

출원번호통지서

출원일자 2023.12.04
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(11564)
출원번호 10-2023-0173324 (접수번호 1-1-2023-1354994-15)
(DAS접근코드FFA2)
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)
대리인성명 특허법인 충현(9-2010-100021-9)
발명자성명 이상영 오경석
발명의명칭 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막, 이를 포함하는 리튬 전극 및 상기 리튬 전극의 제조방법

특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내 : <https://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【참조번호】	11564
【출원구분】	특허출원
【출원인】	
【명칭】	연세대학교 산학협력단
【특허고객번호】	2-2005-009509-9
【대리인】	
【명칭】	특허법인 충현
【대리인번호】	9-2010-100021-9
【지정된변리사】	김성수, 양진, 손성철, 손세일
【포괄위임등록번호】	2010-014981-7
【발명의 국문명칭】	황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막, 이를 포함하는 리튬 전극 및 상기 리튬 전극의 제조방법
【발명의 영문명칭】	LITHIUM ELECTRODE PROTECTION LAYER FOR FOR SULFIDE ELECTROLYTE-BASED BATTERY, LITHIUM ELECTRODE COMPRISING THE SAME AND MANUFACTURING METHOD FOR THE LITHIUM ELECTRODE
【발명자】	
【성명】	이상영
【성명의 영문표기】	LEE, Sang-Young
【주민등록번호】	681215-1XXXXXX
【우편번호】	03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 207호
(신촌동)

【발명자】

【성명】 오경석

【성명의 영문표기】 OH, Kyeong-Seok

【주민등록번호】 941202-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 406호
(신촌동)

【출원언어】 국어

【우선권 주장】

【출원국명】 KR

【출원번호】 10-2022-0167952

【출원일자】 2022. 12. 05

【증명서류】 미첨부

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711154654

【과제번호】 2021R1A2B5B03001615

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 중견연구자지원사업

【연구과제명】 (통합Ezbaro)(후속)단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전
원 시스템(2/3)(2021. 03. 01~2024. 02. 29)

【기여율】 1/1

【과제수행기관명】 연세대학교 산학협력단

【연구기간】 2022. 03. 01 ~ 2023. 02. 28

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 충현 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000 원
【가산출원료】	43 면	0 원
【우선권주장료】	1 건	18,000 원
【심사청구료】	23 항	1,339,000 원
【합계】		1,403,000원
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]	
【감면후 수수료】	710,500 원	

【발명의 설명】**【발명의 명칭】**

황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막, 이를 포함하는 리튬 전극 및 상기 리튬 전극의 제조방법{LITHIUM ELECTRODE PROTECTION LAYER FOR FOR SULFIDE ELECTROLYTE-BASED BATTERY, LITHIUM ELECTRODE COMPRISING THE SAME AND MANUFACTURING METHOD FOR THE LITHIUM ELECTRODE}

【기술분야】

【0001】 본 발명은 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막, 이를 포함하는 리튬 전극 및 상기 리튬 전극의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

【0002】 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 정보 통신 및 디스플레이 산업의 발전에 따라, 캠코더, 휴대폰, 노트북PC 등과 같은 휴대용 전자 통신 기기들의 동력원으로 널리 적용되고 있다. 또한, 최근에는 하이브리드 자동차와 같은 친환경 자동차의 동력원으로서도 이차 전지를 포함한 전지 팩이 개발 및 적용되고 있다.

【0003】 이차 전지로서 예를 들면, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 들 수 있으며, 이들 중 리튬 이차 전지가 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높으며, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 연구 개발이 진행되고 있다.

【0004】 도 1은 차세대 전지의 기술 개발 전망을 간략하게 나타낸 도면으로, 상기 도 1에 나타낸 바와 같이, 리튬 이차 전지는 흑연을 음극으로 사용하는 리튬 이온 전지에서 리튬 금속을 음극으로 사용하는 리튬 금속 전지로 기술이 발전되었으나, 현재 상용화된 리튬 이차 전지는 주로 액체 전해질을 사용함에 따라 온도 변화, 외부 충격 등 급격한 환경 변화에 따라 누액, 폭발, 발화 등의 안전 문제가 존재하여 이를 해결하기 위해 전해질을 고체화하여 안전성을 확보하고 에너지 밀도를 향상시키려는 시도가 진행 중에 있다.

【0005】 전고체 (ALL-SOLID-STATE) 전지에 사용되는 고체 전해질은 무기 고체 전해질 (황화물계, 산화물계)와 유기 고체 전해질 (폴리머)이 있으며, 그 중 황화물계 고체 전해질이 이온 전도도 및 배터리 셀 성능이 우수한 것으로 평가되고 있다.

【0006】 다만, 황화물계 고체 전해질은 양극 활물질과 물리적으로 접촉하고 있어 액체 전해질에 비하여 리튬 이온의 확산도가 낮아 율특성이 저하되는 문제가 있고, 고체 전해질의 황 (S) 성분과 양극 활물질 내 전이금속 성분의 상호 확산에 따른 부반응이 진행되어 계면 저항이 증가되어 전기 화학 특성 저하를 야기할 수 있다. 뿐만 아니라, 황화물계 고체 전해질은 리튬 금속과의 높은 반응성을 가져 황화물계 전해질이 분해되거나 높은 계면 저항을 나타낼 수 있고, 황화물계 전해질의 공극 (Void)을 통해 리튬이 불균일하게 증착되어 황화물계 고체 전해질 내 크랙 팽창이 발생하며, 결합 내 통해 침상 리튬이 성장하는 문제로 상업화에 어려움을 겪고 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

【0007】 (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국등록특허 제10-2590173호

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

【0008】 본 발명은 상기한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명은 모노머 및 액체전해질을 함유하는 겔 고분자 전해질; 및 무기 입자;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0009】 또한, 본 발명은 리튬 금속; 및 상기 리튬 금속 상에 형성되는 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막;을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0010】 또한, 본 발명은 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0011】 또한, 본 발명은 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0012】 또한, 본 발명은 (a) 모노머 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 무기 입자를 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 단계; 및 (c) 리튬 금속 상에 상기 전극 보호막 조성물을 도포한 후, 중합반응하여 리튬 전극 보호막을 형성하는 단계;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【과제의 해결 수단】

【0013】 본 발명의 일 측면은 모노머 및 액체 전해질을 함유하는 겔 고분자 전해질; 및 무기 입자;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막을 제공한다.

【0014】 상기 모노머는 모노 아크릴레이트 (Mono-acrylate), 다이 아크릴레이트 (Di-acrylate) 및 트리 아크릴레이트 (Tri-acrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0015】 상기 액체 전해질은 용매 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.

【0016】 상기 용매는 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0017】 상기 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 디프로필 카보네이트 (DPC), 메틸프로필 카보네이트 (MPC), 에틸프로필 카보네이트 (EPC), 메틸에틸 카보네이트 (MEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC), 에

틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC) 및 플루오르에틸렌 카보네이트 (Fluoro-ethylene Carbonate, FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 상기 에테르계 용매는 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 디메틸 에테르, 디부틸 에테르 및 테트라글라임로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

【0018】 상기 리튬염은 LiBF_4 , LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI 및 LiBETI 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0019】 상기 액체전해질은 상기 용매 및 상기 리튬염을 1 : 0.3 내지 1.7 몰비로 포함하는 것일 수 있다.

【0020】 상기 용매는 에테르계 용매 및 카보네이트계를 포함하고, 상기 카보네이트계 용매는 상기 액체 전해질 전체 100 중량부에 대하여 0.3 내지 15 중량부인 것일 수 있다.

【0021】 상기 겔 고분자 전해질은 상기 액체전해질 및 상기 모노머를 95 내지 99.7 : 5 내지 0.3 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

【0022】 상기 무기 입자는 ZnO , ZnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 및 ZrO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0023】 상기 무기 입자는 크기가 150 내지 400 nm인 것일 수 있다.

【0024】 상기 겔 고분자 전해질 및 상기 무기 입자의 중량비는 48 내지 63 : 52 내지 37인 것일 수 있다.

【0025】상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 보호막의 두께는 0.5 내지 1 μm 인 것일 수 있다.

【0026】본 발명의 다른 측면은 리튬 금속; 및 상기 리튬 금속 상에 형성되는 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막;을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 제공한다.

【0027】본 발명의 또 다른 측면은 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

【0028】본 발명의 또 다른 측면은 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.

【0029】본 발명의 또 다른 측면은 (a) 모노머 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 무기 입자를 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 단계; 및 (c) 리튬 금속 상에 상기 전극 보호막 조성물을 도포한 후, 중합반응하여 리튬 전극 보호막을 형성하는 단계;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조방법을 제공한다.

【0030】상기 (a) 단계는 상기 액체전해질 및 상기 모노머를 95 내지 99.7 : 5 내지 0.3 중량비로 혼합하여 상기 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 것일 수 있다.

【0031】상기 (b) 단계는 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 상기 무기 입자를 48 내지 63 : 52 내지 37 중량비로 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 것일 수 있다.

【0032】상기 겔 고분자 전해질 용액은 개시제를 더 포함하고, 상기 개시제는 2-Hydroxy-2-methyl propi ophenone (HMPP), Azobi si sobutyroni trile (AIBN) 및 Benzoyl peroxi de (BP0)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0033】상기 겔 고분자 전해질 용액은 개시제를 더 포함하고, 상기 개시제는 상기 모노머 100 중량부에 대하여 1 내지 12 중량인 것일 수 있다.

【0034】상기 중합 반응은 0.1 내지 10 분 동안 자외선을 조사하여 수행되는 광중합 반응일 수 있다.

【0035】상기 중합 반응은 60℃ 내지 180 ℃에서 30 분 내지 5 시간 동안 수행되는 열중합 반응일 수 있다.

【발명의 효과】

【0036】본 발명에 따른 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막은 높은 이온전도도를 확보함과 동시에 리튬 금속 및 황화물계 전해질 사이의 반응을 억제하여 안정성을 향상시킬 수 있다.

【0037】본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어

야 할 것이다.

【도면의 간단한 설명】

【0038】 도 1은 차세대 전지의 기술 개발 전망을 간략하게 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 (LPSCI) 및 겔 고분자 전해질 (GPE) 계면에서의 물질 분포를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 (LiG 1), 실시예 2 (LiG 2) 및 실시예 3 (LiG 3)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지의 계면 저항 (R_{int}) 그래프 및 단면을 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1 (LiG 1), 실시예 2 (LiG 2) 및 실시예 3 (LiG 3)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지의 같은 상 (LPSCI \rightarrow LPSCI) 및 서로 다른 상의 리튬이온의 확산계수 (DLi^+)를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1 (LiG 1)에서 제조된 전극 단면의 주사전자현미경 (SEM) 이미지 (중간) 및 에너지 분산 분광 분석 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 결과 이미지 (우), 실제 보호막 사진(좌)을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실험예 3에 따른 리튬 대칭 셀의 제조과정을 간략하게 나타낸 도면이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1 (w/cSEI-Li) 및 실시예 4 (cSEI-Li)에서 제조된 전극 및 보호막이 형성되지 않은 리튬 금속 전극 (Pristine Li)을 이용한 황화물계 고체 전해질 전지의 시간에 따른 전압 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1 (모노머 기반 보호막) 및 비교예 3 (폴리머 기반 보호막)에서 제조된 전극에 형성된 보호막의 원자힘 현미경 (AFM) 분석 결과를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0039】 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

【0040】 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다. 본 명세서 상에서 언급한 "포함한다", "갖는다", "이루어진다" 등이 사용되는 경우 "~만"이 사용되지 않는 이상 다른 부분이 추가될 수 있다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 구성 요소를 단수로 표현

한 경우에 특별히 명시적인 기재 사항이 없는 한 복수를 포함하는 경우를 포함한다.

【0041】 전술한 바와 같이, 종래의 황화물계 전해질 기반 전지는 황화물계 전해질의 높은 반응성으로 인하여 높은 계면 저항을 가질 뿐 아니라, 내부의 공극으로 인하여 크랙, 결함 및 이들의 팽창이 발생한다는 문제점이 존재하였다.

【0042】 이에 본 발명에서는 리튬 전극에 형성되어, 황화물계 전해질과의 화학적 반응을 억제할 수 있으면서도 우수한 이온전도도 특성을 갖는 리튬 전극 보호막을 제공하였다.

【0043】 보다 구체적으로, 본 발명의 일 측면은 모노머 및 액체전해질을 함유하는 겔 고분자 전해질; 및 무기 입자;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막을 제공한다.

【0044】 본 발명에 따른 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막은 우수한 이온 전도도 특성을 보임과 동시에 황화물계 전해질과 리튬 전극 사이의 화학적 반응을 억제할 수 있다.

【0045】 상기 리튬 전극 보호막 내에서 상기 모노머는 중합된 상태로 존재한다. 그러나, 본 발명에 따른 리튬 전극 보호막은 모노머 포함 겔 고분자 전해질 용액 및 무기 입자를 혼합한 후 이를 중합하여 제조되는 것으로, 중합된 모노머 (즉, 고분자)를 이용한 겔 고분자 전해질 용액 및 무기입자를 혼합하여 제조된 리튬 전극 보호막과 달리 균일도가 현저하게 향상되고, 계면 접촉 특성이 우수하다.

【0046】 상기 모노머는 모노 아크릴레이트 (Mono-acrylate), 다이 아크릴레이트 (Di-acrylate) 및 트리 아크릴레이트 (Tri-acrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 트리 아크릴레이트 (Tri-acrylate)일 수 있다.

【0047】 상기 모노머는 상압에서 녹는점 (M.P)이 상온 이상인 액상 모노머일 수 있으며, 이때 고분자를 사용하는 다른 보호막과 달리 리튬 금속의 안정화가 가능한 첨가제 (예를 들어, FEC, VC 및 LiFBOB)의 도입이 가능하다는 이점이 존재한다.

【0048】 상기 모노 아크릴레이트는 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-Hydroxyethyl acrylate), 2-(디메틸아미노)에틸 메타크릴레이트 (2-(Dimethylamino)ethyl methacrylate, DMAEMA) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 메타크릴레이트 (Poly(ethylene glycol) methacrylate, PEGMA)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0049】 상기 디아크릴레이트는 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 (Ethylene glycol diacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 (1,6-Hexanediol diacrylate, HDAA) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트 (poly(ethylene glycol) diacrylate, PEGDA)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0050】상기 트리아크릴레이트는 트리메틸올프로판 프로폭실레이트 트리아크릴레이트 (trimethylolpropane propoxylate triacrylate, TPPTA), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트 (Trimethylolpropane trimethacrylate, TMPTA) 및 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0051】상기 모노머는 가장 바람직하게는 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (ethoxylated trimethylolpropane triacrylate, ETPTA)일 수 있으며, 이때 기계적 강도가 매우 우수하다는 이점이 존재한다.

【0052】상기 액체 전해질은 용매 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다.

【0053】상기 용매는 에테르 (Ether)계 용매 및 카보네이트 (Carbonate)계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

【0054】상기 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 디프로필 카보네이트 (DPC), 메틸프로필 카보네이트 (MPC), 에틸프로필 카보네이트 (EPC), 메틸에틸 카보네이트 (MEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC), 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC) 및 플루오르에틸렌 카보네이트 (Fluoro-ethylene Carbonate, FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있고, 가장 바람직하게는 플루오르에틸렌 카보네이트 (Fluoro-ethylene Carbonate, FEC)가 사용될 수 있다.

【0055】상기 에테르계 용매는 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 디메틸 에테르, 디부틸 에테르 및 테트라글라임로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 모노글라임, 디글라임 및 트리글라임으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 모노글라임을 포함할 수 있다. 특히, 상기 모노글라임, 디글라임 및 트리글라임은 리튬염과 용매-리튬염 복합체를 형성하여 황화물계 기반 전해질과의 계면 안정화를 유도하여 이온 및 리튬 전도도를 현저하게 향상시킬 수 있다는 이점이 존재하고, 그 중 상기 모노글라임은 보호막 및 고체 전해질 계면에서 이온 거동이 특히 더 우수하여 낮은 저항 및 높은 리튬이온의 확산계수 (DLi^+)를 나타낸다는 점에서 더욱 바람직하다.

【0056】상기 액체전해질은 상기 용매 및 상기 리튬염을 1 : 0.3 내지 1.7 몰비, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1.5 몰비, 더욱 바람직하게는 1 : 0.7 내지 1.3 몰비, 가장 바람직하게는 1 : 0.8 내지 1.2 몰비로 포함하는 것일 수 있다.

【0057】상기 용매 및 상기 리튬염의 몰비가 상기 하한치 미만이면, 이온전도도 특성이 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 기계적 물성 저하를 보일 수 있다.

【0058】본 발명의 바람직한 일 구현예에 따르면, 보호막 내 높은 이온전도성을 부여하고, 더욱 우수한 전지 특성을 나타내기 위하여, 상기 용매로 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매를 혼합하여 사용할 수 있다.

【0059】상기 용매가 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매를 포함할 때, 상기 카보네이트계 용매는 상기 액체 전해질 전체 100 중량부에 대하여 0.3 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 8 중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

【0060】상기 카보네이트계 용매의 함량이 상기 하한치 미만이면, 이온전도도 특성이 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 기계적 물성 저하를 보일 수 있다.

【0061】상기 리튬염은 LiBF_4 , LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI 및 LiBETI 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

【0062】상기 겔 고분자 전해질은 상기 액체전해질 및 상기 모노머를 95 내지 99.7 : 5 내지 0.3 중량비, 바람직하게는 95 내지 99 : 5 내지 1, 더욱 바람직하게는 95.5 내지 98.5 : 4.5 내지 1.5 중량비, 가장 바람직하게는 96 내지 98 : 4 내지 2 중량비로 포함할 수 있다.

【0063】상기 겔 고분자 전해질에 있어서, 상기 모노머 및 상기 액체전해질의 중량비 범위를 벗어나도록 상기 모노머가 더 많이 포함되면, 이온전도도도 저하될 수 있고, 반대로 상기 모노머 및 상기 액체전해질의 중량비 범위를 벗어나도록 상기 액체 전해질이 더 많이 포함되면 리튬 전극 보호막의 기계적 물성이 저하되고, 반복적인 외부의 힘에 의해 결함이 다량 발생할 수 있다.

【0064】특히, 상기 겔 고분자 전해질은 상기 모노머 및 상기 액체전해질이 96 내지 98 : 4 내지 2 중량비로 포함된 것일 때 반복적으로 응력이 가해지더라도 리튬 전극 보호막의 두께 편차가 초기와 동일한 수준으로 유지된다는 이점이 존재한다.

【0065】상기 무기 입자는 ZnO , ZnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 및 ZrO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 ZnO 및 ZnO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 특히, 상기 ZnO 및 ZnO_2 는 리튬 친화성이 더욱 우수하다는 이점이 있다.

【0066】상기 무기 입자는 크기가 150 내지 400 nm, 바람직하게는 200 내지 370 nm, 더욱 바람직하게는 220 내지 350 nm, 가장 바람직하게는 250 내지 320 nm 일 수 있다.

【0067】상기 무기 입자의 크기가 상기 하한치 미만이면, 리튬 전극 보호막의 물리적 및 기계적 안정성이 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 리튬 전극 보호막의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

【0068】상기 겔 고분자 전해질 및 상기 무기 입자의 중량비는 48 내지 63 : 52 내지 37, 바람직하게는 50 내지 63 : 50 내지 37, 더욱 바람직하게는 53 내지 62 : 47 내지 38, 가장 바람직하게는 55 내지 61 : 45 내지 39일 수 있다.

【0069】상기 겔 고분자 전해질 및 상기 무기 입자의 중량비를 벗어나도록 상기 무기 입자가 더 많이 사용되면, 균일한 리튬 전탈착이 어려울 수 있고, 반대

로 상기 겔 고분자 전해질 및 상기 무기 입자의 중량비를 벗어나도록 상기 겔 고분자 전해질이 더 많이 사용되면, 부반응이 증가하여 전기화학적 성능이 저하될 수 있다.

【0070】 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 보호막의 두께는 0.5 내지 1 μm , 바람직하게는 0.8 내지 1 μm 일 수 있다.

【0071】 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 보호막의 두께가 상기 하한치 미만이면, 반복적인 리튬 전탈착 이후 리튬 금속 보호막의 두께가 감소될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 반복적인 리튬 전탈착 이후 리튬 금속 보호막의 두께편차가 증가할 수 있다.

【0072】 본 발명에 따른 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 보호막은 우수한 이온 전도 특성을 나타내어 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3.5 E-04 S/cm 이상의 이온전도도를 가질 수 있다.

【0073】 본 발명의 다른 측면은 리튬 금속; 및 상기 리튬 금속 상에 형성되는 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막;을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 제공한다.

【0074】 상기 리튬 금속은 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 의미할 수 있다.

【0075】 본 발명의 또 다른 측면은 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지를 제공한다.

【0076】상기 황화물계 전해질 기반 전지는 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극; 양극; 및 황화물계 전해질;을 포함할 수 있다.

【0077】상기 황화물계 전해질은 티오-LISICON계 고체전해질, LGPS계 고체전해질, LPSCI 계 고체전해질, LPSBr계 고체전해질 및 LPSI 계 고체전해질 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0078】상기 황화물계 전해질의 구체예로는 $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{F}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ 중에서 선택된 적어도 어느 하나) 및 $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ 를 들 수 있다.

【0079】도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고체 전해질 (LPSCI) 및 겔 고분자 전해질 (GPE) 계면에서의 물질 분포를 개략적으로 나타낸 도면이다.

【0080】상기 도 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극은 표면에 상술한 바와 같은 전해질이 형성되어 있어, 리튬 이온이 상기 황화물계 전해질 및 상기 리튬 전극으로 용이하게 이동할 수 있어 전기화학적 특성이 향상된다.

【0081】본 발명의 또 다른 측면은 상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인 것인 장치를 제공한다.

【0082】본 발명의 또 다른 측면은 (a) 모노머 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 무기

입자를 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 단계; 및 (c) 리튬 금속 상에 상기 전극 보호막 조성물을 도포한 후, 중합반응하여 리튬 전극 보호막을 형성하는 단계;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조방법을 제공한다.

【0083】 (a) 모노머 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계

【0084】 상기 단계는 (a) 모노머 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계이다.

【0085】 상기 (a) 단계 이전에 용매 및 리튬염을 혼합하여 액체 전해질을 제조하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

【0086】 상기 용매는 에테르 (Ether)계 용매 및 카보네이트 (Carbonate)계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

【0087】 상기 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 디프로필 카보네이트 (DPC), 메틸프로필 카보네이트 (MPC), 에틸프로필 카보네이트 (EPC), 메틸에틸 카보네이트 (MEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC), 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC) 및 플루오르에틸렌 카보네이트 (Fluoro-ethylene Carbonate, FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다.

【0088】상기 에테르계 용매는 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 디메틸 에테르, 디부틸 에테르 및 테트라글라임로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 모노글라임, 디글라임 및 트리글라임으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 가장 바람직하게는 모노글라임을 포함할 수 있다.

【0089】상기 액체 전해질을 제조하는 단계는 상기 용매 및 상기 리튬염을 1 : 0.3 내지 1.7 몰비, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1.5 몰비, 더욱 바람직하게는 1 : 0.7 내지 1.3 몰비, 가장 바람직하게는 1 : 0.8 내지 1.2 몰비로 혼합하여 액체 전해질을 제조하는 것일 수 있다.

【0090】상기 용매가 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매를 포함할 때, 상기 카보네이트계 용매는 상기 액체 전해질 전체 100 중량부에 대하여 0.3 내지 15 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 8 중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

【0091】상기 리튬염은 LiBF_4 , LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI 및 LiBETI 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

【0092】상기 (a) 단계는 상기 액체전해질 및 상기 모노머를 95 내지 99.7 : 5 내지 0.3 중량비, 바람직하게는 95 내지 99 : 5 내지 1, 더욱 바람직하게는 95.5 내지 98.5 : 4.5 내지 1.5 중량비, 가장 바람직하게는 96 내지 98 : 4 내지 2 중량비로 혼합하여 상기 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 것일 수 있다.

【0093】 (b) 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 무기 입자를 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 단계

【0094】 상기 (b) 단계는 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 무기 입자를 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 단계이다.

【0095】 상기 무기 입자는 ZnO , ZnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 및 ZrO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

【0096】 상기 무기 입자는 크기가 150 내지 400 nm, 바람직하게는 200 내지 370 nm, 더욱 바람직하게는 220 내지 350 nm, 가장 바람직하게는 250 내지 320 nm 일 수 있다.

【0097】 상기 (b) 단계는 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 상기 무기 입자를 48 내지 63 : 52 내지 37 중량비, 바람직하게는 50 내지 63 : 50 내지 37 중량비, 더욱 바람직하게는 53 내지 62 : 47 내지 38 중량비, 가장 바람직하게는 55 내지 61 : 45 내지 39 중량비로 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 것일 수 있다.

【0098】 상기 전극 보호막 조성물은 개시제를 더 포함할 수 있다.

【0099】 상기 개시제는 2-Hydroxy-2-methyl propi ophenone (HMPP), Azobisisobutyronitrile (AIBN) 및 Benzoyl peroxide (BP0)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

【0100】상기 개시제는 상기 전극 보호막 조성물 내 상기 모노머 100 중량부에 대하여, 1 내지 12 중량부, 바람직하게는 1 내지 10 중량부, 더욱 바람직하게는 2 내지 8 중량부, 가장 바람직하게는 3 내지 6 중량부로 포함될 수 있다.

【0101】상기 개시제 사용량이 상기 하한치 미만이면, 충분한 중합반응이 이루어지지 않을 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 과도한 경화로 크랙이 발생할 수 있다.

【0102】(c) 리튬 금속 상에 상기 전극 보호막 조성물을 도포한 후, 중합반응하여 리튬 전극 보호막을 형성하는 단계

【0103】상기 (c) 단계는 리튬 금속 상에 상기 전극 보호막 조성물을 도포한 후, 중합반응하여 리튬 전극 보호막을 형성하는 단계이다.

【0104】상기 도포는 스핀 코팅법, 롤 코팅법, 스프레이 코팅법, 플로 코팅법, 잉크젯 프린팅법, 노즐 프린팅법, 딥 코팅법, 테이프 캐스팅법, 스크린 프린팅법, 패드 프린팅법, 닥터 블레이드 코팅법, 슬롯-다이 코팅법, 그래비어 프린팅법, 열전사법 및 그래비어 오프셋 프린팅법으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 방법으로 수행되는 것일 수 있고, 가장 바람직하게는 테이프 캐스팅법으로 수행될 수 있다. 특히, 테이프 캐스팅법의 경우 매우 얇은 두께의 전극 보호막을 대면적으로 형성할 수 있으며, 공정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

【0105】상기 중합 반응은 광중합 또는 열중합하여 수행되는 것일 수 있다.

【0106】상기 광중합은 0.1 내지 10 분 동안, 바람직하게는 0.5 내지 5 분 동안, 더욱 바람직하게는 0.75 내지 3 분 동안, 가장 바람직하게는 1 내지 2 분 동안 자외선을 조사하여 수행될 수 있다. 상기 광중합을 위한 개시제로 2-Hydroxy-2-methyl propiophenone (HMPP) 및 Azobisisobutyronitrile (AIBN)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 개시제가 사용될 수 있다.

【0107】상기 열중합은 60 내지 180 °C에서 30 분 내지 5 시간 동안, 바람직하게는 70 내지 150 °C에서 1 내지 4 시간 동안, 더욱 바람직하게는 80 내지 140 °C에서 1.5 내지 3.5 시간 동안, 가장 바람직하게는 100 내지 120 °C에서 2 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열중합을 위한 개시제로 2-Hydroxy-2-methyl propiophenone (HMPP) 및 Benzoyl peroxide (BPO)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 개시제가 사용될 수 있다.

【0108】상기 광중합 수행 시간, 상기 열중합 수행 온도 및 시간 중 어느 하나라도 상기 하한치 미만이면, 충분한 중합반응이 이루어지지 않아 상기 리튬 전극 보호막의 기계적 물성 및 구조적 안정성이 저하될 수 있고, 반대로 상기 상한치 초과이면, 이온전도도가 저하될 수 있다.

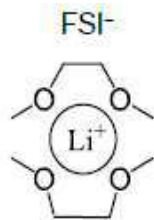
【0109】이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다.

【0110】실시예 1. LiG 1

【0111】액체 전해질

【0112】모노글라임 (Monoglyme, Ethylene glycol dimethyl ether, dimethoxyethane, G1) 및 LiFSI를 1:1 몰비로 반응시켜 하기 화학식 1로 표현되는 용매-리튬염 복합체 (LiG 1)를 제조하였다.

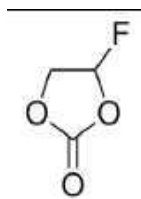
【0113】[화학식 1]



【0114】

【0115】그 다음, 상기 용매-리튬염 복합체 98 중량부 및 아래 화학식 2로 표현되는 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC) 2 중량부를 혼합하여 액체전해질을 제조하였다.

【0116】[화학식 2]

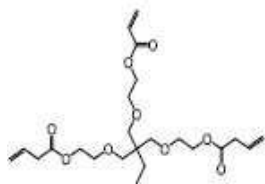


【0117】

【0118】겔 고분자 전해질

【0119】하기 화학식 3으로 표현되는 ETPTA (모노머) 및 상기 액체전해질을 3.5 : 96.5 중량비로 혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조하였다.

【0120】[화학식 3]



【0121】

【0122】 전극 보호막 조성물

【0123】 그 다음, 상기 겔 고분자 전해질 및 나노 무기 입자로서 300 nm 크기의 ZnO를 60 : 40 중량비로 혼합하여 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물을 제조하였다.

【0124】 이때 상기 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물은 광개시제로 2-Hydroxy-2-methyl propiophenone (HMPP)를 상기 모노머 100 중량부를 기준으로 5 중량부 더 포함하였다.

【0125】 전극 보호막 형성 및 전극 제조

【0126】 50 μm 두께의 리튬 금속의 한쪽 면에 테이프 캐스터 (Tape Caster)를 이용하여 상기 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물을 캐스팅하고, 1 분 동안 자외선 처리하여 모노머를 중합시켜 1 μm 두께의 황화물 고체전해질용 전극 보호막이 형성된 전극을 제조하였다.

【0127】 황화물계 고체 전해질 전지 제조

【0128】 상기 실시예 제조된 전극을 음극으로 사용하고, NCM711양극재를 양극으로 사용하며, 고체 전해질로서 LPSCI을 이용하여 황화물계 전해질 기반 전지를 조립하여 준비하였다.

【0129】 실시예 2. LiG 2

【0130】 액체 전해질 제조시 모노글라이머 (Monoglyme, Ethylene glycol dimethyl ether, dimethoxyethane, G1)이 아닌, 디글라이머 (Diglyme, 1-Methoxy-2-(2-methoxyethoxy)ethane, diethylene glycol dimethyl ether, G2)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 액체전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0131】 실시예 3. LiG 3

【0132】 액체 전해질 제조시 모노글라이머 (Monoglyme, Ethylene glycol dimethyl ether)이 아닌, 트리글라이머 (triglyme, triethylene glycol dimethyl ether, G3)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 액체전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0133】 실시예 4

【0134】 액체 전해질 제조시 플루오로에틸렌카보네이트 (FEC)을 사용하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0135】 실시예 5

【0136】 모노글라이임 (Monoglyme, Ethylene glycol dimethyl ether) 및 LiFSI
을 1:2 몰비로 반응시켜 용매-리튬염 복합체를 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예
1과 동일하게 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보
호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0137】 실시예 6

【0138】 모노머의 함량을 증가시켜 액체전해질 및 모노머를 94 : 6 중량비로
혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하
게, 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성
물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0139】 실시예 7

【0140】 상기 겔 고분자 전해질 및 상기 무기 입자의 중량비를 65 : 35로 하
여 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예
1과 동일하게, 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보
호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0141】 실시예 8

【0142】 모노글라이임이 아닌 테트라하이드로퓨란을 사용한 것을 제외하고, 상
기 실시예 1과 동일하게 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질
용 전극 보호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0143】 실시예 9

【0144】 나노 무기 입자로서 ZnO이 아닌 Al_2O_3 를 사용하여 황화물 고체전해질 용 전극 보호막 조성물을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0145】 실시예 10

【0146】 모노머로 ETPTA이 아닌 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (DEGDA)을 사용하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0147】 비교예 1

【0148】 흑연 (입경 $10\mu m$) 100 중량부에 탄소섬유 2 중량부, 바인더로서 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 3 중량부를 혼합한 후, 물을 첨가하여 전극용 슬러리를 얻었다. 얻어진 음극 슬러리를 구리 집전체에 코팅하고, $100^\circ C$ 에서 12 시간 이상 건조한 후, 압연하여 전극을 제조하였다.

【0149】 그 다음, 상기 전극 상에 상기 실시예에서 제조된 전극 보호막 조성물을 이용하여 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 보호막을 형성하여 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0150】 비교예 2

【0151】 상기 실시예 1에서 제조된 황화물계 전해질 기반 전지에 있어서, 상기 LPSCI이 아닌 1.0 M LiFSI가 1,2-디메톡시에탄 (DME) 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르 (TTE)의 혼합 용매 (2:8 부피비)에 용해된 전해질을 이용하여 액체 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0152】 비교예 3

【0153】 모노머로 ETPTA이 아닌 고분자인 PEO를 사용하고, 광 개시제를 사용하지 않았으며, 광 조사하지 않는 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 액체 전해질, 겔 고분자 전해질 용액, 황화물 고체전해질용 전극 보호막 조성물, 전극 및 황화물계 전해질 기반 전지를 제조하였다.

【0154】 실험예 1. 겔 고분자 전해질 용매 종류에 따른 이온/전자 이동 특성 분석

【0155】 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 전극의 계면 저항 및 리튬이온의 확산계수 (DLi^+)를 측정하여 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

【0156】 도 3은 본 발명의 실시예 1 (LiG 1), 실시예 2 (LiG 2) 및 실시예 3 (LiG 3)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지의 계면 저항 (R_{int}) 그래프 및 단면을 개략적으로 나타낸 도면이다.

【0157】 상기 도 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 (LiG 1), 실시예 2 (LiG 2) 및 실시예 3 (LiG 3)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지 모두 전극에 형성된 보호막으로 인해 고체 전해질과 유기 전해질 사이의 이온 이동 저항이

감소하여 계면 저항이 낮아 이온 특성이 우수하였으며, 그 중, 상기 실시예 1 (LiG 1)에서 계면 저항이 가장 낮은 것을 확인할 수 있었다.

【0158】 도 4는 본 발명의 실시예 1 (LiG 1), 실시예 2 (LiG 2) 및 실시예 3 (LiG 3)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지의 같은 상 (LPSCI → LPSCI) 및 서로 다른 상의 리튬이온의 확산계수 (D_{Li^+})를 나타낸 것이다.

【0159】 상기 도 4에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 (LiG 1), 실시예 2 (LiG 2) 및 실시예 3 (LiG 3)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지의 같은 상 (LPSCI → LPSCI) 및 서로 다른 상에 대한 리튬이온의 확산계수 (D_{Li^+})는 각각 $3.07/0.85 \text{ Å}^2 \text{ ns}^{-1}$, $0.53/0.10 \text{ Å}^2 \text{ ns}^{-1}$ 및 $0.33/0.07 \text{ Å}^2 \text{ ns}^{-1}$ 으로, 모두 우수한 리튬이온 확산계수를 나타내었으며, 그 중 실시예 1 (LiG 1)에서 제조된 전극이 낮은 탈용매화 에너지 (Desolvation Energy)를 기반으로 리튬 이온 거동 특성이 가장 우수하였다.

【0160】 실험예 2. 보호막-리튬 금속 단면 분석

【0161】 도 5는 본 발명의 실시예 1 (LiG 1)에서 제조된 전극 단면의 주사전자현미경 (SEM) 이미지 (중간) 및 에너지 분산 분광 분석 (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) 결과 이미지 (우), 실제 보호막 사진(좌)을 나타낸 것이다.

【0162】 상기 도 5에 나타낸 바와 같이, 상기 실시예 1 (LiG 1)에서 약 3.5 cm X 2 cm로 대면적화된 전극 보호막이 리튬 금속 상에 $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ 두께로 형성된 것을 알 수 있다.

【0163】 실험예 3. 전극 보호막 평가

【0164】 리튬 금속 전극에 비하여 상기 실시예 1에서 제조된 전극이 Li 수지상 (Dendrite) 형성을 억제하는지를 확인하기 위하여 상기 실시예 1 (cSEI-coated Li)에서 제조된 전극 및 보호막이 형성되지 않은 리튬 금속 전극 (Bare Li)을 리튬 금속 음극으로 사용하여, 리튬 대칭 셀 (Li symmetric cell)을 제조하였다. 보다 구체적으로 도 6에 나타낸 바와 같이, 황화물계 고체 전해질을 6 ton의 압력으로 제작한 이후, 양면에 리튬 금속 음극을 놓아 제작하였다. 그 다음, 상기 리튬 대칭 셀을 이용하여 Li 가역성 평가하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

【0165】 도 7은 본 발명의 실시예 1 (w/cSEI-Li) 및 실시예 4 (cSEI-Li)에서 제조된 전극 및 보호막이 형성되지 않은 리튬 금속 전극 (Pristine Li)을 이용한 황화물계 고체 전해질 전지의 시간에 따른 전압 그래프를 나타낸 것이다.

【0166】 상기 도 7에 나타낸 바와 같이, 1.0 mA/cm^2 및 1.0 mAh/cm^2 의 가혹 조건에서 보호막이 형성되지 않은 리튬 금속 전극 (Pristine Li)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지는 빠른 전류밀도에서 필연적으로 공극 (Void)이 발생하여 Li 수지상 (Dendrite)의 성장이 발생하였다. 반면, 본 발명의 실시예 1 (w/cSEI-Li) 및 실시예 4 (cSEI-Li)에서 제조된 전극을 이용한 전고체 전지는 리튬 전극 보호막을 기반으로 400 시간 이상 과전압 발생이 없어 Li 수지상 형성이 억제되었고, 특히, FEC가 더 첨가된 실시예 1에서 리튬 금속 안정화 효과가 발생하여 과전압이 더욱 감소된 것을 확인할 수 있다.

【0167】 실험예 4. 충방전에 따른 셀 부피 변화 평가

【0168】 상기 실시예 1, 실시예 4 내지 실시예 10 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전지를 1 mA (C/5 rate)로 4.3 V까지 충전시킨 후 3.0 V까지 방전시키면서 충방전 하되, 100 사이클을 수행하였다. 그 다음, 상기 전지의 100 사이클 전후 셀의 두께 변화를 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

【0169】 【표 1】

구분	셀 두께 변화율(%)
실시예 1	3
실시예 4	15
실시예 5	6
실시예 6	9
실시예 7	8
실시예 8	12
실시예 9	7
실시예 10	11
비교예 1	23
비교예 2	27

【0170】 상기 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 전극용 보호막이 형성된 전극은 전극 두께 변화에 따른 셀 부피 변화 문제가 현저하게 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 리튬 금속을 사용하지 않은 비교예 1 및 액체 전해질을 이용한 비교예 2의 경우는 동일한 전극 보호막이 형성되더라도 전극 두께 변화율이 높은 것을 알 수 있다.

【0171】 실험예 5. 저장 특성 평가

【0172】 상기 실시예 1, 실시예 4 내지 실시예 10 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전지를 5.0 mA/cm²의 정전류밀도로 3.0~4.3 V 사이에서 충방전 측정을 하였

다. 이때 저장 전 방전 용량 (25 ℃)을 측정하고, 1.0 mA/cm²의 정전류밀도로 4.2 V 까지 8 시간 동안 충전하였다. 충전된 시험셀을 50 ℃로 유지되도록 조정된 챔버 내에 20 일간 저장한 후, 5.0 mA/cm²의 정전류밀도로 3.0~4.2 V 사이에서 방전용량 (25 ℃)을 측정하고, 아래 식 (1)과 같이 저장 특성 (%)를 계산한 후, 결과를 표 1에 나타내었다.

【0173】 식 (1): (저장 후 방전 용량)/ (저장 전 방전 용량)*100

【0174】 【표 2】

구분	저장 특성 (%)
실시예 1	87.3
실시예 4	82.4
실시예 5	76.3
실시예 6	75.8
실시예 7	77.8
실시예 8	75.9
실시예 9	76.1
실시예 10	83.9
비교예 1	72.5
비교예 2	73.7

【0175】 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 전극용 보호막이 형성된 실시예에서 제조된 전극은 리튬 금속을 사용하지 않은 비교예 1 및 액체 전해질을 이용한 비교예 2에 비하여 우수한 저장 특성을 나타내었으며, 실시예 1 및 실시예 4 내지 10 중에서 실시예 1이 가장 우수한 저장 특성을 나타내어 저장 후 방전 용량이 저하되는 현상이 가장 많이 개선되는 것을 알 수 있었다.

【0176】 실험예 6. 과충전시 온도 상승률

【0177】 상기 실시예 1, 실시예 4 내지 실시예 10 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전지 케이스의 외표면에 열전대를 부착하였다. 그 다음, 상기 전지를 25 ℃ 항온조에서 안정화시킨 후, 전지 전압이 5.1 V (과충전 상태)가 될 때까지 정전류 충전했을 때의 전지의 최고 도달 온도를 기록하고, 25 ℃로부터의 온도 상승폭 (℃)을 산출했다. 그 다음, 상기 실시예 1의 전극을 이용한 전지의 온도 상승폭을 기준 (100%)로 하여 산출된 값들을 하기 표 3에 나타내었다.

【0178】 【표 3】

구분	과충전시 온도 상승률 (%)
실시예 1	100
실시예 4	120
실시예 5	115
실시예 6	118
실시예 7	123
실시예 8	130
실시예 9	138
실시예 10	123
비교예 1	150
비교예 2	163

【0179】 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 전극용 보호막이 형성된 전극을 이용한 실시예의 전지는 리튬 금속을 사용하지 않은 비교예 1 및 액체 전해질을 이용한 비교예 2에 비하여 과충전시 온도 상승률이 개선되었으며, 실시예 1 및 실시예 4 내지 10 중에서 실시예 1이 가장 낮은 온도 상승률을 나타내는 것을 알 수 있었다.

【0180】 실험예 7

【0181】 상기 실시예 1 및 비교예 3에서 제조된 전극에 형성된 보호막을 원자힘 현미경 (AFM)으로 분석하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.

【0182】 도 8은 본 발명의 실시예 1 (모노머 기반 보호막) 및 비교예 3 (폴리머 기반 보호막)에서 제조된 전극에 형성된 보호막의 원자힘 현미경 (AFM) 분석 결과를 나타낸 것이다.

【0183】 상기 도 8에 나타낸 바와 같이, 본 발명과 달리 고분자를 기반으로 제조된 보호막은 표면 균일도가 낮아 고체-고체 계면간의 접촉 특성이 안좋은 것을 알 수 있다. 이에 반하여 본 발명에 따른 리튬 전극용 보호막은 표면 균일도가 향상되어, 계면 접촉이 우수하였다.

【0184】 이상, 본 발명의 실시예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

【청구범위】

【청구항 1】

모노머 및 액체전해질을 함유하는 겔 고분자 전해질; 및

무기 입자;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 모노머는 모노 아크릴레이트 (Mono-acrylate), 다이 아크릴레이트 (Di-acrylate) 및 트리 아크릴레이트 (Tri-acrylate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 액체 전해질은 용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

상기 용매는 에테르계 용매 및 카보네이트계 용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 5】

제4항에 있어서,

상기 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 디프로필 카보네이트 (DPC), 메틸프로필 카보네이트 (MPC), 에틸프로필 카보네이트 (EPC), 메틸에틸 카보네이트 (MEC), 에틸메틸 카보네이트 (EMC), 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 부틸렌 카보네이트 (BC) 및 플루오르 에틸렌 카보네이트 (Fluoro-ethylene Carbonate, FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고,

상기 에테르계 용매는 모노글라임, 디글라임, 트리글라임, 디메틸 에테르, 디부틸 에테르 및 테트라글라임로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 6】

제3항에 있어서,

상기 리튬염은 LiBF_4 , LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI 및 LiBETI 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 7】

제3항에 있어서, 상기 액체전해질은 상기 용매 및 상기 리튬염을 1 : 0.3 내지 1.7 몰비로 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전

극 보호막.

【청구항 8】

제3항에 있어서, 상기 용매는 에테르계 용매 및 카보네이트계를 포함하고, 상기 카보네이트계 용매는 상기 액체 전해질 전체 100 중량부에 대하여 0.3 내지 15 중량부인 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 겔 고분자 전해질은 상기 액체전해질 및 상기 모노머를 95 내지 99.7 : 5 내지 0.3 중량비로 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 무기 입자는 ZnO , ZnO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 및 ZrO_2 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 11】

제1항에 있어서, 상기 무기 입자는 크기가 150 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 12】

제1항에 있어서,

상기 겔 고분자 전해질 및 상기 무기 입자의 중량비는 48 내지 63 : 52 내지 37인 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 13】

제1항에 있어서,

상기 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 보호막의 두께는 0.5 내지 1 μm 인 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막.

【청구항 14】

리튬 금속; 및

상기 리튬 금속 상에 형성되는 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막;을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극.

【청구항 15】

제14항의 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지.

【청구항 16】

제14항의 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극을 포함하는 장치로서, 상기 장치는 통신장치, 운송장치 및 에너지저장 장치 중에서 선택되는 어느 하나인

것인 장치.

【청구항 17】

(a) 모노머 및 액체 전해질을 혼합하여 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 무기 입자를 혼합하여 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 단계; 및

(c) 리튬 금속 상에 상기 전극 보호막 조성물을 도포한 후, 중합반응하여 리튬 전극 보호막을 형성하는 단계;를 포함하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조방법.

【청구항 18】

제17항에 있어서, 상기 (a) 단계는 상기 액체전해질 및 상기 모노머를 95 내지 99.7 : 5 내지 0.3 중량비로 혼합하여 상기 겔 고분자 전해질 용액을 제조하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조방법.

【청구항 19】

제17항에 있어서, 상기 (b) 단계는 상기 겔 고분자 전해질 용액 및 상기 무기 입자를 48 내지 63 : 52 내지 37 중량비로 혼합하여 상기 리튬 전극 보호막 조성물을 수득하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조방법.

【청구항 20】

제17항에 있어서,
 상기 겔 고분자 전해질 용액은 개시제를 더 포함하고,
 상기 개시제는 2-Hydroxy-2-methyl propi ophenone (HMPP),
 Azobisisobutyronitrile (AIBN) 및 Benzoyl peroxide (BP0)로 이루어진 군으로부터
 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용
 리튬 금속 전극의 제조방법.

【청구항 21】

제17항에 있어서,
 상기 겔 고분자 전해질 용액은 개시제를 더 포함하고,
 상기 개시제는 상기 모노머 100 중량부에 대하여 1 내지 12 중량부인 것을
 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조방법.

【청구항 22】

제17항에 있어서, 상기 중합 반응은 자외선을 0.1 내지 10 분 동안 조사하여
 수행되는 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 금속 전극의 제조
 방법.

【청구항 23】

제17항에 있어서, 상기 중합 반응은 60℃ 내지 180 ℃에서 30 분 내지 5 시
 간 동안 수행되는 열중합 반응인 것을 특징으로 하는 황화물계 전해질 기반 전지용

2023-12-04

리튬 금속 전극의 제조방법.

【요약서】**【요약】**

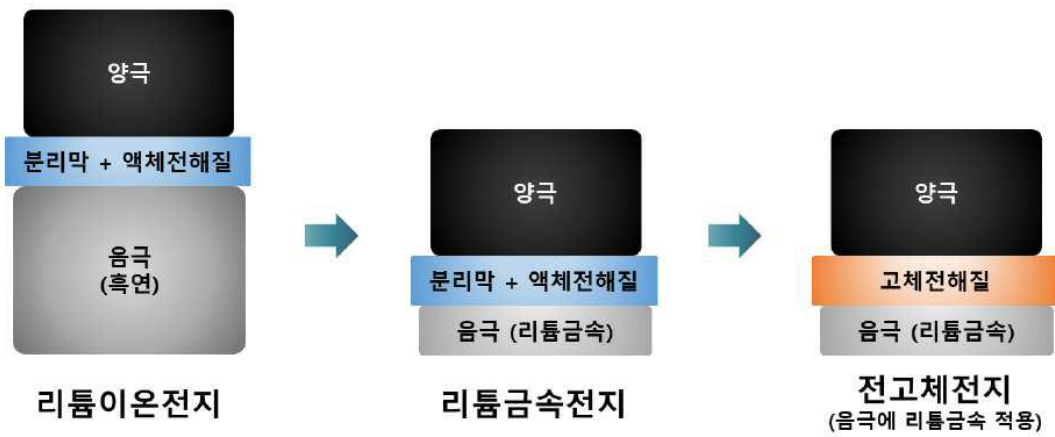
본 발명은 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막, 이를 포함하는 리튬 전극 및 상기 리튬 전극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 황화물계 전해질 기반 전지용 리튬 전극 보호막은 높은 이온전도도를 확보함과 동시에 리튬 금속 및 황화물계 전해질 사이의 반응을 억제하여 안정성을 향상시킬 수 있다.

【대표도】

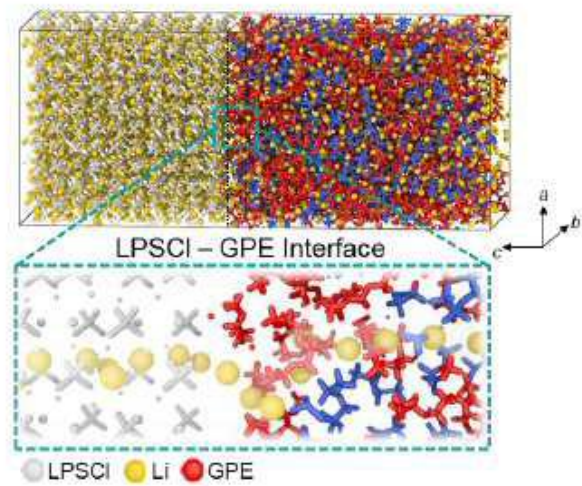
도 1

【도면】

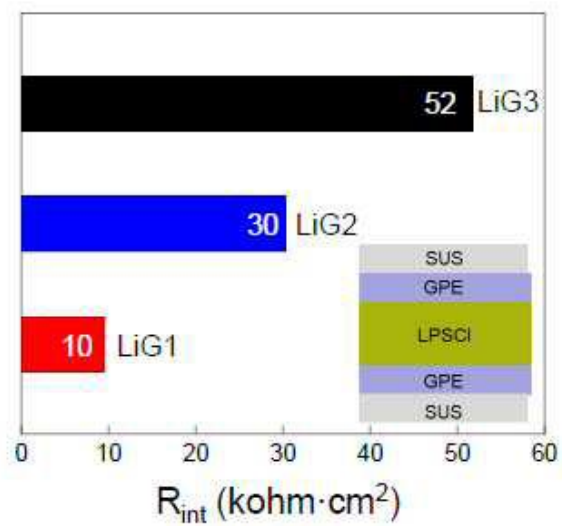
【도 1】



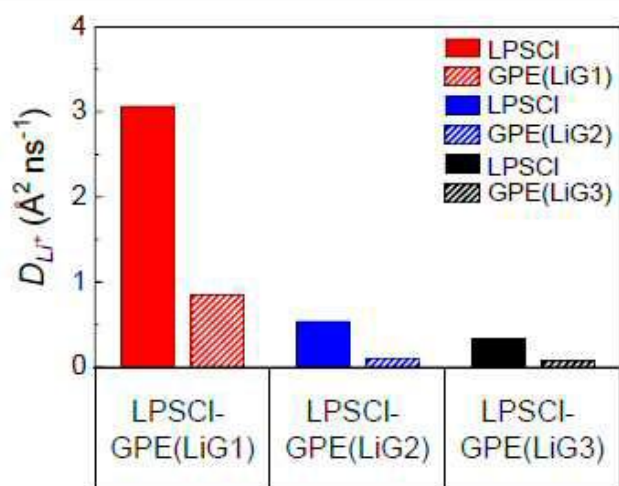
【도 2】



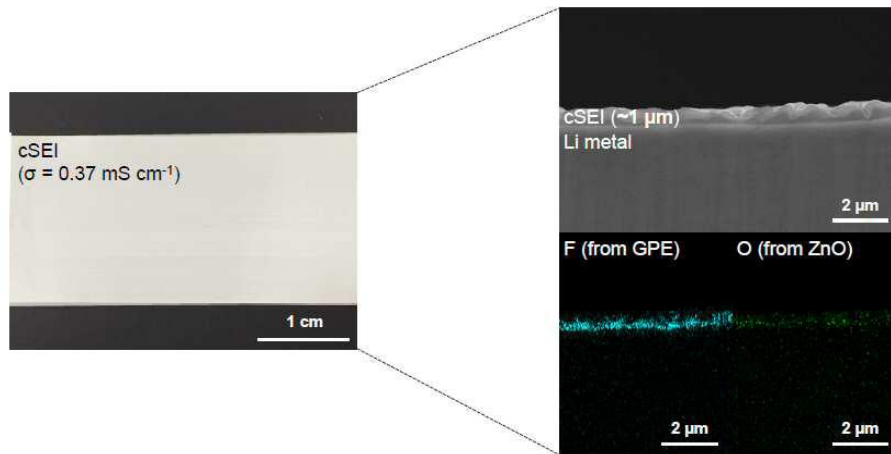
【도 3】



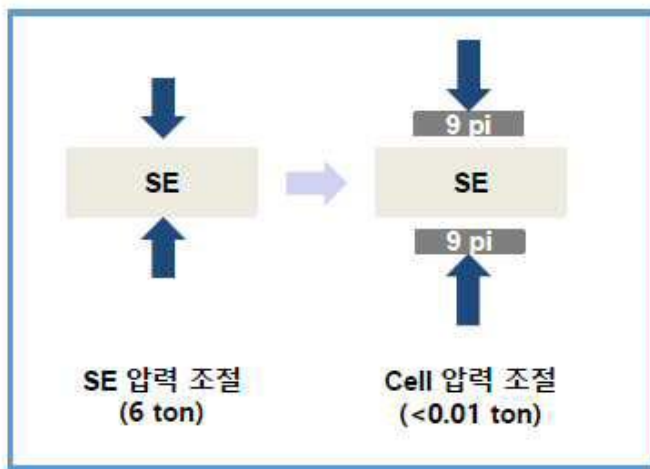
【도 4】



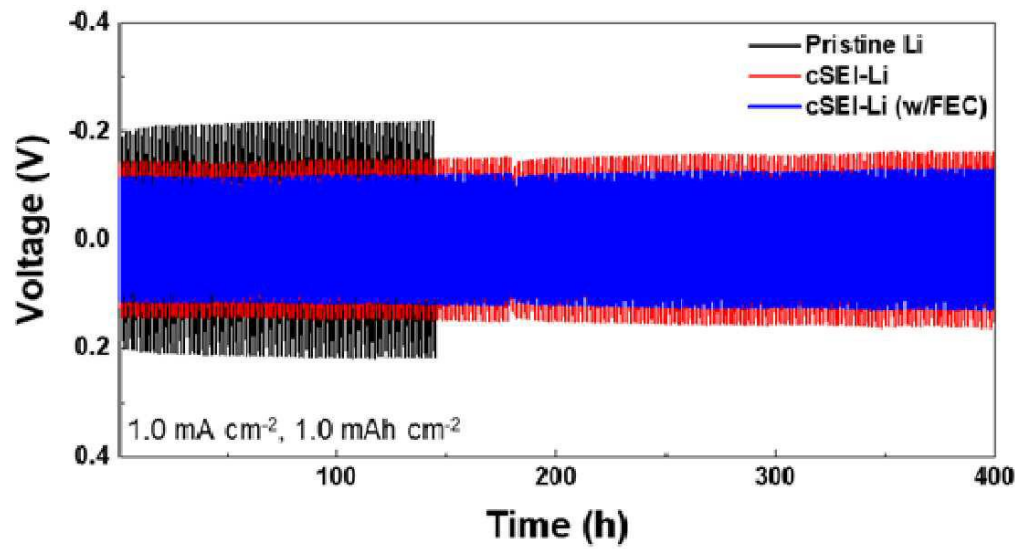
【도 5】



【도 6】



【도 7】



【도 8】

