



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0140211
(43) 공개일자 2016년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0076547
(22) 출원일자 2015년05월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
이용건
인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 77, 906동 2205호 (송도동, 더샵 익스포)
류새봄
경기도 수원시 영통구 영통로290번길 25, 514동 704호 (영통동, 신나무실주공아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

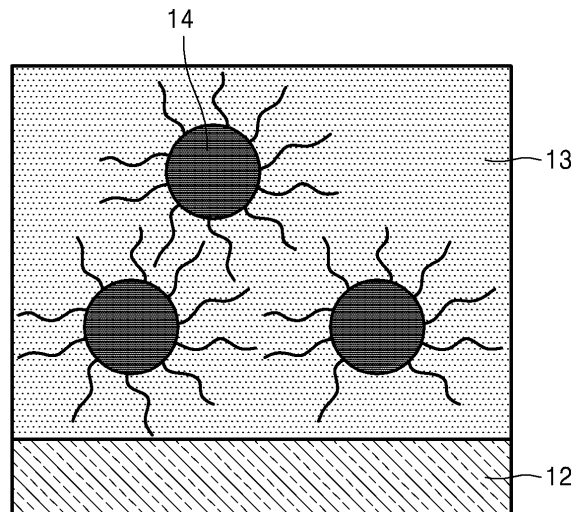
전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 발명의 명칭 리튬 전지용 전해질, 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 전지

(57) 요약

리튬 전지용 전해질, 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 전지가 개시된다. 상기 리튬 전지용 전해질은 블록 공중합체, 및 상기 블록 공중합체 내에 분산되어 있는 표면 개질된 나노입자 복합체(surface-modified nanoparticle composite)를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

스기모토 토시노리

경기도 화성시 동탄중앙로 189, 339동 2101호 (반송동, 시범다은마을월드메르디앙반도유보라아파트)

장원석

서울특별시 송파구 올림픽로4길 42, 10동 606호 (잠실동, 우성아파트)

최홍수

서울특별시 구로구 경인로65길 16-15, 1101동 701호 (신도림동, 신도림4차e편한세상)

명세서

청구범위

청구항 1

블록 공중합체; 및

상기 블록 공중합체 내에 분산되어 있는 표면 개질된 나노입자 복합체(surface-modified nanoparticle composite);를 포함하고,

상기 블록 공중합체는,

- (i) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인(structural domain)과 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 이온 전도성 도메인(ion conductive domain),
- (ii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및
- (iii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는,

- (ii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및
- (iii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체의 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상의 도메인 내에 상기 표면 개질된 나노입자 복합체가 분산되어 있는 리튬 전지용 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체의 수평균분자량(Mn)은 1만 내지 50만 달톤(Dalton)인 리튬 전지용 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는,

폴리스티렌 제1블록과 폴리이소프렌 제2블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리이소프렌 제2블록과 폴리스티렌 제3블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리부타디엔 제2블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리부타디엔 제2블록과 폴리스티렌 제3블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리에틸렌/폴리부틸렌 제2블록, 및 폴리스티렌 제1블록과 폴리에틸렌/폴리부틸렌 제2블록과 폴리스티렌 제3블록을 포함하는 블록 공중합체로부터 선택된 하나 이상인 리튬 전지용 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 나노입자 복합체는 그 표면에 이온 전도성 올리고머 또는 고분자, 이온성 염, 또는 이들 조합으로 테더링된(tethered) 나노입자 복합체를 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자는 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO),

폴리(프로필렌옥사이드)(PPO), 폴리(부틸렌옥사이드)(PBO), 폴리(실록산)(polysiloxane), 폴리(에틸렌글리콜)(PEG), 폴리(프로필렌글리콜)(PPG), 폴리(옥시에틸렌)메타크릴레이트(POEM), 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트(PEGDA), 폴리(프로필렌글리콜)디아크릴레이트(PPGDA), 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트(PEGDMA), 폴리(프로필렌글리콜)디메타크릴레이트(PPGDMA), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane diacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane dimethacrylate), 폴리에스테르 디아크릴레이트(polyester diacrylate), 폴리에스테르 디메타크릴레이트(polyester dimethacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 트리아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane triacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 트리메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 폴리(에틸렌옥사이드)가 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PEO grafted PMMA), 폴리(프로필렌옥사이드)가 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PPO grafted PMMA), 폴리(부틸렌옥사이드)가 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PBO grafted PMMA), 폴리실록산이 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(polysiloxane grafted PMMA), 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)이 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PBO grafted PMMA), 폴리(프로필렌글리콜)(PPG)이 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PBO grafted PMMA), 예특시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 및 프로폭시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate)로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 50 내지 20,000인 리튬 전지용 전해질.

청구항 9

제6항에 있어서, 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자의 중량평균분자량(Mw)은 50 내지 1,000인 리튬 전지용 전해질.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 이온성 염은 상기 나노입자 복합체의 표면에 리튬 양이온과 커플링(coupling)되는 음이온이 테더링된 염인 리튬 전지용 전해질.

청구항 11

제6항에 있어서, 상기 이온성 염은 LiSO_3 및 $\text{Li}(\text{SO}_3\text{BF}_3)$ 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 나노입자 복합체의 나노입자는 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , BaTiO_3 , 및 리튬 이온 전도체로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 나노입자 복합체의 나노입자의 평균 입경은 1nm 내지 $1\mu\text{m}$ 인 리튬 전지용 전해질.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 나노입자 복합체의 함량은 상기 블록 공중합체 전체 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 500 중량부인 리튬 전지용 전해질.

청구항 15

제6항에 있어서, 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자의 함량은 상기 나노입자 복합체의 나노입자 전체 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 20 중량부인 리튬 전지용 전해질.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 나노입자 복합체는,

SiO₂ 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(SiO₂-PEG), Al₂O₃ 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(Al₂O₃-PEG), TiO₂ 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(TiO₂-PEG), 및 리튬 알루미늄 게르마늄 티타늄 인산(LAGTP) 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(LAGTP-PEG)로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 17

제1항에 있어서, LiSCN, LiN(CN)₂, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(CF₃SO₂)₃C, LiN(SO₂F)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂, LiSbF₆ 및 LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃, 및 LiB(C₂O₄)₂중에서 선택된 하나 이상의 리튬염 및 이온성 액체 중 적어도 하나를 더 포함하는 리튬 전지용 전해질.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 고무상 반복단위를 포함하는 고분자는 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌, 폴리이소부틸렌 및 폴리우레탄으로부터 선택된 하나 이상인 리튬 전지용 전해질.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리부틸렌으로부터 선택된 하나 이상인 리튬 전지용 전해질.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 전해질의 이온전도도가 25℃에서 1×10^{-4} S/cm 이상인 리튬 이차 전지용 전해질.

청구항 21

리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재; 및

상기 기재의 적어도 일부분에 형성된 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 리튬 전지용 전해질을 포함한 보호막을 포함하는 리튬 전지용 음극.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 보호막의 두께가 0.5 내지 5μm인 리튬 전지용 음극.

청구항 23

제21항에 있어서, 임피던스 측정에서 얻어지는 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)에서 도출되는 리튬 금속 기재와 상기 보호막 사이의 계면저항(R_i)이 리튬 금속 단독(bare lithium metal)에 비해 25℃에서 15% 이상 감소하는 리튬 전지용 음극.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 보호막이 이온성 액체, 고분자 이온성 액체 및 올리고머 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 리튬 전지용 음극.

청구항 25

양극, 제21항에 따른 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하는 리튬 전지.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 전해질이 액체 전해질, 고체 전해질, 겔 전해질, 및 고분자 이온성 액체 중에서 선택된

하나 이상인 리튬 전지.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 액체 전해질은 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 감마부티로락톤, 1, 2-디메톡시 에탄, 디에폭시에탄, 디메틸렌글리콜디메틸에테르, 트라이메틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 숙시노니트릴, 술폰레인, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, 아디포나이트릴, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르, 및 테트라페닐에텐 2,2,2-트리플루오로에탄올 중에서 선택된 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 리튬 전지.

청구항 28

제26항에 있어서, 상기 액체 전해질은 블록 공중합체의 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 이온 전도성 도메인, 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상의 도메인 내에 함침되는 리튬 전지.

청구항 29

제26항에 있어서, 상기 전해질이 세퍼레이터를 포함하는 리튬 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 전지용 전해질, 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 현재 상용화된 이차 전지 중 에너지 밀도가 가장 높은 고성능 이차 전지로서 예를 들어 전기자동차와 같은 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

[0003] 리튬 이차 전지의 음극으로는 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기제가 이용될 수 있다. 이러한 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기제를 음극으로 이용하는 경우 리튬의 높은 반응성으로 인해 액체 전해질과의 접촉에 불안정하다. 또한, 상기 리튬 음극 또는 리튬 함유 합금 기제 상에 덴드라이트가 형성되어 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기제를 채용한 리튬 이차 전지의 용량 및 수명이 저하될 수 있어 이에 대한 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 일 측면은 기계적 물성이 우수하면서 동시에 상온에서 이온 전도도가 개선된 리튬 전지용 전해질을 제공하는 것이다.

[0005] 다른 측면은 상기 전해질을 포함한 보호막을 포함하는 리튬 전지용 음극을 제공하는 것이다

[0006] 다른 측면은 상기 음극을 포함하여 전기화학적 특성이 우수한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 측면에 따라,

[0008] 블록 공중합체; 및

[0009] 상기 블록 공중합체 내에 분산되어 있는 표면 개질된 나노입자 복합체(surface-modified nanoparticle composite);를 포함하고,

[0010] 상기 블록 공중합체는,

[0011] (i) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인(structural domain)과 이온 전도성 반복단위를 포

합하는 고분자를 포함한 이온 전도성 도메인(ion conductive domain),

[0012] (ii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및

[0013] (iii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬 전지용 전해질이 제공된다:

[0014] 다른 측면에 따라,

[0015] 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재; 및

[0016] 상기 기재의 적어도 일부분에 형성된 상술한 리튬 전지용 전해질을 포함한 보호막을 포함하는 리튬 전지용 음극 이 제공된다.

[0017] 또다른 측면에 따라,

[0018] 양극, 상술한 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.

발명의 효과

[0019] 일 측면에 따른 리튬 전지용 전해질은 블록 공중합체, 및 상기 블록 공중합체 내에 분산되어 있는 표면 개질된 나노입자 복합체(surface-modified nanoparticle composite)를 포함하여, 기계적 물성이 우수하면서 동시에 상온에서 이온 전도도가 개선될 수 있다. 또한 상기 전해질을 포함하는 리튬 전지는 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 전지용 전해질 구조의 개략도이다.

도 2는 일 구현예에 따른 리튬 전지용 음극 구조의 개략도이다.

도 3a 내지 도 3c는 각각 일 구현예에 따른 리튬 전지 구조의 개략도이다.

도 4는 일 구현예에 따른 파우치형 리튬 이차 전지 구조의 개략적인 단면도이다.

도 5a 및 도 5b는 각각 실시예 4 및 비교예 1에 의해 제조된 전해질에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

도 6a 및 도 6b는 각각 실시예 11, 및 비교예 6, 비교예 8에 의해 제조된 전해질에 대한 임피던스 측정 결과이다.

도 7a 내지 도 7c는 각각 화성 단계를 거친 실시예 6, 비교예 3, 및 실시예 10에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)에 대한 수명 특성 평가 결과이다.

도 8은 각각 화성 단계를 거친 실시예 12~14에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)에 대한 수명 특성 평가 결과이다.

도 9는 각각 화성 단계를 거친 실시예 13~14 및 비교예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)에 대한 율속 성능 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지용 전해질, 및 이를 포함하는 음극 및 리튬 전지에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이하는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0022] 본 명세서에서 "포함"이라는 용어는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0023] 본 명세서에서 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 하는 경우 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우 뿐만 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0024] 본 명세서에서 "이들의 조합"이라는 용어는 기재된 구성요소들 하나 이상과의 혼합 또는 조합을 의미한다.

- [0025] 본 명세서에서 "구조 도메인(structural domain)"은 블록 공중합체에서 높은 기계적 강도를 나타내는 데 기여하는 영역이다.
- [0026] 본 명세서에서 "이온 전도성 도메인(ion conductive domain)"은 블록 공중합체에서 이온 전도성을 나타내는 데 기여하는 영역이다.
- [0027] 본 명세서에서 "고무상 도메인(rubbery domain)"은 블록 공중합체에서 연성을 나타내는 데 기여하면서 액체 전해질의 함침이 가능한 영역이다.
- [0028] 본 명세서에서 "하드 도메인(hard domain)"은 블록 공중합체에서 구조 도메인(structural domain) 외에 높은 기계적 강도를 갖는데 기여하면서 액체 전해질의 함침이 가능한 영역이다.
- [0029] 일 측면에 따른 리튬 전지용 전해질은 블록 공중합체, 및 상기 블록 공중합체 내에 분산되어 있는 표면 개질된 나노입자 복합체(surface-modified nanoparticle composite)를 포함한다.
- [0030] 상기 "표면 개질된 나노입자 복합체"는 "표면이 기능성 화합물로 치환되어 복합화된 나노입자"이다. 본 명세서에서 상기 "기능성 화합물"은 "이온 전도성을 갖는 화합물"을 의미한다. 상기 표면 개질된 나노입자 복합체는 상기 블록 공중합체에 균일하게 분산될 수 있다. 이러한 분산성과 관련하여서는 후술하는 전자주사현미경(SEM) 사진을 통해 확인할 수 있다. 이러한 균일한 분산 분포로 인해 상기 전해질의 이온 전도도를 개선시킬 수 있다.
- [0031] 일반적으로, 전해질로서 이온 전도성 고분자 매트릭스, 예를 들어, 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO) 매트릭스, 를 이용할 수 있다. 그러나 상기 이온 전도성 고분자 매트릭스는 60℃ 이상의 고온에서 우수한 전기화학적 성능을 보이는 반면, 상온에서의 이온 전도도는 10^{-6} S/cm 이하로 매우 낮다.
- [0032] 이것은 이온 전도성 고분자 매트릭스가 상온에서 높은 결정성을 보여 이온의 이동을 방해하기 때문이다. 또한 상기 이온 전도성 고분자 매트릭스는 액체 전해질과 반응성이 높고, 상기 액체 전해질에 비해 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재의 전극 표면에 리튬 덴드라이트의 성장이 일어나는 것을 막지 못하여 리튬 전지의 전기화학적 성능에 문제가 생길 수 있기 때문이다.
- [0033] 이러한 문제를 해결하기 위해 상기 이온 전도성 고분자 매트릭스 내에 SiO₂, TiO₂와 같은 나노입자를 첨가하는 방법이 있다. 상기 나노입자가 포함된 전해질은 전해질의 결정화를 방해하여 이온 전도도를 향상시킬 수 있으며 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 그러나 SiO₂, TiO₂와 같은 나노입자는 매우 작은 크기로 인해 표면에너지가 매우 높고 이러한 표면에너지를 낮추기 위해 서로 뭉치는 현상이 일어날 수 있다. 그 결과, 전해질의 기계적 물성이 저하되며 결정성을 낮추는 효과가 현저하게 낮아져 이를 포함하는 리튬 전지의 전기화학적 성능이 저하될 수 있다.
- [0035] 일 측면에 따른 리튬 전지용 전해질은 블록 공중합체를 포함한다. 상기 블록 공중합체는, 기계적 물성이 우수하면서 이온 전도성, 탄성, 연성 및 강도가 우수한 (i) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인(structural domain)과 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 이온 전도성 도메인(ion conductive domain), (ii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및 (iii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 상기 블록 공중합체는, (ii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및 (iii) 구조 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 구조 도메인과 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 블록 공중합체는 이온 전도도를 저하시키지 않으면서 연성, 탄성, 및 강도의 기계적 물성이 우수하여 리튬 금속 기재 또는 리튬 함유 합금 기재의 표면 상에 덴드라이트 성장을 보다 효과적으로 막을 수 있어 보호막으로서의 전해질 특성을 보다 만족시킬 수 있다.
- [0037] 상기 블록 공중합체의 수평균분자량(Mn)은 1만 내지 50만 달톤(Dalton)일 수 있고, 예를 들어, 1만 내지 40만 달톤(Dalton)일 수 있고, 예를 들어, 1만 내지 30만 달톤(Dalton)일 수 있고, 예를 들어, 1만 내지 20만 달톤(Dalton)일 수 있고, 예를 들어, 1만 내지 10만 달톤(Dalton)일 수 있다.
- [0038] 상기 블록 공중합체에 포함된 구조 반복단위를 포함하는 고분자 블록, 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자

블록, 고무상 반복단위를 포함하는 고분자 블록, 및 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자 블록의 수평균분자량(Mn)은 각각 1만 달톤(Dalton) 이상일 수 있고, 예를 들어 1만 내지 50만 달톤(Dalton)일 수 있고, 예를 들어, 1만 내지 40만 달톤일 수 있고, 예를 들어, 1만 내지 30만 달톤일 수 있다. 상기 범위 내의 수평균분자량(Mn)을 갖는 고분자 블록들을 이용한 블록 공중합체를 이용하면 적절한 중합도로 인해 이온 전도도, 연성, 탄성 및 강도와 같은 기계적 물성이 우수한 전해질을 얻을 수 있다.

[0039] 구조 반복단위를 포함하는 고분자 블록 또는 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자 블록의 함량은 각각 블록 공중합체 전체 100 중량부를 기준으로 하여 20 중량부 내지 50 중량부일 수 있고, 예를 들어, 22 중량부 내지 43 중량부일 수 있고, 예를 들어, 22 중량부 내지 40 중량부일 수 있고, 예를 들어, 22 중량부 내지 30 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위의 구조 반복단위를 포함하는 고분자 블록 또는 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자 블록을 이용하면 강도와 같은 기계적 물성이 우수하거나 또는 이온 전도성이 우수한 전해질을 얻을 수 있다.

[0040] 고무상 반복단위를 포함하는 고분자 블록의 함량은 블록 공중합체 전체 100 중량부를 기준으로 하여 50 내지 80 중량부, 예를 들어, 70 내지 78 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위의 고무상 반복단위를 포함하는 고분자 블록을 이용하면 연성 및 탄성이 우수한 전해질을 얻을 수 있다.

[0041] 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자의 함량은 블록 공중합체 블록 공중합체 전체 100 중량부를 기준으로 하여 50 내지 80 중량부, 예를 들어, 70 내지 78 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위의 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자 블록을 이용하면 강성 외에 연성 및 탄성도 개선된 전해질을 얻을 수 있다.

[0042] 상기 블록 공중합체는 제1블록과 제2블록의 디블록 공중합체(A-B) 또는 제1블록과 제2블록과 제3블록(A-B-A' 또는 B-A-B')의 트리블록 공중합체 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 블록 A 및 A'는 구조 반복단위를 포함하는 고분자 블록으로서 이들은 서로 독립적으로 수소화된 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리비닐피리딘, 폴리비닐사이클로hex산, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리(4-메틸 펜텐-1), 폴리(부틸렌 테레프탈레이트), 폴리(이소부틸 메타크릴레이트), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트), 폴리디메틸실록산, 폴리(아크릴로니트릴), 폴리비닐사이클로hex산, 폴리말레산, 폴리말레산무수물, 폴리아미드, 폴리메타크릴산, 폴리(터트부틸비닐에테르), 폴리(사이클로hex실 메타크릴레이트), 폴리(사이클로hex실 비닐 에테르), 폴리(터트부틸 비닐 에테르), 폴리비닐리덴플루오라이드, 및 폴리디비닐벤젠 중에서 선택된 하나 이상이거나 또는 상술한 고분자를 구성하는 반복단위를 2종 이상 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0043] 블록 B는 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자 블록, 고무상 반복단위를 포함하는 고분자 블록, 또는 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자 블록일 수 있다. 예를 들어, 상기 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자 블록으로서 이들은 서로 독립적으로 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리실록산, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌 옥사이드가 그래프트된 폴리메틸메타크릴레이트(PEO grafted PMMA), 및 폴리실록산이 그래프트된 폴리메틸메타크릴레이트(polysiloxane grafted PMMA)로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0044] 예를 들어, 고무상 반복단위를 포함하는 고분자 블록으로서 이들은 서로 독립적으로 폴리이소프렌, 폴리부타디엔, 폴리클로로프렌, 폴리이소부틸렌 및 폴리우레탄으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0045] 예를 들어, 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자 블록으로서 이들은 서로 독립적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 폴리부틸렌으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0046] 예를 들어, 상기 블록 공중합체는, 폴리스티렌 제1블록과 폴리이소프렌 제2블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리이소프렌 제2블록과 폴리스티렌 제3블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리부타디엔 제2블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리부타디엔 제2블록과 폴리스티렌 제3블록을 포함하는 블록 공중합체, 폴리스티렌 제1블록과 폴리에틸렌/폴리부틸렌 제2블록, 및 폴리스티렌 제1블록과 폴리에틸렌/폴리부틸렌 제2블록과 폴리스티렌 제3블록을 포함하는 블록 공중합체로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0047] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 전지용 전해질 구조의 개략도이다.

[0048] 도 1을 참조하면, 전해질은 블록 공중합체(1)를 포함하고, 블록 공중합체(1)는 구조 도메인(2)에 인접하는 이온 전도성 도메인 또는 고무상 도메인 또는 하드 도메인(3) 내에 표면 개질된 나노입자 복합체(4)가 분산되어 있다.

[0049] 예를 들어, 블록 공중합체(1)는 구조 도메인(2)에 인접하는 고무상 도메인 또는 하드 도메인(3) 내에 표면 개질

된 나노입자 복합체(4)가 분산될 수 있다. 이러한 경우에, 블록 공중합체에서 액체 전해질에 안정적으로 함침될 수 있는 영역 내에 표면 개질된 나노입자 복합체(4)가 분산되어 이온 전도성 경로가 균일하게 분포될 수 있기 때문에 우수한 이온 전도성을 유지할 수 있다. 또한, 리튬 금속 기재 또는 리튬 함유 합금 기재와의 계면 특성이 향상될 수 있다. 또한, 고무상 도메인 또는 하드 도메인과 같은 연성, 탄성, 및 강도와 같은 기계적 물성이 우수한 블록 공중합체 내에 표면 개질된 나노입자 복합체(4)가 분산되어 있어 리튬 금속 기재 또는 리튬 함유 합금 기재 표면에 덴드라이트 성장을 효과적으로 막을 수 있다. 따라서 상기 전해질을 포함하는 리튬 전지는 용량, 수명특성, 및 율속 성능과 같은 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

[0050] 상기 블록 공중합체의 형태는 라멜라(lamellar)형, 실린더형, 원통형, 또는 자이로이드(gyroid)형 등을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0051] 상기 블록 공중합체는 예를 들어, ATRP(atom transfer radical polymerization) 및 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization)를 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않고 당해 분야에서 이용 가능한 제조방법으로 상기 블록 공중합체의 제조가 가능하다.

[0052] 상기 나노입자 복합체는 그 표면에 이온 전도성 올리고머 또는 고분자, 이온성 염, 또는 이들 조합으로 테더링된(tethered) 나노입자 복합체를 포함할 수 있다. 상기 나노입자 복합체는 그 표면에 높은 이온 전도도를 제공할 수 있는 이온 전도성 화합물을 포함하여, 상기 블록 공중합체에서 이온 전도성 도메인 외에 고무상 도메인 또는 하드 도메인에 대하여 높은 이온 전도성 효과를 부여함으로써 이를 포함하는 전해질의 상온에서의 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0053] 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자는, 예를 들어, 산소를 함유하는 반복단위, 예를 들어, 알킬렌 옥사이드, 알킬렌 글리콜, 실록산과 같은 반복단위를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자는 폴리(에틸렌옥사이드)(PEO), 폴리(프로필렌옥사이드)(PPO), 폴리(부틸렌옥사이드)(PBO), 폴리(실록산)(polysiloxane), 폴리(에틸렌글리콜)(PEG), 폴리(프로필렌글리콜)(PPG), 폴리(옥시에틸렌)메타크릴레이트(POEM), 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트(PEGDA), 폴리(프로필렌글리콜)디아크릴레이트(PPGDA), 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트(PEGDMA), 폴리(프로필렌글리콜)디메타크릴레이트(PPGDMA), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane diacrylate), 폴리(에틸렌글리콜)우레탄 디메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane dimethacrylate), 폴리에스테르 디아크릴레이트(polyester diacrylate), 폴리에스테르 디메타크릴레이트(polyester dimethacrylate), 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리아크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane triacrylate), 폴리(에틸렌글리콜) 우레탄 트리메타크릴레이트(poly(ethyleneglycol)urethane trimethacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 폴리(에틸렌옥사이드)가 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PEO grafted PMMA), 폴리(프로필렌옥사이드)가 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PPO grafted PMMA), 폴리(부틸렌옥사이드)가 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PBO grafted PMMA), 폴리실록산이 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(polysiloxane grafted PMMA), 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)이 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PBO grafted PMMA), 폴리(프로필렌글리콜)(PPG)이 그래프트된 폴리(메틸메타크릴레이트)(PBO grafted PMMA), 예로서 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 및 프로폭시기로 치환된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate)로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0054] 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자의 중량평균분자량(M_w)은 50 내지 20,000일 수 있고, 구체적으로, 50 내지 1,000일 수 있다. 상기 구체적인 범위의 중량평균분자량(M_w)을 갖는 이온 전도성 올리고머 또는 고분자를 이용하면 액체 또는 액체 상태와 유사한 상태에서 액체 전해질에 함침이 용이하며 제조 및 핸들링이 용이하다. 또한 나노입자 복합체의 분산성을 향상시켜 이온 전도성 효과를 보다 향상시킬 수 있다.

[0055] 상기 이온성 염은 상기 나노입자 복합체의 표면에 리튬 양이온과 커플링(coupling)되는 음이온이 테더링된 염일 수 있다. 예를 들어, 상기 이온성 염은 $LiSO_3$ 및 $Li(SO_3BF_3)$ 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 이온성 염은 예를 들어, 상술한 이온 전도성 올리고머 또는 고분자와 조합되어 보다 높은 이온 전도성 화합물을 얻을 수 있다. 상기 조합은, 예를 들어, 리튬 양이온과 커플링(coupling)되며 상기 나노입자 복합체의 표면에 테더링된 음이온과 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자가 사슬로 연결될 수 있다.

[0056] 상기 이온성 염은 이온쌍 분해(ion-pair dissociation)가 용이하여 하기 식 1로부터 구해지는 리튬 이온 이동도(t_{Li}^+)가 거의 1인 매우 높은 리튬 이온 이동도를 가질 수 있다:

- [0057] [식 1]
- [0058] $t_{Li}^{+} = t_{cation} / (t_{cation} + t_{anion})$
- [0059] 여기서, t_{cation} 은 전해질 내 구성요소들의 양이온의 숫자를 의미하고, $t_{anion} + t_{cation}$ 은 전해질 내 구성요소들의 양이온, 음이온의 숫자의 합을 의미한다.
- [0060] 이로써, 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재 표면 상에 덴드라이트 성장을 지연시킬 수 있다. 또한 이를 포함하는 리튬 전지의 용량, 수명특성, 및 율속 성능과 같은 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.
- [0061] 상기 나노입자 복합체의 나노입자는 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , $BaTiO_3$, 및 리튬 이온 전도체로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 리튬 이온 전도체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0063] [화학식 1]
- [0064] $Li_{1+x}M_xM'_{2-x}(PO_4)_3$
- [0065] 상기 화학식 1에서,
- [0066] M은 Al, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, La 및 Sc에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, M'는 Ti, Ge 및 Zr에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, x의 범위는 $0 < x \leq 0.7$ 이다.
- [0067] 예를 들어, 상기 리튬 이온 전도체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0068] [화학식 2]
- [0069] $Li_{1+x}Al_xGe_yTi_{2-x-y}(PO_4)_3$
- [0070] 상기 화학식 2에서,
- [0071] x의 범위는 $0 < x \leq 0.7$ 이고, y의 범위는 $0 < y \leq 0.5$ 이다.
- [0072] 예를 들어, 상기 리튬 이온 전도체는 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.2}Ti_{1.4}(PO_4)_3$ 를 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 나노입자 복합체의 나노입자의 평균 입경은 1nm 내지 1 μ m일 수 있고, 예를 들어, 10nm 내지 500nm일 수 있고, 예를 들어, 50nm 내지 300nm일 수 있다. 상기 평균 입경 범위의 나노입자를 갖는 나노입자 복합체는 다루기가 용이하여 블록 공중합체 내에 분산된 나노입자 복합체를 용이하게 제조할 수 있다. 또한 이온 전도도가 유지되면서 기계적 물성이 우수한 전해질의 제조가 가능하다.
- [0074] 상기 나노입자 복합체의 함량은 상기 블록 공중합체 전체 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 500 중량부일 수 있고, 예를 들어, 10 내지 300 중량부일 수 있고, 예를 들어, 50 내지 200 중량부일 수 있다. 상기 범위의 함량을 갖는 나노입자 복합체를 포함하는 전해질을 이용하면 이온 전도도 및 연성, 탄성, 및 강성과 같은 기계적 물성이 개선될 수 있다. 또한 상기 전해질을 포함한 보호막을 포함하는 리튬 전지는 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재와의 직접적인 접촉을 방지하여 초기 방전용량, 용량 유지율, 및 율속 성능이 개선될 수 있다.
- [0075] 상기 이온 전도성 올리고머 또는 고분자의 함량은 상기 나노입자 복합체의 나노입자 전체 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 20 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위의 이온 전도성 올리고머 또는 고분자를 포함하는 전해질을 이용하면 기계적 물성이 우수하면서 이온 전도도가 개선된 전해질을 얻을 수 있다.
- [0076] 상기 나노입자 복합체는, 예를 들어, SiO_2 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(SiO_2 -PEG), Al_2O_3 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(Al_2O_3 -PEG), TiO_2 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(TiO_2 -PEG), 및 리튬 알루미늄 게르마늄 티타늄 인산(LAGTP) 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(LAGTP-PEG)로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 리튬 알루미늄 게르마늄 티타늄 인산(LAGTP) 나노입자는, 예를 들어, $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{0.2}Ti_{1.4}(PO_4)_3$ 일 수 있다.
- [0077] 상기 나노입자 복합체의 제조방법에 대해서는 특별히 제한되지는 않으나, 예를 들어, 졸-겔법(sol-gel)을 이용

할 수 있다. 상기 졸-겔법은 나노입자 전구체를 유기 용매와 혼합한 혼합물에 이온 전도성 올리고머 또는 고분자를 혼합하여 졸 상태의 용액으로 만든 후, 염기성 용액을 부가하여 pH를 일정한 범위, 예를 들어, 약 4로 올려 겔 화를 진행하여 나노입자 표면에 이온 전도성 올리고머 또는 고분자가 테더링된 나노입자 복합체를 얻을 수 있다. 상기 제조방법을 이용하여 나노입자 복합체를 용이하게 얻을 수 있다.

[0078] 상기 전해질은 LiSCN , $\text{LiN}(\text{CN})_2$, LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, LiSbF_6 , $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$, 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 중에서 선택된 하나 이상의 리튬염 및 이온성 액체 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0079] 상기 리튬염의 함량은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 70 중량부일 수 있고, 예를 들어 10 내지 50 중량부일 수 있고, 예를 들어 10 내지 30 중량부일 수 있다. 상기 범위의 함량을 갖는 리튬염을 포함하면 상기 전해질의 이온 전도도가 개선될 수 있다.

[0080] 이온성 액체는 상온 이하의 융점을 갖고 있고 이온만으로 구성되는 상온에서 액체 상태의 염 또는 상온 용융염을 말한다. 이온성 액체는 i) 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설포늄계, 트리아졸계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과, ii) BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , AlCl_4^- , HSO_4^- , ClO_4^- , CH_3SO_3^- , CF_3CO_2^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 중에서 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0081] 이온성 액체는 예를 들어, N-메틸-N-프로필피롤리디늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, N-부틸-N-메틸피롤리디늄 비스(3-트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0082] 상기 이온성 액체의 함량은 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 40 중량부일 수 있고, 예를 들어, 10 내지 30 중량부일 수 있다. 이온성 액체의 함량이 상기 범위일 때 이온 전도도 및 기계적 물성이 우수한 전해질을 얻을 수 있다.

[0083] 상기 전해질이 리튬염과 이온성 액체를 함유하는 경우, 이온성 액체(IL)/리튬 이온(Li)의 몰비(IL/Li)는 0.1 내지 2.0, 예를 들어 0.2 내지 1.8, 예를 들어, 0.4 내지 1.5일 수 있다. 이러한 몰비를 갖는 전해질은 리튬 이온 이동도 및 이온 전도도가 우수할 뿐만 아니라 기계적 물성이 우수하여 음극 표면에 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0084] 상기 전해질의 이온 전도도는 25℃에서 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 이상일 수 있다. 상기 전해질은 상온에서의 이온 전도도가 우수하다.

[0085] 상술한 전해질은 프리스탠딩(free standing) 형태의 막으로 제조 가능하다.

[0086] 상기 전해질은 전고체 전지용 고체 고분자 전해질로 사용 가능하며, 리튬공기전지, 리튬이온전지, 리튬고분자전지와 같은 리튬이차전지의 전해질로서 사용될 수 있다.

[0087] 다른 측면에 따른 리튬 전지용 음극은 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재, 및 상기 기재의 적어도 일부분에 형성된 상술한 리튬 전지용 전해질을 포함한 보호막을 포함한다.

[0088] 도 2는 일 구현예에 따른 리튬 전지용 음극 구조의 개략도이다. 도 2를 참조하면, 음극(12) 기재 상에 전해질 보호막(13)이 배치되어 있고, 상기 전해질 보호막(13) 내에 표면 개질된 나노입자 복합체(14)가 분산되어 있다. 상기 음극은 표면 개질된 나노입자 복합체가 분산 분포되어 있어 이온 전도도가 우수하며, 기계적 물성이 향상되어 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재 상의 덴드라이트를 효과적으로 억제할 수 있다. 또한 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재 상에 상기 보호막이 배치되어 상기 기재와의 직접적인 접촉을 방지하여, 초기 방전용량, 수명 특성 및 율속 성능과 같은 전기화학적 성능이 개선될 수 있다.

[0089] 상기 보호막의 두께는 0.5 내지 $5 \mu\text{m}$ 일 수 있고, 예를 들어, 1 내지 $3 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 보호막은 매우 얇은 박막 형태로서 액체 전해질에 안정하면서 강도, 연성과 같은 기계적 물성이 우수하고 이온 전도도 또한 개선될 수 있어 이를 포함한 리튬 전지의 용량 및 수명 특성과 같은 전기화학적 성능이 개선될 수 있다.

- [0090] 상기 음극은 임피던스 측정에서 얻어지는 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)에서 도출되는 리튬 금속 기재와 상기 보호막 사이의 계면저항(R_i)이 리튬 금속 단독(bare lithium metal)에 비해 25℃에서 15% 이상 감소할 수 있다. 상기 전해질이 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재의 보호막으로 사용되는 경우, 리튬 금속 기재 단독인 경우에 비하여 계면저항이 감소되어 계면특성이 우수하다.
- [0091] 상기 보호막은 이온성 액체, 고분자 이온성 액체 및 올리고머 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 이온성 액체, 고분자 이온성 액체 및 올리고머 중에서 선택된 하나 이상이 더 포함된 보호막은 상온에서의 이온 전도도가 더욱 우수하다.
- [0092] 이하, 리튬 전지용 음극의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- [0093] 먼저 (i) 구조 도메인과 이온 전도성 도메인, (ii) 구조 도메인과 고무상 도메인, 및 (iii) 구조 도메인과 하드 도메인으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 블록 공중합체를 포함하는 보호막 형성용 조성물을 얻는다.
- [0094] 상기 보호막 형성용 조성물에는 유기용매가 부가될 수 있다. 유기용매로는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 테트라하이드로푸란, N-메틸피롤리돈, 아세토니트릴, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 2-메틸테트라하이드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸 에테르 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 유기용매의 함량은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 3000 중량부일 수 있다.
- [0095] 상기 보호막 형성용 조성물에는 이온성 액체, 고분자 이온성 액체 및 올리고머 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 보호막 형성용 조성물을 이용하여 보호막을 형성하는 경우, 보호막 형성용 조성물을 리튬 금속 또는 리튬 함유 합금 기재 상의 적어도 일부분에 도포 및 건조하여 음극을 제조할 수 있다.
- [0097] 상기 도포방법은 보호막 형성시 통상적으로 이용가능한 방법이라면 모두 다 사용 가능하다. 예를 들어 스핀코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 압출, 캐스팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 또는 닥터블레이드 등의 방법이 이용될 수 있다.
- [0098] 또다른 측면에 따른 리튬 전지는 양극, 상술한 음극, 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함한다.
- [0099] 도 3a 내지 도 3c는 각각 일 구현예에 따른 리튬 전지 구조의 개략도이다.
- [0100] 도 3a에 나타난 바와 같이, 리튬 전지는 양극(21)과 음극(22) 사이에 전해질 보호막(23)이 개재되어 있는 구조를 구비한다. 전해질 보호막(23)과 양극(21) 사이에는 중간층(24)이 더 포함될 수 있다. 중간층(24)은 전해질 보호막(23)과 다른 조성을 갖고 있고 액체 전해질, 고분자 이온성 액체(polymer ionic liquid), 고체 전해질, 겔 전해질 및 세퍼레이터 중에서 선택된 하나 이상이 더 포함될 수 있다.
- [0101] 상술한 전해질 보호막(23)이 음극(22)의 적어도 일부 상에 배치됨에 따라 음극 표면이 기계적으로 안정화되면서 전기화학적으로 안정화될 수 있다. 따라서 리튬 전지의 충방전시 음극 표면에 덴드라이트가 형성되는 것을 억제할 수 있고 음극과 전해질 보호막 사이의 계면 안정성이 향상된다. 따라서 리튬 전지의 사이클 특성이 향상될 수 있다.
- [0102] 상기 전해질 보호막은 음극 표면을 완전히 피복한다. 이로 인해, 음극 표면과 반응성이 높은 전해질과 직접적으로 접촉하는 것을 막을 수 있다. 따라서 음극을 보호하여 음극의 안정성을 높일 수 있다.
- [0103] 상기 중간층(24)은 도 3b에 나타난 바와 같이 액체 전해질(24a)과 고체 전해질(24b)이 순차적으로 적층된 2층 구조를 가질 수 있다. 여기에서 액체 전해질은 전해질 보호막(23)과 인접되도록 배치될 수 있다. 이러한 리튬이차전지는 음극/전해질 보호막/중간층(액체 전해질/고체 전해질)/양극의 적층 순서를 갖는다.
- [0104] 도 3c를 참조하여, 일 구현예에 따른 리튬 전지는 중간층으로서 세퍼레이터(24c)를 사용할 수 있다. 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터에는 리튬염과 유기용매를 함유한 전해질이 더 부가될 수 있다.
- [0105] 상기 전해질은 액체 전해질, 고체 전해질, 겔 전해질, 및 고분자 이온성 액체 중에서 선택된 하나 이상일 수 있

다.

- [0106] 상기 액체 전해질은 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 감마부티로락톤, 1, 2-디메톡시 에탄, 디에폭시 에탄, 디메틸렌글리콜디메틸에테르, 트라이메틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 숙시노니트릴, 술폰레인, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, 아디포나이트릴, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르, 및 테트라페닐에텐 2,2,2-트리플루오로에탄올 중에서 선택된 하나 이상의 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 액체 전해질은 블록 공중합체의 이온 전도성 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 이온 전도성 도메인, 고무상 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 고무상 도메인(rubbery domain), 및 올레핀계 반복단위를 포함하는 고분자를 포함한 하드 도메인(hard domain)으로부터 선택된 하나 이상의 도메인 내에 함침될 수 있다.
- [0108] 도 4는 일 구현예에 따른 파우치형 리튬 이차 전지(100) 구조의 개략적인 단면도이다.
- [0109] 도 4를 참조하면, 일 구현예에 따른 파우치형 리튬 이차 전지(100)는 전극 조립체(110), 리드 탭(130), 및 전해액 추가 주입부(120)가 구비된 외장재(120)를 포함한다. 일 구현예에 따른 파우치형 리튬 이차 전지(100)는 재충전이 가능한 이차 전지로서, 예를 들어, 리튬-이온 전지로 구성될 수 있다.
- [0110] 전극 조립체(110)는 외장재(120)의 내부에 수용된다. 전극 조립체(110)는 양극판(111), 음극판(112) 및 양극판(111)과 음극판(112) 사이에 개재된 세퍼레이터(113)를 포함한다. 전극 조립체(110)는 양극판(111)과 세퍼레이터(113) 및 음극판(112)이 차례대로 적층된 상태의 적층형 전극 조립체일 수 있다. 고출력, 대용량의 파우치형 전지(100)를 제공하기 위해 다수 장의 양극판(111), 세퍼레이터(113) 및 음극판(112)이 적층될 수 있다.
- [0111] 양극판(111)은 알루미늄 등의 소재로 이루어지는 양극 집전체의 표면에 양극 활물질을 도포하여 형성될 수 있다.
- [0112] 상기 양극 활물질로는 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들에 제한되지 않으며, 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.
- [0113] 예를 들어, 양극 활물질은 $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}'_b\text{D}'_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{2-c}\text{D}'_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}'_b\text{O}_{4-c}\text{D}'_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{D}'_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{D}'_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-a}\text{F}'_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (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 ; LiI_2O_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; B'는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D'는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F'는 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; I'는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0115] 상기 양극 활물질, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.
- [0116] 양극 활물질 조성물에는 도전제가 더 추가될 수 있다.
- [0117] 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활

물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.

- [0118] 양극 활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 상기 음극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질 조성물 및/또는 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0119] 상기 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0120] 음극판(112)은 니켈 등의 재질로 이루어지는 음극 집전체의 표면에 음극 활물질을 도포하여 형성될 수 있다. 음극 활물질로는 탄소계 재료, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘계 합금, 실리콘-탄소계 재료 복합체, 주석, 주석계 합금, 주석-탄소 복합체, 금속 산화물 또는 그 조합을 사용할 수 있다.
- [0121] 상기 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 카본나노튜브, 및 탄소섬유로 동일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0122] 상기 음극 활물질은 Si, SiO_x ($0 < x < 2$, 예를 들어 0.5 내지 1.5), Sn, SnO_2 , 또는 실리콘 함유 금속 합금 및 이들이 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 합금을 형성할 수 있는 금속으로는 Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [0123] 상기 음극 활물질은 리튬과 합금 가능한 금속/준금속, 이들의 합금 또는 이의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, SbSi-Y' 합금(상기 Y'는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y' 합금(상기 Y'는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님), MnO_x ($0 < x \leq 2$) 동일 수 있다. 상기 원소 Y'로는 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. 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 동일 수 있다.
- [0124] 예를 들어, 상기 음극으로는 리튬 금속 박막 또는 리튬 함유 금속 박막을 이용할 수 있다.
- [0125] 상기, 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다.
- [0126] 전해질로는 일구현예에 따른 전해질이 사용된다. 상기 전해질은 양극판(111)과 음극판(112) 사이에 개재될 수 있다. 또한 상기 전해질은 음극판(112) 상에 전해질 보호막으로서 배치될 수도 있다.
- [0127] 상술한 전해질 이외에 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 세퍼레이터(113)를 포함할 수 있다.
- [0128] 세퍼레이터(113)는 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 세퍼레이터의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 20 μm 일 수 있다. 이러한 세퍼레이터(113)로는, 예를 들어, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 고분자; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있다. 전해질로서 고체 고분자 전해질이 사용되는 경우에는 고체 고분자 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.
- [0129] 상기 세퍼레이터(113)의 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막을 들 수 있다.
- [0130] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 용량 및 수명 특성이 우수하여 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지팩 또는 전지모듈에 단위전지로도 사용될 수 있다.

- [0131] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차 전동 공구 전력저장장치 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 또한 양극판(111)과 음극판(112) 각각에는 전극 탭(115)이 전기적으로 연결될 수 있다. 서로에 대하여 적층된 양극판(111) 및 음극판(112)으로부터 인출되는 전극 탭들(115)은 서로 중첩되고, 서로 밀집된 형태의 전극 탭들(115)은 리드 탭(130)과 전기적으로 연결된다. 예컨대, 전극 탭(115)과 리드 탭(130)은 초음파 용착 등의 방법으로 결속될 수 있다.
- [0133] 리드 탭(130)은 외장재(120)의 상부로부터 외부를 향해 연장되며, 외장재(120)와의 밀봉성을 향상시키고 외장재(120)와의 전기적 절연을 위하여 탭 테이프(140)로 둘러싸일 수 있다.
- [0134] 일 구현예에 따른 파우치형 리튬 이차 전지에서는 전극 조립체(110)가 적층형인 경우를 설명하지만 본 발명은 이에 한정하지 않는다. 예컨대, 전극 조립체(110)는 양극판, 세퍼레이터 및 음극판이 적층된 후 젤리롤 형태로 권취된 권취형 전극 조립체일 수 있다.
- [0135] 외장재(120)는 파우치형이며, 전극 조립체(110)와 전해액을 수용하기 위한 내부 공간을 포함한다. 예컨대, 외장재(120)는 외부로 노출된 면과 전극 조립체(110)를 수용하는 내측면이 절연층인 금속박일 수 있다. 예컨대, 외장재(120)는 알루미늄, 스테일레스 스틸과 같은 소재를 포함할 수 있다.
- [0136] 외장재(120)는 외장재(120)의 일측으로부터 돌출된 전해액 추가 주입부를 구비할 수 있다.
- [0137] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] [실시예]
- [0139]
- [0140] **제조예 1: SiO₂ 나노입자 표면에 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)로 테더링된 나노입자 복합체(SiO₂-PEG₅₀₀)의 제조**
- [0141] 0.18mole의 테트라에톡시실란(Si(OC₂H₅)₄, TEOS, Aldrich, 98%)을 100ml의 0.01N HCl에 부가하고 25ml 에탄올과 함께 혼합하여 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물로부터 35℃에서 회전 증발기(rotary evaporator)로 에탄올을 증발시켜 제거하였다. 이후, 1.35g의 폴리(에틸렌글리콜)(PEG₅₀₀, 중량평균분자량(Mw) = 500)을 상기 혼합물에 용해시켜 콜로이드 용액으로 만들고 0.05N의 NH₄OH를 첨가하여 pH를 약 4.0으로 올렸다. 상기 콜로이드 용액을 폴리 에틸렌 주형(mould)에 붓고, 약 45분간 방치하여 겔화가 진행되게 하였다. 이후, 상기 겔을 상기 폴리 에틸렌 주형에서 1일 이상 에이징한 후 증류수에 부어 세척공정을 진행하였다. 상기 세척공정은 1일에 세 번씩 1일 이상 행하였다. 약 3주 후에 공기 분위기 하에 오븐에서 상기 겔을 건조하여 SiO₂ 나노입자(평균입경: 약 50nm) 표면에 PEG₅₀₀으로 테더링된 나노입자 복합체(SiO₂-PEG₅₀₀, SiO₂: PEG₅₀₀ = 100: 20 중량비)를 제조하였다.
- [0142] (전해질의 제조)
- [0143] **실시예 1: 전해질의 제조**
- [0144] 폴리스티렌-*g*-폴리이소프렌-폴리스티렌 블록 공중합체를 무수 테트라히드로푸란에 부가하여 5 중량%의 블록 공중합체 함유 혼합물을 얻었다. 상기 블록 공중합체에서 폴리스티렌 제1블록, 폴리이소프렌 제2블록 및 폴리스티렌 제3블록의 혼합 중량비는 약 11:78:11 중량비였고, 블록 공중합체의 수평균분자량은 약 10만 Daltons이었다.
- [0145] 상기 블록 공중합체 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI)(LiN(SO₂F)₂) 및 상기 제조예 1에 의해 제조된 SiO₂-PEG₅₀₀을 부가하여 전해질 형성용 조성물을 얻었다. 여기에서 LiFSI의 함량은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 30 중량부였다. SiO₂-PEG₅₀₀의 함량

은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 5 중량부였다.

[0146] 상기 전해질 조성물을 기재상에 캐스팅하고 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25℃에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 40℃에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질(보호막)을 제조하였다. 이 때 전해질의 두께는 약 2 ~3 μm 이었다.

[0147] **실시예 2: 전해질의 제조**

[0148] 전해질 형성용 조성물에 포함된 상기 제조예 1에 의해 제조된 $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 의 함량이 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 5 중량부인 대신 약 10 중량부인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 막 형태의 전해질(보호막)을 제조하였다. 이 때 전해질의 두께는 약 2~3 μm 이었다.

[0149] **실시예 3: 전해질의 제조**

[0150] 전해질 형성용 조성물에 포함된 상기 제조예 1에 의해 제조된 $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 의 함량이 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 5 중량부인 대신 약 20 중량부인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 막 형태의 전해질(보호막)을 제조하였다. 이 때 전해질의 두께는 약 2~3 μm 이었다.

[0151] **실시예 4: 전해질의 제조**

[0152] 전해질 형성용 조성물에 포함된 상기 제조예 1에 의해 제조된 $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 의 함량이 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 5 중량부인 대신 약 50 중량부인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 막 형태의 전해질(보호막)을 제조하였다. 이 때 전해질의 두께는 약 2~3 μm 이었다.

[0153] **실시예 5: 전해질의 제조**

[0154] 폴리스티렌-*b*-폴리(에틸렌-*ran*-부틸렌)-*b*-폴리스티렌 블록 공중합체를 무수 테트라히드로푸란에 부가하여 5 중량%의 블록 공중합체 함유 혼합물을 얻었다. 상기 블록 공중합체에서 폴리스티렌 제1블록, 폴리(에틸렌-*ran*-부틸렌) 제2블록 및 폴리스티렌 제3블록의 혼합 중량비는 약 14.5:71:14.5 중량비였고, 폴리(에틸렌-*ran*-부틸렌) 블록에서 폴리에틸렌 블록과 폴리부틸렌 블록의 혼합 중량비는 1:1이었고, 블록 공중합체의 수평균분자량은 약 10만 Daltons이었다.

[0155] 상기 블록 공중합체 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI)($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) 및 상기 제조예 1에 의해 제조된 $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 을 부가하여 전해질 형성용 조성물을 얻었다. 여기에서 LiFSI의 함량은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 30 중량부였다. $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 의 함량은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 5 중량부였다.

[0156] 상기 전해질 조성물을 기재상에 캐스팅하고 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로푸란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25℃에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 40℃에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 전해질(보호막)을 제조하였다. 이 때 전해질의 두께는 약 2~3 μm 이었다.

[0157] **비교예 1: 전해질의 제조**

[0158] 상기 블록 공중합체 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI)($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) 및 상기 제조예 1에 의해 제조된 $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 을 부가하여 전해질 형성용 조성물을 얻은 대신 상기 블록 공중합체 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI)($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$) 및 SiO_2 나노입자(평균입경: 약 10-20nm, Aldrich)를 부가하여 전해질 형성용 조성물을 얻은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 막 형태의 전해질(보호막)을 제조하였다. 여기에서 LiFSI의 함량은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 30 중량부였다. SiO_2 나노입자의 함량

은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 50 중량부였다. 이 때 전해질의 두께는 약 6 μm 이었다.

[0159] **비교예 2: 전해질의 제조**

[0160] 상기 블록 공중합체 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI)(LiN(SO₂F)₂) 및 상기 제조예 1에 의해 제조된 SiO₂-PEG₅₀₀을 부가하여 전해질 형성용 조성물을 얻은 대신 상기 블록 공중합체 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI)(LiN(SO₂F)₂)를 부가하여 전해질 형성용 조성물을 얻은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 막 형태의 전해질(보호막)을 제조하였다. 여기에서 LiFSI의 함량은 상기 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 30 중량부였다. 이 때 전해질의 두께는 약 6 μm 이었다.

[0161] (리튬 이차 전지(폴셀)의 제조)

[0162] **실시예 6: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조**

[0163] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물을 리튬 금속 기재(두께: 약 25 μm) 상부에 닥터 블레이드로 약 5 μm 의 두께로 코팅하였다. 상기 코팅된 결과물을 약 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시킨 후 진공, 약 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 전해질이 형성된 리튬 금속 음극을 제조하였다.

[0164] 이와 별도로 LiCoO₂, 도전제(Super-P; Timcal Ltd.), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride: PVdF) 및 N-피롤리돈을 혼합하여 양극 조성물을 얻었다. 양극 조성물에서 LiCoO₂, 도전제 및 PVdF의 혼합 중량비는 97:1.5:1.5이었다.

[0165] 상기 양극 조성물을 알루미늄 호일(두께: 약 15 μm) 상부에 코팅하고 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 다음, 건조된 결과물을 진공, 약 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0166] 상기 과정에 따라 얻은 양극과 리튬 금속 음극 사이에 전해질을 배치되도록 하여 약 200mAh 용량의 파우치형 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다. 여기에서 상기 양극과 전해질 사이에는 폴리에틸렌/폴리프로필렌 세퍼레이터를 개재하고 액체 전해질을 부가하였다. 액체 전해질로는 2:8 부피비의 1,2-디메톡시에탄(DME)과 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether)의 혼합물에 1M 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(LiFSI)가 용해된 전해액을 이용하였다.

[0167] **실시예 7: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조**

[0168] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 2에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다.

[0169] **실시예 8: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조**

[0170] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 3에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다.

[0171] **실시예 9: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조**

[0172] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 4에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다.

[0173] **실시예 10: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조**

[0174] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 5에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다.

[0175] 비교예 3: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조

[0176] 음극으로 리튬 금속 기재(두께: 약 25 μ m)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다.

[0177] 비교예 4: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조

[0178] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 비교예 1에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다.

[0179] 비교예 5: 리튬 이차 전지(폴셀)의 제조

[0180] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 비교예 2에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(폴셀)를 제조하였다.

[0181] (리튬 이차 전지(코인셀)의 제조)

[0183] 실시예 11: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조

[0184] 액체 전해질로서 2:8 부피비의 1, 2-디메톡시에탄(DME) 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether)의 혼합물에 1M 리튬 비스(플루오로술폨)이미드(LiFSI)가 용해된 전해액을 사용한 대신 6:4 부피비의 디에틸카보네이트 및 플루오로에틸렌카보네이트의 혼합 용매에 1.3M LiPF₆가 용해된 전해액을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0185] 실시예 12: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조

[0186] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 2에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0187] 실시예 13: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조

[0188] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 3에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0189] 실시예 14: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조

[0190] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 4에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0191] 실시예 15: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조

[0192] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 실시예 5에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0193] **비교예 6: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조**

[0194] 음극으로 리튬 금속 기재(두께: 약 25 μ m)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0195] **비교예 7: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조**

[0196] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 비교예 1에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0197] **비교예 8: 리튬 이차 전지(코인셀)의 제조**

[0198] 실시예 1에 의해 제조된 전해질 조성물 대신 비교예 2에 의해 제조된 전해질 조성물을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0199] (막 형태의 전해질(보호막) 표면 분석)

[0200] **분석예 1: 주사전자현미경(SEM) 사진**

[0201] 실시예 4 및 비교예 1에 의해 각각 제조된 전해질의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 그 결과를 도 5a 및 도 5b에 나타내었다.

[0202] 도 5a를 참조하면, 실시예 4에 의해 제조된 전해질은 그 표면에 흰색 또는 검은색 점으로 나타나는 SiO₂-PEG₅₀₀ 나노입자 복합체가 고르게 분산되어 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 4에 의해 제조된 전해질은 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 약 50 중량부의 높은 함량의 SiO₂-PEG₅₀₀ 나노입자 복합체를 포함함에도 상기 SiO₂-PEG₅₀₀ 나노입자 복합체가 상기 전해질(보호막) 표면에 고르게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

[0203] 도 5b를 참조하면, 비교예 1에 의해 제조된 전해질은 그 표면에 흰색 또는 검은색 점으로 나타나는 SiO₂ 나노입자가 여기저기 뭉쳐진 상태로 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

[0204] (전기화학적 특성 평가)

[0205] **평가예 1: 임피던스 측정- 계면 저항 평가**

[0206] 실시예 11, 비교예 6, 및 비교예 8에 의해 제조된 코인셀에 대하여 임피던스 분석기(Solatron SI1260 impedance/gain-phase analyzer)를 이용하여 4-프로브(probe)법으로 상기 시편의 교류 임피던스를 공기 분위기에 25℃에서 측정하였다. 주파수 범위는 0.1Hz 내지 1MHz, 진폭 전압은 ± 10 mV였다.

[0207] 임피던스 측정 결과에 대한 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 도 6a 및 도 6b에 나타내었다.

[0208] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 전극의 계면저항은 반원의 위치 및 크기로 결정된다. 반원의 좌측 x축 절편과 우측 x축 절편의 차이는 전극에서의 계면저항을 나타낸다. 실시예 11에 의해 제조된 코인셀에 포함된 전해질(보호막)이 비교예 6, 및 비교예 8에 의해 제조된 코인셀에 포함된 전해질(보호막)과 비교하여 계면저항이 약간 감소된 것을 확인할 수 있다.

[0209]

[0210] **평가예 2: 충방전 특성- 방전용량 및 수명 특성 평가**

[0211] **2-1 방전용량 평가**

[0212] 실시예 6 및 비교예 3, 5에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)에 대하여 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이

4.40V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.40V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1st 사이클). 이러한 충방전 과정을 2회 더 실시하여 화성 과정을 완료하였다.

[0213] 상기 화성 단계를 거친 리튬 이차 전지(폴셀)을 25℃에서 리튬 금속 대비 3.0~4.4V의 전압 범위에서 0.7C의 정전류로 충전을 실시한 다음, i) 0.1C 또는 ii) 0.5C로 4.4V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 100mA 전류로 정전류 방전을 수행하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

구분	@ 0.1C 1 st 방전용량(mAh)	@ 0.5C 1 st 방전용량(mAh)
실시예 5	196.2	191.2
비교예 3	195.3	190.3
비교예 5	194.4	188.83

[0215] 표 2를 참조하면, 실시예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)가 비교예 3, 5에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)과 비교하여 0.1C에서 1st 방전용량 및 0.5C에서 1st 방전용량 모두 개선되었음을 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)의 0.1C에서 1st 방전용량은 비교예 3, 5에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)과 비교하여 각각 약 0.9mAh 및 약 1.8mAh 개선되었다. 또한 실시예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)의 0.5C에서 1st 방전용량은 비교예 3, 5에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)과 비교하여 각각 약 0.9mAh 및 약 2.37mAh 개선되었다.

[0216] 이러한 방전용량의 개선은 실시예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)의 이온 전도도의 향상에 의한 것으로 여겨진다.

[0217] 2-2 리튬 이차 전지(폴셀)의 수명 특성 평가

[0218] 상기 2.1의 화성 단계를 거친 실시예 6, 비교예 3, 및 실시예 10에 의해 각각 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)을 25℃에서 리튬 금속 대비 3.0~4.4V의 전압 범위에서 0.7C의 정전류로 충전을 실시한 다음 0.5C로 4.4V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 100mA 전류로 정전류 방전을 수행하였다. 이후, 동일한 충방전 과정을 99회 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 100회 반복적으로 실시하였다. 그 결과를 도 7a 내지 도 7c에 나타내었다. 이 때, 용량유지율을 하기 수학적 식 2로부터 계산하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[0219] [수학적 식 2]

[0220] 용량유지율(%)= [(100th 사이클 방전용량/1st 사이클 방전용량) × 100]

표 3

구분	100 th 사이클 용량유지율(%)
실시예 6	86.5
실시예 10	85.0
비교예 3	71.5

[0222] 표 3을 참조하면, 실시예 6 및 실시예 10에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)의 100th 사이클 용량유지율이 비교예 3에 의해 제조된 리튬 이차 전지(폴셀)과 비교하여 약 15% 증가하여 매우 개선되었음을 확인할 수 있다.

[0223] 2-3 리튬 이차 전지(코인셀)의 수명 특성 평가

[0224] 상기 2.1의 화성 단계와 동일한 과정의 화성 단계를 거친 실시예 12~14에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)에 대하여 25℃에서 리튬 금속 대비 3.0~4.4V의 전압 범위에서 0.7C의 정전류로 충전을 실시한 다음, 0.2C로

4.4V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 2.15mA 전류로 정전류 방전을 수행하였다.

[0225] 상술한 충방전 과정을 89회 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 90회 반복적으로 실시하였다. 용량유지율은 상기 수학식 2에서 100^{th} 사이클 방전용량 대신 90^{th} 사이클 방전용량을 대입하여 계산하였다. 그 결과를 표 4 및 도 8에 나타내었다.

표 4

구분	90^{th} 사이클 용량유지율(%)
실시예 12	68.5
실시예 13	78.0
실시예 14	83.6

[0227] 표 4 및 도 8을 참조하면, $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 나노입자 복합체의 함량이 가장 높은 실시예 14에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)의 용량유지율이 가장 높았고, $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 나노입자 복합체의 함량이 가장 낮은 실시예 12에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)의 용량유지율이 가장 낮았다. 이로써, $\text{SiO}_2\text{-PEG}_{500}$ 나노입자 복합체가 증가함에 따라 리튬 이차 전지(코인셀)의 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[0228] 평가예 3: 충방전 특성- 율속 성능 평가

[0229] 실시예 13~14 및 비교예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)에 대하여 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.40V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.40V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다. 이러한 충방전 과정을 2회 더 실시하여 화성 과정을 완료하였다.

[0230] 상기 화성 단계를 거친 리튬이차전지를 4.4V까지 0.1C로 CC 충전후 3.0V까지 0.1C의 정전류로 방전하였다.

[0231] 두번째 충전 사이클부터는 4.4V CC/CV 0.5C 충전후 0.05C 전류까지 충전후 3.0V 0.1C/0.2C/1.5C/2.0C의 rate로 방전을 실시하였다. 사이클 평가는 4.4V CC 1C 충전후 3.0V 1C 2회 방전을 실시하였다.

[0232] 또한 실시예 13~14 및 비교예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)에 대한 방전용량 변화를 각각 도 9에 나타내었다.

[0233] 상기 각 리튬 이차 전지의 율속 성능은 하기 수학식 3으로부터 계산되며, 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[0234] [수학식 3]

[0235] 율속 성능(rate capability, %)= $\{(\text{셀을 } 1.5\text{C 또는 } 2\text{C로 방전시킬 때의 방전용량})/(\text{셀을 } 0.2\text{C로 방전시킬 때의 방전용량})\} \times 100$

표 5

구분	율속 성능(1.5C/0.2C)(%)	율속 성능(2C/0.2C)(%)
실시예 13	85.4	71.5
실시예 14	87.2	78.3
비교예 6	85.2	69.2

[0237] 표 5 및 도 9를 참조하면, 실시예 13~14에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)과 비교예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지(코인셀)을 율속 성능(1.5C/0.2C)을 비교하여 각각 약 0.2%, 및 약 2.0% 향상되었고, 율속 성능(2.0C/0.2C)을 비교하여 각각 약 2.3%, 및 약 9.1% 향상되었음을 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0238] 1: 블록 공중합체, 2: 구조 도메인(structural domain),

3: 이온 전도성 도메인(ion conductive domain) 또는 고무상 도메인(rubbery domain) 또는 하드 도메인(hard domain),

4, 14: 표면 개질된 나노입자 복합체, 21: 양극,

12, 22: 음극, 13, 23: 전해질 보호막,

24: 중간층, 24a: 액체 전해질, 24b: 고체 전해질,

24c: 세퍼레이터, 100: 파우치형 리튬 이차 전지,

110: 전극 조립체,

111: 양극판,

112: 음극판(전해질(보호막) 포함),

113: 세퍼레이터,

115: 전극 탭들,

120: 외장재,

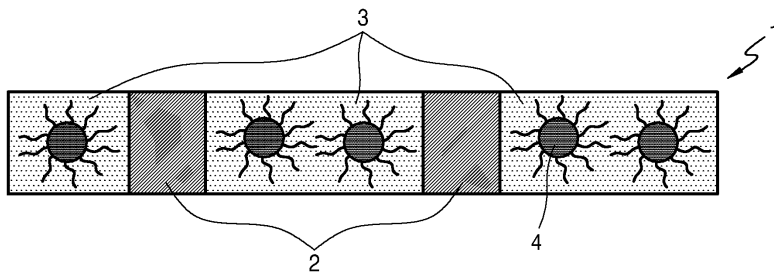
127: 테라스,

130: 리드탭,

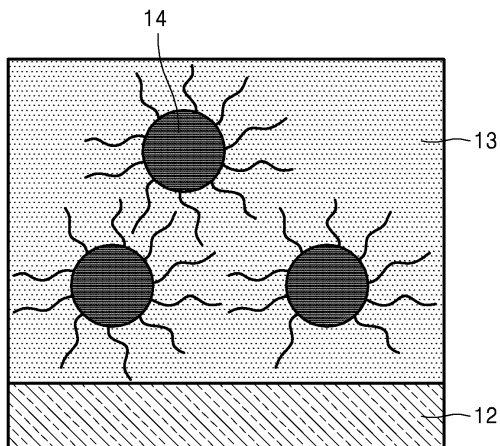
140: 탭 테이프

도면

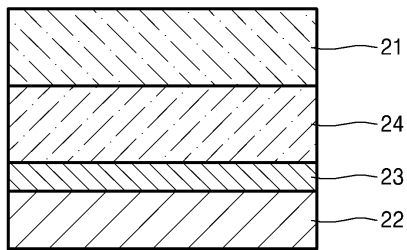
도면1



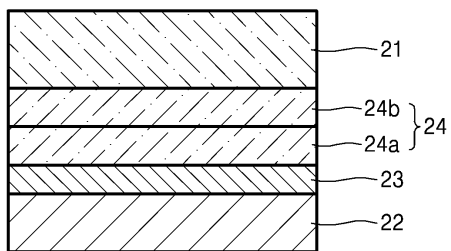
도면2



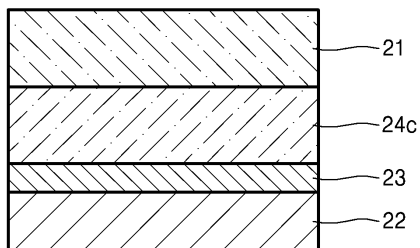
도면3a



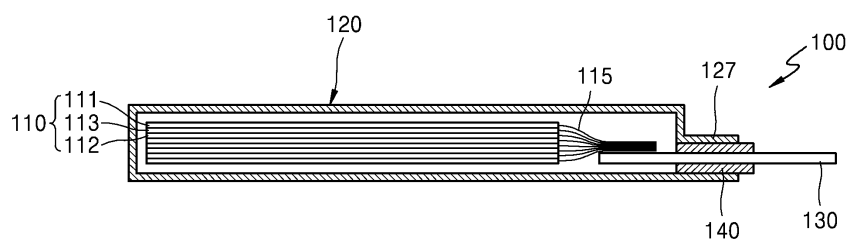
도면3b



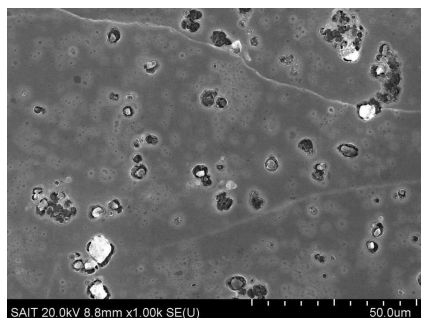
도면3c



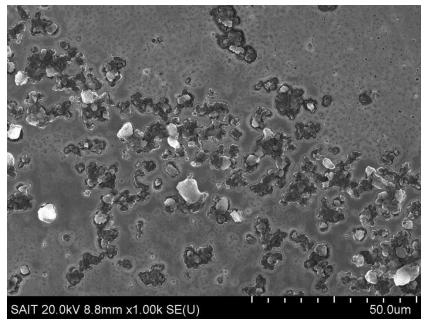
도면4



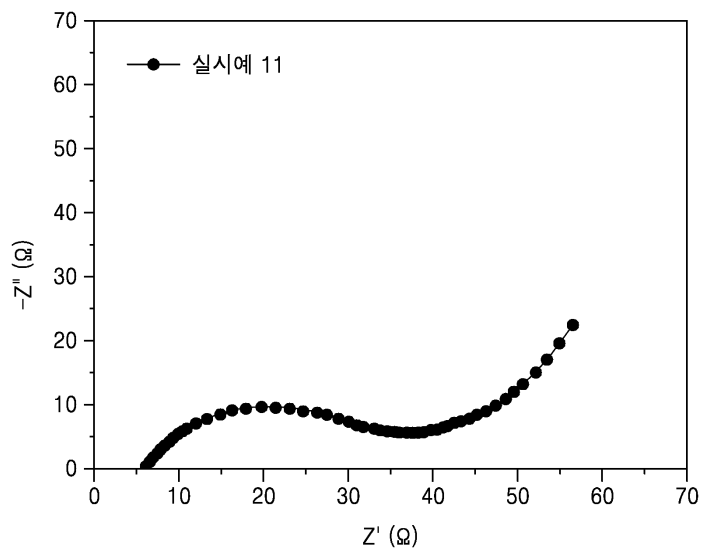
도면5a



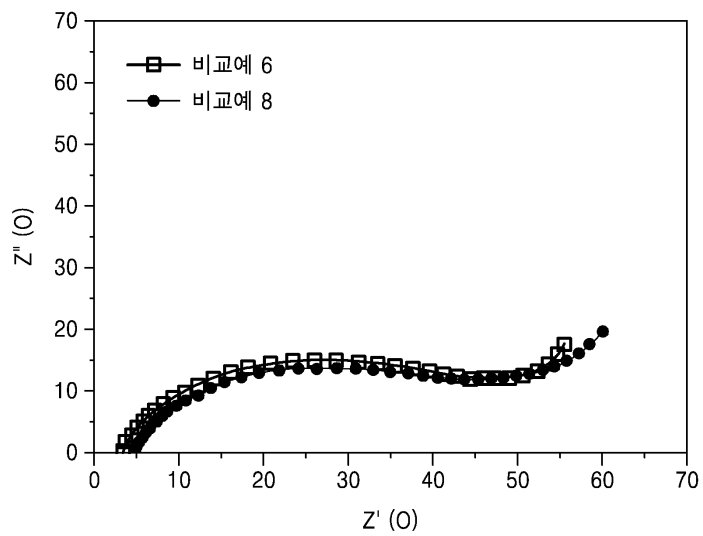
도면5b



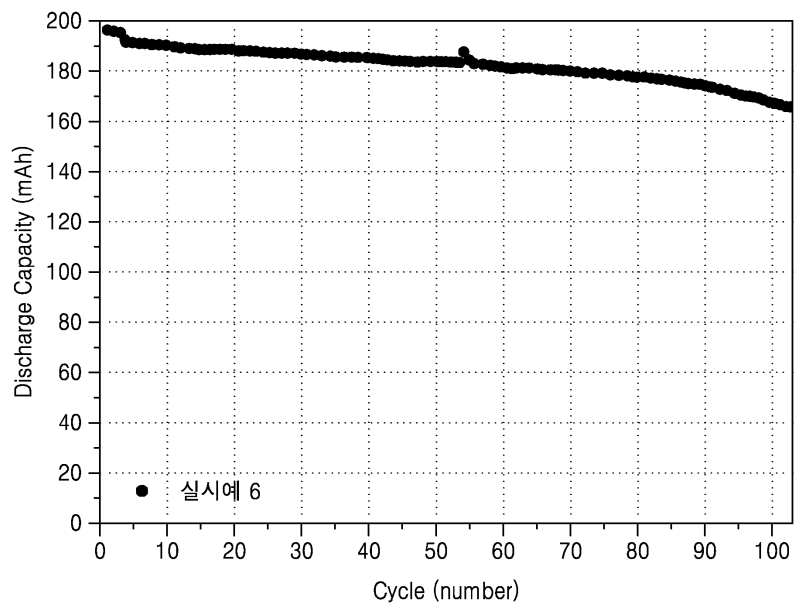
도면6a



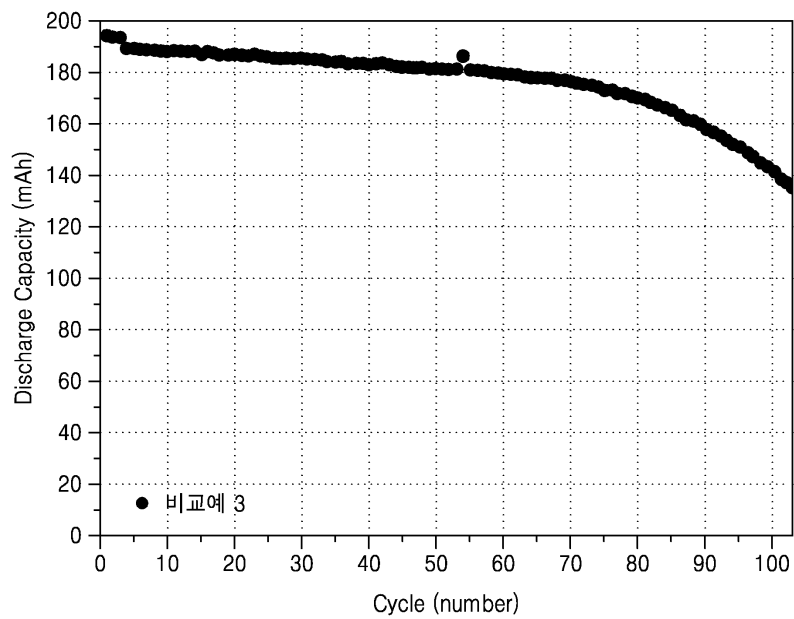
도면6b



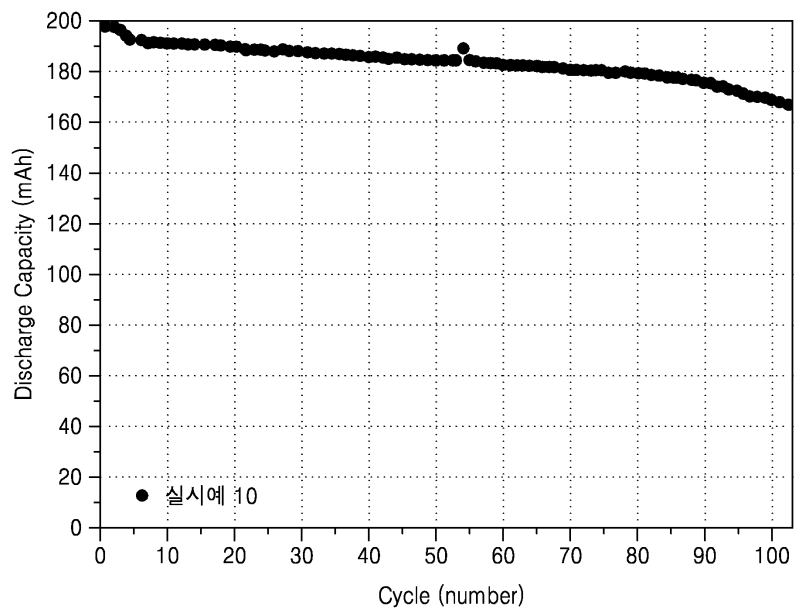
도면7a



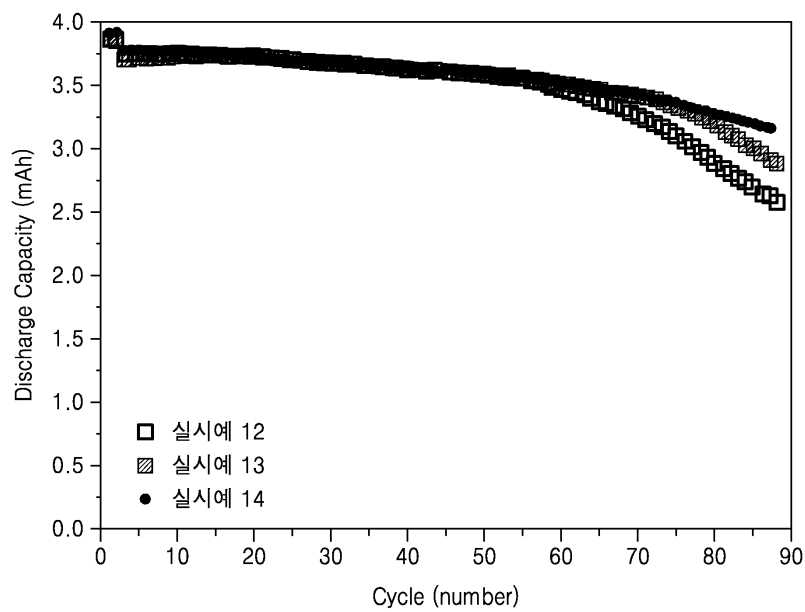
도면7b



도면7c



도면8



도면9

