



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0020624
(43) 공개일자 2020년02월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0099714
- (22) 출원일자 2019년08월14일
심사청구일자 2020년02월12일
- (30) 우선권주장
1020180095547 2018년08월16일 대한민국(KR)
1020180095548 2018년08월16일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
박솔지
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
안경호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인태평양

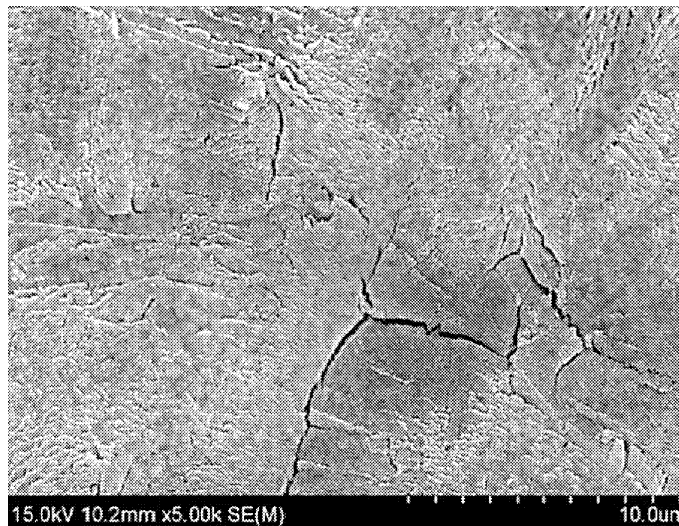
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법 및 이를 이용하여 제조한 리튬 이차 전지용 음극

(57) 요약

본 발명은 금속 박막을 포함하는 작업전극을 준비하는 단계, 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 염 중 선택되는 적어도 하나 이상의 염을 포함하는 첨가제 및 글라임계 용매를 포함하는 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 준비하는 단계, 상기 작업전극, 상대전극, 기준전극 및 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 포함하는 반쪽 전지를 형성하는 단계, 상기 반쪽 전지를 구동시켜 상기 작업전극 상에 제1고체 전해질층을 형성하는 단계 및 상기 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극을 분리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법 및 상기 방법에 의하여 제조되는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0562 (2013.01)

H01M 4/0445 (2013.01)

H01M 4/0452 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 2300/0068 (2013.01)

H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

이철행

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

한준혁

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

금속 박막을 포함하는 작업전극을 준비하는 단계;

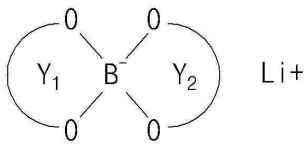
상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 염 중 선택되는 적어도 하나 이상의 염을 포함하는 첨가제 및 글라이머 용매를 포함하는 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 준비하는 단계;

상기 작업전극, 상대전극, 기준전극 및 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 포함하는 반쪽 전지를 형성하는 단계;

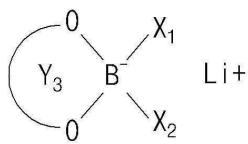
상기 반쪽 전지를 구동시켜 상기 작업전극 상에 제1고체 전해질층을 형성하는 단계; 및

상기 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극을 분리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법;

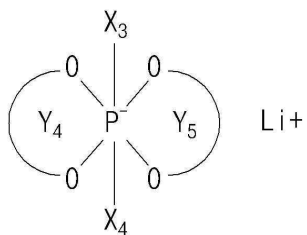
[화학식 1]



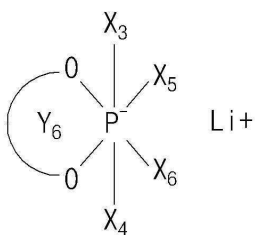
[화학식 2]



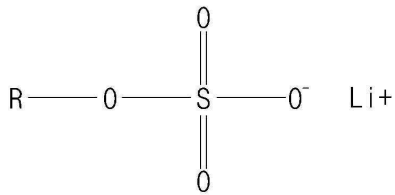
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, 상기 Y₁ 내지 Y₆은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리의 수소는 할로젠 원소, 산소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있으며,

상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, 상기 X₁ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고,

상기 화학식 5에서, 상기 R은 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알킬기임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 작업전극을 준비하는 단계는 금속 박막 상에 무기 산화물 입자 및 폴리머를 포함하는 제2고체 전해질층을 형성하는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

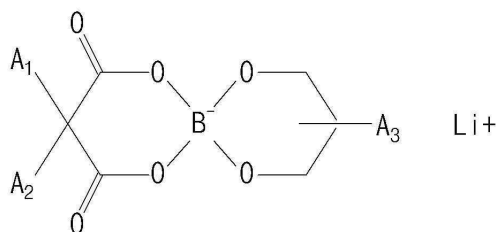
상기 제1고체 전해질층은 상기 금속 박막과 제2고체 전해질 층 사이에 형성되는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

청구항 4

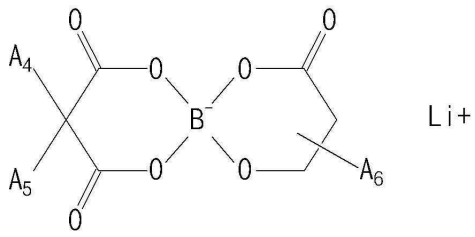
제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 염은, 하기 화학식 1-1 내지 1-13으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법:

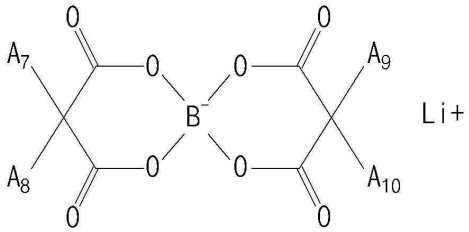
[화학식 1-1]



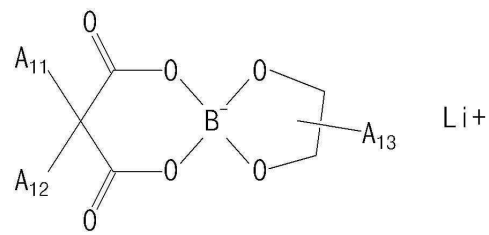
[화학식 1-2]



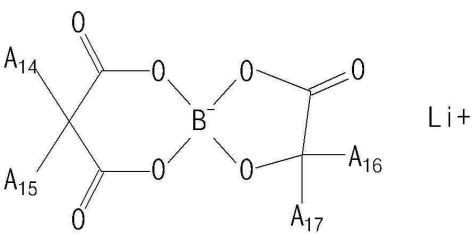
[화학식 1-3]



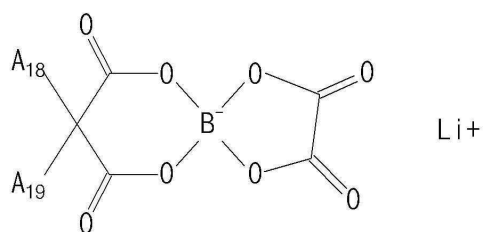
[화학식 1-4]



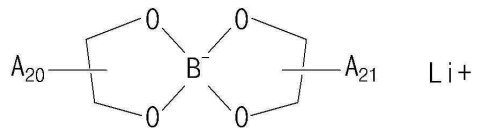
[화학식 1-5]



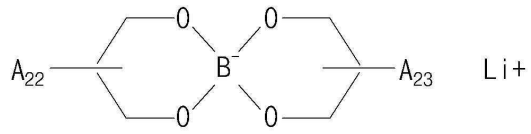
[화학식 1-6]



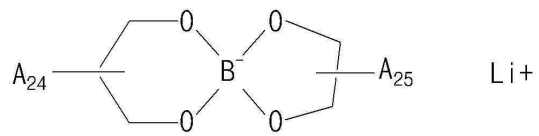
[화학식 1-7]



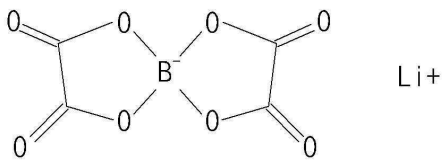
[화학식 1-8]



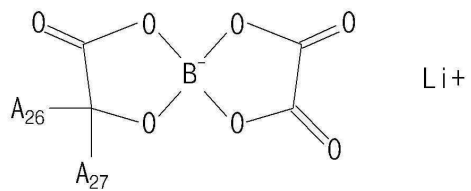
[화학식 1-9]



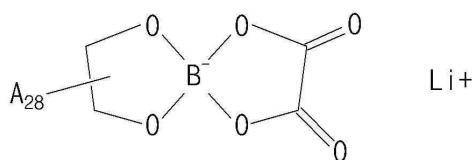
[화학식 1-10]



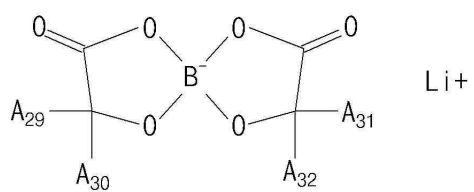
[화학식 1-11]



[화학식 1-12]



[화학식 1-13]

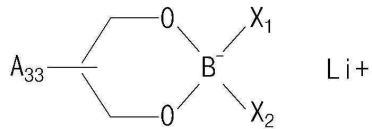


상기 화학식 1-1 내지 화학식 1-13에서, 상기 A₁ 내지 A₃₂는 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원소 및 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것임.

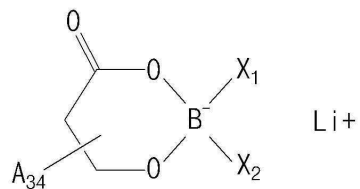
청구항 5

상기 화학식 2로 표시되는 염은, 하기 화학식 2-1 내지 2-6으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법:

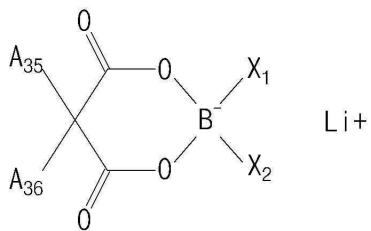
[화학식 2-1]



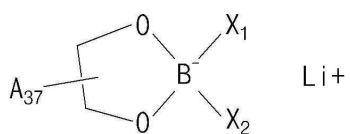
[화학식 2-2]



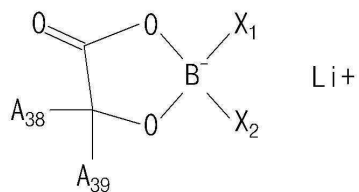
[화학식 2-3]



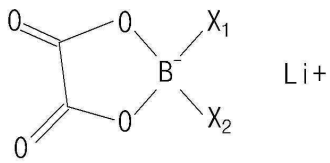
[화학식 2-4]



[화학식 2-5]



[화학식 2-6]



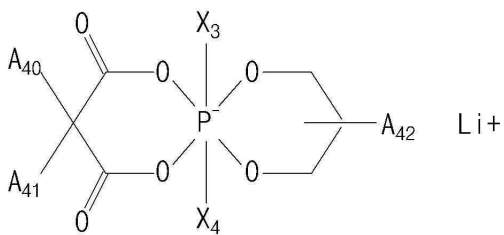
상기 화학식 2-1 내지 2-6에서, 상기 X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A_{33} 내지 A_{39} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것임.

청구항 6

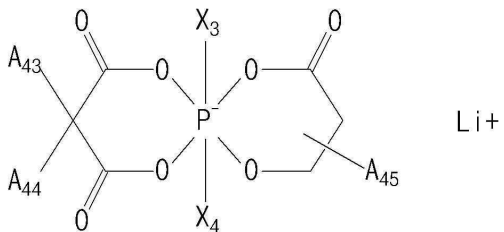
제1항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 염은, 하기 화학식 3-1 내지 3-13으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법:

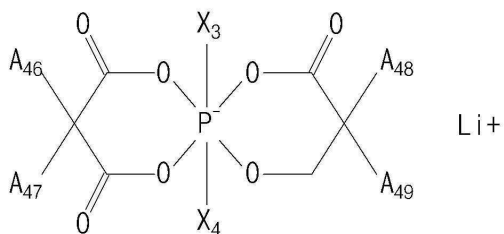
[화학식 3-1]



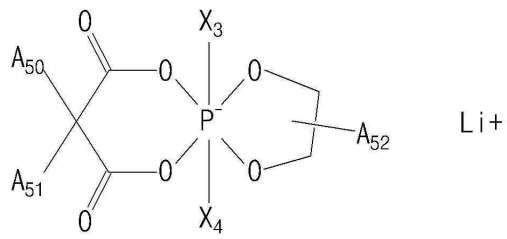
[화학식 3-2]



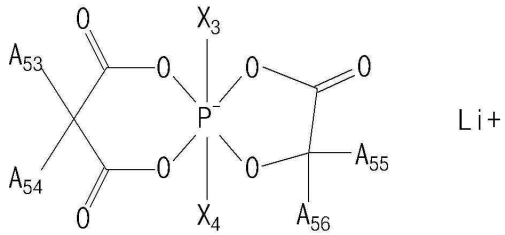
[화학식 3-3]



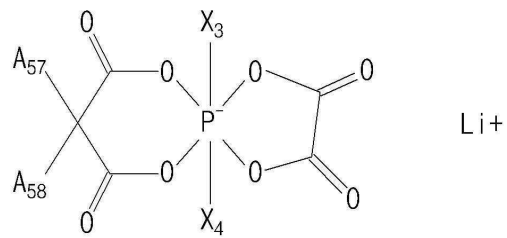
[화학식 3-4]



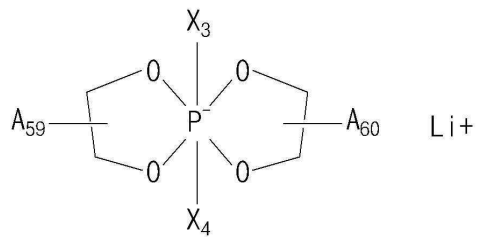
[화학식 3-5]



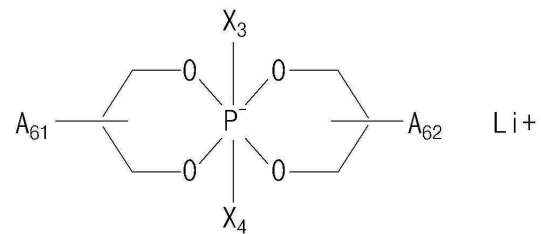
[화학식 3-6]



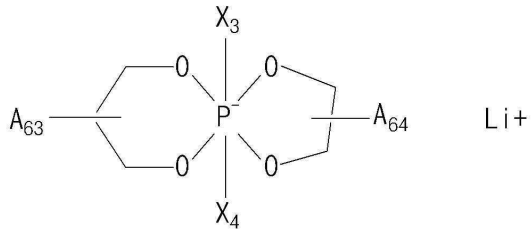
[화학식 3-7]



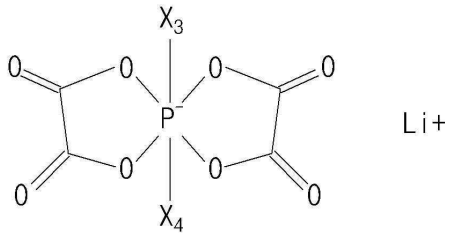
[화학식 3-8]



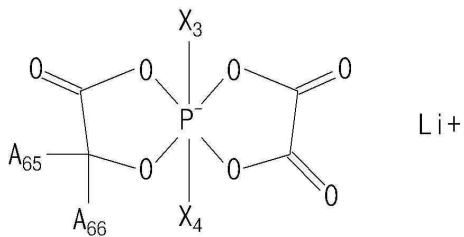
[화학식 3-9]



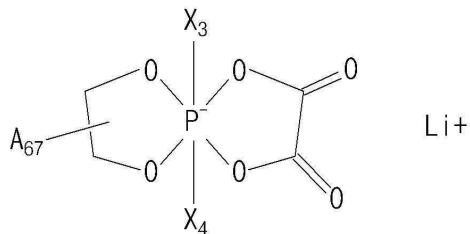
[화학식 3-10]



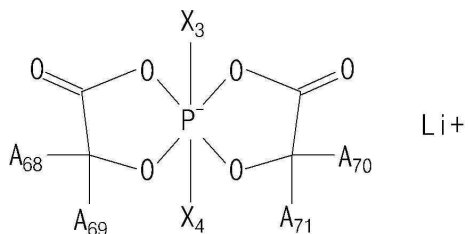
[화학식 3-11]



[화학식 3-12]



[화학식 3-13]



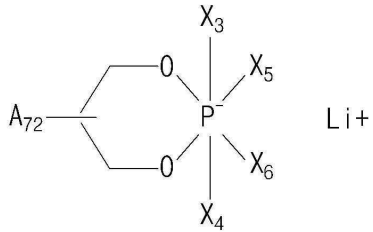
상기 화학식 3-1 내지 화학식 3-13에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로겐 원소이고, 상기 A₄₀ 내지 A₇₁은 각각 독립적으로, 수소, 할로겐 원소 및 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것임.

청구항 7

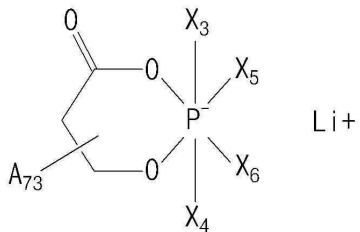
제1항에 있어서,

상기 화학식 4로 표시되는 염은, 하기 화학식 4-1 내지 4-6으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법:

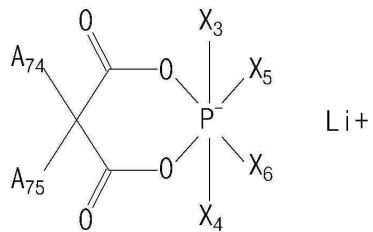
[화학식 4-1]



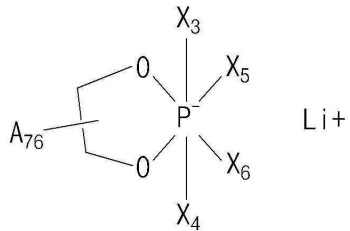
[화학식 4-2]



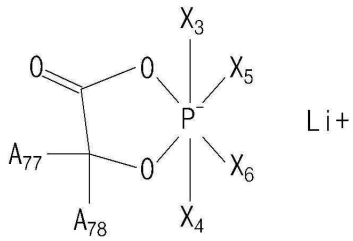
[화학식 4-3]



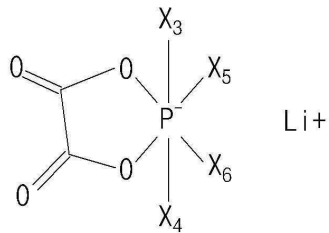
[화학식 4-4]



[화학식 4-5]



[화학식 4-6]



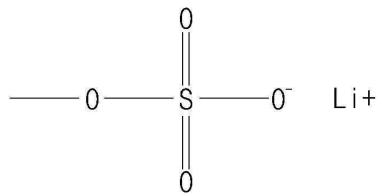
상기 화학식 4-1 내지 화학식 4-6에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₇₂ 내지 A₇₈은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것임.

청구항 8

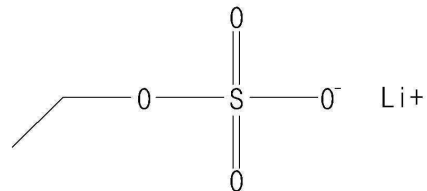
제1항에 있어서,

상기 화학식 5로 표시되는 염은, 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법:

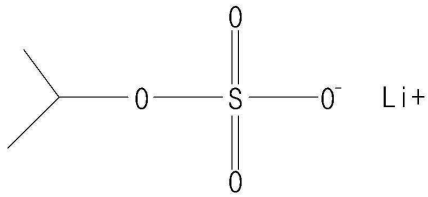
[화학식 5-1]



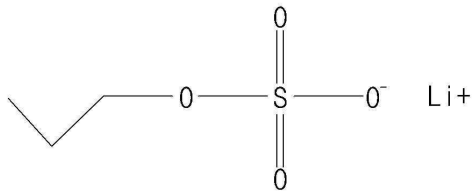
[화학식 5-2]



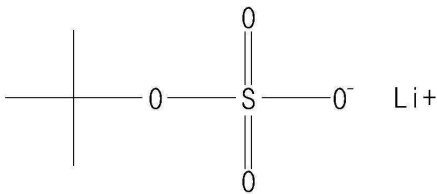
[화학식 5-3]



[화학식 5-4]



[화학식 5-5]



청구항 9

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 30 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 무기 산화물 입자는, Li, La, Zr, Ti, Al, Ge, P, W, Nb, Te, Ln, Si, Nd, N, S, Ba, Ga, In, F, Cl, Br, I, As, Se, Te, Sb, Sn 및 Ru 로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상의 원소를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 금속 박막은, 구리, 니켈 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

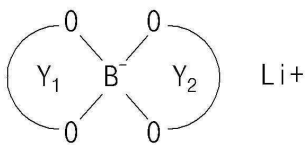
상기 금속 박막은, 다층 구조이고, 리튬을 포함하는 금속 층을 적어도 한 층 이상 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

청구항 13

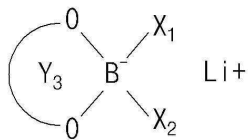
금속 박막 및 상기 금속박막 상에 형성되는 제1고체 전해질층을 포함하고,

상기 제1고체 전해질층은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 염 중 선택되는 적어도 하나 이상의 염을 포함하는 첨가제 및 글라임계 용매를 포함하는 제1고체 전해질층 형성용 조성물이 환원되어 형성되는 것인 리튬 이차 전지용 음극:

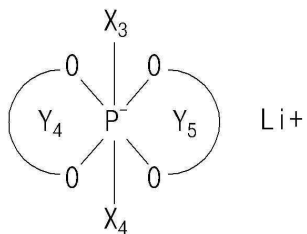
[화학식 1]



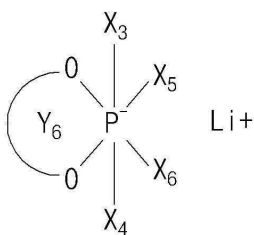
[화학식 2]



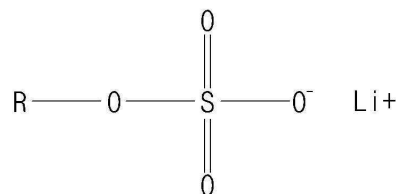
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, 상기 Y₁ 내지 Y₆은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리

의 수소는 할로젠 원소, 산소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있으며,

상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, 상기 X_1 내지 X_6 은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고,

상기 화학식 5에서, 상기 R은 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알킬기임.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제1고체 전해질층 상에 무기 산화물 입자 및 폴리머를 포함하는 제2고체 전해질층을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법, 이를 이용하여 제조한 리튬 이차 전지용 음극에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 계면 저항을 감소시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법, 이를 이용하여 제조한 리튬 이차 전지용 음극에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 정보사회의 발달로 인한 개인 IT 디바이스와 전산망이 발달되고 이에 수반하여 전반적인 사회의 전기에너지에 대한 의존도가 높아지면서, 전기 에너지를 효율적으로 저장하고 활용하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.

[0004] 이를 위해 개발된 기술 중 여러 용도에 가장 적합한 기술이 이차전지 기반 기술이다. 이차전지의 경우 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있을 정도로 소형화가 가능하며, 전기자동차, 전력 저장 장치 등에 적용될 수도 있기 때문에 이에 대한 관심이 대두되고 있다. 이런 이차전지 기술 중, 이론적으로 에너지 밀도가 가장 높은 전지 시스템인 리튬 이차 전지가 각광을 받고 있으며, 현재 여러 디바이스에 적용되고 있다.

[0005] 일반적으로, 리튬 이차 전지는, 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 구성된 양극과, 리튬을 저장할 수 있는 음극, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 전해질로 구성되어 있고, 선택적으로 분리막을 포함한다. 이중 전해질의 경우 전지의 안정성(stability)과 안전성(safety) 등에 큰 영향을 주는 구성 성분으로 알려지면서, 이에 대해 많은 연구가 진행되고 있다.

[0006] 음극의 전위는 리튬 이차 전지에 사용되는 전해질의 전위창(potential window)보다 낮으므로, 전해질은 전지의 활성화 또는 충/방전 단계에서 음극 상에서 환원되며 분해된다. 이렇게 환원 분해된 전해질의 산물은 리튬 이온은 투과시키지만, 전해질의 추가 분해반응은 억제시킬 수 있는 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 막을 형성하게 된다.

[0007] 한편, 리튬 이차 전지는, 충방전 혹은 저장 도중 계면 저항이 증가하고, 용량이 감퇴된다는 문제점이 존재한다. 이러한 문제의 원인 중 하나로 제시되고 있는 것이 전해질에 포함되어 있는 염의 추가 분해반응이다. 구체적으로, SEI 막을 형성한 이후, 전해질에 포함되어 있는 염이 음극의 표면과 추가로 반응하여 SEI 막의 일부분의 두께가 더 두꺼워져 불균일한 SEI 막을 형성하거나, 초기에 형성된 SEI 막을 손상시킬 수 있다. 이로 인하여 전해질은 연쇄적인 분해반응을 일으킬 수 있고, 음극의 자가 방전을 유발시킬 수 있다.

[0008] 또한, 상기 SEI 막이 불안정하게 형성되면, 전해액의 추가적인 분해반응을 억제시키지 못하고, SEI 막을 손상시키고 동시에 계면 저항을 상승시켜, 전체 전지의 전위가 저하될 수 있고, 전지의 용량 특성 또한 저하될 수 있다. 특히, 전지가 과충전되는 경우, 전해액의 추가적인 분해반응이 더 활발하게 일어날 수 있어, 상기와 같은 문제점이 발생함은 물론, 계면 저항 상승에 따른 전지 내부의 발열, 발화 현상이 문제될 수 있다.

[0009] 한편, 최근에는 전지의 안전성 개선을 위해 고체 폴리머 전해질, 고체 전해질을 전지에 적용하려는 연구가 활발하게 진행 중인데, 고체 형태의 전해질의 경우, 액체나 젤 형태의 전해질을 전지에 적용하는 경우보다 계면 저

항에 더 크게 영향을 받게 되어 문제된다.

[0010] 따라서, 음극 상에 안정적인 고체 전해질 층을 형성 및 유지 시켜, 전지의 용량을 높게 유지하면서, 음극 계면 저항이 낮아지는 것을 억제시키는 방법을 고안해볼 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0008048호

발명의 내용

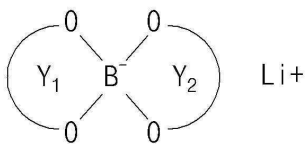
해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 음극과 전해질과의 계면 저항을 감소시키고, 용량특성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법 및 이를 이용하여 제조되는 음극을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

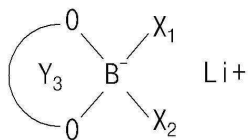
[0015] 일 측면에서, 본 발명은, 금속박막을 작업전극으로 준비하는 단계, 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 염 중 선택되는 적어도 하나 이상의 염을 포함하는 첨가제 및 글라임계 용매를 포함하는 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 준비하는 단계, 상기 작업전극, 상대전극, 기준전극 및 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 포함하는 반쪽 전지를 형성하는 단계, 상기 반쪽 전지를 구동시켜 상기 작업전극 상에 제1고체 전해질층을 형성하는 단계 및 상기 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극을 분리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.

[0016] [화학식 1]



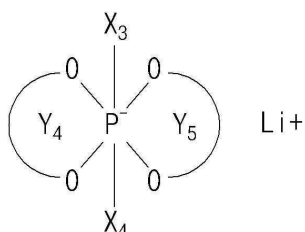
[0017]

[0018] [화학식 2]



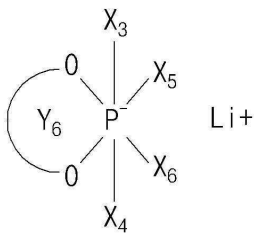
[0019]

[0020] [화학식 3]



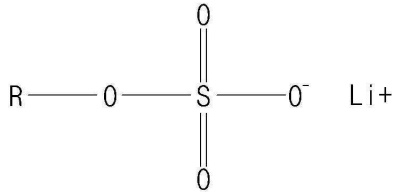
[0021]

[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] [화학식 5]



[0025]

[0026] 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, 상기 Y₁ 내지 Y₆은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리의 수소는 할로젠 원소, 산소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있으며, 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, 상기 X₁ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 화학식 5에서, 상기 R은 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

[0027] 예를 들어, 상기 작업전극으로 금속 박막 상에 무기 산화물 입자 및 폴리머를 포함하는 제2고체 전해질 층을 형성하여 준비할 수 있다.

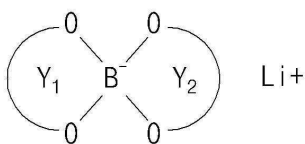
[0028] 상기 첨가제는 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 30 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0029] 한편, 상기 금속박막은, 구리, 니켈 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 상기 금속박막은, 다층 구조이고, 리튬을 포함하는 금속 층을 적어도 한 층 이상 포함하는 것일 수 있다.

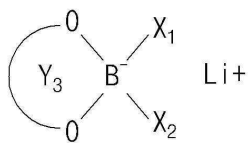
[0031] 다른 구현 예로서, 본 발명은 금속박막 및 상기 금속박막 상에 형성되는 제1고체 전해질층을 포함하고, 상기 제1고체 전해질층은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 염 중 선택되는 적어도 하나 이상의 염을 포함하는 첨가제 및 글라임계 용매를 포함하는 제1고체 전해질층 형성용 조성물이 환원되어 형성되는 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.

[0032] [화학식 1]



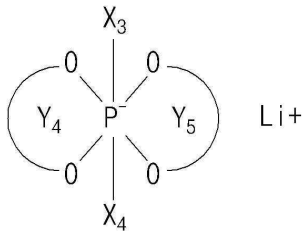
[0033]

[0034] [화학식 2]



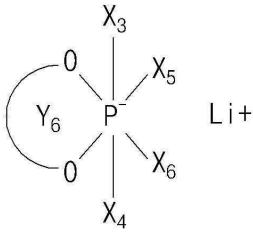
[0035]

[0036] [화학식 3]



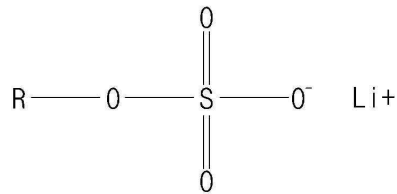
[0037]

[0038] [화학식 4]



[0039]

[0040] [화학식 5]



[0041]

[0042] 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, 상기 Y₁ 내지 Y₆은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리의 수소는 할로젠 원소, 산소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있으며, 상기 화학식 2 내지 화학식 4에서, 상기 X₁ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 화학식 5에서, 상기 R은 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

[0043] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극은 상기 제1고체 전해질층 상에 무기 산화물 입자 및 폴리머를 포함하는 제2고체 전해질층을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법을 사용하여 음극을 제조하게 되면, 고체 전해질층이 안정적으로 형성된 음극을 전지에 적용할 수 있으므로, 전해질의 추가적인 분해 반응을 억제시킬 수 있어 음극의 계면 저항 상승을 방지하고, 전지의 용량 특성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0047] 도 1은 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2는 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3은 실시예 3에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 4는 실시예 4에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

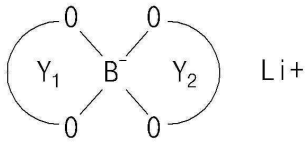
- [0048] 이하, 본 발명에 대해 보다 자세히 설명한다.
- [0049] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0051] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0053] **<리튬 이차 전지용 음극의 제조방법>**
- [0054] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법은 (1) 작업전극 준비단계, (2) 제1고체 전해질층 형성용 조성물 준비단계, (3) 반쪽 전지 형성 단계, (4) 작업전극 상에 제1고체 전해질층 형성 단계, (5) 상기 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극의 분리 단계를 포함한다. 이하 각 단계 별로 설명한다.
- [0056] **(1) 작업전극 준비단계**
- [0057] 먼저, 금속박막을 포함하는 작업전극을 준비한다. 작업전극이란, 리튬 이차 전지용 전극을 형성하기 위해서 사용되는 것으로서, 반쪽 전지(half-cell)는 완전 전지(full-cell)와 달리, 환원전극 혹은 산화전극 중 한쪽 전극만을 작업전극으로 할 수 있다. 이때, 작업전극, 상대전극 및 기준전극을 준비한 후, SEI 형성용 조성물을 개재하게 되면, 하기 단계에 의해 반쪽 전지가 구동됨에 따라, SEI 형성용 조성물은 이온전달 매개로서 사용됨과 동시에, 작업전극 상에서 환원됨에 따라 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 막을 형성할 수 있다.
- [0058] 이때, 상기 금속박막에 사용되는 금속은 구리, 니켈 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0059] 한편, 상기 금속박막은, 다층 구조일 수 있고, 리튬을 포함하는 금속 층을 적어도 한 층 이상 포함할 수 있다.
- [0060] 구체적인 예를 들어, 상기 금속박막이 구리 및 니켈으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합으로 구성되는 경우, 상기 금속박막은 표면에 리튬을 포함하는 금속 층을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 리튬 금속 층을 더 포함하기 위한 방법으로는, 금속박막 상에 리튬 금속을 압연, 스퍼터링 또는 전해도금방식 등, 통상의 금속 층을 형성하는 방법들을 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0061] 리튬 금속 층을 더 포함하는 금속박막을 작업전극으로 사용하는 경우, 전지가 충전되는 동안 리튬 이온(Li⁺)이 작업전극으로 유입되어 리튬 금속으로 증착(deposition)될 때, 표면 에너지 측면 상 보다 더 균일하게 증착될 수 있다.
- [0062] 한편, 상기 작업전극으로는 금속 박막을 단독으로 사용할 수도 있고, 금속 박막 상에 무기 산화물 입자 및 폴리머를 포함하는 제2고체 전해질층을 형성된 것을 사용할 수도 있다.
- [0063] 제2고체 전해질층은 용매에 무기 산화물 입자 및 폴리머를 투입한 후 교반시켜 형성되는 제2고체 전해질층 형성용 조성물을 상기 금속 박막의 일 표면에 도포한 뒤 건조 등과 같은 방법으로 용매를 제거하여 형성될 수 있다.
- [0064] 상기와 같이 제2고체 전해질층이 형성된 금속 박막을 작업전극으로서 준비하여 제조된 리튬 이차 전지용 음극이 고체 전해질과 함께 사용되는 경우, 전극과 전해질의 계면 상 접촉 저항을 낮춰줄 수 있고, 이온 전도성이 높은 무기 산화물 입자를 함께 사용하게 되어 전지 내 이온 전도도 또한 향상시킬 수 있다.
- [0065] 상기 용매의 경우, NMP(N-메틸-2-피롤리돈) 등의 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0066] 상기 무기 산화물 입자는 Li, La, Zr, Ti, Al, Ge, P, W, Nb, Te, Ln, Si, Nd, N, S, Ba, Ga, In, F, Cl, Br, I, As, Se, Te, Sb, Sn 및 Ru 로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 폴리머의 경우, 특정 종류로 한정되는 것은 아니고, 상기 무기 산화물 입자를 바인딩(binding)할 수 있고,

물리적 강성 등을 개선시키며, 고온 안전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있는 것이라면 어떠한 폴리머든지 사용될 수 있다.

[0069] (2) 제1고체 전해질층 형성용 조성물 준비단계

[0070] 다음으로, 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 준비하는 단계에 대해 설명한다. 본 발명에 따른 제1고체 전해질층 형성용 조성물은, 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 염 중 선택되는 적어도 하나 이상의 염을 포함하는 첨가제 및 글라이머(glyme)계 용매를 포함한다.

[0071] [화학식 1]

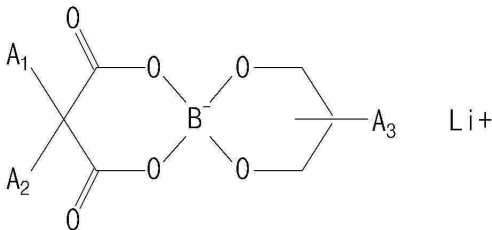


[0072]

[0073] 상기 화학식 1에서, 상기 Y₁ 및 Y₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리의 수소는 할로겐 원소, 산소 및 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있다.

[0074] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 염은, 하기 화학식 1-1 내지 1-13으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시될 수 있다.

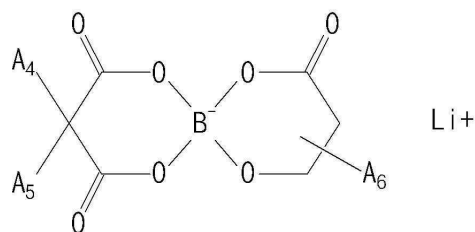
[0075] [화학식 1-1]



[0076]

[0077] 상기 화학식 1-1에서, 상기 A₁ 내지 A₃은 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원소 및 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

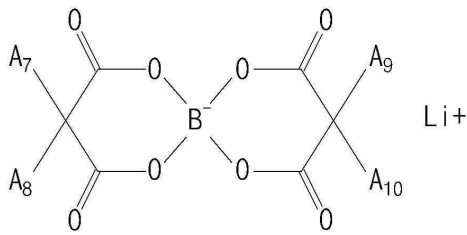
[0078] [화학식 1-2]



[0079]

[0080] 상기 화학식 1-2에서, 상기 A₄ 내지 A₆은 각각 독립적으로 수소, 할로겐 원소 및 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

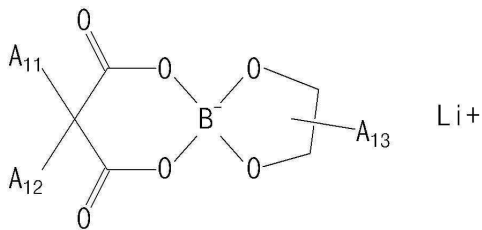
[0081] [화학식 1-3]



[0082]

[0083] 상기 화학식 1-3에서, 상기 A₇ 내지 A₁₀은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

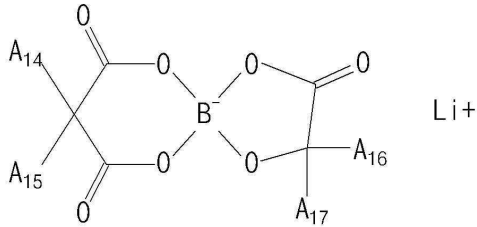
[0084] [화학식 1-4]



[0085]

[0086] 상기 화학식 1-4에서, 상기 A₁₁ 내지 A₁₃은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

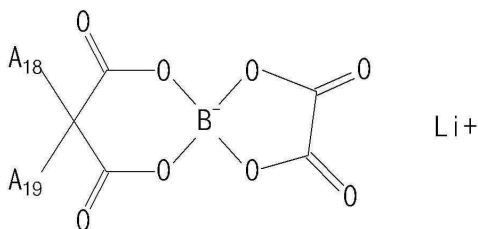
[0087] [화학식 1-5]



[0088]

[0089] 상기 화학식 1-5에서, 상기 A₁₄ 내지 A₁₇은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

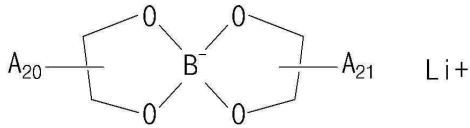
[0090] [화학식 1-6]



[0091]

[0092] 상기 화학식 1-6에서, 상기 A₁₈ 및 A₁₉는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

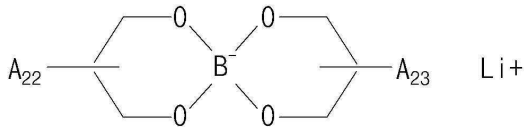
[0093] [화학식 1-7]



[0094]

[0095] 상기 화학식 1-7에서, 상기 A₂₀ 및 A₂₁은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

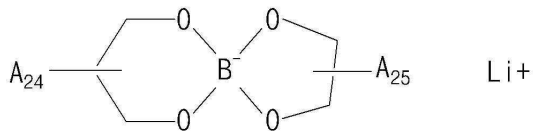
[0096] [화학식 1-8]



[0097]

[0098] 상기 화학식 1-8에서, 상기 A₂₂ 및 A₂₃은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

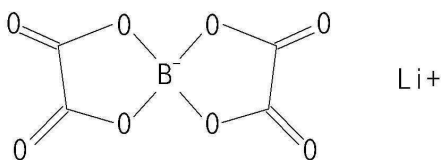
[0099] [화학식 1-9]



[0100]

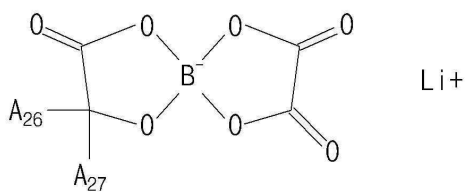
[0101] 상기 화학식 1-9에서, 상기 A₂₄ 및 A₂₅는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0102] [화학식 1-10]



[0103]

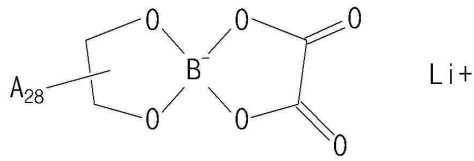
[0104] [화학식 1-11]



[0105]

[0106] 상기 화학식 1-11에서, 상기 A₂₆ 및 A₂₇은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

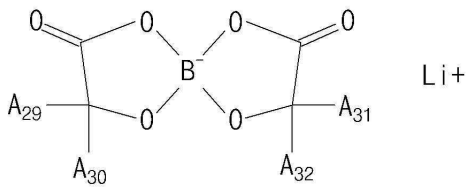
[0107] [화학식 1-12]



[0108]

[0109] 상기 화학식 1-12에서, 상기 A₂₈은 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

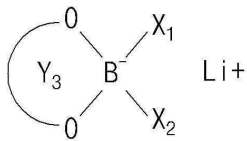
[0110] [화학식 1-13]



[0111]

[0112] 상기 화학식 1-13에서, 상기 A₂₉ 내지 A₃₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0114] [화학식 2]

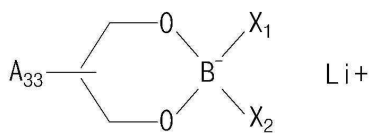


[0115]

[0116] 상기 화학식 2에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, Y₃은 탄소수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리의 수소는 할로젠 원소, 산소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있다.

[0117] 이때, 상기 화학식 2로 표시되는 염은, 하기 화학식 2-1 내지 2-6으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시될 수 있다.

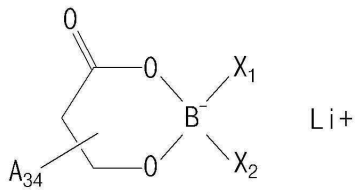
[0118] [화학식 2-1]



[0119]

[0120] 상기 화학식 2-1에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₃₃은 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

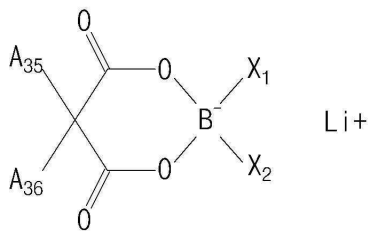
[0121] [화학식 2-2]



[0122]

[0123] 상기 화학식 2-2에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₃₄는 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

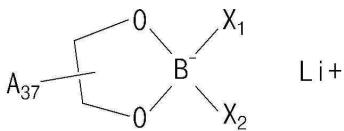
[0124] [화학식 2-3]



[0125]

[0126] 상기 화학식 2-3에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₃₅ 및 A₃₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

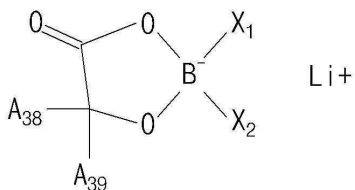
[0127] [화학식 2-4]



[0128]

[0129] 상기 화학식 2-4에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₃₇은 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

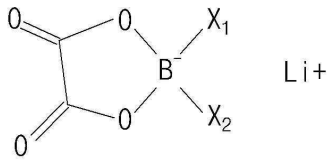
[0130] [화학식 2-5]



[0131]

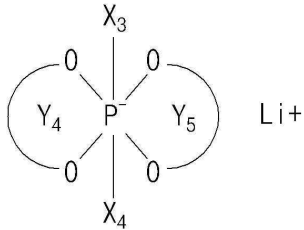
[0132] 상기 화학식 2-5에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₃₈ 및 A₃₉는 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0133] [화학식 2-6]



[0134]
 [0135] 상기 화학식 2-6에서, 상기 X₁ 및 X₂는 각각 독립적으로 할로젠 원소이다.

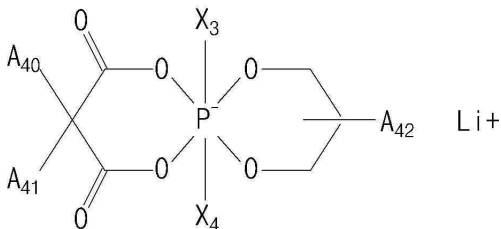
[0136] [화학식 3]



[0137]
 [0138] 상기 화학식 3에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 Y₄ 및 Y₅는 각각 독립적으로 탄소 수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리의 수소는 할로젠 원소, 산소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있다.

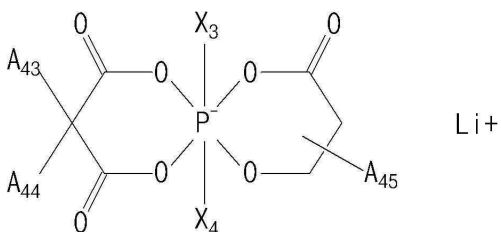
[0139] 이때, 상기 화학식 3으로 표시되는 염은, 하기 화학식 3-1 내지 3-13으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되는 것일 수 있다.

[0140] [화학식 3-1]



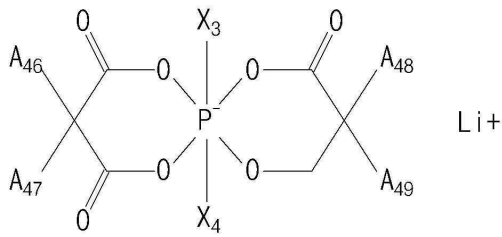
[0141]
 [0142] 상기 화학식 3-1에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₄₀ 내지 A₄₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0143] [화학식 3-2]



[0144]
 [0145] 상기 화학식 3-2에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₄₃ 내지 A₄₅는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

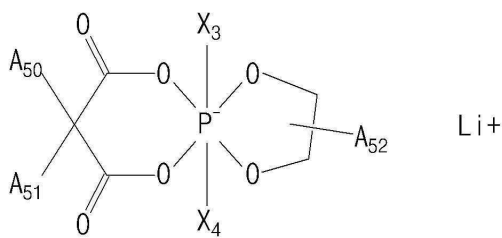
[0146] [화학식 3-3]



[0147]

[0148] 상기 화학식 3-3에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₄₆ 내지 A₄₉는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

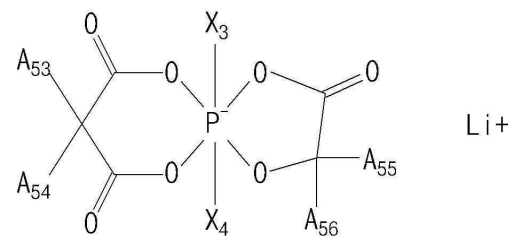
[0149] [화학식 3-4]



[0150]

[0151] 상기 화학식 3-4에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₅₀ 내지 A₅₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

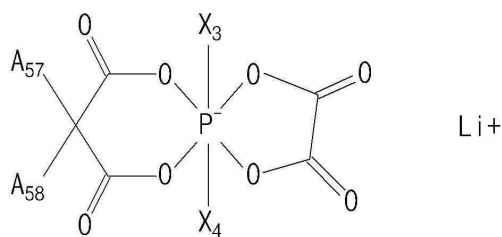
[0152] [화학식 3-5]



[0153]

[0154] 상기 화학식 3-5에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₅₃ 내지 A₅₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0155] [화학식 3-6]

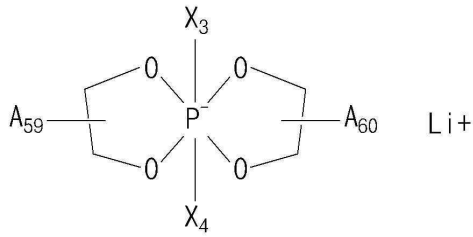


[0156]

[0157] 상기 화학식 3-6에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₅₇ 및 A₅₈는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는

것이다.

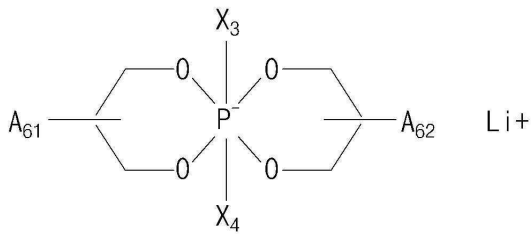
[0158] [화학식 3-7]



[0159]

[0160] 상기 화학식 3-7에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₅₉ 및 A₆₀은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

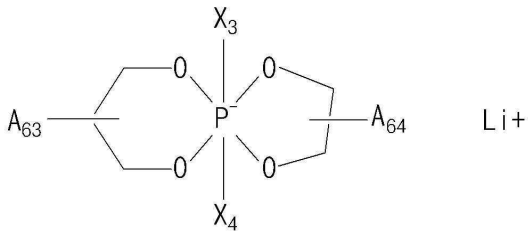
[0161] [화학식 3-8]



[0162]

[0163] 상기 화학식 3-8에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₆₁ 및 A₆₂는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

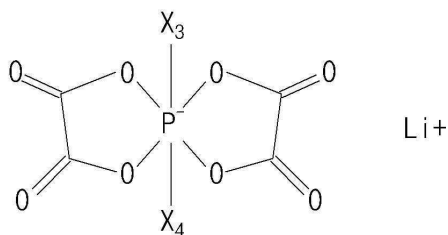
[0164] [화학식 3-9]



[0165]

[0166] 상기 화학식 3-9에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₆₃ 및 A₆₄는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

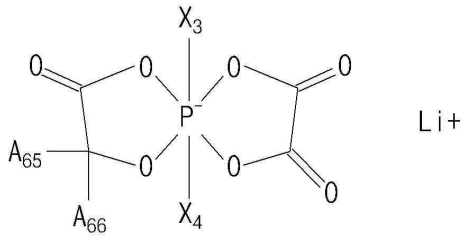
[0167] [화학식 3-10]



[0168]

[0169] 상기 화학식 3-10에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이다.

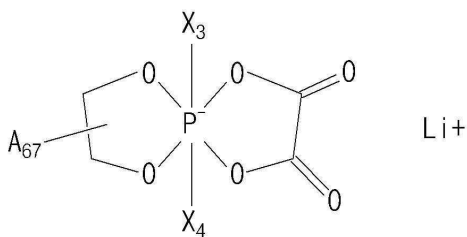
[0170] [화학식 3-11]



[0171]

[0172] 상기 화학식 3-11에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₆₅ 및 A₆₆은 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

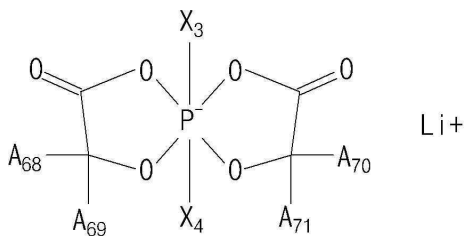
[0173] [화학식 3-12]



[0174]

[0175] 상기 화학식 3-12에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₆₇은 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

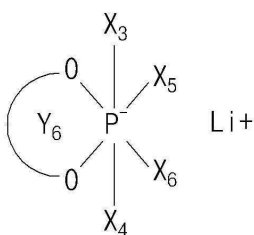
[0176] [화학식 3-13]



[0177]

[0178] 상기 화학식 3-13에서, 상기 X₃ 및 X₄는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₆₉ 내지 A₇₁은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0179] [화학식 4]



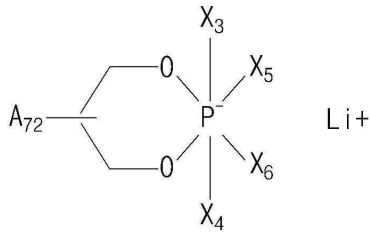
[0180]

[0181] 상기 화학식 4에서, 상기 X₃ 내지 X₆는 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, Y₆은 탄소수 1 내지 3의 고리이고, 상기 고리의 수소는 할로젠 원소, 산소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기 중 적어도 하나 이상으로 치환될 수 있다.

[0182] 상기 화학식 4로 표시되는 염은, 하기 화학식 4-1 내지 4-6으로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되

는 것일 수 있다.

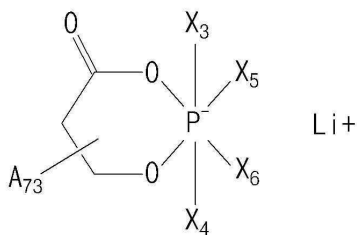
[0183] [화학식 4-1]



[0184]

[0185] 상기 화학식 4-1에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₇₂는 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

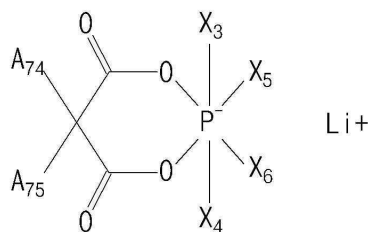
[0186] [화학식 4-2]



[0187]

[0188] 상기 화학식 4-2에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₇₃는 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

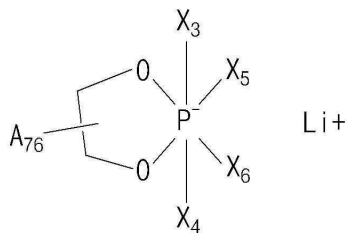
[0189] [화학식 4-3]



[0190]

[0191] 상기 화학식 4-3에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₇₄ 및 A₇₅는 각각 독립적으로 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

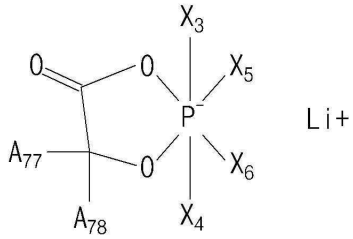
[0192] [화학식 4-4]



[0193]

[0194] 상기 화학식 4-4에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₇₆는 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

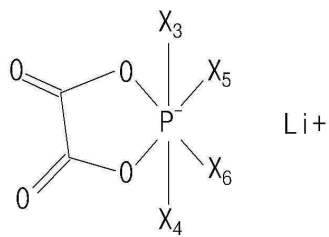
[0195] [화학식 4-5]



[0196]

[0197] 상기 화학식 4-5에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이고, 상기 A₇₇ 및 A₇₈은 각각 독립적으로, 수소, 할로젠 원소 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

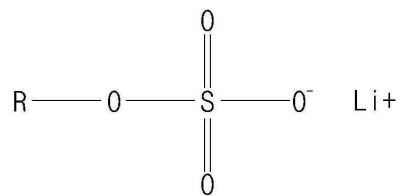
[0198] [화학식 4-6]



[0199]

[0200] 상기 화학식 4-6에서, 상기 X₃ 내지 X₆은 각각 독립적으로 할로젠 원소이다.

[0202] [화학식 5]

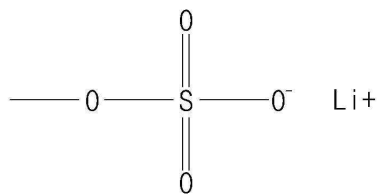


[0203]

[0204] 상기 화학식 5에서, 상기 R은 탄소수 1 내지 5의 치환 또는 비치환된 알킬기이다.

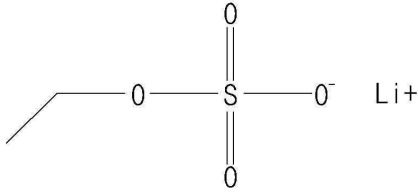
[0205] 이때, 상기 화학식 5로 표시되는 염은, 하기 화학식 5-1 내지 5-5로 이루어진 군에서 적어도 하나 이상으로 표시되는 것일 수 있다.

[0206] [화학식 5-1]



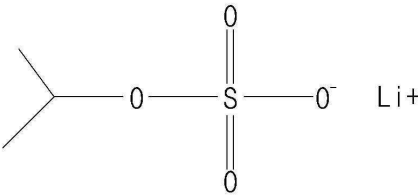
[0207]

[0208] [화학식 5-2]



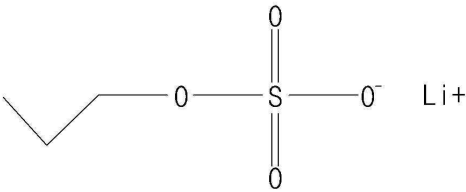
[0209]

[0210] [화학식 5-3]



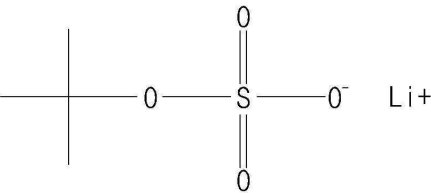
[0211]

[0212] [화학식 5-4]



[0213]

[0214] [화학식 5-5]



[0215]

[0216] 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물에 사용되는 첨가제는, 제1고체 전해질층 형성용 조성물 내에 포함된 글라임계 용매가 환원되는 전위보다 높은 전위에서 환원되므로, 반쪽 전지가 구동되어 제1고체 전해질층이 형성될 때, 상기 첨가제가 글라임계 용매보다 우선적으로 환원된다. 따라서, 첨가제가 환원됨에 따라 형성되는 생성물이 제1고체 전해질층 내에 보다 안정적으로 포함될 수 있다.

[0217] 한편, 상기 첨가제는, 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 30 중량부, 바람직하게는 1 중량부 내지 15 중량부, 보다 바람직하게는 2 중량부 내지 7 중량부로 포함될 수 있다. 상기 첨가제가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 작업 전극 상에 일정 두께를 가지며 안정적이고 균일한 제1고체 전해질층을 형성할 수 있고, 첨가제의 용해도(solubility)를 일정 수준 이상으로 유지할 수 있다.

[0218] 이때, 상기 첨가제는 이온성 첨가제로서, 글라임계 용매를 사용하는 경우, 상기 첨가제가 많이 해리될 수 있고, 상기 첨가제가 해리되어 이온 상태로 존재할 때, 환원 반응이 균일하게 진행되어, 작업전극 상에 SEI 막이 더 안정적으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 일반적으로 전해질에 사용되는 카보네이트계 용매와 비교할 때, 글라임계 용매는 상대적으로 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 더 높아 리튬 이온의 이동도 및 염의 해리도를 향상시킬 수 있어, 환원 반응이 안정적으로 진행될 수 있다.

[0219] 상기 글라임계 용매는 글라임(glyme) 및 폴리 글라임(polyglyme) 화합물을 포함한다. 구체적인 예를 들어, 상기 글라임계 용매는 디메틸에테르(CH₃OCH₃), 에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃OCH₂CH₂OCH₃), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르(C₂H₅(OCH₂CH₂)₂OC₂H₅), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃), 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르(C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅) 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르

(CH₃(OCH₂CH₂)₄OCH₃) 로 이루어진 균으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0221] **(3) 반쪽 전지 형성 단계**

[0222] 다음으로, 반쪽 전지(half-cell)를 형성하는 단계에 대하여 설명한다. 본 발명에 따른 반쪽 전지는 작업전극, 기준전극, 상대전극 및 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 포함한다. 본 발명에 따른 작업전극 및 제1고체 전해질층 형성용 조성물에 대한 내용은 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[0223] 한편, 기준전극(reference electrode)이란, 상대전극의 포텐셜(potential)을 측정 및 감시하여, 일정 전압 및 일정 전류를 유지하기 위한 피드백 센서(feedback sensor)로 사용되는 것이다. 기준전극으로서, 금속박막을 사용할 수 있으며, 백금, 리튬 등의 금속박막을 사용할 수 있다.

[0224] 상대전극(counter electrode)은, 대향전극이라고도 하며, 작업전극의 표면에서 반응이 일어날 수 있도록 전류를 일으킨다. 상대전극과 작업전극 사이에 전류가 흐르게 되면, 작업전극 표면에서 전류의 흐름에 따라 산화 반응 또는 환원 반응이 일어날 수 있다. 일반적으로, 상대전극으로서, 백금, 리튬 등의 금속박막을 사용할 수 있는데, 최근에는 그래핀을 도입하려는 연구 또한 진행되고 있다.

[0225] 완전 전지(full-cell)의 경우, 실질적으로 사용될 양극과 음극이 동시에 전기화학 반응에 참여하는 완전한 전지의 형태를 가지고 있다. 하지만, 반쪽 전지의 경우, 환원전극 또는 산화전극 중에 한쪽 전극만을 작업전극으로 하여 반응시키는 것을 유도하기 위해 사용된다. 본 발명에서는 하기 단계에 따라 작업전극 상에서의 제1고체 전해질층 형성 반응을 일으키기 위해 반쪽 전지를 형성한다.

[0226] 보다 구체적으로, 본 발명에서는, 작업전극, 기준전극 및 상대전극을 순서대로 배치시킨 후, 전극들 사이에 이온을 전달하는 이온 전도체로서, 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 개재한다. 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 개재하는 방식은 조성물의 형태에 따라 달라질 수 있으나, 특정 방법에 제한되는 것은 아니다. 한편, 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물의 경우, 작업전극 상에서의 반응을 통해 제1고체 전해질층을 형성함은 물론, 전극들 사이에 이온을 전달하는 역할도 수행한다.

[0228] **(4) 작업전극 상에 제1고체 전해질층 형성 단계**

[0229] 다음으로, 작업전극 상에 제1고체 전해질층을 형성하는 단계에 대해 설명한다. 상기 단계에서 형성된 반쪽 전지를 구동시켜, 상기 작업전극 상에 제1고체 전해질층을 형성한다.

[0230] 구체적으로, 작업전극에서는 반쪽 전지가 충전(charge)되는 동안 전기화학적 산화반응(oxidation, A→A⁺+e⁻)이 일어나고, 제1고체 전해질층 형성용 조성물은 작업전극 계면에서 환원반응(reduction, B⁺+e⁻→B)을 일으키면서 제1고체 전해질층을 형성하게 된다. 상기 반쪽 전지의 구동시킴에 되면, 전압이 OCV(open circuit voltage, OCV)에서 출발하여 0V에 가까워질 때까지 전압이 낮아진다.

[0231] 상기 반쪽 전지가 구동됨에 따라, 작업전극 상에 제1고체 전해질층의 형성되는지 여부는 주사전자현미경(SEM) 사진을 이용하여 확인할 수 있다. 도 2, 도 3의 경우, 아무런 처리를 하지 않은 작업전극(도 1 참조)과 달리 작업전극 상에 제1고체 전해질층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0232] 한편, 음극에 본 발명에 따른 처리 단계를 거치지 않고, 곧바로 완전 전지 형태로 조립한 뒤 초기 충전하는 경우(포메이션(formation) 단계)에서도 제1고체 전해질층은 형성될 수 있다. 다만, 제1고체 전해질층을 구성하는 성분들의 경우, 전해질 조성에 따라 달라질 수 있는데, 완전 전지에 적용되는 전해질은, 제1고체 전해질층 형성 이외에도 전지의 다른 성능 또한 고려해야 하므로, 초기 충전 단계에서 제1고체 전해질층이 형성되는 도중 전해질의 용매가 먼저 분해되는 등 부반응이 발생할 수 있다. 이러한 부반응에 의하여 초기 충전 단계에서의 SEI막은 안정적이고 균일하게 전극 상에 형성되지 않는다는 문제점이 있었다.

[0233] 제1고체 전해질층은 전극/전해질 계면반응은 억제시키면서, 이온만을 이동시키는 역할을 수행하는데, 음극 표면 상에 안정적으로 제1고체 전해질층이 형성되지 않는 경우, 고온 조건, 과충전 조건 등에서 제1고체 전해질층이 쉽게 붕괴할 수 있다. 제1고체 전해질층이 붕괴되면, 음극/전해질 계면반응을 억제시키지 못하여, 부반응에 따른 발열, 열폭주 현상까지 발생할 수 있어, 전지의 수명특성이 열화된 것은 물론, 고온에서의 안전성 또한 저하될 수 있다.

[0234] 따라서, 본 발명의 경우, 반쪽 전지를 구동시켜 작업전극 상에 제1고체 전해질층을 형성시키고, 이미 제1고체 전해질층이 형성된 상태의 음극을 리튬 이차 전지용 음극으로 사용하여 상기와 같은 문제점을 극복하였다.

[0236] **(5) 작업전극 분리 단계**

[0237] 마지막으로, 작업전극을 분리시키는 단계에 대해 설명한다. 상기 단계들을 통하여, 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극을 리튬 이차 전지용 음극으로 사용하기 위해, 반쪽 전지를 구성하던 나머지 구성들은 모두 제거하고, 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극만을 분리한다.

[0238] 이때, 분리하는 과정에서, 작업전극을 건조하거나, 불순물들을 제거하기 위한 세척 공정 등을 추가적으로 더 거칠 수 있으나, 특정 공정에 한정되는 것은 아니며, 제한 없이 처리 공정을 거칠 수 있다.

[0240] **<리튬 이차 전지용 음극>**

[0241] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극은, 금속박막 및 상기 금속박막 상에 형성되는 제1고체 전해질층을 포함한다.

[0242] 상기 금속박막은, 구리, 니켈 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0243] 한편, 상기 금속박막은, 다층 구조일 수 있고, 리튬을 포함하는 금속 층을 적어도 한 층 이상 포함할 수 있다.

[0244] 구체적인 예를 들어, 상기 금속박막이 구리 및 니켈으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합으로 구성되는 경우, 상기 금속박막은 표면에 리튬을 포함하는 금속 층을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 리튬 금속 층을 더 포함하기 위한 방법으로는, 금속박막 상에 리튬 금속을 압연, 스퍼터링 또는 전해도금방식 등, 통상의 금속 층을 형성하는 방법들을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0245] 상기 금속박막에 리튬 금속 층을 포함하는 경우, 이를 포함하는 음극을 사용시, 자체적으로 리튬 이온을 공급할 수 있어, 전지가 충/방전 됨에 따라 리튬 이온이 리튬 금속으로 석출되며 리튬 이온이 줄어드는 경우에도, 전지 내 리튬 이온의 함량을 일정 수준으로 유지할 수 있어, 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0246] 상기 금속박막 상에 형성되는 제1고체 전해질층은 상기 반쪽 전지를 구동하여 형성되는 것이다. 보다 구체적으로, 반쪽 전지가 구동되는 경우, 상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 염 중 선택되는 적어도 하나 이상의 염을 포함하는 첨가제 및 글라임계 용매를 포함하는 제1고체 전해질층 형성용 조성물이 환원되면서, 제1고체 전해질층이 형성된다. 제1고체 전해질층에 대한 내용은 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[0247] 상기 제1고체 전해질층 상에 상기 제2고체 전해질층이 형성된다. 다만, 형성되는 순서는 상기 제조방법을 참고하면, 금속박막 상에 제2고체 전해질층이 먼저 형성되나, 제1고체 전해질층이 상기 금속박막과 제2고체 전해질층 사이에 형성됨에 따라, 금속박막, 제1고체 전해질층, 제2고체 전해질층 순서대로 형성된다. 제2고체 전해질층에 대한 내용 또한 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[0249] **<리튬 이차 전지>**

[0250] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 양극, 음극 및 리튬 이차 전지용 전해질을 포함한다. 선택적으로, 리튬 이차 전지용 전해질의 형태에 따라 분리막을 더 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 음극에 대한 내용은 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[0252] 상기 양극은 금속 양극 집전체 상에 양극 활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 합제 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[0253] 상기 금속 양극 집전체는 일반적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가진다. 상기 금속 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이면 되고, 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본,

니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

- [0254] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0255] 상기 바인더는 양극 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다. 구체적으로, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리비닐알코올, 카복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0256] 상기 도전재는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분이다. 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그래파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0257] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다.
- [0259] 상기 리튬 이차 전지용 전해질의 경우, 양 전극 간의 이온 전도를 위해 사용되는 매개체로서, 액체 전해질, 젤 폴리머 전해질 및 고체 전해질 중 선택되는 것일 수 있다. 리튬 이차 전지가 적용되는 디바이스에 따라서, 전해질의 형태를 다르게 설정할 수 있으며, 특정 전해질의 종류에 제한되는 것은 아니다.
- [0260] 리튬 이차 전지용 전해질이 액체 전해질인 경우, 유기용매와 리튬염을 포함하고, 이온성 액체 전해질인 경우, 용융염과 리튬염을 함께 사용하며, 고체 폴리머 전해질의 경우, 고분자와 리튬염을 함께 사용하며, 젤 폴리머 전해질의 경우, 폴리머, 유기용매 및 리튬염을 함께 사용한다. 이때, 젤 폴리머 전해질의 경우, 올리고머를 먼저 주입한 후, 추가 공정 등을 통해 경화시켜 폴리머로 형성시키는 경우도 있다.
- [0261] 상기 리튬염은, 이온전도성을 부여하기 위한 것으로, 구체적인 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬 등이 사용될 수 있다.
- [0262] 상기 유기 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있다.
- [0263] 한편, 유기 용매에는 필요에 따라 이온성 액체를 추가로 포함할 수 있다. 상기 이온성 액체는 이온전도도가 높은 성분으로, 젤 고분자 전해질 내의 리튬 이온의 이동(Li⁺ flux) 향상시킴으로써, 음극 표면에서 Li⁺ 이온이 플레이트되거나 스트리핑되는 현상을 균일하게 하여, 리튬 덴드라이트 생성을 억제할 수 있으며, 난연 특성이 있어 전지 내부에 적용했을 때 안정성을 가져올 수 있다.
- [0264] 예를 들어, 상기 이온성 액체는 디에틸메틸암모늄 트리플루오로메탄술포네이트, 디메틸프로필암모늄 트리플루오로메탄술포네이트, N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, N-메틸-N-프로필피페리듐 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드, N-부틸 -N-메틸 피롤리듐 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 및 메틸프로필피페리듐트리플루오로 메탄술포닐이미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0266] 상기 분리막은 리튬 이차 전지용 전해질이 액체 전해질 또는 젤 폴리머 전해질인 경우에 사용될 수 있다. 리튬 이차 전지용 전해질이 고체 폴리머 전해질인 경우, 고체 폴리머 전해질이 분리막의 역할 또한 함께 수행할 수

있어 분리막을 별도로 추가하지 않고 사용할 수도 있다.

[0267] 분리막의 경우, 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 μm 내지 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 μm 내지 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다.

[0268] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[0270] **[실시예]**

[0271] **1. 실시예 1**

[0272] 상대전극으로 리튬 금속박막을 준비하고, 기준전극으로 리튬 금속박막을, 작업전극으로 구리 금속박막을 준비한다. 용매 디메틸에테르(DME) 9.3g에 첨가제로서 LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate) 0.7g를 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로서 준비한다. 상기 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 주액하여 반쪽 전지(half-cell)를 제조하고, 이후, 전압이 OCV(open circuit voltage)에서 0.2V가 될 때까지, 반쪽 전지를 구동시켰다. 이후, 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극을 분리하고, 건조시켜 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0274] **2. 실시예 2**

[0275] 작업전극으로서 리튬 금속이 증착된 구리 금속박막을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0277] **3. 실시예 3**

[0278] 용매 디메틸에테르(DME) 9.3g에 첨가제로서 LiDFOP(Lithium difluoro(oxalato)phosphate)) 0.7g를 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0280] **4. 실시예 4**

[0281] 용매 디메틸에테르(DME) 9.3g에 첨가제로서 화학식 5-2로 표시되는 화합물 0.7g를 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0283] **5. 실시예 5**

[0284] 용매 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME) 9.5 g에 첨가제로서 LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate) 0.5 g을 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0286] **6. 실시예 6**

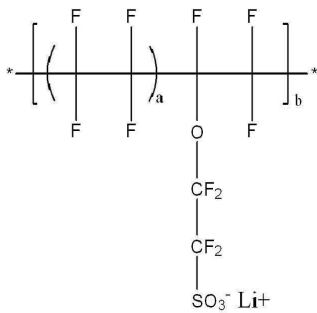
[0287] 용매 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(TEGDME) 9.5 g에 첨가제로서 LiDFOP(Lithium difluoro(oxalato)phosphate)) 0.5 g을 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0289] **7. 실시예 7**

[0290] 구리 금속 박막(두께: 20 μ m) 상에 용매 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 97g에 하기 화학식 A로 표시되는 반복단위를 포함하는 폴리머(중량평균분자량(Mw)= 100,000 g/mol, a=600, b=150) 1g, 무기 산화물 입자 LLZO를 2g을 투입하고 교반시켜 제2고체 전해질층 형성용 조성물을 제조한 다음, 상기 구리 금속 박막의 일 표면에 상기 제2고체 전해질층 형성용 조성물을 도포하고, 건조시켜 용매를 모두 제거한 뒤, 구리 금속 박막 상에 1 μ m 두께의 제2고체 전해질층을 형성하여 작업전극으로 준비하였다.

[0291] 상대전극으로 리튬 금속 박막을 준비하고, 기준전극으로 리튬 금속 박막을 준비하였다. 이후, 용매 디메틸 에테르(DME) 9.3g에 첨가제로서 LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate) 0.7g를 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 준비하였다. 상기 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 제1고체 전해질층 형성용 조성물을 주액하여 반쪽 전지(half-cell)를 제조하고, 이후, 전압이 OCV(open circuit voltage)에서 0.2V가 될 때까지, 반쪽 전지를 구동시켰다. 이후, 제2고체 전해질층 상에 제1고체 전해질층이 형성된 작업전극을 분리하고, 건조시켜 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0292] [화학식 A]



[0293]

[0295] **8. 실시예 8**

[0296] 작업전극으로서 리튬 금속이 증착된 구리 금속 박막을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0298] **9. 실시예 9**

[0299] 용매 디메틸 에테르(DME) 9.3g에 첨가제로서 LiDFOP(Lithium difluoro(oxalato)phosphate)) 0.7g을 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0301] **10. 실시예 10**

[0302] 용매 디메틸 에테르(DME) 9.3g에 첨가제로서 화학식 5-2로 표시되는 화합물 0.7g을 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0304] **11. 실시예 11**

[0305] 실시예 7에서, 용매 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 9.5 g에 첨가제로서 LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate) 0.5 g을 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0307] **12. 실시예 12**

- [0308] 실시예 7에서, 용매 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(TEGDME) 9.5 g에 첨가제로서 LiDFOP(Lithium difluoro(oxalato)phosphate) 0.5 g을 첨가한 것을 제1고체 전해질층 형성용 조성물로 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.
- [0310] **13. 실시예 13**
- [0311] 실시예 7에서, 제2고체 전해질층의 두께가 2 μ m이 되도록 형성한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.
- [0313] **[비교예]**
- [0314] **1. 비교예 1**
- [0315] 구리 금속박막(두께: 20 μ m)을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.
- [0317] **2. 비교예 2**
- [0318] 리튬 금속이 표면에 증착된 구리 금속박막(두께: 20 μ m)을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.
- [0320] **3. 비교예 3**
- [0321] 실리콘(Si) 전극을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.
- [0323] **4. 비교예 4**
- [0324] 그래파이트(Graphite) 전극을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.
- [0326] **5. 비교예 5**
- [0327] 제1고체 전해질층 형성용 조성물의 첨가제로서, LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate) 대신 비닐렌카보네이트(VC)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.
- [0329] **6. 비교예 6**
- [0330] 제1고체 전해질층 형성용 조성물의 용매로서, 디메틸에테르(DME) 대신 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.
- [0331] **7. 비교예 7**
- [0332] 제1고체 전해질층 형성용 조성물의 첨가제로서, LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate) 대신 비닐렌카보네이트(VEC)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.
- [0334] **8. 비교예 8**
- [0335] 제1고체 전해질층 형성용 조성물의 용매로서, 디메틸 에테르(DME) 대신 테트라하이드로퓨란(THF)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.
- [0337] **[리튬 이차 전지 제조]**
- [0338] 양극 활물질로 4.2V급 LiCoO₂ 화합물 94 중량%, 도전제로 카본 블랙 4 중량%, 바인더 성분으로 PvdF 2 중량%를

용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 20 μ m 두께의 알루미늄(Al) 박막 표면에 상기 양극 활물질 슬러리를 10 μ m 두께로 도포한 후 건조하여 양극 활물질 층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극을 제조하였다.

[0339] 리튬 이차 전지용 전해질로서 플루오르에틸렌카보네이트(FEC), 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)가 5:25:70 부피비로 혼합된 전해액에 LiPF₆를 1M 농도가 되도록 첨가한 후, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC)를 전해액 전체 중량에 대하여 1 중량% 첨가하였다.

[0340] 분리막으로서 폴리에틸렌(PE) 시트를 준비하였다.

[0341] 상기 제조된 양극, 분리막 및 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 음극을 순서대로 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 상기 전극조립체를 파우치형 전지케이스에 수납한 뒤 리튬 이차 전지용 전해질을 주액하여 각각의 실시예 및 비교예에 따른 4.2V 급 리튬 이차 전지(Full cell)를 제조하였다.

[0343] **[실험예]**

[0344] **1. 실험예 1: 리튬 이차 전지의 용량 평가**

[0345] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 포메이션(formation)시킨 후, 각각 상온(25℃)의 온도 조건, 고온(45℃)의 온도 조건에서 0.2C/0.5C의 충/방전 속도로 1회 충/방전을 진행하여 초기 방전 용량을 측정하였다. 그런 다음, 기준 방전 용량 대비 각각의 리튬 이차 전지의 방전 용량 비율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 이때, 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 6은 실시예 1의 리튬 이차 전지의 용량을 기준 방전 용량으로 하였고, 실시예 7 ~ 13 및 비교예 7 ~ 8은 실시예 7의 용량을 기준 방전 용량으로 하였다.

표 1

	용량 비율(%)	
	상온(25℃)	고온(65℃)
실시예 1	100	100
실시예 2	121	148
실시예 3	116	160
실시예 4	97	98
실시예 5	92	92
실시예 6	109	151
실시예 7	100	100
실시예 8	126	163
실시예 9	120	172
실시예 10	96	98
실시예 11	94	95
실시예 12	111	168
실시예 13	95	97
비교예 1	5	6
비교예 2	8	8
비교예 3	70	66
비교예 4	76	72
비교예 5	36	33
비교예 6	24	30
비교예 7	29	26
비교예 8	19	24

[0348] 상기 표 1을 참조할 때, 비교예들의 용량이 실시예와 비교하여 현저하게 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0350] **2. 실험예 2: 계면 저항 측정 실험**

[0351] 상기 실시예에서 제조된 리튬 이차 전지와 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지에 대해 Biologic VMP3 장치 (1MHz ~ 100uHz 범위, 25℃ 조건)를 이용하여 계면 저항을 측정하고, 기준 계면 저항 대비 각각의 리튬 이차 전지의 계면 저항 비율을 측정하여 표 2에 나타내었다. 이때, 이때, 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 6은 실시예 1의 리튬 이차 전지의 계면 저항을 기준 계면 저항으로 하였고, 실시예 7 ~ 13 및 비교예 7 ~ 8은 실시예 7의 계면 저항을 기준 계면 저항으로 하였다.

표 2

	계면저항 비율(%)
실시예 1	100
실시예 2	100
실시예 3	81
실시예 4	105
실시예 5	107
실시예 6	86
실시예 7	100
실시예 8	100
실시예 9	96
실시예 10	126
실시예 11	128
실시예 12	101
실시예 13	106
비교예 1	1870
비교예 2	1910
비교예 3	156
비교예 4	134
비교예 5	370
비교예 6	215
비교예 7	510
비교예 8	262

[0354] 상기 표 2를 참고하면, 실시예들에 비하여 비교예들의 계면저항이 현저하게 더 높은 것을 확인할 수 있다.

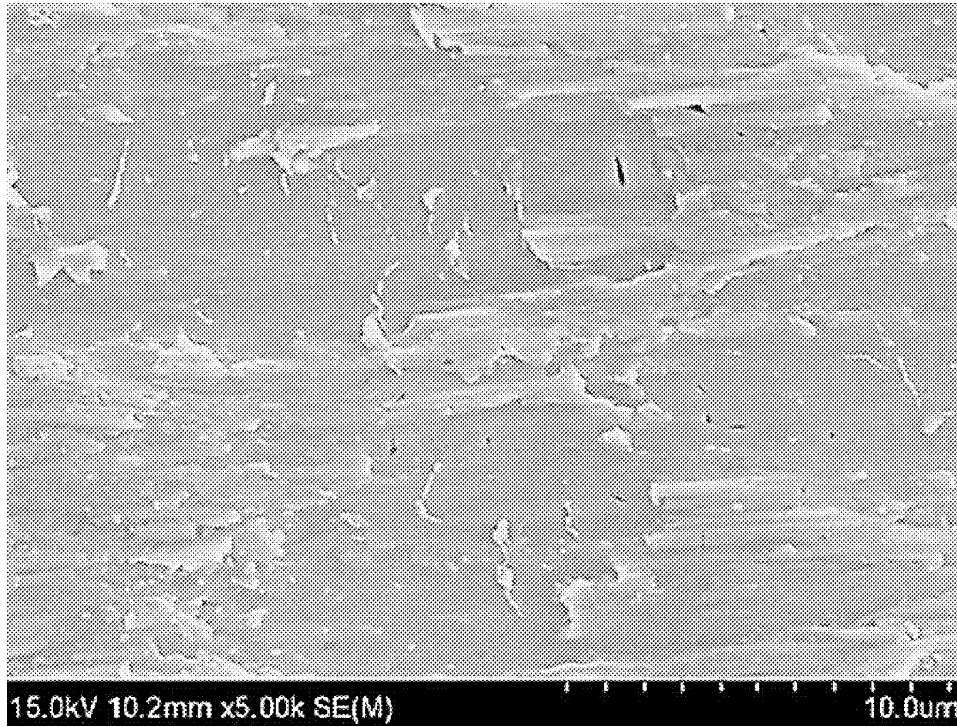
3. 실험예 3: 주사전자현미경(SEM) 관측

[0357] 비교예 1, 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 4에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 음극을 주사전자현미경(SEM)으로 측정하여 도 1(비교예 1), 도 2(실시예 1), 도 3(실시예 3) 및 도 4(실시예 4)에 나타내었다.

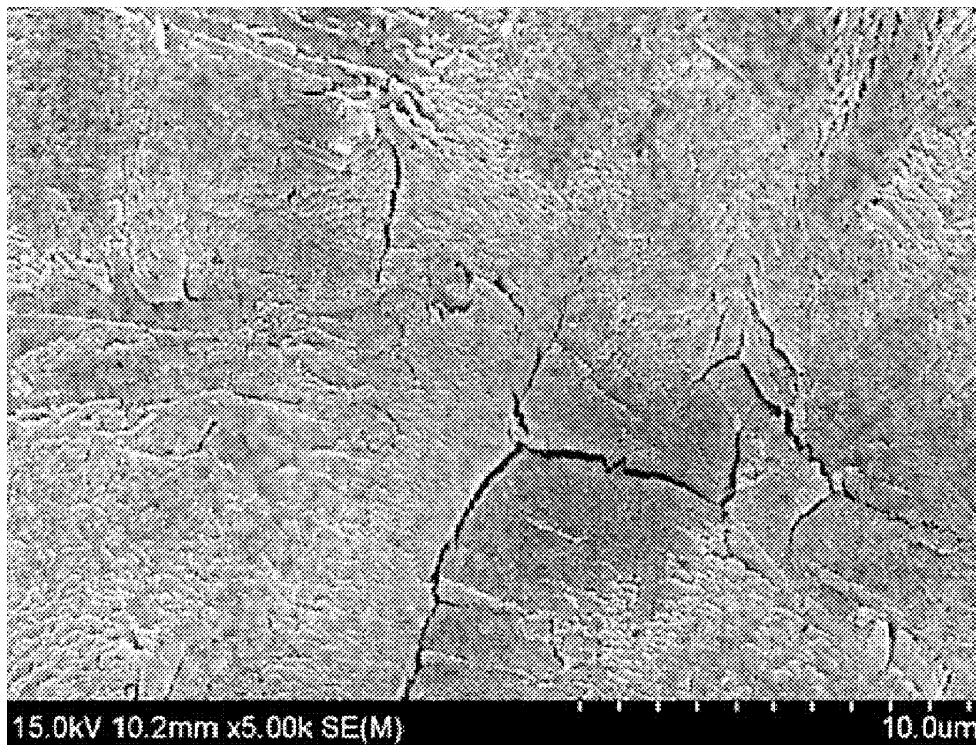
[0358] 도 2 내지 도 4의 경우, 아무런 처리를 하지 않은 작업전극(도 1 참조)과 달리 작업전극 상에 제1고체 전해질층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 한편, 도 4의 경우, 제1고체 전해질층이 형성된 이후에도 제2고체 전해질층만 형성된 도 2의 경우와 표면 상에 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있는데, 이를 통하여 작업전극의 계면과 제2고체 전해질층 계면 사이에 제1고체 전해질층이 균일하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

도면

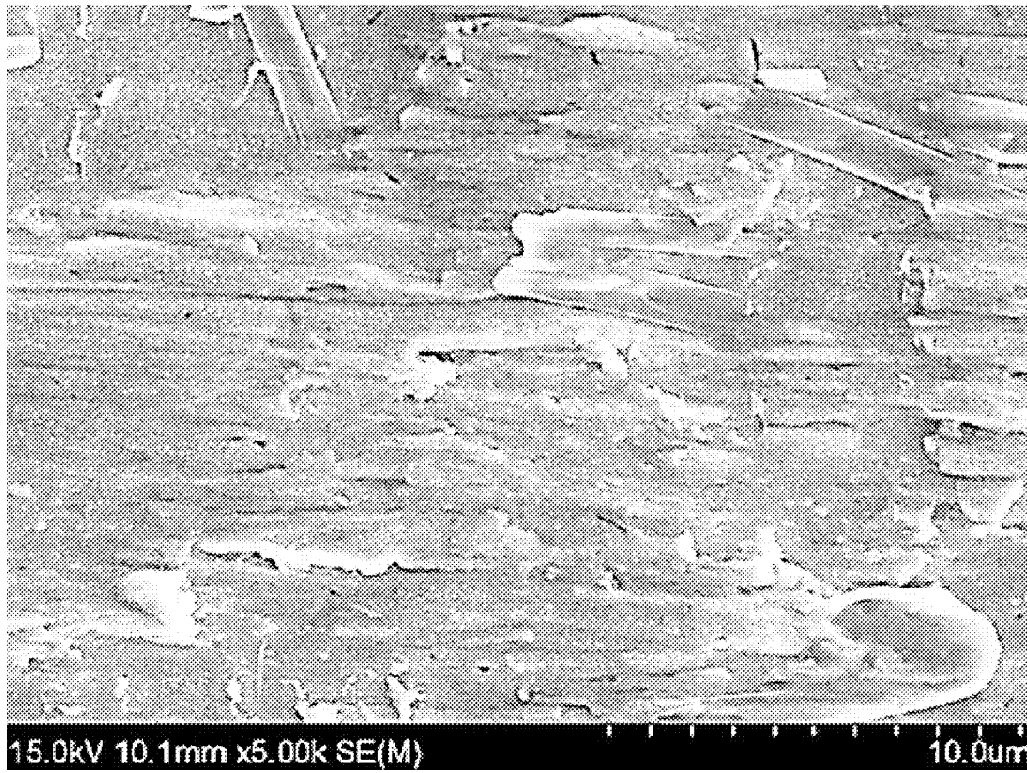
도면1



도면2



도면3



도면4

