비교예 7에서 제조된 리튬공기전지의 수명특성을 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 일구현예에 따른 리튬공기전지의 구조를 나타내는 개략도이다.
- 도 6은 다른 일구현예에 따른 리튬공기전지 구조를 나타내는 개략도이다.
- 도 7은 다른 일구현예에 따른 리튬이온전지 구조를 나타내는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 고체 전해질, 이를 포함하는 리튬전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0020] 본 명세서에서 "액체"는 상온에서 일정한 형태를 유지하지 않으며, 액체를 담는 용기의 형태에 따라 그 형태가 결정되며, 흐를(flow) 수 있는 상태를 의미한다. "액체 전해질"은 리튬이온전도성을 가지며, 상온에서 일정한 형태를 가지지 않으며, 액체를 담는 용기의 형태에 따라 그 형태가 결정되며, 흐를(flow) 수 있는 전해질을 의미한다.
- [0021] 본 명세서에서 "고체"는 상온에서 일정한 형태를 유지하며, 흐르지 않는 상태를 의미한다. "고체 전해질"은 리튬이온전도성을 가지며, 상온에서 일정한 형태를 유지하며, 흐르지 않는 전해질을 의미한다. 상기 "고체 전해질"은 물, 유기용매와 같은 "용매"(즉, 상온에서 액체인 비이온성 저분자 물질)를 의도적으로 포함하지 않는 전해질을 의미한다. 상기 "고체 전해질"은 제조과정에서 유기용매와 같은 용매를 사용하는 경우에도 건조 등에 의하여 용매를 실질적으로 제거한 전해질을 포함한다. 이온성액체는 상온에서 액체이나 이온성 저분자 물질이므로 본 명세서에서 "용매"가 아니다.
- [0022] 일구현예에 따른 고체 전해질은 이온성액체, 리튬염, 무기입자 및 고분자를 포함하며, 상기 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 33 중량부 이상을 포함한다. 예를 들어, 고체 전해질에서 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 33 내지 300 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 40 내지 200 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 50 내지 150 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 고분자 100 중량부에 대하여 상기 이온성액체 80 내지 120 중량부를 포함할 수 있다. 고체 전해질에서 이온성액체의 함량이 지나치게 낮으면 기계적 물성이 저하되어 자립막이 형성되지 않을 수 있으며 이온 전도도가 저하될 수 있다. 고체 전해질에서 이온성액체의 함량이 지나치게 높으면 고체 전해질이 형성되지 못하고 액체 전해질만이 형성될 수 있다.
- [0023] 고체 전해질은 이온성액체, 리튬염, 무기입자 및 고분자를 포함하며, 고분자와 이온성 액체가 상술한 조성비를 가짐에 의하여 유연성과 향상된 충방전 특성을 동시에 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질은 지지체 없이 자립막(free-standing film)으로 존재할 수 있으며 접힐 수 있는(foldable) 유연성 자립막(flexible self-standing film)을 형성할 수 있다. 예를 들어, 유연성 자립막은 종이와 같은 막(paper-like film)일 수 있다. 또한, 상기 고체 전해질은 매우 견고(robust)하다. 상기 고체 전해질이 유연성을 가지므로 다양한 형태로 용이하게 성형될 수 있으며 리튬전지의 충방전 과정에서 발생하는 전극의 부피/형태 변화도 용이하게 수용할 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질은 내구성이 향상된 고분자를 포함함에 의하여 충방전 과정에서 쉽게 열

화되지 않을 수 있다.

[0024] 예를 들어, 고체 전해질이 포함하는 고분자는 알킬렌옥사이드기 비함유 고분자일 수 있다. 즉, 상기 고체 전해질이 포함하는 고분자는 폴리에틸렌옥사이드계 고분자가 아니다. 폴리에틸렌옥사이드(PEO)와 같이 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함하는 고분자는 충방전 과정에서 쉽게 열화될 수 있다. 예를 들어, 상기 고체 전해질이 포함하는 고분자는 비이온성 고분자일 수 있다. 즉, 상기 고체 전해질이 포함하는 고분자는 이온성 액체 고분자(polymeric ionic liquid)가 아니다. 예를 들어, 상기 고체 전해질이 포함하는 고분자는 알킬렌옥사이드기 함유 고분자 및 이온성 액체 고분자 이외의 고분자만으로 이루어질 수 있다.

[0025] 예를 들어, 고체 전해질에서 고분자는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 폴리아크릴로니트릴, 및 폴리메틸메타크릴레이트 중에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체 전해질의 고분자로 사용될 수 있으며 알킬렌옥사이드기를 함유하지 않으며 이온성 액체 고분자가 아닌 고분자라면 모두 가능하다.

[0026] 예를 들어, 고체 전해질이 고분자 섬유 비함유(polymer fiber free) 전해질일 수 있다. 즉, 고체 전해질이 고분자 섬유를 포함하지 않는다. 예를 들어, 직경 10nm 내지 100 μ m 의 고분자 섬유를 포함하지 않는다. 고체 전해질에서 상기 고분자 섬유의 존재는 주사전자현미경(SEM)으로 확인할 수 있다. 고체 전해질이 고분자 섬유를 포함하지 않음에 의하여 고분자가 고체 전해질 전체에 균질하게(homogeneously) 분포될 수 있다.

[0027] 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체가 하기 화학식 1 또는 2로 표시될 수 있다:

[0028] <화학식 1>



[0030] 상기 화학식 1에서,



[0031] 는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 C2-C30의 3원자 내지 31원자 고리를 의미하며, 사이클로알킬 고리, 아릴 고리 또는 헤테로아릴 고리이며,

[0032] X는 -N(R₁)(R₂), 또는 -P(R₁)(R₂)이고,

[0033] Y⁻는 음이온이고,

[0034] <화학식 2>



[0036] 상기 화학식 2에서,

[0037] X는 -N(R₁)(R₂)(R₃), 또는 -P(R₁)(R₂)(R₃)이고,

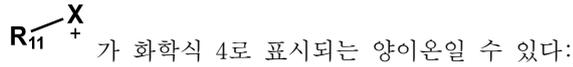
[0038] R₁ 내지 R₃는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이고,

[0039] R₁₁은 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이고,

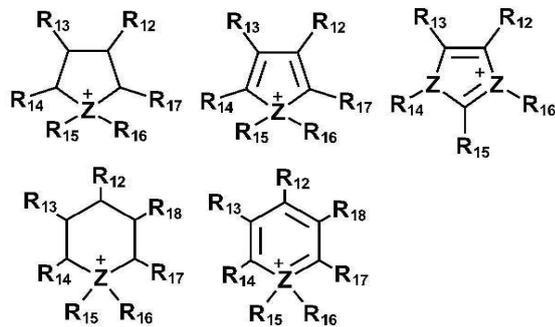
[0040] Y⁻는 음이온이다.



[0041] 예를 들어, 고체 전해질에서 상기 화학식 1의 X^+ 가 하기 화학식 3으로 표시되며, 상기 화학식 2의



[0042] <화학식 3>



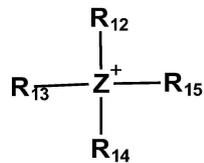
[0043]

[0044] 상기 화학식 3에서,

[0045] Z는 N 또는 P를 나타내며,

[0046] R₁₂ 내지 R₁₈은 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이고,

[0047] <화학식 4>



[0048]

[0049] 상기 화학식 4에서,

[0050] Z는 N 또는 P를 나타내며,

[0051] R₁₂ 내지 R₁₅는 서로 독립적으로 수소, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알킬기, 비치환된 또는 치환된 C1-C30 알콕시기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴기, 비치환된 또는 치환된 C6-C30 아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로아릴옥시기, 비치환된 또는 치환된 C4-C30 사이클로알킬기, 비치환된 또는 치환된 C3-C30 헤테로사이클로알킬기, 또는 비치환된 또는 치환된 C2-C100 알킬렌옥사이드기이다.

[0052] 예를 들어, 이온성액체는 [emim]Cl/AlCl₃(emim = ethyl methyl imidazolium), [bmpyr]NTf₂(bmpyr = butyl methyl pyridinium), [bpy]Br/AlCl₃(bpy = 4, 4'-bipyridine), [choline]Cl/CrCl₃·6H₂O, [Hpy(CH₂)₃pyH][NTf₂]₂(NTf = trifluoromethanesulfonimide), [emim]OTf/[hmim]I(hmim = hexyl methyl imidazolium),

[choline]Cl/HOCH₂CH₂OH, [Et₂MeN(CH₂CH₂OMe)]BF₄ (Et =ethyl, Me = methyl, Pr = propyl, Bu = butyl, Ph = phenyl, Oct = octyl, Hex = hexyl), [Bu₃PCH₂CH₂C₈F₁₇]OTf(OTf = trifluoromethane sulfonate), [bmim]PF₆(bmim = butyl methyl imidazolium), [bmim]BF₄, [omim]PF₆(omim = octyl methyl imidazolium), [Oct₃PC₁₈H₃₇]I, [NC(CH₂)₃mim]NTf₂(mim = methyl imidazolium), [Pr₄N][B(CN)₄], [bmim]NTf₂, [bmim]Cl, [bmim][Me(OCH₂CH₂)₂OSO₃], [PhCH₂mim]OTf, [Me₃NCH(Me)CH(OH)Ph] NTf₂, [pmim][(HO)₂PO₂] (pmim = propyl methyl imidazolium), [b(6-Me)quin]NTf₂(bquin = butyl quinolinium, [bmim][Cu₂Cl₃], [C₁₈H₃₇OCH₂mim]BF₄(mim = methyl imidazolium), [heim]PF₆(heim = hexyl ethyl imidazolium), [mim(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂mim][NTf₂]₂(mim = methyl imidazolium), [obim]PF₆(obim = octyl butyl imidazolium), [oquin]NTf₂(oquin = octyl quinolinium), [hmim][PF₃(C₂F₅)₃], [C₁₄H₂₉mim]Br(mim = methyl imidazolium), [Me₂N(C₁₂H₂₅)₂]NO₃, [emim]BF₄, [mm(3-NO₂)im][dinitrotriazolate], [MeN(CH₂CH₂OH)₃], [MeOSO₃], [Hex₃PC₁₄H₂₉]NTf₂, [emim][EtOSO₃], [choline][ibuprofenate], [emim]NTf₂, [emim][(EtO)₂PO₂], [emim]Cl/CrCl₂, [Hex₃PC₁₄H₂₉]N(CN)₂ 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이온성액체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0053] 예를 들어, 이온성액체는 N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 테트라보레이트([DEME][BF₄]), 디에틸메틸암모늄 트리플루오로메탄술포네이트([dema][TfO]), 디메틸프로필암모늄 트리플루오로메탄술포네이트([dmpa][TfO]), 디에틸메틸암모늄 트리플루오로메탄술포닐이미드([DEME][TFSI]) 및 메틸프로필피페리디늄 트리플루오로메탄술포닐이미드([mpp][TFSI]) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체 전해질에 사용할 수 있는 이온성액체라면 모두 가능하다.

[0054] 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성 액체의 분자량이 1000 미만일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성 액체의 분자량이 900 이하일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성 액체의 분자량이 800 이하일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성 액체의 분자량이 700 이하일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성 액체의 분자량이 600 이하일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성 액체의 분자량이 500 이하일 수 있다. 상기 이온성 액체의 분자량 범위에서 더욱 향상된 사이클 특성을 제공하는 리튬전지가 구현될 수 있다.

[0055] 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 고분자 30 내지 300 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 고분자 40 내지 200 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 고분자 50 내지 150 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 고분자 70 내지 130 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 고분자 80 내지 120 중량부를 포함할 수 있다. 고체 전해질에서 고분자의 함량이 지나치게 낮으면 상온에서 고체 전해질이 형성되지 못하고 액체 전해질이 얻어질 수 있다. 고체 전해질에서 고분자의 함량이 지나치게 높으면 고체 전해질의 이온전도도가 낮아질 수 있다.

[0056] 예를 들어, 고체 전해질에서 리튬염이 LiTFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiNO₃, (lithium bis(oxalato)borate(LiBOB), LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₃CF₃)₂, LiC₄F₉SO₃, LiAlCl₄ 및 LiTfO(lithium trifluoromethanesulfonate) 중 하나 이상을 포함할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체 전해질에 사용할 수 있는 리튬염이라면 모두 가능하다.

[0057] 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 리튬염 33 내지 300 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 리튬염 40 내지 200 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 리튬염 50 내지 150 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 리튬염 70 내지 130 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 이온성액체 100 중량부에 대하여 리튬염 80 내지 120 중량부를 포함할 수 있다. 고체 전해질에서 리튬염의 함량이 지나치게 낮으면 이온 전도도가 감소하여 고체 전해질을 포함하는 리튬전지의 사이클 특성이 저하될 수 있다. 고체 전해질에서 리튬염의 함량이 지나치게 높으면 고체 전해질막의 형성이 어려울 수 있다.

[0058] 예를 들어, 고체 전해질에서 무기입자를 포함함에 의하여 고체 전해질의 배리어(barrier) 특성이 향상될 수 있

다. 고체 전해질 내에 분산된 무기입자가 산소의 확산을 방해하는 굴곡 경로(tortuous path)를 형성하므로 고체 전해질이 배리어(barrier) 특성을 가지게 된다. 따라서, 고체 전해질이 산소 등의 가스를 차단하여 리튬 금속과 같은 음극을 외부 환경으로부터 효과적으로 차단할 수 있다.

[0059] 고체 전해질에서 무기입자는 전기화학적으로 불활성(electrochemically inert)일 수 있다. 즉, 무기입자는 전기화학적으로 불활성이므로 전기화학적 활성을 가지는 전극활물질과 구분될 수 있다. 즉, 상기 무기입자는 전기화학 반응에 관여하지 않으므로 리튬이온의 흡장 방출이나 전자의 흡장 방출에 의한 산화수의 변화가 없다. 또한, 무기입자는 비탄소계 무기입자 및 비금속계 무기입자일 수 있다. 또한, 상기 무기입자는 전기적으로 절연체일 수 있다. 상기 무기입자는 전극부재에 포함되는 전기전도성을 가지는 도전체와 구분될 수 있다.

[0060] 예를 들어, 무기입자는 금속산화물, 금속질화물, 금속질산화물, 금속탄화물, 탄소산화물, 탄소계 재료 및 유기복합체 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 무기입자는 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, AlN, SiC, BaTiO₃, 흑연산화물(graphite oxide), 그래핀산화물(graphene oxide), MOF(Metal Organic Framework), POSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes), Li₂CO₃, Li₃PO₄, Li₃N, Li₃S₄, Li₂O, 몬트모릴로나이트(montmorillonite)중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 무기입자로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 무기입자의 크기(size)는 100nm 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 크기는 50nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 크기는 40nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 크기는 30nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 크기는 2nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 크기는 5nm 내지 20nm일 수 있다. 상기 무기입자의 크기는 입경(diameter)일 수 있다.

[0061] 고체 전해질에서 무기입자의 함량은 이온성액체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 무기입자의 함량은 이온성액체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 무기입자의 함량은 이온성액체 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 무기입자의 함량은 이온성액체 100 중량부에 대하여 2 내지 8 중량부일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 무기입자의 함량은 이온성액체 100 중량부에 대하여 3 내지 7 중량부일 수 있다. 상기 무기입자의 함량 범위에서 고체 전해질을 포함하는 리튬전지의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질에서 무기입자의 함량을 조절하여 고체 전해질막의 두께, 이온 전도도, 산소 투과도, 물리적 안정성 등의 물성을 용이하게 조절할 수 있다.

[0062] 예를 들어, 고체 전해질에서 무기입자는 다공성일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 BET 비표면적은 300 m²/g 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 BET 비표면적은 400 m²/g 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 BET 비표면적은 500 m²/g 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 BET 비표면적은 600 m²/g 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자의 BET 비표면적은 700 m²/g 이상일 수 있다. 다르게는, 고체 전해질에서 무기입자는 비다공성일 수 있다. 고체 전해질에서 무기입자의 형태는 구형일 수 있으나, 반드시 이러한 형태로 한정되지 않으며 고체 전해질의 배리어 특성을 증가시키기 용이한 구조라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 무기입자는 비다공성 구형 입자일 수 있다.

[0063] 예를 들어, 고체 전해질의 이온전도도가 25℃에서 1×10⁻⁴ S/cm 이상일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질의 이온전도도가 25℃에서 3×10⁻⁴ S/cm 이상일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질의 이온전도도가 25℃에서 5×10⁻⁴ S/cm 이상일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질의 이온전도도가 25℃에서 6×10⁻⁴ S/cm 이상일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질의 이온전도도가 25℃에서 1×10⁻³ S/cm 이상일 수 있다. 예를 들어, 고체 전해질의 이온전도도가 25℃에서 1×10⁻² S/cm 이상일 수 있다.

[0064] 다른 일 구현예에 따른 리튬전지는 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층을 포함하며, 상기 전해질층이 상술한 고체 전해질을 포함한다. 리튬전지는 상술한 고체 전해질을 포함함에 의하여 유연성을 가지면서도 향상된 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0065] 예를 들어, 리튬전지에서 전해질층이 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질막으로 이루어질 수 있다. 즉, 리튬전지가 양극/전해질막/음극의 구조를 가질 수 있다. 또한, 전해질막의 표면에 무기입자를 포함하는 무기 복합

층이 배치될 수 있다. 상기 무기 복합층은 무기입자로 이루어진 층이거나 무기입자와 고체 전해질이 복합화된 층일 수 있다. 무기 복합층은 전해질막의 일면 또는 양면 상에 배치될 수 있다. 무기 복합층이 전해질막과 음극 사이에 배치되어 음극과 접할 수 있다. 무기 복합층이 전해질막과 음극 사이에 배치됨에 의하여 음극 표면에서 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하고 이온 전도도를 향상 및 유지시킬 수 있다. 무기 복합층이 포함하는 무기입자는 이온전도성을 가질 수 있다. 예를 들어, 이온전도성을 가지는 무기입자는 Cu_3N , Li_3N , $LiPON$, Li_3PO_4 , Li_2S , SiS_2 , Li_2S , GeS_2 , Ga_2S_3 , Li_2O , $11Al_2O_3$, Na_2O , $11Al_2O_3$, $(Na, Li)_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ ($0.1 < x < 0.9$), $Li_{1+x}Hf_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ ($0.1 < x < 0.9$), $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, $Na_5TiP_3O_{12}$, $Na_3Fe_2P_3O_{12}$, $Na_4NbP_3O_{12}$, $Na-Silicates$, $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$, $Na_3MSi_4O_{12}$ (M은 Nd, Gd, Dy 등의 희토류원소) $Li_5ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, $Li_4NbP_3O_{12}$, $Li_{1+x}(M, Al, Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$ ($X < 0.8$, $0 < Y < 1.0$, M은 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 또는 Yb), $Li_{1+x}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 < x < 0.4$, $0 < y < 0.6$, Q는 Al 또는 Ga), $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_5La_3Nb_2O_{12}$, $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M은 Nb, Ta), $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ ($0 < x < 3$, A는 Zn), 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0066] 예를 들어, 리튬전지에서 전해질층이 세퍼레이터; 및 상기 세퍼레이터에 함침된 고체 전해질로 이루어진 복합 전해질막을 포함할 수 있다. 고체 전해질이 세퍼레이터와 같은 다공성 막에 함침되어 복합 전해질막을 형성함에 의하여 전해질막의 내구성이 향상될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 종래의 일반적인 세퍼레이터를 사용할 수 있으며 가스 차단성 고분자를 포함할 수 있다. 세퍼레이터에 대한 보다 구체적인 설명은 하기 리튬이온전지를 참조한다.

[0067] 예를 들어, 리튬전지에서 전해질층이 세퍼레이터를 포함하는 제1 전해질층; 및 고체 전해질을 포함하는 제2 전해질층을 포함하는 다층 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 전해질층이 복수의 제1 전해질층 및 복수의 제2 전해질층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 다층 구조를 가지는 전해질층에서 제2 전해질층이 음극 또는 양극에 접하는 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 리튬전지가 양극/제1 전해질층/제2 전해질층/음극 구조, 양극/제2 전해질층/제1 전해질층/음극 구조를 가질 수 있다.

[0068] 예를 들어, 제1 전해질층에서 세퍼레이터가 액체 전해질 및 고체 전해질 중에서 선택된 하나 이상의 전해질에 함침될 수 있다. 액체 전해질에 대한 보다 구체적인 설명은 하기 리튬이온전지를 참조한다. 고체 전해질은 이온전도성 무기입자를 포함하는 고체전해질 또는 고분자를 포함하는 고체전해질 일 수 있다. 제1 전해질층에서 세퍼레이터에 함침되는 고체전해질은 제2 전해질층의 고체전해질과 같거나 다를 수 있다.

[0069] 예를 들어, 리튬전지가 하나 이상의 절곡부(folded portion)를 포함할 수 있다. 리튬전지가 포함하는 양극, 음극 및 전해질층이 유연성을 가지므로 리튬전지가 절곡될 수 있다. 리튬전지가 하나 이상의 절곡부를 가짐에 의하여 리튬전지가 다양한 형태로 용이하게 성형될 수 있다.

[0070] 도 5를 참조하면, 리튬전지(500)에서 양극(100) 및 고체 전해질막(200)을 포함하는 양극-막 조립체(300)가 하나 이상의 절곡부(306, 307)를 가지며 음극(400)이 하나 이상의 절곡부(406, 407)를 가질 수 있다. 또한, 양극(100)이 하나 이상의 절곡부(106, 107)를 가지며, 고체 전해질막(200)이 하나 이상의 절곡부(206, 207)를 가질 수 있다.

[0071] 도 5를 참조하면, 리튬전지(500)에서 양극-막 조립체(300) 및 음극(400)이 음극 상의 일 지점과 타 지점이 서로 포개지도록 180도 절곡될 수 있다. 절곡된 음극(400)의 일면(408) 및 상기 일면에 대향하는 타면(409)이 모두 양극-막 조립체(300)와 접촉하여 활성 금속 이온을 전달할 수 있다. 따라서, 동일한 무게를 가지며 음극의 일면에만 활성 금속 이온을 전달할 수 있는 종래의 전기 화학 전지에 비하여 방전 용량 및 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

[0072] 도 5를 참조하면, 리튬전지(500)는 두께 방향으로 이격되어 배치되는 복수의 가스 확산층(160a, 160b)을 포함하며, 양극(100)이 복수의 가스 확산층의 일면(162a) 및 상기 일면에 대향하는 타면(161b)과 각각 접촉하도록 180도 절곡되어 배치되며, 이온 전도성 복합막(200)이 복합 양극(100)과 접촉하도록 복합 양극(100)과 동일한 패턴으로 180도 절곡되어 배치되며, 음극(400)이 이온 전도성 복합막(200)과 접촉하도록 이온 전도성 복합막(200)과 동일한 패턴으로 180도 절곡되며 배치되며, 음극(400)이 복수의 가스 확산층(160a, 160b) 사이에서 180도 절곡되어 서로 포개질 수 있다. 도면에 도시되지 않으나, 전기 화학 전지(500)가 복수개 적층되어 전기 화학 전지 모듈을 구성할 수 있다.

[0073] 예를 들어, 리튬전지에서 양극-막 조립체 및 음극이 두께 방향으로 복수회 절곡되어 3차원(3D) 전기 화학 전지

를 제공할 수 있다.

[0074] 도 6을 참조하면, 3차원 리튬전지(500)에서 복수의 가스확산층(160a, 160b)이 두께 방향으로 이격되어 배치되며, 양극-막 조립체(300)의 양극(100)이 복수의 가스확산층의 일면(161a, 161b) 및 상기 일면에 대향하는 타면(162a, 162b)과 각각 접촉하도록 양극-막 조립체(300)가 180도 반복적으로 절곡되어 배치되며; 음극(400)이 양극-막 조립체(300)의 복합막(200)과 접촉하도록 양극-막 조립체(300)와 동일한 패턴으로 반복적으로 180도 절곡되며 배치되며, 음극(400)이 서로 인접한 복수의 가스 확산층(160a, 160b) 사이에서 180도 절곡되어 서로 포개질 수 있다. 3차원 리튬전지(500)에서 양극-막 조립체(300) 및 음극(400)이 절곡되는 위치, 횡수, 방향 등은 제조되는 3차원 리튬전지(500)의 구체적인 형태에 따라 선택될 수 있다. 도면에 도시되지 않으나, 3차원 리튬전지(500)가 복수개 적층되어 전기 화학 전지 모듈을 구성할 수 있다.

[0075] 리튬전지는 리튬-공기 전지 또는 리튬 이온 전지일 수 있다. 도 5 내지 6을 참조하면, 리튬전지(500)는 리튬-공기 전지일 수 있다.

[0076] [리튬-공기 전지]

[0077] 예를 들어, 리튬전지가 리튬공기전지일 수 있다.

[0078] 상기 리튬공기전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[0079] 먼저, 양극으로서 공기극이 준비된다. 예를 들어, 상기 공기극은 다음과 같이 제조될 수 있다. 상기 전극부재로서 도전체인 탄소계 재료 또는 금속계 재료를 용매와 혼합하여 공기극 슬러리를 제조한 후 집전체 표면에 도포 및 건조하거나, 선택적으로 전극밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축성형하여 제조할 수 있다. 상기 집전체는 가스확산층일 수 있다. 다르게는, 상기 공기극 슬러리를 세퍼레이터 또는 고체전해질막 표면에 도포 및 건조하거나, 선택적으로 전극밀도 향상을 위하여 세퍼레이터 또는 고체전해질막에 압축성형하여 제조할 수 있다.

[0080] 상기 공기극 슬러리는 종래의 일반적인 바인더를 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌 (PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-벤다프루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로 에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0081] 상기 집전체는 산소의 확산을 신속하게 하기 위하여 망상 또는 메시모양 등의 다공체를 이용할 수 있으며, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄 등의 다공성 금속판을 사용할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 집전체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 집전체는 산화물 방지하기 위하여 내산화성의 금속 또는 합금 피막으로 피복될 수 있다.

[0082] 상기 공기극 슬러리는 종래의 일반적인 산소 산화/환원 촉매 및 도전성 재료를 선택적으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 공기극 슬러리는 리튬산화물을 선택적으로 포함할 수 있다.

[0083] 상기 공기극에는 산소의 산화/환원을 위한 촉매가 첨가될 수 있으며, 이와 같은 촉매로서는 백금, 금, 은, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 오스뮴과 같은 귀금속계 촉매, 망간산화물, 철산화물, 코발트산화물, 니켈산화물 등과 같은 산화물계 촉매, 또는 코발트 프탈로시아닌과 같은 유기 금속계 촉매를 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 산소의 산화/환원 촉매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0084] 또한, 상기 촉매는 담체에 담지될 수 있다. 상기 담체는 산화물, 제올라이트, 점토계 광물, 카본 등일 수 있다. 상기 산화물은 알루미늄, 실리카, 산화지르코늄, 이산화티탄 등의 산화물을 하나 이상 포함할 수 있다. Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Tm, Yb, Sb, Bi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo 및 W로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 산화물일 수 있다. 상기 카본은 케첸블랙, 아세틸렌 블랙, 태널 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙류, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연류, 활성탄류, 탄소 섬유류 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 담체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

- [0085] 다음으로 음극이 준비된다.
- [0086] 음극은 예를 들어 리튬 금속 박막일 수 있다. 상기 리튬 금속 기반의 합금으로서는 예를 들어 알루미늄, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 티타늄, 바나듐 등과 리튬의 합금을 들 수 있다.
- [0087] 또한 상기 복합양극과 음극 사이에는 세퍼레이터를 배치하는 것도 가능하다. 이와 같은 세퍼레이터로서 리튬 공기 전지의 사용 범위에 견딜 수 있는 조성이라면 한정되지 않으며, 예를 들어 폴리프로필렌 소재의 부직포나 폴리에틸렌 설파이드 소재의 부직포 등의 고분자 부직포, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지의 다공성 필름을 예시할 수 있으며, 이들을 2종 이상 병용하는 것도 가능하다.
- [0088] 상기 양극과 음극 사이에 상술한 고체 전해질을 포함하는 전해질층이 배치된다.
- [0089] 상기 리튬공기전지는 리튬 1차 전지, 리튬 2차 전지에 모두 사용가능하다. 또한 그 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 뿔형 등을 예시할 수 있다. 또한 전기 자동차 등에 이용하는 대형 전지에도 적용할 수 있다.
- [0090] 본 명세서에서 사용되는 용어인 "공기(air)"는 대기 공기로 제한되는 것은 아니며, 산소를 포함하는 기체의 조합, 또는 순수 산소 기체를 포함할 수 있다. 이러한 용어 "공기"에 대한 넓은 정의가 모든 용도, 예를 들어 공기 전지, 공기 공기극 등에 적용될 수 있다.
- [0091] [리튬-이온 전지]
- [0092] 예를 들어, 상기 리튬전지가 리튬이온전지일 수 있다.
- [0093] 리튬이온전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0094] 먼저, 음극이 준비된다.
- [0095] 상기 음극으로서 리튬금속 박막이 그대로 사용될 수 있다. 다르게는, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치되는 음극활물질층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극은 리튬금속 박막이 집전체인 전도성 기관 상에 배치된 상태로 사용될 수 있다. 상기 리튬금속 박막이 집전체와 일체를 형성할 수 있다.
- [0096] 상기 음극에서 집전체는 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철 및 코발트로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 전도성이 우수한 금속성 기관이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 집전체는 전도성 산화물 기관, 전도성 고분자 기관 등일 수 있다. 또한, 집전체는 기관 전체가 전도성 재료로 이루어진 구조 외에 절연성 기관의 일 표면 상에 전도성 금속, 전도성 금속산화물, 전도성 고분자가 코팅된 형태 등 다양한 구조를 가질 수 있다. 상기 집전체는 유연성 기관일 수 있다. 따라서, 집전체는 쉽게 굽혀질 수 있다. 또한, 굽혀진 후에, 집전체는 원래 형태로 복원이 용이할 수 있다.
- [0097] 또한, 상기 음극은 리튬금속 외에 다른 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 음극은 리튬금속과 다른 음극활물질의 합금, 리튬금속과 다른 음극활물질의 복합체 또는 리튬금속과 다른 음극활물질의 혼합물일 수 있다.
- [0098] 상기 음극에 추가될 수 있는 다른 음극활물질로는 예를 들어, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0099] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 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, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0100] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0101] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO₂, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다.
- [0102] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄

소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

- [0103] 다르게는, 상기 음극은 리튬금속 대신에 다른 음극활물질을 포함할 수 있다. 상기 음극은 리튬금속 대신에 종래의 일반적인 음극활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 포함하는 음극활물질 조성물을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0104] 예를 들어, 종래의 일반적인 음극활물질 조성물이 제조된 후, 집전체 위에 직접 코팅되어 음극 극판이 얻어지거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅되고 상기 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름이 집전체에 라미네이션되어 음극 극판이 얻어질 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되지 않고 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 모든 다른 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극은 집전체 상에 종래의 일반적인 음극활물질, 전해액 등을 포함하는 음극활물질 잉크가 추가적으로 잉크젯 방식 등으로 인쇄되어 제조될 수 있다.
- [0105] 상기 종래의 일반적인 음극활물질은 분말 형태일 수 있다. 상기 분말 형태의 음극활물질은 음극활물질 조성물 또는 음극활물질 잉크에 적용될 수 있다.
- [0106] 상기 도전제로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0107] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0108] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0109] 상기 종래의 일반적인 음극활물질, 도전제, 바인더 및 용매의 함량은 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0110] 다음으로, 양극이 다음과 같이 준비될 수 있다.
- [0111] 양극은 상기 음극활물질 대신에 양극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 음극활물질 조성물과 동일한 방법을 제조될 수 있다. 양극활물질 조성물에서 도전제, 바인더 및 용매는 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0112] 양극활물질, 겔 전해질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비한다. 다르게는, 양극활물질, 도전제 및 겔 전해질을 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비할 수 있다. 상기 양극활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 복합양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 복합양극 극판을 제조할 수 있다.
- [0113] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B_bD_d$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-d}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bEcG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기

식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0114] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 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; F는 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; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0115] 예를 들어, 양극활물질로서 LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFePO_4 등이 사용될 수 있다.

[0116] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 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 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0117] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 상술한 고체 전해질을 포함하는 전해질층이 배치된다.

[0118] 상기 전해질층은 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬 이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0119] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.

[0120] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0121] 다음으로 세퍼레이터에 전해질이 함침될 수 있다.

[0122] 상기 전해질은 상술한 바와 같이 액체 전해질, 또는 고체 전해질일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[0123] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0124] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어,

LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(단 x,y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

- [0125] 도 7에서 보여지는 바와 같이 리튬이온전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터를 포함하는 전해질층(4)이 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬이온전지는 대형박막형전지일 수 있다.
- [0126] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.
- [0127] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0128] 또한, 상기 리튬전지는 수명특성 및 고효율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다.
- [0129] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0130] (복합 전해질의 제조)
- [0131] 실시예 1: PVDF+DEME+LiTFSI+SiO₂ 5wt% no-Celgrad 전해질막의 제조
- [0132] NMP(N-methyl pyrrolidone) 용매에 고분자로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 이온성액체로서 DEME(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 및 리튬염으로서 LiTFSI를 1:1:1의 중량비로 투입한 후, 여기에 DEME 100 중량부에 대하여 무기 입자로서 입경 7~20nm의 SiO₂ 입자 5 중량부를 투입하고, 20분 동안 교반하여 혼합 용액을 준비한 후, 상기 혼합 용액을 테프론 접시에 부은 후 건조실의 상온에서 2일 동안 건조한 후 진공건조(60℃, overnight)하여 고체 전해질막을 얻었다. 상기 고체 전해질막은 유연한 자립막이었다. 전해질막의 두께는 약 90μm 이었다.
- [0133] 실시예 2: PVDF+DEME+LiTFSI+SiO₂ 5wt%+Celgrad 전해질막의 제조, 두께 90μm
- [0134] NMP(N-methyl pyrrolidone) 용매에 고분자로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 이온성액체로서 DEME(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 및 리튬염으로서 LiTFSI를 1:1:1의 중량비로 투입한 후, 여기에 DEME 100 중량부에 대하여 입경 7~20nm의 SiO₂ 입자 5 중량부를 투입하고, 20분 동안 교반하여 혼합 용액을 준비한 후 상기 혼합용액을 다공성 세퍼레이터(Celgard®)에 함침시킨 후 건조실의 상온에서 2일 동안 건조한 후 진공건조(60℃, overnight)하여 용매가 제거하여 고체 전해질막을 얻었다. 상기 고체 전해질막은 유연한 자립막이었다. 전해질막의 두께는 약 90μm 이었다.
- [0135] 실시예 3: PVDF+DEME+LiTFSI+SiO₂ 5wt%+Celgrad 전해질막의 제조, 두께 60μm
- [0136] 전해질막의 두께를 60μm 로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전해질막을 제조하였다.
- [0137] 실시예 4: PVDF+Pyrr16-TFSI+LiTFSI+SiO₂ 5wt%+Celgrad 전해질막의 제조
- [0138] 이온성액체로서 DEME(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 대신에 Pyrr16-TFSI(poly(diallyldimethylammonium)
- [0139] bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고체 전해질막을 얻었다. 상기 고체 전해질막은 유연한 자립막이었다. 전해질막의 두께는 약 90μm 이었다.

- [0140] 비교예 1: PEO+LiTFSI+Celgard 전해질막의 제조
- [0141] 폴리에틸렌옥사이드(PEO, Mw=600,000, Aldrich, 182028) 16.32 g을 아세토니트릴 150 ml에 용해하여 PEO 용액을 얻고 여기에서 LiTFSI를 [EO]:[Li]=18:1 몰비가 되도록 투입하고 교반하여 혼합 용액을 준비한 후, 상기 혼합용액을 다공성 세퍼레이터(Celgard[®])에 함침시킨 후 건조실의 상온에서 2일 동안 건조한 후 진공건조(60℃, overnight)하여 용매가 제거하여 고체 전해질막을 얻었다. 전해질막의 두께는 약 60 μ m 이었다.
- [0142] 비교예 2: PVDF+DEME+LiTFSI+Celgrad 전해질막의 제조(SiO₂ 제외)
- [0143] 무기 입자인 SiO₂를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고체 전해질막을 얻었다. 상기 고체 전해질막은 유연한 자립막이었다. 전해질막의 두께는 약 60 μ m 이었다.
- [0144] 비교예 3: DEME+LiTFSI+SiO₂ 5wt%+Celgrad 전해질막의 제조(고분자(PVDF) 제외)
- [0145] 1.0M LiTFSI(Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide) 리튬염이 DEME(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 이온성 액체에 용해된 이온성 액체 전해질 100 중량부에 입경 7~20nm의 SiO₂ 입자 5 중량부를 투입하고, 20분 동안 교반하여 혼합 용액을 준비한 후 상기 혼합 용액을 다공성 세퍼레이터(Celgard[®])에 함침시킨 후 건조실의 상온에서 2일 동안 건조한 후 진공건조(60℃, overnight)하여 전해질막을 얻었다. 전해질막의 두께는 약 60 μ m 이었다.
- [0146] 비교예 4: PVDF+DEME+LiTFSI+SiO₂ 5wt%+Celgrad 전해질막의 제조
- [0147] 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), DEME 및 LiTFSI를 1:1:0.3의 중량비로 투입한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고체 전해질막을 얻었다. 상기 고체 전해질막은 유연한 자립막이었다. 전해질막의 두께는 약 60 μ m 이었다.
- [0148] 비교예 5: PVDF+DEME+LiTFSI+SiO₂ 5wt%+Celgrad 전해질막의 제조
- [0149] 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), DEME 및 LiTFSI를 0.2:1:1의 중량비로 투입한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전해질을 제조하였다. 고체 전해질막이 형성되지 않고 액상의 전해질 조성물이 얻어졌다.
- [0150] (리튬공기전지의 제조)
- [0151] 실시예 5: 리튬-공기 전지의 제작
- [0152] (양극의 제작)
- [0153] 탄소계 다공성 입자인 카본 블랙(Printex[®], Orion Engineered Chemicals, USA), 1.0M LiTFSI(Lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide) 리튬염이 DEME(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 이온성 액체에 용해된 이온성 액체 전해질, 및 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더(Sigma-Aldrich, powder, 35 μ m)를 1:3:0.2의 중량비로 준비하였다.
- [0154] 바인더와 이온성 액체를 유발에서 혼합한 후, 탄소계 다공성 물질을 투입하여 제1 페이스트를 준비하였다.
- [0155] 준비된 제1 페이스트를 2장의 PTFE(polytetrafluoroethylene) 필름 사이에 코팅하고, 롤프레스로 PTFE 필름의 간격을 감소시켜 자립막(free standing film) 형태의 양극을 준비하였다. 양극의 두께는 31 μ m 이었다.
- [0156] (전해질막의 제작)
- [0157] 상기 실시예 1에 따른 전해질막을 준비하였다.
- [0158] (리튬-공기 전지의 제작)
- [0159] 전해질막(2.4cm×3.4cm)의 일면 상에 양극(1cm×3cm) 2장을 0.5mm 간격으로 이격되도록 배치하여 양극-막 적층체(laminate)를 준비하고, 이를 PTFE 필름 사이에 위치시켜, 프레스를 사용하여 100℃에서 열간 압연(hot press) 후 자연 냉각하여 자립막(free standing film) 형태의 양극-막 조립체(assembly)를 얻었다.
- [0160] 자연 냉각은 열간 압연 후 100분 동안 80℃까지 냉각된다.

- [0161] 상기 두 양극이 마주보도록 양극-막 조립체를 접으면서 상기 두 양극 사이에 기체확산층인 카본페이퍼(2cm×3cm, 25BA, SGL, Germany)를 배치하였다.
- [0162] 상기 기체확산층을 포함하는 양극-막 조립체에서 전해질막의 타면 상에 두께 30 μ m의 리튬 금속 (2.15cm×3cm)이 양극에 대하여 전해질막을 기준으로 대칭이 되도록 함께 접어 배치하여, 기체확산층/양극/전해질막/음극 구성을 제조하였다.
- [0163] 상기 기체확산층의 양극 밖으로 돌출된 부분이 양극 집전체 역할을 수행한다. 음극 집전체(current collector)로는 상기의 리튬 금속 한면에 Cu 쉬트(sheet)를 배치하여 사용하였다.
- [0164] 마지막으로, 음극 집전체 상 및 반대편 음극 상에 엔드 플레이트를 각각 배치하여 리튬-공기 전지를 제작하였다.
- [0165] 실시예 6 내지 8
- [0166] 실시예 1에서 제조된 전해질막 대신에 실시예 2 내지 4에서 제조된 전해질막을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬-공기 전지를 제조하였다.
- [0167] 비교예 6 내지 9
- [0168] 실시예 1에서 제조된 전해질막 대신에 비교예 1 내지 4에서 제조된 전해질막을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬-공기 전지를 제조하였다.
- [0169] 비교예 10
- [0170] 비교예 5에서 제조된 액체 전해질 조성이 전해질층을 형성하지 못하고 양극과 음극 사이에 단락(short)이 발생하여 리튬-공기 전지를 구현할 수 없었다.
- [0171] 평가예 1: 임피던스 측정
- [0172] 실시예 2 및 비교예 4에서 제조된 전해질막에 대하여 25℃에서 임피던스 분석기(Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer)를 사용하여 2-프로브(probe)법으로 상기 전해질막의 임피던스를 측정하였다. 전류밀도는 0.4 A/cm² 이었고 진폭 \pm 10mV, 주파수 범위는 0.1Hz 내지 10KHz 였다. 실시예 2 및 비교예 4의 리튬-공기 전지의 임피던스 측정 결과로부터 이온전도도를 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0173] 도 1에서 보여지는 바와 같이, 실시예 2의 전해질막은 비교예 4의 전해막에 비하여 이온전도도가 현저히 증가하였다. 예를 들어, 25℃ 에서 실시예 2의 전해질막의 이온전도도는 6.6×10⁻⁴ S/cm 이었으나 비교예 4의 전해질막의 이온전도도는 2.5×10⁻⁶ S/cm 이었다.
- [0174] 평가예 2: 충방전특성 평가
- [0175] 60℃, 1atm 산소 분위기에서 실시예 5 내지 8 및 비교예 6 내지 9에서 제조된 리튬-공기 전지를 0.24 mA/cm²의 정전류로 에너지 밀도 200 Wh/kg 까지 또는 전압 2.2 V(vs. Li) 까지 방전시킨 후, 동일한 정전류로 4.3V까지 충전 후, 충전전류가 0.02 mA/cm²까지 정전압 충전하는 충방전 사이클을 수행하였다. 사이클에 따른 에너지 밀도 변화를 도 2 내지 3에 나타내었다. 리튬-공기 전지의 방전 단계에서 방전 전압이 2.2V에 도달하기 전에 에너지 밀도가 200 Wh/kg에 도달하면 방전을 중단(cut-off)하고 충전을 수행하고, 에너지 밀도가 200 Wh/kg에 도달하기 전에 방전 전압이 2.2V에 도달하면 방전을 중단하고 충전을 수행하였다. 상기 에너지 밀도 Wh/Kg에서 Kg은 전지 전체 중량이다.
- [0176] 도 2에서 보여지는 바와 같이 실시예 5 내지 6의 리튬-공기 전지는 2 사이클 이상에서 200 Wh/kg 의 에너지 밀도를 유지하였으나 비교예 6의 리튬-공기 전지는 첫번째 사이클에서만 200 Wh/kg 의 에너지 밀도를 유지하고 2번째 사이클에서부터 에너지 밀도가 현저히 감소하였다. 따라서, 실시예 5 내지 6의 공기전지는 비교예 6의 공기전지에 비하여 사이클 특성이 현저히 향상되었다.
- [0177] 또한, 도면에 도시되지 않았으나, 비교예 8에서 제조된 리튬-공기 전지는 첫번째 사이클에도 방전용량이 200

Wh/kg 의 에너지 밀도에 도달하지 못하였다. 따라서, 한 사이클도 정상적인 충방전이 이루어지지 못하여 사이클 특성이 현저히 부진하였다.

[0178] 또한, 도 3에서 보여지는 바와 같이 실시예 6 및 8의 리튬-공기 전지는 대부분 5 사이클까지 200 Wh/kg 의 에너지 밀도를 유지하였으나 비교예 6의 리튬-공기 전지는 첫번째 사이클에서만 200 Wh/kg 의 에너지 밀도를 유지하고 2번째 사이클에서부터 에너지 밀도가 현저히 감소하였다. 따라서, 실시예 6 및 8의 공기전지는 비교예 6의 공기전지에 비하여 사이클 특성이 현저히 향상되었다.

[0179] 평가예 3: 충방전특성 평가

[0180] 60℃, 1atm 산소 분위기에서 실시예 7 및 비교예 7에서 제조된 리튬-공기 전지를 0.24 mA/cm²의 정전류로 방전 용량 1 Ah/g 까지 또는 전압 2.2 V(vs. Li) 까지 방전시킨 후, 동일한 정전류로 4.3V까지 충전 후, 충전전류가 0.02 mA/cm²까지 정전압 충전하는 충방전 사이클을 수행하였다. 사이클에 따른 에너지 밀도 변화를 도 4에 나타내었다. 리튬-공기 전지의 방전 단계에서 방전 전압이 2.2V에 도달하기 전에 방전 용량이 1 Ah/g에 도달하면 방전을 중단(cut-off)하고 충전을 수행하고, 방전 용량이 1 Ah/g에 도달하기 전에 방전 전압이 2.2V에 도달하면 방전을 중단하고 충전을 수행하였다. 상기 방전 용량 1 Ah/g에서 g은 카본 블랙의 중량이다.

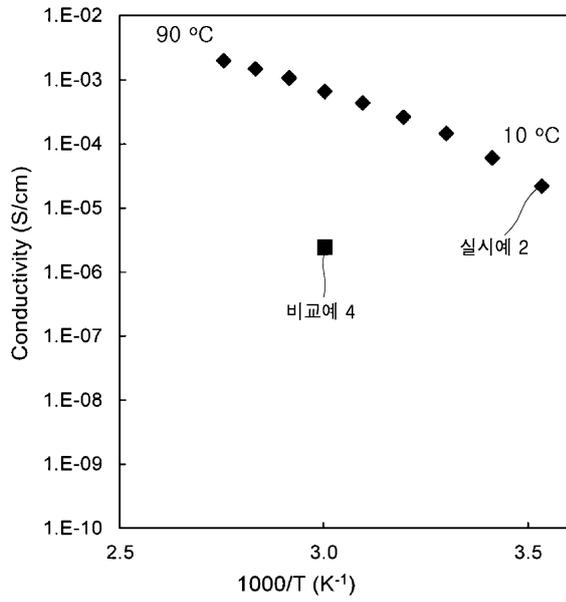
[0181] 도 4에서 보여지는 바와 같이 실시예 7의 리튬-공기 전지는 10 사이클까지 1 Ah/g 의 방전 용량을 유지하였으나 비교예 7의 리튬-공기 전지는 6 사이클까지 1 Ah/g 의 방전 용량을 유지하고 7번째 사이클에서부터 방전 용량이 현저히 감소하였다. 따라서, 무기 입자의 첨가에 의하여 사이클 특성이 향상됨을 확인하였다. 이러한 사이클 특성의 향상은 무기 입자의 첨가에 의하여 산소 차단성이 향상되어 리튬 음극 표면에서의 부반응이 억제되었기 때문으로 판단된다.

부호의 설명

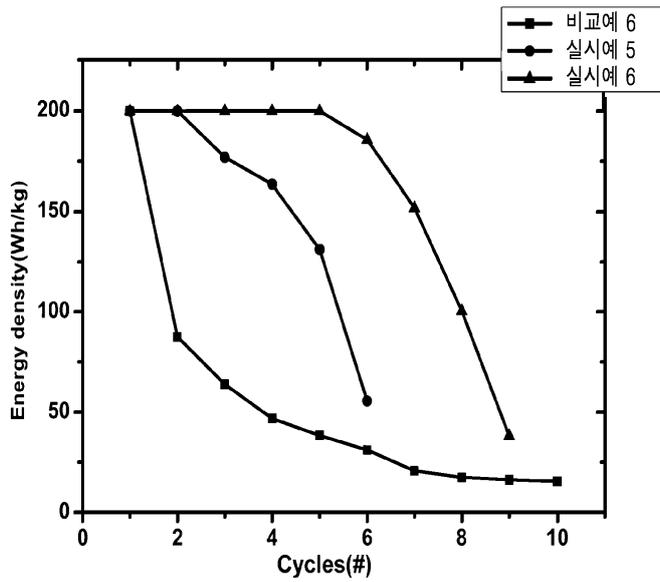
- [0182] 1: 리튬이온전지 2: 음극
 3: 양극 4: 전해질층
 5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리
 100 양극 200 고체 전해질막
 200 양극-막 조립체 400 음극
 500 리튬공기전지 160, 160a, 160b 기체확산층
 161a, 161b 기체확산층의 일면 162a, 162b 기체확산층의 타면
 106, 107 양극 절곡부 206, 207 고체 전해질막 절곡부
 306, 307 양극-막 조립체 절곡부 406, 407 음극 절곡부

도면

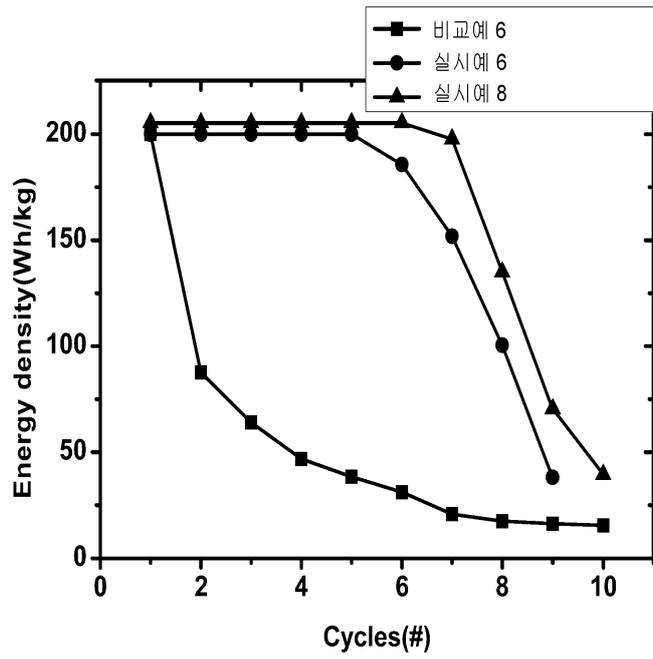
도면1



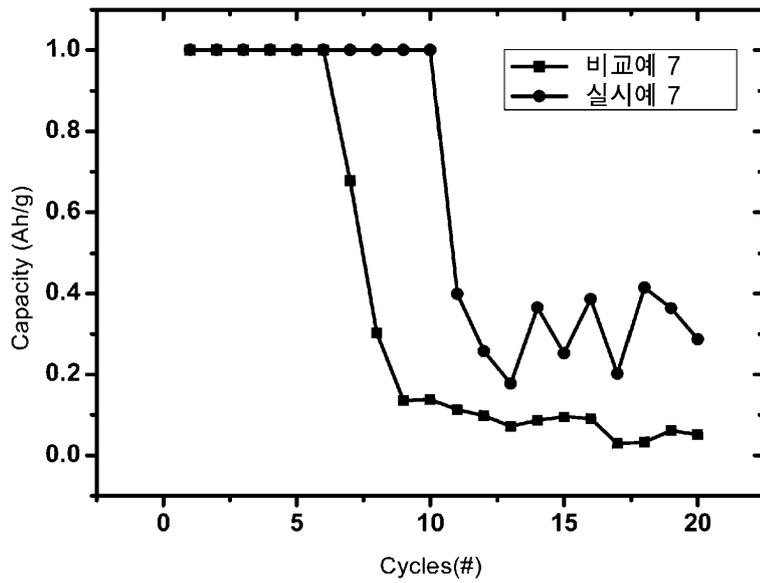
도면2



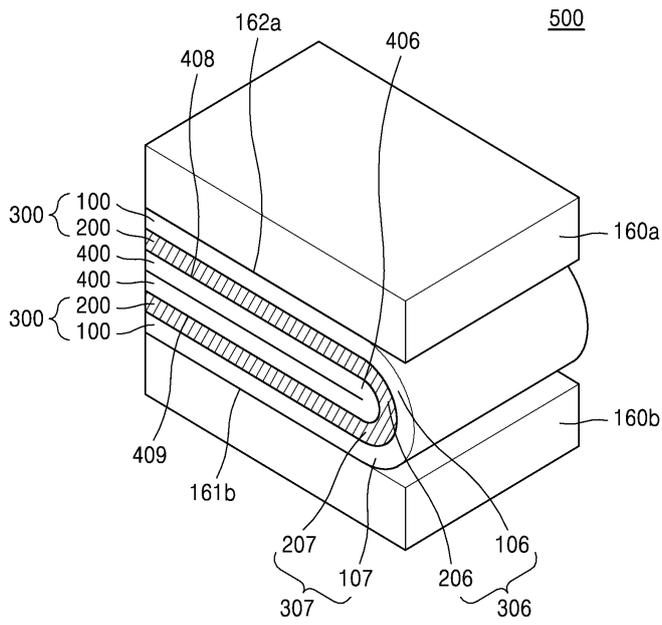
도면3



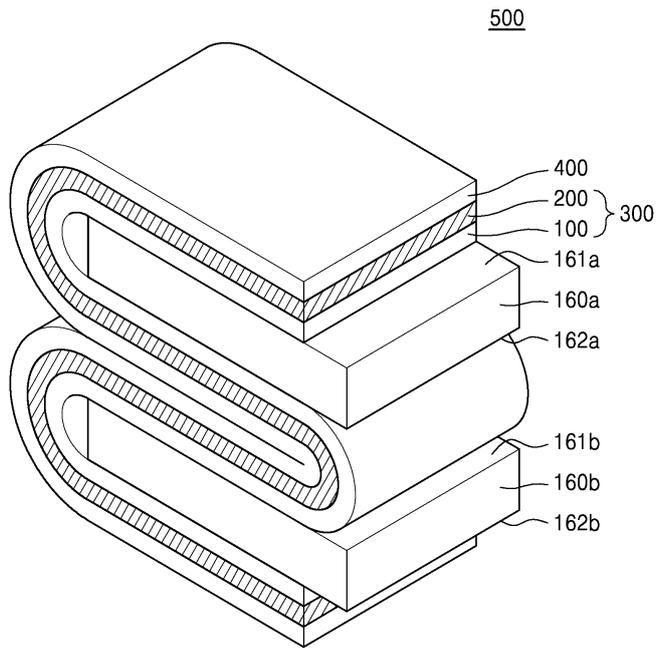
도면4



도면5



도면6



도면7

