(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0126404
(43) 공개일자 2017년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0566 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0056261
(22) 출원일자 2017년05월02일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020160056612 2016년05월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
이용건
경기도 수원시 팔달구 효원로307번길 97, 101동 1704호 (인계동, 한화 꿈에그린 효원 101동)
류새봄
경기도 수원시 영통구 영통로290번길 25, 514동 704호 (영통동, 신나무실주공아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

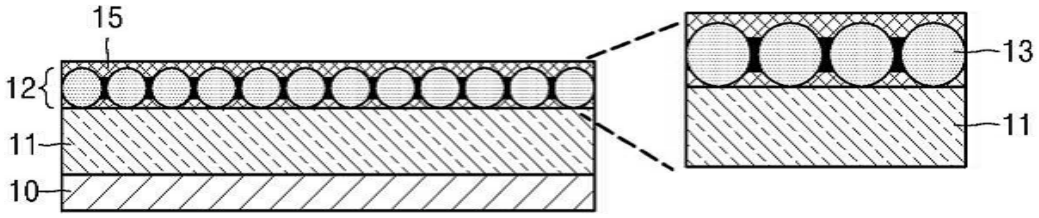
전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 **리튬금속전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬금속전지**

(57) 요 약

리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 전극; 및 상기 리튬 금속 전극의 적어도 일부분에 배치된 보호막을 포함하며, 상기 보호막의 영률(young's modulus)은 10^6 Pa 이상이며, 상기 보호막은 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈(size)의 유기 입자(organic particle), 무기 입자(inorganic particle) 및 유무기 입자(orgnic-inorganic particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자를 포함하고, 상기 보호막에서 입자 사이에 존재하는 중합성 올리고머의 가교체를 함유하는 리튬금속전지용 음극 및 이를 포함한 리튬금속전지가 개시된다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
H01M 10/0566 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/382 (2013.01)
H01M 4/622 (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)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 전극; 및

상기 리튬 금속 전극의 적어도 일부분상에 배치된 보호막을 포함하며,

상기 보호막의 영률(young's modulus)은 10^6 Pa 이상이며,

상기 보호막은 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈(size)의 유기 입자(organic particle), 무기 입자(inorganic particle) 및 유무기 입자(orgnic-inorganic particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자를 포함하고,

상기 보호막이 입자 사이에 존재하는 중합성 올리고머의 가교체(a crosslinked material of polymerizable oligomer)를 함유하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합성 올리고머는 중량 평균 분자량이 5,000 이하인 리튬금속전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 중합성 올리고머는 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate : ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 에톡시레이티드 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPPOTA), 프로폭실레이티드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 리튬금속전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 중합성 올리고머의 가교체의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 50 중량부인 리튬금속전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 보호막의 입자가 화학적 또는 물리적으로 가교된 구조를 갖는 화합물을 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 입자는 평균입경이 1.1 내지 50㎛인 마이크로스피어(microsphere)인 리튬금속전지용 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 보호막의 입자는 폴리스티렌, 스티렌 반복단위를 함유한 공중합체, 가교성 작용기를 갖는 반복단위를 함유하는 공중합체 및 가교 고분자 중에서 선택된 하나 이상의 고분자를 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 고분자는 폴리스티렌, 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(에틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(펜틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(프로필메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-메틸메타아크릴레이트) 공중합체, 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체, 폴리(스티렌-비닐피리딘) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리((C1-C9 알킬) 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-(C1-C9 알킬) 아크릴레이트) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-스티렌-(C1-C9 알킬) 아크릴레이트) 공중합체 중에서 선택된 하나 이상의 고분자 및 가교 고분자 중에서 선택된 하나 이상인 리튬금속전지용 음극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 보호막의 무기입자 및 유무기 입자는 i) 케이지 구조의 실세스퀴옥산, 금속-유기 골격 구조체(Metal-Orgainc Framework: MOF), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0<x<2$, $0\leq y<3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr_pTi_{1-p})O_3$($0\leq p\leq 1$) (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$(PLZT)($0\leq x<1$, $0\leq y<1$),$Pb(Mg_3Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(PMN-PT), HfO_2, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, Na_2O, MgO, NiO, CaO, BaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, SiC, Li_3PO_4, $Li_xTi_y(PO_4)_3$($0<x<2$,$0<y<3$), $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$($0<x<2$, $0<y<1$, $0<z<3$), $Li_{1+x+y}(Al_pGa_{1-p})_x(Ti_qGe_{1-q})_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$), $Li_xLa_yTiO_3$($0<x<2$, $0<y<3$), LixGeyPzSw($0<x<4$, $0<y<1$, $0<z<1$, $0<w<5$), Li_xN_y($0<x<4$, $0<y<2$), $Li_xSi_yS_z$($0\leq x<3$,$0<y<2$, $0<z<4$), $Li_xP_yS_z$($0\leq x<3$, $0<y<3$, $0<z<7$), Li_2O, LiF, LiOH, Li_2CO_3, $LiAlO_2$, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2, $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$(M = Te, Nb, 또는 Zr)($0\leq x\leq 5$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 입자 A를 포함하거나 ;또는

ii)상기 입자 A는 가교가능한 작용기를 갖고 있고 이들 작용기에 의하여 가교된 구조를 갖는 리튬금속전지용 음극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 보호막의 유기 입자가 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(에틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(펜틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(프로필메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-메틸메타아크릴레이트) 공중합체, 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체, 폴리(스티렌-비닐피리딘) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(메타크릴레이트-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-아크릴레이트) 공중합체 및 폴리(아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트) 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 블록 공중합체인 리튬금속전지용 음극.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 보호막은 리튬염 또는 액체 전해질을 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 액체 전해질은 보호막에서 30 내지 60 부피%를 차지하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 액체 전해질은 리튬염과 유기용매를 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 보호막은 이온 전도성 고분자를 더 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 이온 전도성 고분자가 호모폴리머, 공중합체 또는 가교 고분자인 리튬금속전지용 음극.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 이온 전도성 고분자 폴리스티렌 또는 스티렌계 반복단위를 함유하는 블록 공중합체인 리튬금속전지용 음극.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 보호막은 상기 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈(size)의 유기 입자(organic particle), 무기 입자(inorganic particle) 및 유무기 입자(orgnic-inorganic particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자보다 작은 사이즈를 갖는 제2입자를 더 포함하고,

상기 제2입자의 사이즈는 1 내지 100㎛인 리튬금속전지용 음극.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 보호막이 사이즈가 서로 다른 유기입자, 무기입자 및 유무기 입자 중에서 선택된 하나 이상의 입자를 포함하는 단층막(single layer) 또는 다층막(multilayer)인 리튬금속전지용 음극.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 입자는 1:1 중량비의 평균입경이 약 3㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어와 평균입경이 약 8㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어를 포함하거나 또는 1:1 중량비의 평균입경이 약 3㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어와 평균입경이 약 1.1㎛ 또는 1.3㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어를 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 보호막의 입자는 가교 고분자를 포함하며,

상기 가교 고분자의 가교도(degree of crosslinking)는 10 내지 30%인 리튬금속전지용 음극.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 보호막의 기공도는 5% 이하인 리튬금속전지용 음극.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 보호막의 기공의 80% 이상이 상기 중합성 올리고머의 가교체로 채워진

리튬금속전지용 음극.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 보호막이 이온성 액체, 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염 및 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상, 보론 나이트라이드(boron nitride), 또는 그 혼합물을 더 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 24

제23항에 있어서,

상기 이온성 액체가 i)암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설포늄계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과,

ii)BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, HSO_4^-, ClO_4^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^-, $CF_3SO_3^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)(CF_3SO_2)N^-$, 및 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 중에서 선택된 적어도 하나로부터 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 리튬금속전지용 음극.

청구항 25

제23항에 있어서,

상기 1족 원소 또는 2족 원소를 함유하는 금속염은 Cs, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, 및 Mg 중에서 선택된 하나 이상을 함유하는 금속염인 하나 이상이고,

상기 질소 함유 첨가제는 무기 나이트레이트(inorganic nitrate), 유기 나이트레이트(organic nitrate), 무기 나이트라이트(inorganic nitrite), 유기 나이트라이트(organic nitrite), 유기 니트로 화합물, 유기 니트로소 화합물, N-O 화합물 및 질화리튬(Li_3N)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 리튬금속전지용 음극.

청구항 26

제13항에 있어서,

상기 리튬염이 LiSCN, $LiN(CN)_2$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiSbF_6$, $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$, $LiPF_3(CF_3)_3$ 및 $LiB(C_2O_4)_2$ 중에서 선택된 하나 이상인 리튬금속전지용 음극.

청구항 27

제13항에 있어서,

상기 유기용매가 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 감마부티로락톤, 디메톡시 에탄, 디에톡시시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 숙시노니트릴, 술포레인, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, 아디포니트릴, 테트라에틸렌글리콜 디메틸 에테르 및

1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬금속전지용 음극.

청구항 28

양극, 제1항의 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하는 리튬금속전지.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 전해질이 액체 전해질, 고체 전해질, 겔 전해질, 및 고분자 이온성 액체(polymer ionic liquid) 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬금속전지.

청구항 30

제28항에 있어서,

상기 리튬금속전지가 세퍼레이터를 포함하는 리튬금속전지.

청구항 31

제28항에 있어서,

상기 리튬금속전지에서 리튬전착밀도가 0.2 내지 0.4 g/cm^{3}인 리튬금속전지.

청구항 32

제1항에 있어서,

상기 음극에서 보호막의 두께 편차가 0.1 내지 4㎛인 리튬금속전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 리튬금속전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬금속전지를 제시한다.

배 경 기 술

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

[0003] 리튬이차전지의 음극으로는 리튬 금속 박막이 이용될 수 있다. 이러한 리튬 금속 박막을 음극으로 이용하는 경우 리튬의 높은 반응성으로 인하여 충방전시 액체 전해질과의 반응성이 높다. 또는 리튬 음극 박막 상에 덴드라이트가 형성되어 리튬 금속 박막을 채용한 리튬이차전지의 수명 및 안정성이 저하될 수 있어 이에 대한 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 한 측면은 기계적 물성이 우수한 보호막을 구비한 리튬금속전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0005] 다른 측면은 상술한 음극을 포함하여 셀 성능이 개선된 리튬금속전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 한 측면에 따라

[0007] 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 전극; 및

[0008] 상기 리튬 금속 전극의 적어도 일부분에 배치된 보호막을 포함하며,

[0009] 상기 보호막의 영률(young's modulus)은 10^6 Pa 이상이며,

[0010] 상기 보호막은 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈(size)의 유기 입자(organic particle), 무기 입자(inorganic particle) 및 유무기 입자(orgnic-inorganic particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자를 포함하고,

[0011] 상기 보호막에서 입자 사이에 존재하는 중합성 올리고머의 가교체(a crosslinked material of polymerizable oligomer)를 함유하는 리튬금속전지용 음극이 제공된다.

[0012] 상기 중합성 올리고머는 이온 전도성을 가질 수 있다.

[0013] 또 다른 측면에 따라 양극; 상술한 음극; 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하는 리튬금속전지가 제공된다.

발명의 효과

[0014] 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극은 입자 사이에 중합성 올리고머의 가교체가 존재하는 보호막을 구비하여 강도와 같은 기계적 물성이 개선된다. 이러한 보호막을 구비한 음극을 이용하면 전지의 충방전시 부피변화가 효과적으로 억제되고 사이클 수명 및 방전용량이 개선된 리튬금속전지를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1a 내지 도 1d은 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 1e 및 도 1f는 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극에서 보호막이 리튬 덴드라이트 성장 억제 및 가이드(guide) 하는 작용 원리를 설명하기 위한 도면이다.

도 1g 내지 도 1k는 일구현예에 따른 리튬금속전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면들이다.

도 1l 및 도 1m은 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극의 구조를 나타낸 것이다.

도 1n은 일구현예에 따른 보호막의 구조를 나타낸 것이다.

도 2a 내지 도 2d는 실시예 1에 따라 제조된 리튬 음극의 단면을 나타낸 전자주사현미경(SEM) 사진이다.

도 3a 내지 도 3c는 실시예 5에 따라 제조된 리튬 음극의 표면을 나타낸 SEM 사진이다.

도 3d 및 도 3e는 실시예 1에 따라 제조된 음극에서 주사전자현미경/에너지 분산형 분광법(scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: SEM/EDS) 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3f 및 도 3g는 각각 실시예 10 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지의 두께 변화 분포 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 3h는 실시예 23에 따라 제조된 리튬 음극의 SEM 사진이다.

도 4a는 실시예 13에 따른 리튬금속전지에서 리튬 전착층이 형성된 음극의 단면 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 4b 및 도 4c는 실시예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 음극 표면을 나타낸 SEM 사진이다.

도 4d는 실시예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 음극 상부에 리튬 전착층이 형성된 리튬 음극의 단면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

도 5a는 비교예 1에 따른 리튬금속전지에서 음극의 단면 구조를 개략적으로 나타낸 것 이다.

도 5b 및 도 5c는 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 음극 표면을 나타낸 SEM 사진이다.

도 5d는 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 음극 상부에 리튬 전착층이 형성된 리튬 음극의 단면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

도 6은 실시예 18, 20 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지의 임피던스 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 22 및 비교예 5에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 용량 유지율 변화를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 13 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 방전용량 변화를 측정한 것이다.

도 9a 내지 도 9c는 일구현예에 따른 보호막에서 입자가 리튬 금속 전극 표면상에 배치된 상태를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 22 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 사이클에 따른 셀 두께 변화를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 9 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 방전용량 변화를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 9 및 비교예 1에 따른 리튬금속전지에서 100 사이클 반복한 후의 셀 저항 특성을 평가한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 첨부된 도면들을 참조하면서 이하에서 예시적인 리튬금속전지용 음극 및 이를 포함한 리튬금속전지에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0017] 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 전극; 및 상기 리튬 금속 전극의 적어도 일부분에 배치된 보호막을 포함하며, 상기 보호막의 영률(young's modulus)은 10^6 Pa 이상이며, 상기 보호막은 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈(size)의 유기 입자(organic particle), 무기 입자(inorganic particle) 및 유무기 입자(orgnic-inorganic particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자를 포함하고, 상기 보호막에서 입자 사이에 존재하는 중량 평균 분자량이 5,000 이하인 중합성 올리고머의 가교체를 함유하는 리튬금속전지용 음극이 제공된다.

[0018] 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금은 단위중량당 전기용량이 커서 이를 이용하면 고용량 전지를 구현하는 것이 가능하다. 그런데 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금의 경우 리튬 이온의 탈/부착 과정 중에서 덴드라이트가 성장하여 양극 및 음극 사이의 단락을 유발할 수 있다. 그리고 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금 전극은 전해질에 대한 반응성이 높아서 전해질과의 부반응을 유발할 수 있고 이로 인하여 전지의 사이클 수명 등이 저하될 수 있다. 이를 보완하기 위해서는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금 표면을 보완할 수 있는 보호막이 요구된다. 이에 본 발명자들은 상술한 문제점을 보완할 수 있는 리튬 금속 전극의 신규한 보호막을 갖는 리튬금속전지용 음극을 제공한다.

[0019] 보호막은 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈(size)의 유기 입자(organic particle), 무기 입자(inorganic particle) 및 유무기 입자(orgnic-inorganic particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자와 입자 사이에 존재하는 중합성 올리고머의 가교체를 포함한다. 상기 중합성 올리고머의 가교체는 상술한 입자 사이의 기공과 빈 공간을 채운다. 이런 구조를 가짐으로써 보호막은 일체형으로 높은 강도를 갖는다.

[0020] 중합성 올리고머는 가교 가능한 작용기를 갖는 올리고머로서, 중량 평균 분자량이 5000 이하, 예를 들어 2,000 이하, 예를 들어 1,000 이하, 예를 들어 200 내지 1,000 범위, 구체적으로 200 내지 500를 갖는다. 이러한 중량 평균 분자량을 가지면 중합성 올리고머는 액체 상태이거나 또는 용매에 용해하여 주입하기가 용이한 상태가 된다. 이러한 중합성 올리고머는 3 내지 50 cP 범위의 저점도 특성을 갖게 된다. 이러한 점도 범위를 갖는 경우 중합성 올리머를 함유한 조성물은 보호막의 입자 사이를 침투하여 채우는 공정이 용이하게 진행될 수 있어 높은 강도를 갖는 보호막을 제조할 수 있게 된다.

[0021] 중합성 올리고머의 가교체의 중량 평균 분자량은 1만 내지 30만일 수 있다.

[0022] 중합성 올리고머의 가교체의 가교도는 예를 들어 90 내지 100%이다.

[0023] 중합성 올리고머는 예를 들어 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA), 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA), 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트(TTEGDA), 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(DPGDA), 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트(TPGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate: ETPTA), 아크릴레이트 관능화된 에틸렌 옥사이드(acrylate-functionalized ethylene oxide), 에톡실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트(ethoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPEOGDA), 프로폭실레이티드 네오펜틸 글리콜 디아크릴레이트 (propoxylated neopentyl glycol diacrylate: NPPOGDA), 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA), 트리메틸올 프로판 트리메타크릴레이트(TMPTMA), 펜타에리트리톨 트리아크릴레이트(PETA), 에톡시레이티드 프로폭시레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPEOTA)/(TMPPOTA), 프로폭실레이티드 글리세릴 트리아크릴레이트, 트리스(2-하이드록시에틸) 이소시아누레이트 트리아크릴레이트(THEICTA), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(PETTA) 및 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(DPEPA)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[0024] 중합성 올리고머 및 이로부터 형성된 중합성 올리고머의 가교체는 이온 전도성을 가질 수 있다. 이와 같이 중합성 올리고머 및 중합성 올리고머의 가교체가 이온 전도성을 갖는 경우에는 보호막의 전도도가 더 향상될 수 있다.

[0025] 일구현예에 따른 보호막에서 중합성 올리고머의 가교체의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 50 중량부, 예를 들어 20 내지 40 중량부이다. 중합성 올리고머의 가교체의 함량이 상기 범위일 때 보호막의 기계적 물성이 우수하다.

[0026] 다른 일구현예에 따른 보호막은 상기 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈(size)의 유기 입자(organic particle), 무기 입자(inorganic particle) 및 유무기 입자(orgnic-inorganic particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자 이외에 상기 입자와 작은 사이즈를 갖는 제2입자를 포함할 수 있다. 제2입자 이외에 이와 상이한 사이즈를 갖는 입자를 복수개 포함할 수 있다.

[0027] 상기 제2입자의 사이즈는 제1입자의 사이즈에 비하여 작게 선택된다. 제2입자의 사이즈는 1 내지 100㎛ 범위를 갖는다. 보호막의 제1입자는 예를 들어 3㎛의 사이즈를 갖고 제2입자는 1㎛의 사이즈를 가질 수 있다. 제1입자와 제2입자의 혼합비는 특별하게 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 1:99 내지 99:1중량비이고, 구체적으로 10:1 내지 2:1 중량비일 수 있다.

[0028] 상기 보호막의 영률(young's modulus)은 10^6 Pa 이상, 예를 들어 10^8 내지 10^{10} Pa로서 보호막의 영률이 매우 우수하여 기계적 물성이 매우 우수하다.

[0029] 영률은 일명 인장탄성율과 동일한 의미를 갖는다. 인장탄성율(tensile modulus)은 dynamic mechanical analysis system(DMA800, TA Instruments사)를 이용하여 측정하고, 보호막 시편은 ASTM standard D412 (Type V specimens)을 통하여 준비한다. 그리고 보호막의 인장탄성율은 25°C, 약 30%의 상대습도에서 분당 5 ㎜의 속도로 응력에 대한 변형 변화를 측정한다. 이렇게 얻어진 응력-변형 선도(stress-strain curve)의 기울기로부터 인장탄성율을 평가한다.

[0030] 보호막에서 적어도 하나의 입자는 가교 구조를 가질 수 있다. 화학적 또는 물리적으로 가교된 구조를 갖는 입자는, 가교 가능한 작용기를 갖는 고분자로부터 얻어진 가교 고분자로 된 유기 입자, 표면에 존재하는 가교성 작용기에 의하여 가교된 구조를 갖는 무기 입자 등을 포함하는 것으로 정의된다. 가교 가능한 작용기는 가교 반응에 참여하는 작용기로서 예를 들어 아크릴기, 메타크릴기, 비닐기 등을 들 수 있다.

[0031] 가교는 열을 가하거나 또는 UV와 같은 광을 조사하여 진행될 수 있다. 여기에서 열이나 광은 리튬 금속 전극에 부정적인 영향을 미치지 않는 범위에서 가해질 수 있다.

[0032] 화학적으로 가교된 구조를 갖는 입자는 입자를 이루는 물질내에 존재하는 가교 가능한 작용기의 결합이 가능하도록 화학적 방법(즉, 화학 시약(chemical reagents))을 이용하여 가교결합이 형성된다. 그리고 물리적으로 가교된 구조를 갖는 입자는 물리적 방법에 의하여 가교결합이 형성된다. 물리적 방법은 예를 들어, 가교성 관능기의 결합을 가능하도록 즉 화학적 시약에 의하여 가교결합이 형성되지 않은 상태이지만 입자를 구성하는 고분자의 유리전이온도에 도달하도록 열을 가하는 것을 들 수 있다. 가교는 입자 자체 내에서 이루어질 수 있고 또한 보호막에서 인접된 입자들 사이에 진행될 수도 있다.

[0033] 리튬 금속 전극으로서 사용되는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금은 두께가 100㎛ 이하, 예를 들어, 80㎛ 이하, 또는 50㎛ 이하, 또는 30㎛ 이하, 또는 20㎛ 이하이다. 다른 일구현예에 의하면, 리튬 금속 전극의 두께는 0.1 내지 60㎛이다. 구체적으로 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금의 두께는 1 내지 25㎛, 예를 들어 5 내지 20㎛이다.

[0034] 상기 입자는 구형, 마이크로스피어, 막대형, 타원형(ellipsoidal), 방사형 등의 타입 또는 이들의 조합 형태를 가질 수 있다. 입자가 구형인 경우 예를 들어 평균입경이 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈의 마이크로스피어(microsphere)일 수 있다. 상기 마이크로스피어의 평균입경은 예를 들어 1.5 내지 75㎛, 예를 들어 1.5 내지 50㎛, 또는 1.5 내지 20㎛ 또는 예를 들어 1.5 내지 10㎛일 수 있다.

[0035] 도 11은 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극에서 보호막안에 함유된 마이크로스피어의 입경이 약 1㎛를 초과하고 100㎛인 경우에 있어서 리튬 금속 전극의 보호 역할을 설명하기 위한 것이고, 도 1m은 일반적인 리튬금속전지용 음극에서 보호막안에 함유된 마이크로스피어의 평균입경이 1㎛ 이하인 경우 리튬 금속 전극의 보호 역할을 설명하기 위한 것이다.

[0036] 이를 참조하여, 리튬 금속 전극 (11) 상부에 마이크로스피어 (13a)를 포함하는 보호막 (12)이 적층되어 있다.

리튬 금속 전극 상부에 형성된 보호막안에 함유된 마이크로스피어의 표면코팅분율(surface coating fraction) 및 마이크로스피어의 입자 간격은 리튬 금속 전극의 보호막 기능에 직접적으로 영향을 미치는 인자이다. 본 명세서에서 용어 "표면코팅분율"은 리튬금속전극의 전체 표면적에 대한 보호막을 포함하는 리튬금속전극의 표면 영역(portion)을 나타낸다. 표면코팅분율은 예를 들어 리튬금속전극의 총표면적의 약 80%, 약 85%, 약 90% 또는 약 100%이다.

[0037] 리튬 금속 전극 (11)은 예를 들어 리튬 금속이고 도 11에 나타난 바와 같이 리튬 금속 전극(11)은 두께가 리튬 전극으로서 사용되는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금은 두께가 예를 들어 5 내지 50㎛, 예를 들어 10 내지 30㎛, 예를 들어 15 내지 25㎛로 얇고 소프트(soft)한 특성을 갖고 있고 그 표면 단차는 약 ±1㎛이다. 이러한 표면단차를 갖는 리튬 금속 전극의 보호시, 평균입경이 1 ㎛를 초과하고 100㎛ 이하인 경우 마이크로스피어(13a)를 사용하는 것이 리튬 금속 전극을 보호하는 기능이 매우 우수하다.

[0038] 이에 비하여, 도 1m에 나타난 바와 같이 리튬 금속 전극 (11) 상부에 적층된 보호막 (12)이 평균입경이 1㎛ 이하인 마이크로스피어를 함유하는 경우, 예를 들어 입경이 5nm 내지 300nm의 마이크로스피어를 함유하는 경우 마이크로스피어의 응집(aggregation) 및 표면코팅 분율이 떨어지게 된다. 그 결과, 보호막에서 기공도가 커지게 되어 액체 전해질이 리튬 금속에 접촉하기가 유리해질 수 있다.

[0039] 입자가 구형 타입인 경우 사이즈는 평균입경을 나타내고 입자가 막대형 타입인 경우에는 사이즈가 장축 길이를 나타낸다. 만약 입자가 막대형 타입인 경우에는 가로와 세로축의 비는 예를 들어 1:1 내지 1:30, 예를 들어 1:2 내지 1:25, 예를 들어 1:5 내지 1:20일 수 있다.

[0040] 본 명세서에서 "평균 입자 사이즈(“average particle size)" 또는 "평균 입경(average particle diameter)"은 입경이 최소인 입자부터 최대인 입자를 순서대로 누적한 분포 곡선(distribution curve)에서 입자의 50%에 해당하는 입경(D50)을 의미한다. 여기에서 누적된 입자(accumulated particles)의 총수는 100%이다. 평균 입자 사이즈는 당업자에게 알려진 방법에 따라 측정가능하다. 예를 들어 평균 입자 사이즈는 입자 사이즈 분석기, TEM 또는 SEM 이미지를 이용하여 측정 가능하다. 평균 입자 사이즈를 측정하는 다른 방법으로서, 동적 광산란(dynamic light scattering)을 이용한 측정 장치를 이용하는 방법이 있다. 이 방법에 따라 소정의 사이즈 범위를 갖는 입자의 수를 세고, 이로부터 평균 입경이 계산될 수 있다.

[0041] 본 명세서에서 기공도(porosity)는 물질에서 빈 공간(즉, 보이드(voids) 또는 기공(pores))을 측정한 것으로서, 물질의 총부피를 기준으로 하여 물질에서 보이드의 부피 퍼센트로 정해진다.

[0042] 상기 보호막의 입자는 보호막 형성시 사용되는 고분자라면 모두 다 사용가능하다.

[0043] 다른 일구현예에 의하면, 보호막의 입자는 액체 전해질에 대한 젖음성(wettability)이 낮은 고분자로 이루어질 수 있다.

[0044] 상기 보호막의 입자는 i)폴리스티렌, 스티렌 반복단위를 함유한 공중합체, 가교성 작용기를 갖는 반복단위를 함유하는 공중합체 및 ii)가교 고분자 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 보호막의 입자는 스티렌계 반복단위를 함유한 고분자(호모폴리머 또는 공중합체)일 수 있다. 이와 같이 스티렌계 반복단위를 갖는 고분자인 경우 소수성(hydrophobicity)을 갖고 있어 리튬 금속 전극에 악영향을 미치지 않고, 전해질 젖음성(wettability)이 거의 없어 리튬 금속 전극과 전해질의 반응성을 최소화시킬 수 있다.

[0046] 상기 입자들의 적어도 하나는 폴리스티렌, 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(에틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(펜틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(프로필메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-메틸메타아크릴레이트) 공중합체, 폴리(스티렌-아크릴로니트릴) 공중합체, 폴리(스티렌-비닐피리딘) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(메타크릴레이트-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-(C1-C9 알킬) 아크릴레이트) 공중합체 및 폴리(아크릴로니트릴-스티렌--(C1-C9 알킬) 아크릴레이트) 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 고분자 A 및 가교 고분자 중에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0047] 상기 가교 고분자는 예를 들어 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 또는 상술한 고분자 A가 가교 가능한 작용기를 갖고 있고 이들의 가교 결합을 통하여 형성된 가교체를 말한다.

[0048] 상술한 공중합체가 스티렌계 반복단위를 함유하는 경우, 스티렌계 반복단위의 함량은 공중합체 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 65 내지 99 중량부, 80 내지 99 중량부, 90 내지 99 중량부, 예를 들어 96 내지 99 중량부이다.

[0049] 공중합체에서 디비닐벤젠을 함유하는 경우, 디비닐벤젠의 함량은 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 35 중량부, 1 내지 20 중량부, 1 내지 10 중량부, 1 내지 4 중량부, 예를 들어 3 내지 7 중량부, 구체적으로 5 중량부 범위로 사용된다.

[0050] 상술한 공중합체는 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 그래프트 공중합체 등을 모두 포함한다. 이러한 공중합체의 중량평균분자량은 1만 내지 20만 달톤이다. 상기 공중합체는 예를 들어 블록 공중합체일 수 있다.

[0051] 상기 공중합체에서 공중합체를 구성하는 블록을 순차적으로 제1반복단위를 포함하는 블록(제1블록), 제2반복단위를 포함하는 블록(제2블록) 및 제3반복단위를 포함하는 블록(제3블록)으로 지칭한다.

[0052] 제1반복단위를 함유하는 블록의 중량평균분자량은 10,000 Daltons 이상이고, 예를 들어 10,000 내지 500,000 Daltons, 구체적으로 15,000 내지 400,000 Daltons이다. 다른 일구현예에 의하면, 제1반복단위를 함유하는 블록의 중량평균분자량은 20,000 내지 200,000 Daltons이다. 제1반복단위를 함유하는 블록의 함량은 블록 공중합체의 총 중량 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 50 중량부, 예를 들어 20 내지 40 중량부, 예를 들어 22 내지 30 중량부이다. 이러한 고분자 블록을 이용하면 강도와 같은 기계적 물성이 우수한 보호막을 얻을 수 있다.

[0053] 제2반복단위를 함유하는 블록의 중량평균분자량은 10,000 Daltons 이상이고, 예를 들어 10,000 내지 510,000 Daltons, 구체적으로 15,000 내지 400,000 Daltons이다. 다른 일구현예에 의하면, 제2반복단위를 함유하는 블록의 중량평균분자량은 20,000 내지 200,000 Daltons이다. 이러한 중량 평균분자량을 갖는 하드 블록을 이용하면 연성, 탄성 및 강도가 우수한 보호막을 얻을 수 있다.

[0054] 본 명세서에서 중량평균분자량은 당해기술분야의 당업자에게 널리 공지된 방법을 이용하여 측정 가능하다. 중량평균분자량은 예를 들어 겔 투과 크로마토그래피법(GPC)을 이용한다.

[0055] 상기 블록 공중합체는 이중블록 공중합체(A-B) 및 트리블록 공중합체(A-B-A' 또는 B-A-B') 중에서 선택된 하나 이상이다.

[0056] 상술한 제1블록, 제2블록 및 제3블록을 포함하는 삼원 블록 공중합체에서 제1블록 및 제3블록의 총함량은 각각 블록 공중합체의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 20 내지 35 중량부, 예를 들어 22 내지 30 중량부이고, 제2블록의 함량은 블록 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 65 내지 80 중량부, 예를 들어 70 내지 78 중량부이다.

[0057] 보호막의 입자는 폴리비닐피리딘, 폴리비닐사이클로헥산, 폴리글리시딜아크릴레이트, 폴리(2,6-디메틸-1,4-페닐렌 옥사이드), 폴리올레핀, 폴리(터트부틸 비닐에테르), 폴리사이클로헥실비닐에테르, 폴리비닐플루오라이드, 폴리(스티렌-말레산 무수물) 공중합체, 폴리글리시딜메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴 및 고분자 이온성 액체(polymeric ionic liquids(PIL)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0058] 보호막의 입자는 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(에틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(펜틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(프로필메타크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(메틸아크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(에틸아크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(펜틸아크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(부틸아크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 폴리(프로필아크릴레이트-디비닐벤젠) 공중합체, 및 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0059] 보호막의 입자가 상술한 가교 고분자를 포함하는 경우 입자들이 서로 가교결합을 통하여 연결되어 보호막의 기계적 강도가 매우 우수하다. 보호막의 가교 고분자는 가교 고분자의 총부피를 기준으로 하여 10 내지 30%, 예를 들어 12 내지 28%, 예를 들어 15 내지 25%의 가교도를 갖는다.

[0060] 일구현예에 따른 보호막은 리튬염 또는 액체 전해질을 포함할 수 있다. 보호막이 액체 전해질을 포함하면 액체 전해질을 통하여 이온 전도성 경로가 형성될 수 있어 음극의 전도도가 개선된다. 그리고 안정적인 사이클 특성을 갖는 리튬금속전지를 제작할 수 있다.

[0061] 액체 전해질은 유기용매, 이온성 액체, 및 리튬염 중에서 선택된 하나 이상을 포함한다. 액체 전해질은 보호막

에서 보호막의 총부피를 기준으로 하여 30 내지 60 부피%, 예를 들어 35 내지 55부피%, 예를 들어 40 내지 50 부피%를 차지할 수 있다. 액체 전해질은 보호막에서 예를 들어 40 내지 50 부피%를 차지한다

[0062] 일구현예에 따른 보호막에서 유기 입자, 무기 입자 및 유무기 입자(particle) 중에서 선택된 하나 이상의 입자의 사이즈는 예를 들어 1.1 내지 50㎛, 예를 들어 1.1 내지 25㎛, 예를 들어 1.5 내지 20㎛, 구체적으로 1.5 내지 10㎛이다.

[0063] 상기 입자는 예를 들어 1:1 중량비의 평균입경이 약 3㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어와 평균입경이 약 8㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어를 포함하거나 1:1 중량비의 평균입경이 약 3㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어와 평균입경이 약 1.3㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어를 포함하거나 또는 1:1 중량비의 평균입경이 약 3㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어와 평균입경이 약 1.1㎛인 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어를 포함한다. 여기에서 서로 다른 평균입경을 갖는 마이크로스피어의 혼합중량비는 상술한 1:1 혼합중량비 이외에 1:9 내지 9:1의 중량비 범위에서 선택 가능하다.

[0064] 일구현예에 의하면, 상기 입자는 모노모달(monomodal) 입경 분포를 갖는 마이크로스피어(microspehere)이다. 모노모달 입경 분포는, 입도분석기(particle diameter analyzer)(Dynamic Light Scattering: DLS, Nicomp 380)를 이용하여 분석할 때, 표준편차가 40% 미만, 예를 들어 20% 이하, 예를 들어 10% 이하, 예를 들어 1% 이상 내지 40% 미만 또는 2 내지 25%, 예를 들어 3 내지 10%의 범위 이내인 것으로 정의할 수 있다

[0065] 상기 입자가 사이즈가 서로 상이한 입자를 포함하는 경우, 예를 들어 대입경 입자로서 사이즈가 약 8㎛인 입자와 소입경 입자로서 사이즈가 약 3㎛인 입자를 함유할 수 있다. 또는 대입경 입자로서 사이즈가 약 3㎛인 입자와 소입경 입자로서 사이즈가 약 1.1㎛ 또는 1.3㎛인 입자를 함유할 수 있다. 여기에서 대입경 입자와 소입경 입자의 혼합중량비는 예를 들어 8:2 내지 9:1이다.

[0066] 일구현예에 따른 보호막의 기공의 80% 이상, 예를 들어 85% 이상, 예를 들어 90% 이상, 예를 들어 95% 이상, 예를 들어 98% 이상, 예를 들어 98 내지 100%의 상술한 중합성 올리고머의 가교체로 채워진다.

[0067] 도 1a 내지 도 1d를 참조하여, 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극의 구조를 살펴보기로 한다. 도 1a 내지 도 1d에서 보호막의 입자는 비제한적인 예로서 마이크로스피어 형태를 갖는다.

[0068] 도 1a에 나타난 바와 같이, 음극은 집전체 (10) 상부에 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금으로 된 리튬 금속 전극 (11)이 적층되어 있고, 상기 리튬 금속 전극 (11) 상부에는 보호막 (12)이 배치되어 있다. 상기 보호막 (12)은 입자 (13)를 포함하고 있다. 보호막 (12)은 입자 (13)의 응집 없이 단순 분산층(mono disperse layer)을 구현할 수 있다.

[0069] 보호막에 함유된 입자 (13) 사이는 중합성 올리고머의 가교체 (15)가 존재한다. 중합성 올리고머의 가교체 (15)가 입자 (13) 사이의 빈 공간에 존재하여 보호막 (12)이 일체형 구조를 가짐으로써 우수한 기계적 물성을 가질 수 있다. 따라서 이러한 보호막을 채용하면 리튬 덴드라이트 성장을 억제하는 효과가 매우 향상될 뿐만 아니라 충방전시 리튬의 전착밀도가 개선되고 전도도 특성이 우수하다.

[0070] 중합성 올리고머의 가교체 (15)가 이온 전도성을 갖는 경우 이를 통하여 이온이 전달될 수 있다. 따라서 이러한 보호막을 채용하면 음극의 이온 전도도가 개선될 수 있다.

[0071] 상기 리튬 금속 합금은 리튬 금속과 리튬 금속과 합금 가능한 금속/준금속 또는 그 산화물을 포함한다. 리튬 금속과 합금 가능한 금속/준금속 또는 그 산화물로는 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님), MnOx ($0 < x \leq 2$) 등일 수 있다.

[0072] 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 금속과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, SnO_2, SiO_x($0<x<2$) 등일 수 있다.

[0073] 도 1b에 나타난 바와 같이, 입자 (13) 주위에는 이온 전도성 고분자 (14)가 존재할 수 있다. 그리고 도면에는 나타나 있지 않으나 입자 (13) 사이의 공간에는 중합성 올리고머의 가교체 (15)가 존재하고 액체 전해질이 존재

할 수 있다.

[0074] 이온 전도성 고분자 (14)는 보호막 (12)에 더 함유될 수 있다. 도 1b에 나타난 바와 같이 입자 (13) 주위를 에워싸는 구조를 가질 수 있다. 이온 전도성 고분자는 이러한 보호막 (12)은 기계적 강도를 개선하면서 보호막에서 입자를 리튬 금속 전극 상부에 고정화하는 데 도움을 주는 바인더 역할을 수행한다. 이온 전도성 고분자의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 10 중량부 이하, 예를 들어 5 중량부 이하, 예를 들어 2 중량부 이하이다. 다른 일구현예에 의하면, 이온 전도성 고분자의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부, 예를 들어 1 내지 5 중량부, 구체적으로 1 내지 2 중량부이다. 이온 전도성 고분자의 함량이 상기 범위일 때 보호막의 기계적 강도가 우수하여 리튬 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0075] 상기 이온 전도성 고분자는 예를 들어 리튬금속전지에서 통상적으로 사용되는 호모폴리머 및 공중합체 중에서 선택된 이온 전도성을 갖는 고분자라면 모두 다 적용될 수 있다.

[0076] 호모폴리머로는 폴리스티렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알콜 등을 사용할 수 있다.

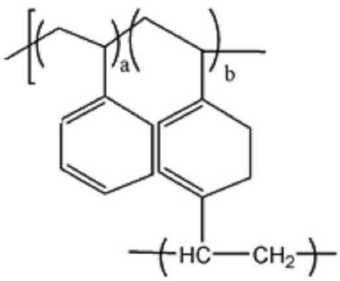
[0077] 상기 공중합체는 블록 공중합체(block copolymer), 랜덤 공중합체(random copolymer), 그래프트 공중합체(graft copolymer), 교호 공중합체(alternating copolymer) 또는 이들의 조합물일 수 있다.

[0078] 이온 전도성 고분자는 예를 들어, 폴리스티렌 및 스티렌계 반복단위를 포함하는 블록 공중합체 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 이온 전도성 고분자는 예를 들어 폴리스티렌, 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-이소프렌) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-이소프렌-스티렌) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-부타디엔) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-에틸렌부틸렌-스티렌) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-메틸메타아크릴레이트) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-아크릴로나이트릴) 블록 공중합체, 폴리(스티렌-비닐피리딘) 블록 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(아크릴로니트릴-에틸렌-프로필렌-스티렌) 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트-아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(메타크릴레이트-부타디엔-스티렌) 공중합체, 폴리(스티렌-(C1-C9 알킬) 아크릴레이트) 공중합체 및 폴리(아크릴로니트릴-스티렌-(C1-C9 알킬) 아크릴레이트) 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0079] 폴리(C1-C9 알킬) 메타크릴레이트-부타디엔-스티렌) 공중합체의 예로는 폴리(메타크릴레이트-부타디엔-스티렌) 공중합체를 들 수 있고, 폴리(스티렌--(C1-C9 알킬) 아크릴레이트) 공중합체의 예로는 폴리(스티렌-아크릴레이트) 공중합체를 들 수 있다.

[0080] 상기 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 고분자일 수 있다.

[0081] [화학식 1]



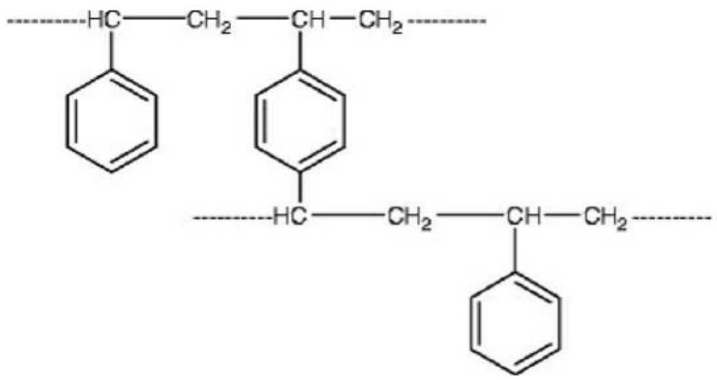
[0082]

[0083] 화학식 1 중, a 및 b는 몰분율이며, 각각 0.01 내지 0.99이며 a 및 b의 합은 1이다. 화학식 1에서 a는 예를 들어 0.95 내지 0.99, 예를 들어 0.96 내지 0.99이며, 구체적으로 0.98 내지 0.99 이고, b는 예를 들어 0.01 내지 0.05, 예를 들어 0.01 내지 0.04이고, 구체적으로 0.01 내지 0.02이다.

[0084] 또 다른 일구현예에 의하면, 화학식 1에서 a는 예를 들어 0.6 내지 0.99이고, b는 0.01 내지 0.4이다.

[0085] 상기 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체는 하기 화학식 1a로 표시되는 고분자일 수 있다.

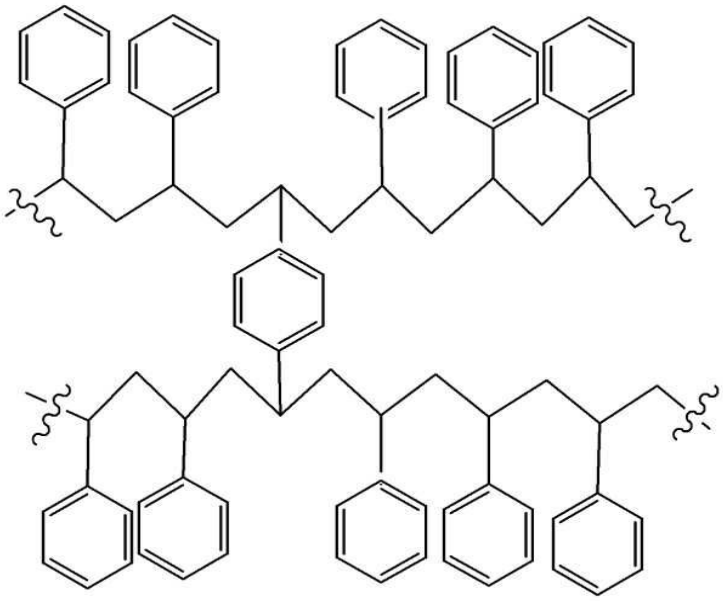
[0086] [화학식 1a]



[0087]

[0088] 상기 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체는 하기 화학식 1b로 표시되는 고분자일 수 있다.

[0089] [화학식 1b]

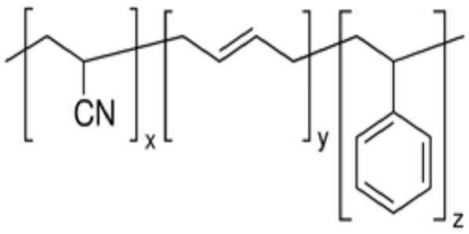


[0090]

[0091] 상기 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체는 3:1 내지 9:1 중량비, 예를 들어 3:1, 4:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1 또는 9:1 중량비이다.

[0092] 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체는 하기 화학식 2로 표시되는 고분자이다.

[0093] [화학식 2]



[0094]

[0095] 상기 화학식 2 중, x, y 및 z은 몰분율이며, 서로에 관계없이 0.01 내지 0.99이며, x, y 및 z의 합은 1이다.

[0096] 상기 화학식 2에서 x는 0.1 내지 0.35, y는 0.05-0.55, z은 0.2-0.7이다. 예를 들어 x는 0.15-0.35, y는 0.05-0.3, z은 0.4-0.6이다.

[0097] 상기 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체는 예를 들어 폴리아크릴로니트릴 블록, 폴리부타디텐 블록 및 폴리스티렌 블록의 혼합 중량비는 0.25:0.25:0.5. 0.3:0.3:0.4, 0.2:0.2:0.6, 0.35:0.35:0.3, 또는

0.1:0.1:0.8이다.

[0098] 화학식 1로 표시되는 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체 및 화학식 2로 표시되는 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체를 포함한 공중합체의 중합도는 2 내지 5,000이고, 예를 들어 5 내지 1,000의 수이다.

[0099] 상술한 화학식 1로 표시되는 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체 및 화학식 2로 표시되는 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) 공중합체는 예를 들어 블록 공중합체일 수 있다.

[0100] 일구현예에 따른 보호막은 도 1a 및 도 1b에 나타난 바와 같이 입자 (13)들이 단일막 구조를 형성할 수 있다.

[0101] 다른 일구현예에 따른 보호막은 도 1c에 나타난 바와 같이 리튬 금속 전극 (11) 상부에 입자 (13)가 2층으로 적층된 2층막 구조를 갖고 있다. 입자 (13) 주위에는 도 1b와 마찬가지로 이온 전도성 고분자 (14)가 존재하고 입자 (13) 사이의 공간 사이에는 중합성 올리고머의 가교체(15)가 존재할 수 있다.또 다른 일구현예에 따른 보호막은 도 1d에 나타난 바와 같이 보호막 (12)이 사이즈가 서로 다른 입자 (13a), (13b) 및 (13c)가 혼합하여 다층막 구조를 가질 수 있다. 상기 다층막에서 사이즈가 서로 다른 입자 (13a), (13b) 및 (13c) 사이에는 중합성 올리고머의 가교체 (15)가 존재한다. 이와 같이 보호막 (12)이 사이즈가 서로 다른 입자 (13a), (13b) 및 (13c)가 혼합한 다층막 구조를 갖는 경우, 기공률을 낮추거나, 팩킹밀도(packing density)를 향상시켜 덴드라이트 성장공간을 억제하거나, 이를 통해 전해질의 리튬메탈 접촉을 최소화 할 수 있다. 그리고 보호막의 두께 향상을 통해 덴드라이트 성장을 억제하는 것이 가능해진다.

[0102] 보호막의 입자는 예를 들어 폴리(스티렌-디비닐벤젠) 공중합체 또는 그 가교 고분자를 함유할 수 있다. 이와 같이 입자가 가교 고분자로 이루어진 경우 입자간이 서로 화학적으로 연결된 구조를 가질 수 있다. 이와 같이 화학적으로 연결된 구조를 가지면 고강도 마이크로스피어 망상 구조(network structure)를 형성할 수 있다.

[0103] 상기 보호막의 기공도는 5% 이하, 예를 들어 0.01 내지 5%이다. 그리고 보호막의 기공 사이즈 및 기공도는 입자의 사이즈에 따라 정해진다.

[0104] 일구현예에 따른 보호막내에서 입자의 응집이 실질적으로 거의 없어 일정한 두께로 형성가능하다. 상기 보호막의 두께는 1 내지 10㎛, 예를 들어 2 내지 9㎛, 예를 들어 3 내지 8 ㎛이다. 보호막의 두께 편차는 0.1 내지 4 ㎛, 예를 들어 0.1 내지 3, 예를 들어 0.1 내지 2㎛이다.

[0105] 보호막은 리튬염 또는 액체 전해질을 포함한다. 액체 전해질은 리튬염과 유기용매를 포함한다. 보호막안에 함유된 리튬염은 예를 들어 LiSCN, $LiN(CN)_2$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiN(SO_2F)_2$, $LiSbF_6$, $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$, $LiPF_3(CF_3)_3$, 및 $LiB(C_2O_4)_2$ 중에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[0106] 보호막에서 리튬염의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 70 중량부, 예를 들어 15 내지 60 중량부, 예를 들어 20 내지 50 중량부이다. 리튬염의 함량이 상기 범위일 때 보호막의 이온전도도가 매우 우수하다.

[0107] 상기 유기용매는 카보네이트계 화합물, 글라임계 화합물, 디옥소란계 화합물 등이 있다. 카보네이트계 화합물은 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 또는 에틸메틸 카보네이트가 있다.

[0108] 상기 글라임계 화합물은 폴리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(poly(ethylene glycol) dimethyl ether; PEGDME, polyglyme), 테트라(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(tetra(ethylene glycol) dimethyl ether; TEGDME, tetraglyme), 트리(에틸렌 글리콜) 디메틸 에테르(tri(ethylene glycol) dimethyl ether, triglyme), 폴리(에틸렌 글리콜) 디라우레이트(poly(ethylene glycol) dilaurate; PEGDL), 폴리(에틸렌 글리콜) 모노아크릴레이트(poly(ethylene glycol) monoacrylate; PEGMA) 및 폴리(에틸렌 글리콜) 디아크릴레이트(poly(ethylene glycol) diacrylate; PEGDA)로부터 선택된 1종 이상이 있다. 디옥소란계 화합물의 예로는, 3-디옥소란, 4,5-디에틸-1,3-디옥소란, 4,5-디메틸-1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이 있다. 상기 유기용매는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 디메틸에테르(DME), 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 감마부티로락톤, 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether) 등이 있다.

[0109] 유기용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 감마부티로락톤, 디메톡시 에탄, 디에톡시에탄, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 숙시노니트릴,

술포레인, 디메틸술폰, 에틸메틸술폰, 디에틸술폰, 아디포니트릴 및 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르 중에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[0110] 도 1e 및 도 1f는 일구현예에 따른 리튬 음극의 작용효과를 설명하기 위한 도면이다.

[0111] 도 1e에 나타난 바와 같이, 일구현예에 따른 리튬 음극은 리튬 금속 전극 (11) 상부에 SEI(solid-electrolyte interphase)가 형성되고 그 상부에 입자 (13)을 함유한 보호막 (12)이 배치된 구조를 갖는다. 상기 리튬 금속 전극 (11) 및 SEI는 그 두께 등으로 인하여 소프트한 특성을 갖고 있어 입자 (13)에 의하여 눌러진다. 그 결과 리튬 금속 전극 (11) 및 SEI (17) 상에는 그루브(groove)가 형성된다.

[0112] 그루브의 단차는 예를 들어 최대 ±1um이다. 입자 (13) 사이의 공간에는 중합성 올리고머의 가교체 (14)가 배치된다. 중합성 올리고머의 가교체 (15)로 인하여 보호막 (12)의 기계적 강도가 더 증가될 수 있다.

[0113] 도 1e에서 입자(13)는 예를 들어 가교된 폴리스티렌(PS) 마이크로스피어를 사용한다. 입자 (13)가 가해지는 힘에 의하여 리튬 덴드라이트 성장을 억제될 수 있고 입자 (13) 사이의 공간으로 리튬 덴드라이트가 형성되도록 가이드될 수 있다. 이러한 보호막을 이용한 음극을 충전시키면 리튬 전착이 진행되어 도 1f에 나타난 바와 같이 리튬 금속 전극(11) 상부에 리튬 전착층 (16)이 형성되고 그 상부에 SEI (17)가 적층되어 있고 그 상부에 입자 (13) 및 중합성 올리고머의 가교체 (15)를 함유한 보호막 (12)이 적층된 구조를 갖는다. 상술한 보호막을 채용하면 리튬 전착 밀도가 매우 향상된다. 그리고 망상 구조 및 기공 구조를 이용하여 덴드라이트 성장 공간지 제공되면서 덴드라이트 성장이 제어됨으로써 양극으로부터 얻어진 부산물을 흡착하는 기능을 갖게 되어 이러한 리튬 음극을 채용한 리튬금속전지는수명 및 고온 안정성이 향상된다.

[0114] 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극을 채용한 리튬금속전지에서 충전을 실시한 리튬 금속 전극 표면에 전착되는 리튬의 전착밀도는 무가압 조건에서 0.3 내지 0.4g/cm^3 (g/cc), 예를 들어 0.325 내지 0.4g/cm^3이다. 여기에서 "무가압 조건"이란 파우치 셀의 외장에 유리판이나 추가 기판을 이용한 가압을 하지 않는 조건, 외부 가압이 없는 조건을 말한다.

[0115] 도 1n은 다른 일구현예에 따른 리튬금속전지의 음극 보호막의 구조를 나타낸 것이다.

[0116] 이를 참조하면, 보호막에서 입자 (13)들은 상호연결되어 있고, 입자 (13) 사이의 기공에는 중합성 올리고머의 가교체가 채워진자. 중합성 올리고머의 가교체는 입자 사이의 기공의 85% 이상, 예를 들어 90% 이상, 예를 들어 95% 이상, 예를 들어 98% 이상, 예를 들어 98 내지 100%가 채워진 구조를 갖는다. 입자들이 블록 공중합체를 포함하는 경우 상호연결된 구조가 더 견고하다.

[0117] 상술한 구조를 갖는 보호막은 고강도 네트워크를 갖고 리튬 이온 가이딩(guiding) 효과가 우수하여 리튬 수지상 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0118] 일구현예에 따른 리튬금속전지에서 일구현예에 따른 리튬 음극을 채용한 경우 리튬전착밀도는 보호막을 구비하지 않는 리튬금속전지(즉 음극으로서 리튬 금속(bare lithium metal)을 채용한 리튬금속전지)의 리튬 전착밀도에 비하여 크다. 보호막을 구비하지 않은 리튬 금속을 채용한 리튬금속전지 대비 일구현예에 따른 리튬 음극을 채용한 리튬금속전지 대비 일구현예에 따른 리튬 음극을 채용한 경우 리튬의 전착밀도 증가율이 50% 이상, 예를 들어 55% 이상, 예를 들어 58% 이상, 예를 들어 50 내지 75%, 예를 들어 예를 들어 50 내지 60%이다. 이와 같이 전착밀도가 크게 향상되는 것은 리튬 음극이 고강도의 보호막을 채용하기 때문이다. 여기에서 보호막의 영률(young's modulus)은 25에서 10^6 Pa 이상이며, 예를 들어 6 내지 8 GPa이다.

[0119] 보호막의 영률이 상기 범위일 때 충방전시 발생되는 음극의 부피 변화를 억제하는 기능이 우수하고 리튬 금속 표면에 형성된 덴드라이트로 인해 공격을 받은 부분은 깨져서 쇼트(short)가 형성될 가능성이 낮다.

[0120] 그리고 임피던스 측정에서 얻어지는 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)에서 도출되는 리튬 금속 전극과 상기 보호막 사이의 계면저항이 리튬금속 단독(bare lithium metal)에 비하여 25 ℃ 에서 10% 이상 감소한다. 이와 같이 일구현예에 따른 전해질은 리튬 금속 전극의 보호막으로 사용되는 경우, 리튬 금속 전극 단독인 경우에 비하여 계면저항이 감소되어 계면특성이 우수하다. 또한 음극은 리튬 금속 대비 0.0V 내지 6.0V 의 전압 범위에서 산화전류(oxidation current) 또는 환원전류(reduction current)가 0.05 mA/cm^2 이하이다.

[0121] 또한 일구현예에 따른 보호막을 이용하면 반복적인 충방전을 실시한 후, 전지의 스웰링 문제점이 실질적으로 거의 없다. 반복적인 충방전을 실시한 경우 보호막을 채용한 리튬금속전지의 두께 변화는 20 내지 30㎛, 예를 들어 22 내지 27㎛로서 리튬 금속 단독(bare lithium metal)에 비하여 20% 이상, 예를 들어 40% 이상, 구체적으

로 40 내지 60%로 감소된다.

[0122] 도 9a 내지 도 9c는 일구현예에 따른 리튬금속전지용 리튬 음극에서 마이크로스피어가 리튬 금속 표면에 배치된 것을 나타낸 것이다.

[0123] 이를 참조하여, 리튬 금속 전극 (11) 상부에 직경이 3㎛인 마이크로스피어 (13)가 배치된 구조를 나타낸다. 도 9a 내지 도 9c에서 리튬 금속 전극 (11)의 길이는 약 5.4㎛이다. 그리고

[0124] 도 9a, 9b 및 9c에서 a는 예를 들어 각각 약 1.2㎛, 0.9㎛ 및 0.5㎛이다. 이 때 보호막의 액체 전해질이 리튬 금속 전극과 직접 접촉(direct contact)된 영역은 도 9a, 9b 및 9c의 경우 각각 약 33.3%, 50% 및 72.2%이다.

[0125] 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극의 제조방법에 대하여 살펴보면 다음과 같다.

[0126] 먼저 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈를 갖는 입자 및 용매를 혼합하여 보호막 형성용 조성물을 준비한다.

[0127] 상기 보호막 형성용 조성물을 이용하여 보호막을 형성하는 경우, 보호막 형성용 조성물을 리튬 금속 전극 상부에 도포하고 나서 이를 건조하여 입자를 함유하는 예비 보호막을 형성한다.

[0128] 상기 용매로는 테트라하이드로퓨란, N-메틸피롤리돈, 등을 사용할 수 있다. 용매의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 5000 중량부이다.

[0129] 상기 보호막 형성용 조성물에는 이온 전도성 고분자를 더 부가할 수 있다.

[0130] 상기 보호막 형성용 조성물에는 이온성 액체 및 고분자 이온성 액체 중에서 선택된 하나 이상; 및 리튬염 중에서 선택된 하나 이상을 더 부가할 수 있다.

[0131] 상기 도포방법은 보호막 형성시 통상적으로 이용가능한 방법이라면 모두 다 사용가능하다. 예를 들어 스핀코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 압출, 캐스팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블래이드 등의 방법이 이용될 수 있다.

[0132] 건조는 20 내지 25℃에서 실시한다. 건조가 상술한 바와 같이 낮은 온도에서 진행하여 리튬 금속 전극의 변형이 일어나지 않는다. 그리고 보호막 형성용 조성물을 리튬 금속 전극에 직접 코팅하여 단분산 단층 구조를 갖는 보호막을 형성할 수 있어 막 공정성이 매우 개선된다. 그리고 이러한 보호막은 기계적 강도가 매우 우수하고 이온 전도도가 개선된다.

[0133] 상기 과정에 따라 건조되어 형성된 예비 보호막 상에 중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물을 도포 및 건조하는 과정을 거쳐 리튬금속전지용 전극을 제조할 수 있다. 중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물을 도포하는 과정은 1단계로 실시할 수도 있고 또는 2단계 이상의 여러 단계로 실시할 수 있다. 도포 과정은 스핀코팅, 롤 코팅, 커튼 코팅, 압출, 캐스팅, 스크린 인쇄, 잉크젯 인쇄, 닥터 블래이드 등의 방법이 이용될 수 있다.

[0134] 상술한 도포 과정 대신 상기 예비 보호막을 중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물에 침지(dipping)하는 과정에 따라 실시할 수도 있다.

[0135] 상기 중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물에서 용매로는 테트라하이드로퓨란, N-메틸피롤리돈, 등을 사용할 수 있다. 용매의 함량은 중합성 올리고머 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 5000 중량부이다. 그리고 중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물에서 중합성 올리고머의 함량은 예를 들어 20 내지 50 중량%이다. 그리고 중합성 올리고머의 함량은 예를 들어 1㎛를 초과하고 100㎛ 이하의 사이즈를 갖는 입자 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 40 중량부이다.중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물의 점도는 10cP 이하, 예를 들어 0.1 내지 10cP 범위라서 캐스팅시 보호막의 입자 사이에 젖어들어가 입자 사이의 공간을 차지하게 된다.

[0136] 중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물에서 중합성 올리고머의 함량은 입자의 함량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 40 중량부이다. 중합성 올리고머의 함량이 상기 범위일 때 중합성 올리고머의 가교체가 입자 사이의 공간에 배치되어 보호막의 강도를 높게 유지할 수 있다.

[0137] 상술한 음극의 제조방법에서는 입자를 함유한 조성물을 이용하여 예비 보호막 상에 입자를 적층하여 예비 보호막을 형성하고 그 상부에 중합성 올리고머 및 용매를 함유한 조성물을 캐스팅하는 과정에 따라 실시하여 목적하는 리튬금속전지용 음극을 제조한다.

[0138] 일구현예에 따른 음극은 상술한 제조방법 이외에 입자, 중합성 올리고머를 함유한 조성물을 이용한 1단계 공정으로 보호막을 형성하는 것도 가능하다.

[0139] 상술한 중합성 올리고머 및 용매를 함유하는 조성물을 입자를 포함하는 리튬 금속 전극 상부에 도포하고 나서 건조하는 과정을 통하여 중합성 올리고머의 가교 반응이 진행될 수 있다. 건조는 리튬 금속 또는 리튬 금속 합금을 포함하는 리튬 금속 전극의 변형을 일으키지 않는 온도 범위에서 실시된다. 건조는 예를 들어 20 내지 40℃에서 진행될 수 있다. 이러한 건조과정에서 중합성 올리고머의 열가교 반응이 진행될 수 있다. 이러한 열가교 반응시에는 열중합 개시제가 사용될 수 있다.

[0140] 다른 일구현예에 의하면, 20 내지 40℃에서 광을 조사하여 중합성 올리고머의 가교 반응을 실시하는 것도 가능하다. 이 때 광으로는 UV 등을 이용한다.

[0141] 상기 광을 조사한 가교 반응시 광중합 개시제를 사용한다. 광중합 개시제는

[0142] 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 2-하이드록시2-메틸-1-페닐-프로판-1-온 (HMPP), 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토페논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α-aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 상기 아실포스핀은 예를 들어 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드 (2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)를 사용할 수 있다.

[0143] 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; Na2S2O8), 과황산칼륨(Potassium persulfate; K2S2O8), 과황산암모늄(Ammonium persulfate;(NH4)2S2O8) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N, N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴 (2-(carbamoylazo)isobutylonitril), 2, 2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다.

[0144] 상기 광중합 개시제 또는 열중합 개시제는 중합성 올리고머 100 중량부를 기준으로 하여 0.005 내지 5.0 중량부로 포함될 수 있다. 광중합 개시제 또는 열중합 개시제의 함량이 상기 범위일 때 중합 반응의 반응성이 우수하다.

[0145] 상기 건조과정 이후에 압연 공정을 거칠 수 있다. 이와 같이 압연 공정을 거치면 보호막에서의 기공도 및 기공 사이즈가 달라질 수 있다. 그리고 압연 공정을 통하여 최종적으로 얻어진 전극의 전류밀도 및 전착밀도가 더 개선될 수 있다.

[0146] 압연 공정은 통상적인 전지 제조방법과 동일한 공정 조건으로 실시될 수 있다. 압연 공정은 예를 들어 1~1.5 kgf/cm의 압력 등을 이용하여 실시한다.

[0147] 리튬 금속 대비 0.0V 내지 6.0V 의 전압 범위에서 산화전류(oxidation current) 또는 환원전류(reduction current)가 0.05 mA/cm^2 이하이다. 상기 보호막은 리튬에 대하여 0V 내지 6.0V 전압 범위, 예를 들어 0V 내지 5.0V 전압 범위, 구체적으로 0V 내지 4.0V 에서 전기화학적으로 안정할 수 있다. 일구현예에 의한 보호막은 전기화학적으로 안정한 넓은 전압창(voltage window)을 가짐에 의하여 고전압에서 작동되는 전기화학장치에 적용될 수 있다.

[0148] 보호막의 입자는 유기 입자일 수 있다. 유기 입자는 예를 들어 폴리스티렌 또는 폴리(스티렌-디비닐 벤젠) 공중합체를 포함한다.

[0149] 보호막의 입자는 무기 입자일 수 있다. 상기 무기입자는 예를 들어 SiO_2, TiO_2, ZnO, Al_2O_3, 또는 $BaTiO_3$를 포함한다.

[0150] 보호막의 입자는 유무기 입자일 수 있다. 유무기 입자는 예를 들어 케이지 구조의 실세스퀴옥산 및 금속-유기 골격 구조체 (Metal-Orgainc Framework: MOF)로부터 선택된 1종 이상이다.

[0151] 상기 케이지 구조의 실세스퀴옥산은 예를 들어 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥산(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane: POSS)일 수 있다. 이러한 POSS에서 존재하는 실리콘은 8개 이하, 예를 들어 6개 또는 8개로 존

재한다. 케이지 구조의 실세스퀴옥산은 하기 화학식 3로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0152] [화학식 3]

[0153] $Si_kO_{1.5k}(R^1)_a(R^2)_b(R^3)_c$

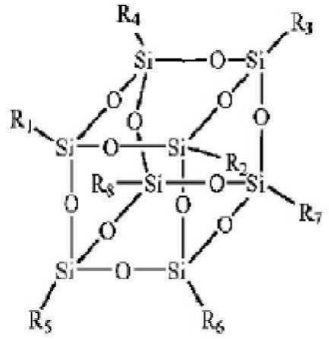
[0154] 상기 화학식 3 중 R^1, R^2, 및 R^3 은 서로 독립적으로 수소, 치환된 또는 비

[0155] 치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 탄소고리기, 또는 실리콘 함유 작용기 일 수 있다.

[0156] 상기 화학식 3중 0<a<20, 0<b<20, 0<c<20, k=a+b+c고, a, b c의 범위는 6≤k≤20을 만족하도록 선택된다.

[0157] 상기 케이지 구조의 실세스퀴옥산은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물 또는 하기 화학식 5으로 표시되는 화합물 일 수 있다.

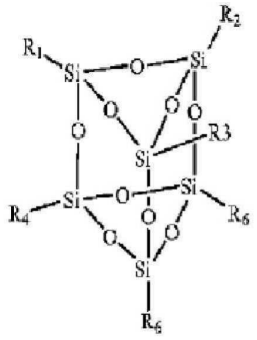
[0158] [화학식 4]



[0159]

[0160] 상기 화학식 4 중, R_1-R_8는 서로 독립적으로 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 탄소고리기, 또는 실리콘 함유 작용기 일 수 있다.

[0161] [화학식 5]



[0162]

[0163] 상기 화학식 5 중, R_1-R_6는 서로 독립적으로 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 탄소고리기, 또는 실리콘 함유 작용기 일 수 있다.

[0164] 일구현예에 의하면, 상기 케이지 구조의 실세스퀴옥산은 R_1-R_7은 헵타이소부틸기이다. 케이지 구조의 실세스퀴옥산은 예를 들어 헵타이소부틸-t8-실세스퀴옥산일 수 있다.

[0165] 금속-유기 골격 구조체는 2족 내지 15족의 금속 이온 또는 2족 내지 15족의 금속 이온 클러스터가 유기 리간드와 화학결합으로 형성된 다공성 결정성 화합물이다.

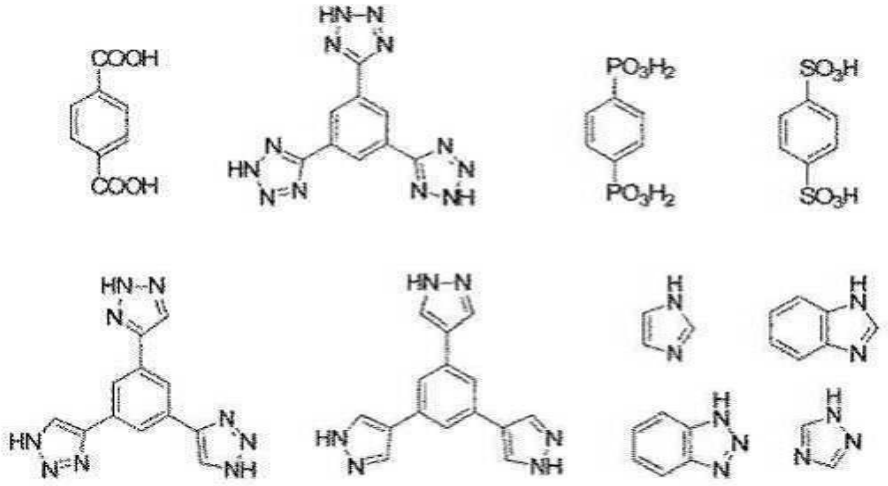
[0166] 유기 리간드는 배위 결합, 이온결합 또는 공유결합과 같은 화학결합이 가능한 유기 그룹을 의미하며, 예를 들어 상술한 금속 이온과 결합할 수 있는 사이트가 2개 이상인 유기 그룹인 것이 금속 이온과 결합하여 안정적인 구조체를 형성할 수 있다.

[0167] 상기 2족 내지 15족 금속 이온은 코발트(Co), 니켈(Ni), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 루테늄(Ru), 오스듐(Os), 카드뮴(Cd), 베릴륨(Be), 칼슘(Ca), 바륨(Ba), 스트론듐(Sr), 철(Fe), 망간(Mn), 크롬(Cr), 바나듐(V), 알루미늄(Al), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 구리(Cu), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 하프늄(Hf), Nb, 탄탈륨(Ta), Re, 로듐(Rh), 이리듐(Ir), 팔라듐(Pd), 백금(Pt), 은(Ag), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y), 인듐(In), 탈륨(Tl), 실리콘(Si), Ge, 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무트(Bi) 중에서 선택된 하나 이상이고, 상기 유기 리간드는 방향족 디카르복실산, 방향족 트리카르복실산, 이미다졸계 화합물, 테트라졸계, 1,2,3-트리아졸, 1,2,4-트리아졸, 피라졸, 방향족 술폰산(sulfonic acid), 방향족 인산(phosphoric acid), 방향족 술핀산(sulfinic acid), 방향족 포스핀산(phosphinic acid), 비피리딘, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 메탄디티오산($-CS_2H$)기, 메탄디티오산 음이온($-CS_2^-$)기, 피리딘기, 피라진기 중에서 선택된 하나 이상의 작용기를 갖는 화합물 중에서 선택된 하나 이상에서 유래된 그룹이다.

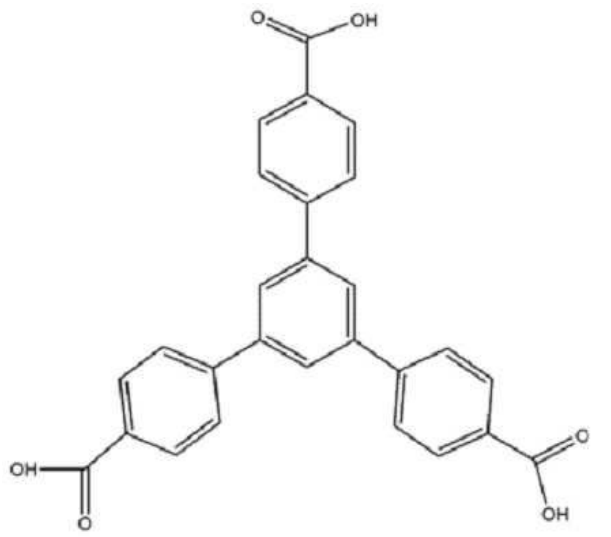
[0168] 상술한 방향족 디카르복실산 또는 방향족 트리카르복실산으로는 벤젠디카르복실산, 벤젠트리카르복실산, 비페닐디카르복실산, 트리페닐디카르복실산 등을 들 수 있다.

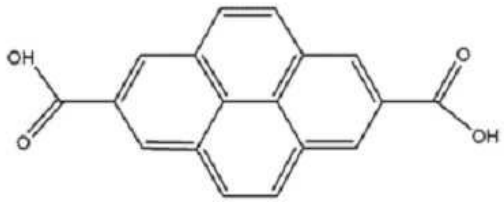
[0169] 상술한 유기 리간드는 구체적으로 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물로부터 유래된 그룹일 수 있다.

[0170] [화학식 6]



[0171]





[0172]

[0173] 금속-유기 골격 구조체는 예를 들어 $Ti_8O_8(OH)_4[O_2C-C_6H_4-CO_2]_6$, Cu (bpy)$(H_2O)_2(BF_4)_2$(bpy){bpy= 4, 4'-bipyridine}, $Zn_4O(O_2C-C_6H_4-CO_2)_3$ (Zn-terephthalic acid-MOF, Zn-MOF) 또는 Al(OH){$O_2C-C_6H_4-CO_2$}을 들 수 있다.

[0174] 상기 보호막은 i) 케이지 구조의 실세스퀴옥산, 금속-유기 골격 구조체(Metal-Orgainc Framework: MOF), $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0<x<2$, $0\leq y<3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr_pTi_{1-p})O_3$($0\leq p\leq 1$) (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$(PLZT)($0\leq x<1$, $0\leq y<1$),$Pb(Mg_3Nb_{2/3})O_3$-$PbTiO_3$(PMN-PT), HfO_2, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, Na_2O, MgO, NiO, CaO, BaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, SiC, 리튬포스페이트(Li_3PO_4), $Li_xTi_y(PO_4)_3$(lithium titanium phosphate, $0<x<2$,$0<y<3$), $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$(lithium aluminum titanium phosphate, $0<x<2$, $0<y<1$, $0<z<3$), $Li_{1+x+y}(Al_pGa_{1-p})_x(Ti_qGe_{1-q})_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$($0\leq x\leq 1$, $0\leq y\leq 1$), $Li_xLa_yTiO_3$(lithium titanium phosphate, $0<x<2$, $0<y<3$), LixGeyPzSw(lithium germanium thiophosphate, $0<x<4$, $0<y<1$, $0<z<1$, $0<w<5$), WLixNy(lithium nitride, $0<x<4$, $0<y<2$), $Li_xSi_yS_z$(SiS_2계 글래스, $0\leq x<3$,$0<y<2$, $0<z<4$), $Li_xP_yS_z$(P_2S_5계 글래스, $0\leq x<3$, $0<y<3$, $0<z<7$), Li_2O, LiF, LiOH, Li_2CO_3, $LiAlO_2$, Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2, $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$(M = Te, Nb, 또는 Zr)($0\leq x\leq 5$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 입자를 포함하거나; 또는 ii)상기 입자가 가교 가능한 작용기를 갖고 있고 이들 작용기에 의하여 가교된 구조를 가질 수 있다.

[0175] 상기 가교가능한 작용기는 가교될 수 있는 관능기라면 모두 다 사용가능하며, 예로서 아크릴레이트기, 메타크릴레이트기, 에폭시기 등을 들 수 있다.

[0176] 입자 표면에 가교가능한 작용기가 존재하는 경우 입자들이 서로 공유결합으로 연결되어 이러한 입자로 이루어진 보호막의 기계적 강도는 더 개선될 수 있다.

[0177] 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, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나

이상의 양이온과, ii) BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, HSO_4^-, ClO_4^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^-, $CF_3SO_3^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)(CF_3SO_2)N^-$, 및 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 중에서 선택된 1종 이상의 음이온을 포함하는 화합물 중에서 선택된 하나이다.

[0178] 이온성 액체는 예를 들어 N-메틸-N-프로필피롤디니움 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드 N-부틸-N-메틸피롤리디움 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드, 1-부틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드 및 1-에틸-3-메틸이미다졸리움 비스(트리플루오로메틸술포닐)아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0179] 이온성 액체의 함량은 보호막의 입자 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 40 중량부, 예를 들어 7.5 내지 30 중량부, 예를 들어 10 내지 20 중량부이다. 이온성 액체의 함량이 상기 범위일 때 이온 전도도 및 기계적 물성이 우수한 보호막을 얻을 수 있다.

[0180] 보호막이 이온성 액체와 리튬염을 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, 구체적으로 0.4 내지 1.5일 수 있다. 이러한 몰비를 갖는 고분자 전해질은 리튬 이온 이동도 및 이온 전도도가 우수할 뿐만 아니라 기계적 물성이 우수하여 음극 표면에 리튬 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0181] 고분자 이온성 액체는 이온성 액체 모노머를 중합하여 얻은 것을 사용하는 것도 가능하고 고분자형으로 얻어진 화합물을 이용할 수 있다. 이러한 고분자 이온성 액체는 유기용매에 대한 용해성이 높고 전해질에 부가하면 이온 전도도를 더 개선할 수 있는 이점이 있다.

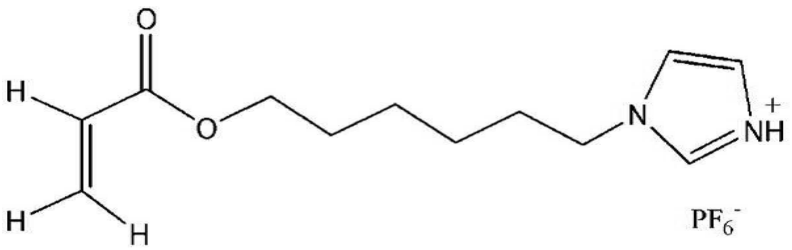
[0182] 상술한 이온성 액체 모노머를 중합하여 고분자 이온성 액체를 얻는 경우에는 중합 반응이 완료된 결과물을 세척 및 건조과정을 거친 후 음이온 치환 반응을 통하여 유기용매에 대한 용해도를 부여할 수 있는 적절한 음이온을 갖도록 제조된다.

[0183] 일구현예에 의한 고분자 이온성 액체는 i)암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설포늄계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과, ii) BF_4^-, PF_6^-, AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, HSO_4^-, ClO_4^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, Cl^-, Br^-, I^-, SO_4^-, $CF_3SO_3^-$, $(C_2F_5SO_2)_2N^-$, $(C_2F_5SO_2)(CF_3SO_2)N^-$, NO_3^-, $Al_2Cl_7^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $SF_5CF_2SO_3^-$, $SF_5CHFCF_2SO_3^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(O(CF_3)_2C_2(CF_3)_2O)_2PO^-$ 중에서 선택된 하나 이상의 음이온을 포함하는 반복단위를 함유할 수 있다.

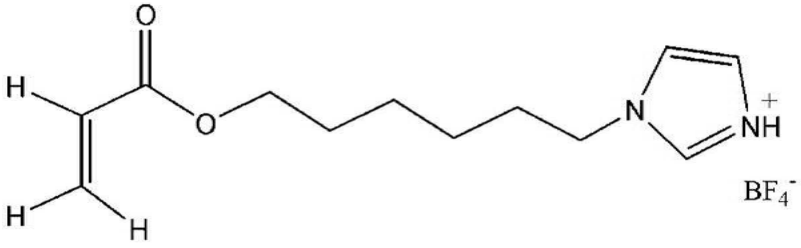
[0184] 다른 일구현예에 따르면, 고분자 이온성 액체는 이온성 액체 모노머를 중합하여 제조될 수 있다. 이온성 액체 모노머는 비닐기, 알릴기, 아크릴레이트기, 메타아크릴레이트기 등과 중합가능한 관능기를 가지고 있으면서 암모늄계, 피롤리디늄계, 피리디늄계, 피리미디늄계, 이미다졸륨계, 피페리디늄계, 피라졸륨계, 옥사졸륨계, 피리다지늄계, 포스포늄계, 설포늄계, 트리아졸륨계 및 그 혼합물 중에서 선택된 하나 이상의 양이온과 상술한 음이온을 가질 수 있다.

[0185] 상기 이온성 액체 모노머의 예로는 1-비닐-3-에틸이미다졸리움 브로마이드, 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 화합물이 있다.

[0186] [화학식 7]

[0187] 

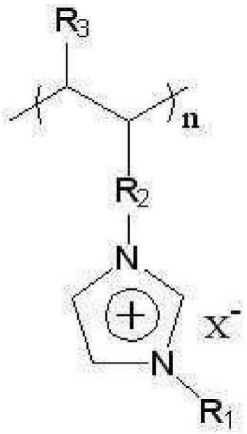
[0188] [화학식 8]



[0189]

[0190] 상술한 고분자 이온성 액체의 예로는 하기 화학식 9로 표시되는 화합물 또는 화학식 10로 표시되는 화합물이 있다.

[0191] [화학식 9]



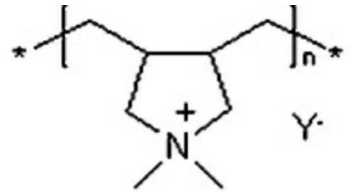
[0192]

[0193] 상기 화학식 9 중, R_1 및 R_3는 서로 독립적으로 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C30의 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C30의 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C2-C30의 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C4-C30의 탄소고리기이다. 상기 화학식 10에서 R_2는 단순히 화학결합을 나타내거나 C1-C30의 알킬렌기, C6-C30의 아릴렌기, C2-C30의 헤테로아릴렌기, 또는 C4-C30의 2가의 탄소고리기를 나타내고,

[0194] X^-는 이온성 액체의 음이온을 나타내고,

[0195] n은 500 내지 2800이다.

[0196] [화학식 10]



[0197]

[0198] 상기 화학식 10 중 Y^-는 화학식 9의 X^-와 동일하게 정의되며,n은 500 내지 2800이다.

[0199] 화학식 10에서 Y^-는 예를 들어 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드(TFSI), 비스(플루오로술포닐)이미드, BF_4, 또는 CF_3SO_3이다.

[0200] 고분자 이온성 액체는 예를 들어 폴리(1-비닐-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-알릴-3-알킬이미다졸리움), 폴리(1-(메타크릴로일록시-3-알킬이미다졸리움) 중에서 선택된 양이온과, CH_3COO^-, CF_3COO^-, $CH_3SO_3^-$, $CF_3SO_3^-$,

$(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $C_3F_7COO^-$ 및 $(CF_3SO_2)(CF_3CO)N^-$ 중에서 선택된 음이온을 포함한다.

[0201] 상기 화학식 10으로 표시되는 화합물은 폴리디알릴디메틸암모늄 비스(트리플루오로메탄술포닐)이미드를 들 수 있다.

[0202] 또 다른 일구현예에 의하면, 고분자 이온성 액체는 저분자량 고분자, 열적으로 안정한 이온성 액체 및 리튬염을 포함할 수 있다. 저분자량 고분자는 에틸렌옥사이드 사슬을 가질 수 있다. 저분자량 고분자는 글라임일 수 있다. 여기에서 글라임은 예를 들어 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(폴리글라임), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(테트라글라임), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(트라이글라임)가 있다.

[0203] 저분자량 고분자의 중량평균분자량은 75 내지 2000 Daltons, 예를 들어 100 내지 1000 Daltons, 예를 들어 250 내지 500 Daltons이다. 그리고 열적으로 안정한 이온성 액체는 상술한 이온성 액체에서 정의된 바와 같다. 리튬염은 상술한 알칼리금속염 중에서 알칼리금속이 리튬인 경우의 화합물을 모두 다 사용할 수 있다.

[0204] 보호막은 올리고머를 더 포함할 수 있다. 올리고머는 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디에틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다. 올리고머의 중량평균분자량은 200 내지 2,000 Daltons, 예를 들어 300 내지 1800 Daltons, 예를 들어 400 내지 1500Daltons이고, 상기 올리고머의 함량은 보호막의 입자 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 50 중량부, 예를 들어 10 내지 40 중량부, 예를 들어 10 내지 30 중량부이다. 이와 같이 올리고머를 부가하는 경우 보호막의 성막성, 기계적 물성 및 이온 전도도 특성이 더 우수하다.

[0205] 상기 보호막의 이온 전도도는 약 25℃에서 1 X 10^{-4}S/cm 이상, 예를 들어 5×10^{-4} S/cm 이상, 구체적으로 1×10^{-3} S/cm 이상일 수 있다.

[0206] 상기 리튬금속전지는 예들 들어 리튬공기전지, 리튬이온전지, 리튬고분자전지, 리튬설퍼전지 등을 모두 포함할 수 있다.

[0207] 일구현예에 따른 보호막은 고전압용 리튬금속전지 보호막으로서 적절하다. 여기에서 "고전압"은 충전전압이 4.0V 내지 5.5V 범위인 경우를 말한다.

[0208] 또 다른 측면에 따라 양극, 일구현예에 따른 리튬금속전지용 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함한 리튬금속전지가 제공된다.

[0209] 전해질은 액체 전해질, 고체 전해질, 겔 전해질, 고분자 이온성 액체(polymer ionic liquid) 중에서 선택된 둘 이상을 더 포함하여 혼합 전해질(mixed electrolyte) 타입일 수 있다. 리튬금속전지는 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

[0210] 상기 리튬금속전지는 액체 전해질, 고분자 이온성 액체(polymer ionic liquid), 고체 전해질 및 겔 전해질 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

[0211] 액체 전해질, 고분자 이온성 액체, 겔 전해질, 및 고체 전해질 중에서 선택된 하나 이상은 양극과 음극 사이에 개재될 수 있다. 상술한 바와 같이 액체 전해질, 고분자 이온성 액체, 고체 전해질 및 겔 전해질 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하면 전해질의 전도도 및 기계적 물성을 더 개선할 수 있다.

[0212] 상기 겔 전해질은 겔 형태를 갖는 전해질로서 당해기술분야에서 주지된 것이라면 모두 다 사용가능하다. 겔 전해질은 예를 들어 고분자와 고분자 이온성 액체를 함유할 수 있다. 여기에서 고분자는 예를 들어 고체 그래프트(블록) 코폴리머 전해질일 수 있다.

[0213] 고체 전해질은 유기 고체 전해질 또는 무기 고체 전해질일 수 있다.

[0214] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 고분자, 폴리 에지테이션 리신, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0215] 상기 무기 고체 전해질로는, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2, Cu_3N, LiPON, $Li_2S.GeS_2.Ga_2S_3$, $Li_2O.11Al_2O_3$, $(Na,Li)_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ ($0.1\leq x\leq0.9$), $Li_{1+x}Hf_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ ($0.1\leq x\leq0.9$), $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Li_3Zr_2Si_2PO_{12}$, $Na_5ZrP_3O_{12}$, $Na_5TiP_3O_{12}$, $Na_3Fe_2P_3O_{12}$, $Na_4NbP_3O_{12}$, Na-

Silicates, $Li_{0.3}La_{0.5}TiO_3$, $Na_5MSi_4O_{12}$ (M은 Nd, Gd, Dy 등의 희토류 원소) $Li_5ZrP_3O_{12}$, $Li_5TiP_3O_{12}$, $Li_3Fe_2P_3O_{12}$, $Li_4NbP_3O_{12}$, $Li_{1+x}(M,Al,Ga)_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}(PO_4)_3$($x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 1.0$, M은 Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm 또는 Yb), $Li_{1+x+y}Q_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0<x \leq 0.4$, $0<y \leq 0.6$, Q 는 Al 또는 Ga), $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$, $Li_5La_3Nb_2O_{12}$, $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M은 Nb, Ta), $Li_{7+x}A_xLa_{3-x}Zr_2O_{12}$ ($0<x<3$, A는 Zn) 등이 사용될 수 있다.

[0216] 일구현예에 따른 보호막은 이온성 액체, 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염 및 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상, 보론 나이트라이드(boron nitride), 또는 그 혼합물을 포함할 수 있다.

[0217] 상기 1족 원소 또는 2족 원소를 함유하는 금속염은 Cs, Rb, K, Ba, Fr, Ca, Na, 및 Mg 중에서 선택된 하나 이상을 함유하는 금속염인 하나 이상이고, 상기 질소 함유 첨가제는 무기 나이트레이트(inorganic nitrate), 유기 나이트레이트(organic nitrate), 무기 나이트라이트(inorganic nitrite), 유기 나이트라이트(organic nitrite), 유기 니트로 화합물, 유기 니트로소 화합물, N-O 화합물 및 질화리튬(Li_3N)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0218] 상기 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염 및 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상은 액체 전해질의 유기용매에 불용성이다. 이러한 용해도 특성으로 리튬 금속 음극 표면에 국한되어 안정적으로 존재하고 상기 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염 및 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상의 이동성이 제한되어 이를 함유한 보호막을 채용하는 경우 전극 간의 리튬 이온의 이동을 방해하지 않는다.

[0219] 또한 상기 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염의 금속은 리튬과 비교하여 큰 원자 크기를 갖고 있어 이를 보호막에 함유하면 금속의 입체 장애(steric hindrance) 효과로 인하여 리튬 금속 음극 표면 상에 리튬 덴드라이트가 성장하는 것을 억제할 수 있다. 그리고 상기 금속염의 금속 양이온(예를 들어 Cs 또는 루비듐 이온)은 리튬 이온의 환원전위에 비하여 작은 유효 환원전위(effective reduction potential)를 갖고 있어 리튬 전착(lithium deposition) 공정 중 금속염은 환원되거나 또는 도포되는 과정이 없이 금속 양이온은 리튬 금속 음극 표면에 돌기(protuberance)의 초기 성장 팁(initial growth tip) 주위에 양전하의 정전기적 쉴드를 형성한다. 이러한 양전하의 정전기적 쉴드가 형성되면 리튬 금속 음극 표면에 리튬 덴드라이트가 성장하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다. 상술한 바와 같이 금속염이 리튬의 환원전위에 비하여 작은 유효 환원전위(effective reduction potential)를 가지기 위해서는 금속염의 함량이 중요하다. 금속염의 함량은 보호막의 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 100 중량부, 예를 들어 1 내지 75 중량부, 예를 들어 10 내지 50 중량부 범위로 제어된다.

[0220] 또한 상기 보호막은 기계적 강도 및 유연성이 매우 우수하여 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하는 효과가 매우 우수하고 리튬 금속 음극과 보호막 사이에 높은 이온 전도성을 갖는 이온 전도성 피막을 형성한다. 상기 이온 전도성 피막은 보호막의 이온 전도도 및 리튬 이온 이동도를 높임으로써 리튬 금속 음극과 보호막 사이의 계면 저항을 감소킨다. 이온 전도성 피막은 예를 들어 질화리튬(Li_3N)을 함유한다.

[0221] 또한 상기 보호막은 리튬의 전/탈착 과정을 화학적으로 개선하여 종래의 보호막을 형성한 경우와 비교하여 리튬 금속 음극의 전착 모폴로지(morphology)를 개선하여 리튬 금속 음극 표면에서의 전착밀도가 증가되어어 리튬 이온 이동도를 향상시킨다. 그리고 상술한 바와 같이 리튬 금속 음극 표면의 보호막에 상기 금속염과 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상이 국한되도록 존재하여 상기 금속염과 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상이 액체 전해질에 분산되거나 양극쪽으로 접근하여 양극과의 반응이 일어나는 것을 차단할 수 있다. 그 결과, 율속 성능 및 수명이 향상된 리튬금속전지를 제조할 수 있다.

[0222] 보호막안에 함유된 질소 함유 첨가제는 비제한적인 예로서 무기 나이트레이트(inorganic nitrate), 유기 나이트레이트(organic nitrate), 무기 나이트라이트(inorganic nitrite), 유기 나이트라이트(organic nitrite), 유기 니트로 화합물, 유기 니트로소 화합물(Organic nitrso compound), N-O 화합물 및 질화리튬(Li_3N)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다.

[0223] 상기 무기 나이트레이트는 예를 들어 리튬 나이트레이트, 포타슘 나이트레이트, 세슘 나이트레이트, 바륨 나이트레이트 및 암모늄 나이트레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고, 상기 유기 나이트레이트는 예를 들어 디알킬 이미다졸륨 나이트레이트, 구아니딘 나이트레이트, 에틸 나이트라이트, 프로필 나이트라이트, 부틸 나이트라이트, 펜틸 나이트라이트, 및 옥틸 나이트라이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다. 그리고 유기 나이트라이트는 예를 들어 에틸 나이트라이트, 프로필 나이트라이트, 부틸 나이트라이트, 펜틸 나

이트라이트, 및 옥틸 나이트라이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0224] 상기 유기 니트로 화합물은 예를 들어 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠, 디니트로벤젠, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔 및 니트로피리딘으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 그리고 상기 N-O 화합물은 예를 들어 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드, 및 테트라메틸 피페리딘 N-옥실(TEMPO)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

[0225] 다른 일구현예에 따른 보호막에서 질소 함유 첨가제는 $LiNO_3$ 및 Li_3N 중에서 선택된 하나 이상이고, 상기 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염이 세슘비스트리플루오로메틸술포닐이미드(CsTFSI), $CsNO_3$, $CsPF_6$, CsFSI, $CsAsF_6$, $CsClO_4$, 또는 $CsBF_4$이고, 예를 들어 CsTFSI일 수 있다.

[0226] 상기 보호막에서 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염과 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 100 중량부, 예를 들어 0.1 내지 30중량부이다. 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염과 질소 함유 첨가제 중에서 선택된 하나 이상의 함량이 상기 범위일 때 리튬 덴드라이트 성장을 억제하는 효과 및 리튬 금속 음극 표면과 보호막의 계면저항이 감소되고 리튬의 이온 이동도가 개선된 리튬금속전지를 제작할 수 있다.

[0227] 보호막은 일구현예에 의하면, 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염만을 포함할 수 있다. 이 때 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 100 중량부, 예를 들어 0.1 내지 50 중량부, 예를 들어 0.1 내지 30 중량부이다,

[0228] 다른 일구현예에 의하면, 보호막은 질소 함유 첨가제만을 함유할 수 있다. 이 때 질소 함유 첨가제의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 100 중량부, 예를 들어 0.1 내지 50 중량부, 예를 들어 0.1 내지 30 중량부이다.

[0229] 보호막은 예를 들어 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염과 질소 함유 첨가제를 모두 함유할 수 있다. 이 때 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 99.99 중량부, 예를 들어 0.1 내지 50 중량부, 예를 들어 0.1 내지 30 중량부이고, 질소 함유 첨가제의 함량은 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 99.99 중량부, 예를 들어 0.1 내지 50 중량부, 예를 들어 0.1 내지 30 중량부이다.

[0230] 일구현예에 따른 보호막에서 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염과 질소 함유 첨가제의 혼합중량비는 1:9 내지 9:1, 예를 들어 1:2 내지 2:1, 구체적으로 1:1이다. 1족 또는 2족 원소를 함유하는 금속염과 질소 함유 첨가제의 혼합중량비가 상기 범위일 때 리튬 금속 음극 표면에서의 전착밀도와 전해질에서 리튬 이온 이동도 특성이 우수하여 리튬금속전지의 율속 성능 및 수명 특성이 개선된다.

[0231] 상기 리튬 금속 전극은 리튬 금속 전극 또는 리튬 금속 합금 전극이고, 상기 음극과 양극 사이에 유기용매, 이온성 액체 및 리튬염 중에서 선택된 하나 이상을 함유한 액체 전해질이 더 포함될 수 있다.

[0232] 리튬금속전지는 일구현예에 따른 음극을 채용하면 용량 유지율이 개선된 리튬금속전지를 제작할 수 있다. 이러한 리튬금속전지는 전압, 용량, 에너지 밀도가 높아 휴대 전화, 노트북 컴퓨터, 풍력이나 태양광 등의 발전설비의 축전지, 전기 자동차, 무정전 전원장치, 가정용 축전지 등의 분야에서 널리 이용되고 있다.

[0233] 도 1g 내지 도 1j는 일구현예에 따른 리튬금속전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

[0234] 도 1g에 나타난 바와 같이, 리튬금속전지는 양극(21)과 일구현에에 다른 음극(22) 사이에 전해질(24)이 개재되어 있는 구조를 구비한다. 전해질(24)과 음극(22) 사이에는 보호막 (23)이 포함된다. 전해질 (24)는 액체 전해질, 고분자 이온성 액체(polymer ionic liquid), 고체 전해질 및 겔 전해질 중에서 선택된 하나 이상이 더 포함될 수 있다. 리튬금속전지는 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

[0235] 상술한 보호막 (23)이 음극(22)의 적어도 일부 상에 배치됨에 따라 음극 표면이 기계적으로 안정화되면서 전기화학적으로 안정화될 수 있다. 따라서 리튬금속전지의 충방전시 음극 표면에 덴드라이트가 형성되는 것을 억제할 수 있고 음극과 전해질 사이의 계면 안정성이 향상된다. 따라서 리튬금속전지의 사이클 특성이 향상될 수 있다.

[0236] 상기 전해질 (24)은 도 1h에 나타난 바와 같이 액체 전해질(24a)과 고체 전해질(24b)이 순차적으로 적층된 2층 구조를 가질 수 있다. 여기에서 액체 전해질은 보호막 (23)과 인접되도록 배치될 수 있다. 이러한 리튬금속전지는 음극/보호막/전해질(액체 전해질/고체 전해질)/양극의 적층 순서를 갖는다.

[0237] 도 1i를 참조하여, 일구현예에 따른 리튬금속전지는 세퍼레이터 (24c)를 사용할 수 있다. 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 그 조합물로 된 단층막 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.

[0238] 도 1j에 나타난 바와 같이, 일구현예에 따른 리튬금속전지는 액체 전해질 (24a)이 배치될 수 있다. 여기에서 액체 전해질은 보호막 (23)안에 함유될 수 있는 액체 전해질의 조성과 동일하거나 또는 다를 수 있다.

[0239] 도 1k는 다른 일구현예에 따른 리튬금속전지 구조의 개략도이다.

[0240] 리튬금속전지 (30)은 양극 (31), 일구현예에 따른 음극 (32)을 포함하고 이들을 수용하는 전지 케이스 (34)을 포함한다.

[0241] 도 1g 내지 도 1k에서 양극은 다공성 양극일 수 있다. 다공성 양극은 기공을 함유하고 있거나 또는 의도적으로 양극의 형성을 배제하지 않아 양극 내부로 모세관 현상 등에 의하여 액체 전해질이 침투될 수 있는 양극도 포함한다.

[0242] 예를 들어 다공성 양극은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 포함하는 양극 활물질 조성물을 코팅 및 건조하여 얻어지는 양극을 포함한다. 이렇게 얻어진 양극은 양극 활물질 입자 사이에 존재하는 기공을 함유할 수 있다. 이러한 다공성 양극에는 액체 전해질이 함침될 수 있다.

[0243] 다른 일구현예에 따르면, 양극은 액체 전해질, 겔 전해질, 또는 고체 전해질을 포함할 수 있다. 상기 액체 전해질, 겔 전해질 및 고체 전해질은 당해 기술분야에서 리튬금속전지의 전해질로 사용할 수 있는 것으로서 충방전 과정에서 양극 활물질과 반응하여 양극 활물질을 열화시키지 않는 것이라면 모두 가능하다.

[0244] 일구현예에 따른 음극을 포함한 리튬금속전지를 구성하는 각 구성요소 및 이러한 구성요소를 갖는 리튬금속전지의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[0245] 양극을 제조하기 위한 양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.

[0246] 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$(상기 식에서, 0.90≤a≤≤1.8, 및 0≤≤b≤≤0.5이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0≤≤b≤≤0.5, 0≤≤c≤≤0.05이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, 0≤≤b≤≤0.5, 0≤≤c≤≤0.05이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0≤≤b≤≤0.5, 0≤≤c≤≤0.05, 0<α≤≤2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0≤≤b≤≤0.5, 0≤≤c≤≤0.05, 0<α<2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0≤≤b≤≤0.5, 0≤≤c≤≤0.05, 0<α≤≤2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0≤≤b≤≤0.5, 0≤≤c≤≤0.05, 0<α<2이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0≤≤b≤≤0.9, 0≤≤c≤≤0.5, 0.001≤≤d≤≤ 0.1이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0≤≤b≤≤0.9, 0≤≤c≤≤0.5, 0≤≤d≤≤0.5, 0.001≤≤e≤≤0.1이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0.001≤≤b≤≤0.1이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0.001≤≤b≤≤0.1이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, 0.90≤≤a≤≤1.8, 0.001≤≤b≤≤0.1이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, 0.90≤a≤≤1.8, 0.001≤≤b≤≤0.1이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$(0≤≤f≤≤2); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$(0≤≤f≤≤2); $LiFePO_4$의 화학식 중 어느 하나로 표 현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0247] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0248] 상기 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 11 내지 14로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나가 이용될 수 있

다.

[0249] [화학식 11]

[0250] $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$

[0251] 상기 화학식 11 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$이다.

[0252] [화학식 12]

[0253] Li_2MnO_3

[0254] [화학식 13]

[0255] $LiMO_2$

[0256] 상기 화학식 12 중, M은 Mn, Fe, Co, 또는 Ni이다.

[0257] [화학식 14]

[0258] $Li_aNi_bCo_cAl_dO_2$

[0259] 상기 화학식 14 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$이다.

[0260] 하기 방법에 따라 양극이 준비된다.

[0261] 양극 활물질, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.

[0262] 양극 활물질 조성물에는 도전제가 더 부가될 수 있다.

[0263] 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.

[0264] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 50 중량부, 예를 들어 2 내지 5 중량부를 사용한다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집전체에 대한 활물질층의 결착력이 양호하다.

[0265] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 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.

[0266] 상기 도전제의 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부, 예를 들어 2 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.

[0267] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.

[0268] 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[0269] 상기 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬금속전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬금속전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0270] 음극은 상술한 바와 같이 리튬 금속 박막 또는 리튬 금속 합금 박막일 수 있다.

[0271] 리튬 금속 합금은 리튬과, 리튬과 합금 가능한 금속/준금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속,

알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0272] 전해질로는 리튬금속전지에서 통상적으로 사용되는 세퍼레이터 및/또는 리튬염 함유 비수 전해질이 사용될 수 있다.

[0273] 세퍼레이터는 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 세퍼레이터의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 20㎛이다. 이러한 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 고분자; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 고체 고분자 전해질이 사용되는 경우에는 고체 고분자 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.

[0274] 상기 세퍼레이터의 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.

[0275] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은 비수 전해질과 리튬염으로 이루어져 있다.

[0276] 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 또는 무기 고체 전해질 사용된다.

[0277] 상기 비수 전해액은 유기유매를 포함한다. 이러한 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 1,3-디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다. 그리고 상기 리튬염의 예로는 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $Li(FSO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단 x 및 y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물이 있다.

[0278] 그리고 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사메틸포스포아미드(hexamethyl phosphoramide), 니트로벤젠유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N, N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있다.

[0279] 일구현예에 의한 리튬금속전지는 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.

[0280] 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.

[0281] 본 명세서에서 알킬은 완전 포화된 분지형 또는 비분지형 (또는 직쇄 또는 선형) 탄화수소를 말한다.

[0282] "알킬"의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, n-헥실, 3-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, n-헵틸 등을 들 수 있다.

[0283] "알킬"중 하나 이상의 수소 원자는 할로겐 원자, 할로겐 원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CCF_3, $CHCF_2$, CH_2F, CCl_3 등), C1-C20의 알콕시, C2-C20의 알콕시알킬, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술포닐기, 설파모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산

이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C7-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, C7-C20의 헤테로아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴옥시기, 또는 C6-C20의 헤테로아릴옥시알킬기로 치환될 수 있다.

[0284] 용어 "할로겐 원자"는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다.

[0285] "알케닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 알케닐기의 비제한적인예로는 비닐, 알릴, 부테닐, 이소프로페닐, 이소부테닐 등을 들 수 있고, 상기 알케닐중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.

[0286] "알키닐"은 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 상기 "알키닐"의 비제한적인 예로는 에티닐, 부티닐, 이소부티닐, 프로피닐 등을 들 수 있다.

[0287] "알키닐"중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.

[0288] "아릴"은 방향족 고리가 하나 이상의 탄소고리에 선택적으로 융합된 그룹도 포함한다. "아릴"의 비제한적인 예로서, 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등이 있다.

[0289] 또한 "아릴"기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지의 치환기로 치환가능하다.

[0290] "헤테로아릴"은 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 모노사이클릭(monocyclic) 또는 바이사이클릭(bicyclic) 방향족 유기 그룹을 의미한다. 상기 헤테로아릴기는 예를 들어 1-5개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 5-10 고리 멤버(ring member)를 포함할 수 있다. 상기 S 또는 N은 산화되어 여러가지 산화 상태를 가질 수 있다.

[0291] 헤테로아릴의 예로는 티에닐, 푸릴, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 티아졸릴, 이소티아졸릴, 1,2,3-옥사디아졸릴, 1,2,4-옥사디아졸릴, 1,2,5-옥사디아졸릴, 1,3,4-옥사디아졸릴기, 1,2,3-티아디아졸릴, 1,2,4-티아디아졸릴, 1,2,5-티아디아졸릴, 1,3,4-티아디아졸릴, 이소티아졸-3-일, 이소티아졸-4-일, 이소티아졸-5-일, 옥사졸-2-일, 옥사졸-4-일, 옥사졸-5-일, 이소옥사졸-3-일, 이소옥사졸-4-일, 이소옥사졸-5-일, 1,2,4-트리아졸-3-일, 1,2,4-트리아졸-5-일, 1,2,3-트리아졸-4-일, 1,2,3-트리아졸-5-일, 테트라졸릴, 피리드-2-일, 피리드-3-일, 피라진-2일, 피라진-4-일, 피라진-5-일, 피리미딘-2-일, 피리미딘-4-일, 또는 피리미딘-5-일을 들 수 있다.

[0292] 용어 "헤테로아릴"은 헤테로방향족 고리가 하나 이상의 아릴, 지환족(cyclyaliphatic) 또는 헤테로사이클에 선택적으로 융합된 경우를 포함한다.

[0293] 화학식에서 사용되는 "탄소고리"기는 포화 또는 부분적으로 불포화된 비방향족(non-aromatic) 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소기를 말한다.

[0294] 모노사이클릭 탄화수소의 예로서, 사이클로펜틸, 사이클로펜테닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐 등이 있다. 바이사이클릭 탄화수소의 예로서, bornyl, decahydronaphthyl, bicyclo[2.1.1]hexyl, bicyclo[2.2.1]heptyl, bicyclo[2.2.1]heptenyl, 또는 bicyclo[2.2.2]octyl이 있다. 그리고 트리사이클릭 탄화수소의 예로서, 아다만틸(adamantly) 등이 있다.

[0295] "헤테로고리"는 적어도 하나의 헤테로원자를 포함하는 고리식 그룹으로서 5 내지 20개, 예를 들어 5 내지 20개의 탄소 원자를 함유할 수 있다. 여기에서 헤테로원자로는 황, 질소, 산소 및 붕소 중에서 선택된 하나이다.

[0296] 알콕시, 아릴옥시, 헤테로아릴옥시는 각각 본 명세서에서 산소 원자에 결합된 알킬, 아릴 및 헤테로아릴을 의미한다.

[0297] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 한정되는 것이 아니다.

[0298] 실시예 1: 음극의 제조

[0299] 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어(평균 입경= 약 3㎛)(EPR-PSD-3, EPRUI사)를 무수 테트라하이드로퓨란에 부가하여 5 중량%의 블록 공중합체 함유 혼합물을 얻었다.

[0300] 상기 블록 공중합체에서 폴리스티렌 블록 및 폴리디비닐벤젠 블록의 혼합비는 약 9:1 중량비이었고, 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체의 중량평균분자량은 약 100,000 Daltons이었다.

[0301] 상기 블록 공중합체 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI){$LiN(SO_2F)_2$}을 부가하여 보호막 형성용 조성물을 얻었다. 여기에서 LiFSI의 함량은 상기 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 약 30 중량부였다.

[0302] 상기 보호막 형성용 조성물을 구리 박막 상부에 형성된 리튬 금속 박막(두께: 약 20㎛) 상부에 닥터 블레이드로 약 3㎛의 두께로 코팅하였다.

[0303] 상기 코팅된 결과물을 약 25℃에서 건조시킨 후 진공, 약 40℃에서 약 24시간 동안 건조하였다.

[0304] 이와 별도로 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)을 테트라하이드로퓨란에 용해하여 30 중량% 용액을 제조하였다. DEGDA의 함량은 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어 100 중량부를 기준으로 하여 30 중량부이었다. 이 용액을 건조과정을 거친 결과물 상부에 캐스팅하였다. 이어서 캐스팅된 결과물을 약 25℃에서 12시간 동안 건조시킨 후, 약 40℃에서 1시간 동안 UV를 조사하여 리튬 금속 박막 상에 마이크로스피어와 마이크로스피어 사이의 공간에 배치된 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체를 함유하는 보호막이 형성된 음극을 제조하였다. 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체의 함량은 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어 100 중량부를 기준으로 하여 20 중량부이었다.

[0305] 실시예 2-3: 음극의 제조

[0306] 보호막의 두께가 약 1㎛ 및 8㎛로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극을 제조하였다.

[0307] 실시예 4: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0308] 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 금속 박막 상에 마이크로스피어와 마이크로스피어 사이의 공간에 배치된 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체를 함유하는 보호막이 형성된 음극을 제조하였다. 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체의 함량은 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어 100 중량부를 기준으로 하여 20 중량부이었다.

[0309] 이와 별도로 $LiCoO_2$, 도전제(Super-P; Timcal Ltd.), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride: PVdF) 및 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 얻었다. 양극 활물질층 형성용 조성물에서 $LiCoO_2$, 도전제 및 PVDF의 혼합 중량비는 97:1.5:1.5이었다. N-메틸피롤리돈의 함량은 $LiCoO_2$ 97g일 때 약 137g을 사용하였다.

[0310] 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 알루미늄 호일(두께: 약 15㎛) 상부에 코팅하고 25℃에서 건조한 다음, 건조된 결과물을 진공, 약 110℃에서 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0311] 상기 과정에 따라 얻은 양극과 음극(두께: 약 20㎛) 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터(기공도: 약 48%)를 개재하여 리튬금속전지(파우치셀)를 제조하였다. 여기에서 상기 양극과 리튬 금속 음극 사이에는 액체 전해질을 부가하였다. 액체 전해질로는 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: TTE)의 혼합 용매에 1.0M $LiN(SO_2F)_2$(이하, LiFSI)가 용해된 전해액을 이용하였다.

[0312] 상기 과정에 따라 제조된 리튬금속전지(파우치셀)를 셀의 외부에 유리판과 클립을 이용한 가압과정을 거치지 않았다.

[0313] 실시예 5: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0314] 보호막 형성용 조성물 제조시 폴리(아크릴로니트릴-b-부타디엔-b-스티렌) 블록 공중합체를 더 부가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다.

[0315] 상기 폴리(아크릴로니트릴-b-부타디엔-b-스티렌) 블록 공중합체의 함량은 폴리(스티렌-co-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어 100 중량부를 기준으로 하여 10 중량부이었다. 그리고 폴리(아크릴로니트릴-b-부타디엔-b-스티렌) 블록 공중합체의 중량평균분자량은 약 100,000 Daltons이었고, 폴리아크릴로니트릴 블록, 폴리부타디엔 블록 및 폴리스티렌 블록의 혼합 중량비는 0.25:0.25:0.5이었다.

[0316] 또한 상기 음극을 이용하여 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0317] 실시예 6: 음극의 제조

[0318] 상기 폴리(아크릴로니트릴-b-부타디엔-b-스티렌) 블록 공중합체의 함량은 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 공중합체 100 중량부를 기준으로 하여 1 중량부로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다.

[0319] 실시예 7-8: 음극의 제조

[0320] 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어의 평균 입경이 약 1.3㎛ 및 50㎛로 각각 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다.

[0321] 실시예 9: 리튬금속전지의 제조

[0322] 실시예 4에 따라 제조된 리튬금속전지(파우치셀)를 셀의 외부에 유리판과 클립을 이용한 가압과정을 거친 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0323] 실시예 10-16: 리튬금속전지의 제조

[0324] 실시예 1에 따라 얻은 리튬 음극 대신 실시예 2 내지 8에 따라 얻은 음극을 사용하고, 실시예 4에 따라 제조된 리튬금속전지(파우치셀)를 셀의 외부에 유리판과 클립을 이용한 가압과정을 거친 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0325] 실시예 17: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0326] 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어의 평균 입경이 약 5㎛로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였고, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 리튬금속전지를 제조하였다.

[0327] 실시예 18: 리튬금속전지의 제조

[0328] 양극 활물질 형성용 조성물 제조시 $LiCoO_2$ 대신 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0329] 실시예 19: 리튬금속전지의 제조

[0330] 양극 활물질 형성용 조성물 제조시 $LiCoO_2$ 대신 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 10과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0331] 실시예 20: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0332] 보호막 형성용 조성물을 제조하기 위한 5 중량%의 블록 공중합체 함유 혼합물 제조시 화학식 1로 표시되는 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어(평균 입경: 약 3㎛)(대입경 입자)(EPR-PSD-3, EPRUI사)와 화학식 1로 표시되는 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어(평균 입경= 약 1.3㎛)(소입경 입자)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다. 보호막 형성용 조성물에서 대입경 입자와 소입경 입자의 혼합중량비는 8:2이었다. 상기 보호막은 마이크로스피어와 마이크로스피어 사이의 공간에는 배치된 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체를 함유하였다. 여기에서 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체의 함량은 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어 100 중량부를 기준으로 하여 20 중량부이었다.

[0333] 실시예 6의 음극 대신 상기 과정에 따라 제조된 음극을 사용하고, 양극 활물질 형성용 조성물 제조시 $LiCoO_2$ 대신 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 14와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0334] 실시예 21: 리튬금속전지의 제조

[0335] 실시예 20과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬 금속 상에 보호막이 형성된 음극을 제조하였다. 상기 보호막은 마이크로스피어와 마이크로스피어 사이의 공간에는 배치된 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체를 함유하였다.

[0336] 이와 별도로 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$, 도전제(Super-P; Timcal Ltd.), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride: PVdF) 및 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 얻었다. 양극 활물질층 형성용

조성물에서 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$, 도전제 및 PVDF의 혼합 중량비는 97:1.5:1.5이었다.

[0337] 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 알루미늄 호일(두께: 약 15㎛) 상부에 코팅하고 25℃에서 건조한 다음, 건조된 결과물을 진공, 약 110℃에서 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0338] 상기 과정에 따라 얻은 양극과 음극(두께: 약 20㎛) 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터(기공도: 약 48%)를 개재하여 리튬금속전지(파우치셀)를 제조하였다. 여기에서 상기 양극과 리튬 금속 음극 사이에는 액체 전해질을 부가하였다. 액체 전해질로는 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: TTE)의 혼합 용매에 1.0M $LiN(SO_2F)_2$(이하, LiFSI)가 용해된 전해액을 이용하였다.

[0339] 실시예 22: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0340] 화학식 2의 폴리(아크릴로니트릴-b-부타디엔-b-스티렌) 블록 공중합체 대신 폴리(스티렌-b-이소프렌-b-스티렌) 블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다. 폴리(스티렌-b-이소프렌-b-스티렌) 블록 공중합체에서 폴리스티렌 블록과 폴리이소프렌과 폴리스티렌 블록의 혼합 중량비는 22:56:22이었다.

[0341] 상기 음극을 이용하여 실시예 19와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0342] 실시예 23: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0343] 평균입경이 약 3㎛인 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어 대신 평균입경이 약 3㎛인 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어와 평균입경이 약 8㎛인 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어를 1:1 중량비로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다.

[0344] 실시예 24: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0345] 9:1 중량비의 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 대신 4:1 중량비의 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 따라 동일한 방법에 따라 음극을 제조하였고, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 리튬금속전지를 제조하였다.

[0346] 실시예 25: 음극의 제조

[0347] 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어의 평균 입경이 약 8㎛로 각각 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였고, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 리튬금속전지를 제조하였다.

[0348] 실시예 26-27: 보호막의 제조

[0349] 스티렌 블록과 디비닐벤젠 블록의 혼합중량비가 9:1인 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어 대신 스티렌 블록과 디비닐벤젠 블록의 혼합중량비가 98:2(49:1) 또는 95:5인 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 공중합체 마이크로스피어를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였고, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 리튬금속전지를 제조하였다.

[0350] 실시예 28: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0351] 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스피어의 평균 입경이 9㎛로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였고, 실시예 9와 동일한 방법에 따라 리튬금속전지를 제조하였다.

[0352] 비교예 1: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0353] $LiCoO_2$, 도전제(Super-P; Timcal Ltd.), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride: PVdF) 및 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 양극 조성물을 얻었다. 양극 조성물에서 $LiCoO_2$, 도전제 및 PVDF의 혼합중량비는 97:1.5:1.5이었다.

[0354] 상기 양극 조성물을 알루미늄 호일(두께: 약 15㎛) 상부에 코팅하고 25℃에서 건조한 다음, 건조된 결과물을 진공, 약 110℃에서 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0355] 상기 과정에 따라 얻은 양극과 리튬 금속 음극(두께: 약 20㎛) 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터(기공도: 약 48%)를 개재하여 리튬금속전지(코인셀)를 제조하였다. 여기에서 상기 양극과 리튬 금속 음극 사이에는 액체 전해질을 부가하였다. 액체 전해질로는 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: TTE)의 혼합 용매에 1.0M $LiN(SO_2F)_2$(이하, LiFSI)가 용해된 전해액을 이용하였다.

[0356] 비교예 2: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0357] 폴리스티렌(중량평균분자량=100,000)을 무수 테트라하이드로퓨란에 부가하여 5 중량%의 폴리스티렌 함유 혼합물을 얻었다. 폴리스티렌의 중량평균분자량은 약 100,000 Daltons이었다.

[0358] 상기 폴리스티렌 함유 혼합물에 리튬 비스(플루오로술포닐)이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl) imide; LiFSI){$LiN(SO_2F)_2$}을 부가하여 보호막 형성용 조성물을 얻었다. 여기에서 LiFSI의 함량은 상기 폴리스티렌 100 중량부를 기준으로 하여 약 30 중량부였다.

[0359] 상기 보호막 형성용 조성물을 리튬 금속 박막(두께: 약 20㎛) 상부에 닥터 블레이드로 약 3㎛의 두께로 코팅하였다.

[0360] 상기 코팅된 결과물을 약 25℃에서 건조시킨 후 진공, 약 40℃에서 약 24시간 동안 건조하여 리튬 금속 상에 보호막이 형성된 음극을 제조하였다.

[0361] 상기 음극을 이용하여 비교예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0362] 비교예 3-4: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0363] 보호막 형성용 조성물 제조시 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스페어의 평균입경이 각각 1㎛ 및 0.2㎛인 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다. 그리고 상기 음극을 이용하여 비교예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0364] 비교예 5: 리튬금속전지의 제조

[0365] 양극 제조시 $LiCoO_2$ 대신 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Al_{0.2}O_2$를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0366] 비교예 6-7: 음극 및 리튬금속전지의 제조

[0367] 보호막 형성용 조성물 제조시 폴리(스티렌-b-디비닐벤젠) 블록 공중합체 마이크로스페어 대신 알루미나(Al_2O_3)를 사용하고 알루미나의 평균입경이 각각 10nm(0.01㎛) 및 50nm(0.05㎛)인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 음극을 제조하였다. 그리고 상기 음극을 이용하여 비교예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬금속전지를 제조하였다.

[0368] 평가예 1: 주사전자현미경 분석

[0369] 1)실시예 1

[0370] 실시예 1에 따라 제조된 음극 표면 및 단면 상태를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 주사전자현미경(SEM)은 Hitachi사의 SU-8030를 이용하였다.

[0371] 실시예 1에 따라 제조된 리튬 음극의 SEM 단면 사진은 도 2a 및 도 2b에 나타내었다.

[0372] 이를 참조하여, 실시예 1에 따라 제조된 음극에서 보호막은 리튬 금속 박막 표면에 마이크로스피어가 단층막 구조로 배열되어 있고 마이크로스피어간의 응집이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있었다.

[0373] 또한 실시예 1에 따라 제조된 음극에서 주사전자현미경/에너지 분산형 분광법(scanning electron microscopy/energy dispersive spectroscopy: SEM/EDS) 분석을 실시하였다.

[0374] 상기 분석 결과는 도 3d 및 도 3e에 나타내었다.

[0375] 이를 참조하면, 보호막에 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(DEGDA)의 가교체에서 파생된 산소 성분이 함유된 것을 확인할 수 있었다.

[0376] 2)실시예 5

[0377] 실시예 5에 따라 제조된 음극 표면 상태를 전자주사현미경을 이용하여분석하였고 그 결과는 도 3a 내지 도 3c에 나타내었다. 도 3a에 나타난 음극의 보호막은 단분산 단일층(monodisperse single layer)을 나타내고, 도 3b 및 도 3c에 나타난 음극의 보호막은 이중층 구조를 갖는다.

[0378] 도 3a 내지 도 3c에 나타난 바와 같이, 실시예 5에 따라 제조된 리튬 음극에서 보호막은 리튬 금속 표면에 마이크로스피어가 단층막 구조로 배열되어 있고 마이크로스피어간의 응집이 일어나지 않는다는 것을 알 수 있었다. 그리고 리튬 금속 표면에 형성된 보호막은 마이크로스피어가 단분산되어 있고 조밀 충진 배열(closed packed arrangement) 상태를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0379] 3)실시예 23

[0380] 실시예 23에 따라 제조된 리튬 음극 표면의 상태를 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. SEM 분석 사진은 도 3h에 나타난 바와 같다.

[0381] 이를 참조하면, 실시예 23의 리튬 음극은 리튬 금속 상부에 두가지 사이즈의 마이크로스피어가 균일하게 잘 분산되어 있다는 것을 알 수 있었다.

[0382] 평가예 2: 리튬전착밀도 및 전자주사현미경 분석

[0383])실시예 10, 19, 20 및 비교예 1, 2

[0384] 실시예 10, 19, 20 및 비교예 1, 2에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 25℃에서 0.1C rate(0.38mA/cm^2)의 전류로 전압이 4.40V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전을 실시한 후 이어서 정전압 모드에서 4.40V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 1회 충전을 실시한 후, 리튬금속전지에서 리튬 마이크로미터를 이용하여 파우치 외장 두께 변화를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다. 또한 음극 상부에 형성된 리튬 전착층의 두께, 두께 편차 및 리튬전착밀도를 측정하여 전착밀도 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 1

[0385]

구분	두께 변화(㎛)
실시예 10	27
실시예 19	23
실시예 20	22
비교예 1	68

표 2

[0386]

구분	리튬전착밀도(g/cc)	리튬전착층의 두께(㎛)	리튬 전착층의 두께 편차(㎛)
실시예 10	0.334	27	±3
실시예 19	0.325	23	±3
실시예 20	0.343	22	±3
비교예 1	0.113	68	±10
비교예 2	0.262	29	±5

[0387] 표 1 및 2를 참조하여, 실시예 10, 19 및 20의 리튬금속전지는 비교예 1의 경우와 비교하여 두께 변화가 감소되었다.

[0388] 표 2을 참조하여, 실시예 10, 19 및 20에 따라 제조된 리튬금속전지는 비교예 1 및 2의 경우와 비교하여 전착밀도가 증가하였다.

[0389] 2)실시예 13 및 비교예 1

[0390] 상기 실시예 13 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 리튬전착층이 형성된 음극의 표면 및 단면 상태를 전자주사현미경을 통하여 분석을 실시하였다. 도 4a는 실시예 13에 따른 리튬금속전지에서 리튬 전착층이 형성된 음극의 단면 구조를 개략적으로 나타낸 것이고, 도 5a는 비교예 1에 따른 리튬금속전지에서 음극의 단면 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

[0391] 도 5a를 참조하여, 비교예 1의 리튬금속전지에서는 음극 집전체 (50) 상부에 리튬 금속 (51)이 적층되어 있고 그 상부에 리튬 덴드라이트 (52)가 형성되어 있다. 이에 비하여 실시예 13의 리튬금속전지는 도 4a에 나타난 바와 같이 구리 박막과 같은 음극 집전체 (40) 상부에 리튬 금속 (41)이 적층되어 있고 그 상부에 입자 (43)와 이들 입자 사이의 공간에 존재하는 중합성 올리고머의 가교체 (45)를 함유하는 보호막 (42)이 배치되어 있다. 리튬 금속 (41)과 보호막 (42) 사이에는 리튬 전착층 (46)이 형성되어 있다.

[0392] 실시예 13에 따라 제조된 리튬금속전지에서 음극의 SEM 상태는 도 4b 및 도 4c에 나타난 바와 같다. 그리고 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서 음극의 표면 상태는 도 5b 및 도 5c에 나타난 바와 같다.

[0393] 이를 참조하여, 비교예 1의 경우는 리튬 덴드라이트가 크게 성장한 반면, 실시예 13에 따른 리튬금속전지에서는 리튬 덴드라이트가 거의 관찰되지 않았다.

[0394] 또한 도 4d 및 5d에 나타난 바와 같이 비교예 1의 음극과 달리 실시예 13의 음극에서는 리튬 금속 박막 상부에 매우 밀집된(dense) 리튬 전착층이 형성된 구조를 갖는다는 것을 알 수 있었다.

[0395] 3)실시예 9, 실시예 15, 실시예 17, 실시예 28, 비교예 6 및 비교예 7

[0396] 실시예 9, 실시예 15, 실시예 17, 실시예 28, 비교예 6 및 비교예 7에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 25℃에서 0.1C rate(0.38mA/cm^2)의 전류로 전압이 4.40V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전을 실시한 후 이어서 정전압 모드에서 4.40V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 1회 충전을 실시한 후, 리튬금속전지에서 리튬 마이크로미터를 이용하여 파우치 외장 두께 변화를 측정하여 하기 표 3에 나타내었다. 또한 음극 상부에 형성된 리튬 전착층의 두께, 두께 편차 및 리튬전착밀도를 측정하여 전착밀도 평가 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 여기에서 리튬전착밀도는 파우치 외장 두께 변화로부터 계산한 것이고, 리튬전착층의 두께는 셀 분해후 리튬전착층을 SEM으로 관찰하여 측정한 결과이다.

표 3

[0397]

구분	리튬전착밀도 (g/cc)(g/cm^3)	외장 파우치 두께 변화 (㎛)	리튬전착층의 두께 (㎛)	리튬 전착층의 두께 편차 (㎛)
실시예 9/P(S-DVB)3㎛	0.343	21-23	19-21	±2
실시예 15/P(S-DVB) 1.3㎛	0.32-0.33	22-24	20-22	±2
실시예 17/P(S-DVB) 5㎛	0.32-0.33	22-24	20-22	±2
실시예 28/P(S-DVB) 9㎛	0.31-0.32	23-26	21-24	±3
비교예6/Al_2O_3 10nm (0.01㎛)	0.255-0.265	29-32	27-30	±3
비교예7/Al_2O_3 50nm (0.05㎛)	0.25	29-33	28-31	±3

[0398] 표 3을 참조하여, 실시예 9, 15, 17, 28의 리튬금속전지는 비교예 6 및 7의

[0399] 경우에 비하여 외장파우치 두께 변화가 감소하고 리튬전착층의 두께 및 두께 편차가 감소되었고 리튬전착밀도가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

[0400] 4)실시예 18, 20, 비교예 6 및 7

[0401] 실시예 18 및 20, 비교예 6 및 7에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 25℃에서 0.1C rate(0.38mA/cm^2)의 전류로 전압이 4.40V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전을 실시한 후 이어서 정전압 모드에서 4.40V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 1회 충전을 실시한 후, 리튬금속전지에서 리튬 마이크로미터를 이용하여 파우치 외장 두께 변화를 측정하여 하기 표 4에 나타내었다. 리튬전착밀도는 외장 파우치 두께 변화로부터 계산한 것이고, 리튬전착층의 두께는 셀 분해후 리튬전착층을 SEM으로 관찰하여 측정한 결과이다.

[0402] 음극 상부에 형성된 리튬 전착층의 두께, 리튬 전착층의 두께 편차 및 리튬전착밀도의 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0403]

구분	리튬전착밀도 (g/cc)(g/cm3)	외장 파우치 두께 변화 (㎛)	리튬전착층의 두께(㎛)	리튬 전착층의 두께 편차(㎛)
실시예 18/P(S-DVB) 3㎛	0.343	21-23	19-21	±2
실시예 20/P(S-DVB) (3㎛+1.3㎛)	0.356	20-22	18-20	±2
비교예6/Al_2O_3 10nm (0.01㎛)	0.255-0.265	29-32	27-30	±3
비교예7/Al_2O_3 50nm (0.05㎛)	0.25	29-33	28-31	±3

[0404] 표 4를 참조하여, 실시예 18 및 20의 리튬금속전지는 비교예 6 및 7의 경우에 비하여 외장파우치 두께 변화가 감소하고 리튬전착층의 두께 및 두께 편차가 감소되었고 리튬전착밀도가 증가한다는 것을 알 수 있었다.

[0405] 평가예 3: 리튬 전착 밀도

[0406] 실시예 10 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 25℃에서 0.1C rate(0.38mA/cm^2)의 전류로 전압이 4.40V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전을 실시한 후 이어서 정전압 모드에서 4.40V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 1회 충전을 실시한 후, 리튬금속전지에서 리튬 마이크로미터를 이용하여 포인트별 파우치 외장 두께 변화 및 리튬 전착층의 두께 편차를 측정하여 표 1 및 표 2에 나타내었다.였. 또한 리튬 금속 음극 상부에 형성된 리튬 전착층의 포인트별 두께 변화 분포를 조사하였다. 실시예 10 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지의 두께 변화 분포 결과를 각각 도 3f 및 도 3g에 나타내었다. 이를 참조하면, 실시예 10에 따라 제조된 리튬금속전지는 비교예 1의 경우에 비하여 전착층이 균일한 두께로 성장된다는 것을 알 수 있었다.

[0407] 평가예 4: 충방전 사이클에 따른 셀 두께 변화 모니터링

[0408] 실시예 20 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에 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 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1^{st} 사이클). 이러한 충방전 과정을 2회 더 실시하여 화성 과정을 완료하였다.

[0409] 상기 화성 단계를 거친 리튬이차전지를 상온(25℃)에서 0.7C의 정전류로 리튬 금속 대비 4.4 V의 전압 범위에 이를 때까지 충전을 실시한 다음, 0.5C로 4.4V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 정전류 방전을 수행하였다.

[0410] 상술한 충방전 과정을 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 35회 반복적으로 실시하였다.

[0411] 충방전 사이클이 반복됨에 따라 셀 두께 변화를 모니터링하였다. 모니터링 결과, 실시예 20에 따라 제조된 리튬금속전지는 비교예 1의 경우와 비교하여 셀 두께 변화가 감소됨을 알 수 있었다.

[0412] 평가예 5: 임피던스 측정

[0413] 1)실시예 18, 20 및 비교예 1

[0414] 실시예 18, 20 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 임피던스 분석기(Solartron 1260A Impedance/Gain-Phase Analyzer)를 사용하여 2-프로브(probe)법에 따라 25℃에서 저항을 측정하였다. 진폭 ±10mV, 주파수 범위는 0.1Hz 내지 1MHz 였다.

[0415] 상기 실시예 18, 20 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬이차전지의 제조 후 경과시간이 24시간일 때 임피던스 측정 결과에 대한 나이퀴스트 플롯(Nyguist plot)을 도 6에 나타내었다. 도 6에서 전극과 보호막의 계면저항은 반원의 위치 및 크기로 결정된다. 상기 실시예 18, 20 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에서, 벌크 저항을 조사하여 하기 표 5에 나타내었다.

[0416] 실시예 18의 리튬이차전지에서는 음극 보호막 제조시 평균입경이 3㎛인 MS를 사용하고, 실시예 20의 리튬이차전지에서는 음극 보호막 제조시 평균입경이 약 3㎛인 MS와 평균 입경이 약 1.3㎛인 MS의 혼합물을 사용한 것이다.

표 5

[0417]

구분	벌크 저항(Ω)
실시예 18	0.53
실시예 20	0.6
비교예 1	0.44

[0418] 도 6 및 표 5에서 나타난 바와 같이, 실시예 18 및 20의 리튬금속전지는 계면저항 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

[0419] 2) 실시예 9 및 비교예 1

[0420] 실시예 9 및 비교예 1에 리튬금속전지에 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 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1st 사이클). 이러한 충방전 과정을 2회 더 실시하여 화성 과정을 완료하였다.

[0421] 상기 화성 단계를 거친 리튬금속전지를 상온(25℃)에서 0.7C의 정전류로 리튬 금속 대비 4.4 V의 전압 범위에 이를 때까지 충전을 실시한 다음, 0.5C로 3.0V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 0.5C 전류로 정전류 방전을 수행하였다.

[0422] 상술한 충방전 과정을 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 100회 반복적으로 실시하였다. 100회 사이클 경과 전, 후의 저항 특성 변화를 도 12에 나타내었다.

[0423] 도 12를 참조하여, 실시예 9의 리튬금속전지는 비교예 1의 경우에 비하여 100 사이클 경과후 셀 저항 증가가 감소된다는 것을 알 수 있었다.

[0424] 평가예 6: 충방전 특성(방전용량)

[0425] 1)실시예 22 및 비교예 5

[0426] 실시예 22 및 비교예 5에 따라 제조된 리튬금속전지에 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 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1st 사이클). 이러한 충방전 과정을 2회 더 실시하여 화성 과정을 완료하였다.

[0427] 상기 화성 단계를 거친 리튬금속전지를 상온(25℃)에서 0.7C의 정전류로 리튬 금속 대비 4.4 V의 전압 범위에 이를 때까지 충전을 실시한 다음, 0.5C로 3.0V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 0.5C 전류로 정전류 방전을 수행하였다.

[0428] 상술한 충방전 과정을 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 200회 반복적으로 실시하였다. 충방전 사이클에 따른 방전용량 변화를 도 7에 나타내었다.

[0429] 도 7을 참조하여, 실시예 22에 따라 제조된 리튬금속전지는 비교예 5의 경우와 비교하여 수명 특성이 개선됨을 알 수 있었다.

[0430] 2)실시예 9 및 비교예 1

[0431] 실시예 9 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에 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 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1st 사이클). 이러한 충방전 과정을 2회 더 실시하여 화성 과정을 완료하였다.

[0432] 상기 화성 단계를 거친 리튬금속전지를 상온(25℃)에서 0.7C의 정전류로 리튬 금속 대비 4.4 V의 전압 범위에 이를 때까지 충전을 실시한 다음, 0.5C로 3.0V의 컷오프 전압(cut-off voltage)에 도달할 때까지 0.5C 전류로 정전류 방전을 수행하였다.

[0433] 상술한 충방전 과정을 반복적으로 실시하여 충방전 과정을 총 190회 반복적으로 실시하였다. 충방전 사이클에

따른 방전용량 변화를 도 11에 나타내었다.

[0434] 도 11을 참조하여, 실시예 9의 리튬금속전지는 190회 사이클에서 용량유지율이 약 90%를 나타냈다. 이에 비하여 비교예 1의 리튬금속전지는 146회에서 용량유지율이 90%를 나타냈다. 이러한 결과로부터 실시예 9의 리튬금속전지는 비교예 1의 경우에 비하여 용량유지율이 약 30% 향상된 것을 알 수 있었다.

[0435] 평가예 7: 율속 특성

[0436] 실시예 13 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지의 율속 특성을 조사하였다. 율속 특성 평가 결과는 도 8에 나타난 바와 같다.

[0437] 실시예 13 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬금속전지에 대하여 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.4V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.4V를 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.

[0438] 이어서, 하기 표 6의 조건 1 내지 5에 따라 각각 정전류(A1) 및 정전압(4.4V, 0.05C cut-off) 조건에서 충전시킨 후 10분간 휴지(rest)하였다. 이어서, 하기 표 6의 조건 1 내지 5에 따라 정전류(A2) 조건 하에 3.0V가 될 때까지 방전시켰다. 이와 같이 5가지 다른 전류 조건에서 충방전을 실시하여 상기 리튬금속전지의 율속 성능(rate capability)을 평가하였다. 또한 각 리튬전지의 율속 성능을 하기 표 6의 조건 이외에 도 8에 나타난 추가적인 조건에서 평가하였다.

표 6

[0439]

	조건 1	조건 2	조건 3	조건 4	조건 5
전류 A1(C)	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7
전류 A2 (C)	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0

[0440] 실시예 13 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지의 율속 성능을 도 8에 나타내었다.도 8을 참조하여, 실시예 13에 따라 제조된 리튬금속전지는 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지와 바교하여 율속 성능이 개선된다는 것을 알 수 있었다.

[0441] 한편, 실시예 23 내지 27에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 율속 성

[0442] 능을 실시예 13의 리튬금속전지에 대한 경우와 동일한 방법에 따라 율속 성능을 평가하였다.

[0443] 평가 결과, 실시예 23 내지 27에 따라 제조된 리튬금속전지는 실시예 13의 경우와 동등한 수준의 율속 성능을 나타냈다.

[0444] 평가예 8: 인장탄성율

[0445] 상기 실시예 1-4 및 비교예 2-4에 따라 제조된 보호막 형성용 조성물을 기재상에 캐스팅하고 캐스팅한 결과물에서 테트라히드로퓨란(THF)을 아르곤 글러브 박스 내에서 24시간 동안에 걸쳐 약 25℃에서 서서히 증발시켰고 진공 하에 25℃에서 24시간 동안 건조시켜 막 형태의 보호막을 제조하였다. 이 때 보호막의 두께는 약 50㎛이었다.

[0446] 상기 보호막에 대하여 인장탄성율(tensile modulus)를 DMA800 (TA Instruments사)를 이용하여 측정하고, 보호막 시편은 ASTM standard D412 (Type V specimens)을 통하여 준비하였다. 인장탄성율은 영률(Young's modulus)이라고도 부른다.

[0447] 상기 보호막을 25℃, 약 30%의 상대습도에서 분당 5 ㎜의 속도로 응력에 대한 변형 변화를 측정하였다. 응력-변형 선도(stress-strain curve)의 기울기로부터 인장탄성율을 얻었다.

[0448] 인장 탄성율 측정 결과, 실시예 1 내지 4에 따라 제조된 보호막은 10^6 Pa 이상으로 비교예 3-5의 경우와 비교하여 인장탄성율이 향상된다는 것을 알 수 있었다. 이러한 특성을 갖는 실시예 1에 따라 제조된 보호막을 이용하면 리튬 금속 음극의 부피변화 및 리튬 덴드라이트 성장이 효과적으로 억제될 수 있다.

[0449] 평가예 9: 이온 전도도

[0450] 실시예 1 및 5에 따라 제조된 보호막의 이온 전도도를 하기 방법에 따라 측정하였다.

[0451] 상기 보호막을 1 Hz 내지 1 MHz 주파수 범위에서 10 mV의 전압 바이어스를 주고 온도를 스캔하며 저항을 측정함으로써 이온 전도도를 평가하였다.

[0452] 평가 결과, 실시예 1 및 5에 따라 제조된 보호막은 우수한 이온 전도도를 나타냈다.

[0453] 평가예 10: 셀 두께 변화

[0454] 실시예 22 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬금속전지에 대하여 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.4V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.4V를 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.

[0455] 이어서, 25℃에서 0.7C rate의 전류로 정전류 충전을 실시하고 정전압(4.4V, 0.05C cut-off) 조건에서 충전시킨 후 10분간 휴지(rest)하였다. 이어서, 0.5C rate의 전류로,정전류(조건 하에 3.0V가 될 때까지 방전시켰다. 이러한 충방전 과정을 반복적으로 실시하여 총 200회 실시하였다.

[0456] 각 사이클 반복시 셀 두께 변화를 조사하여 이를 도 10에 나타내었다.

[0457] 도 10을 참조하여, 실시예 22의 리튬금속전지는 비교예 1의 리튬금속전지에 비하여 셀 두께 변화가 감소되는 것을 알 수 있었다.

[0458] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0459] 10: 집전체 11: 리튬 금속 전극

12: 보호막 13: 입자

14: 이온 전도성 고분자 15: 중합성 올리고머의 가교체

16: 리튬 전착층 17: SEI

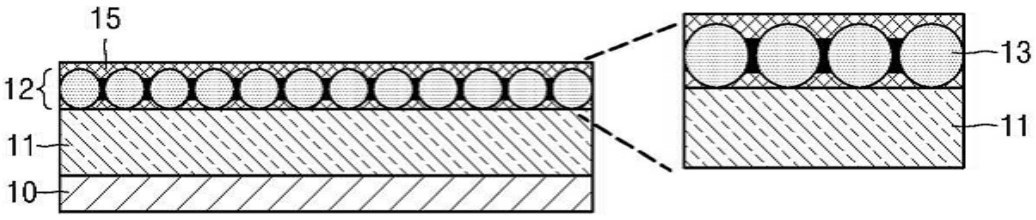
21: 양극 22: 음극

23: 보호막 24: 전해질

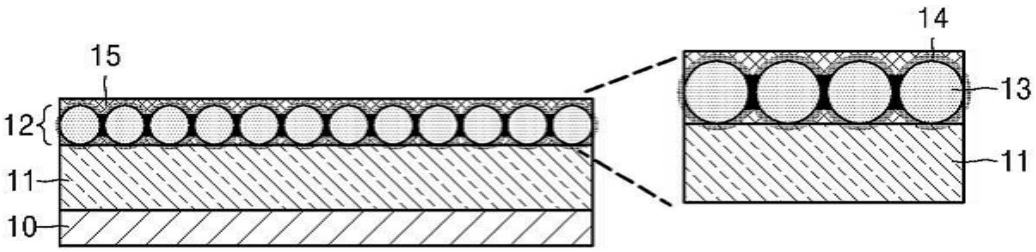
30: 리튬금속전지 34: 케이스

도면

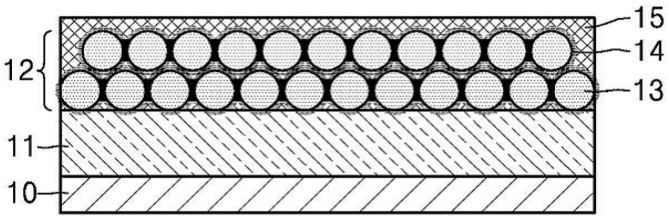
도면1a



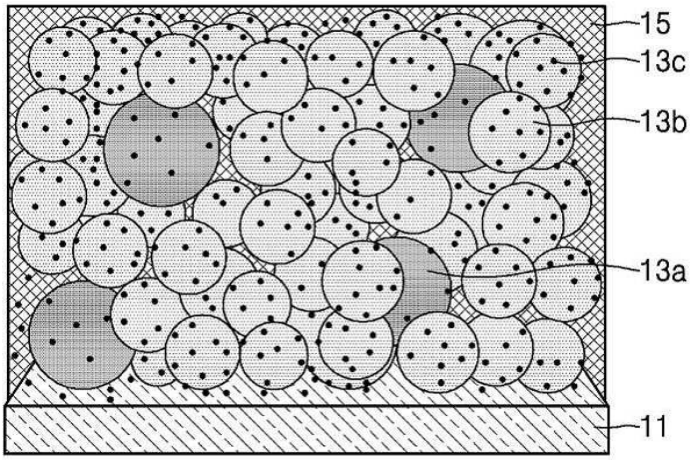
도면1b



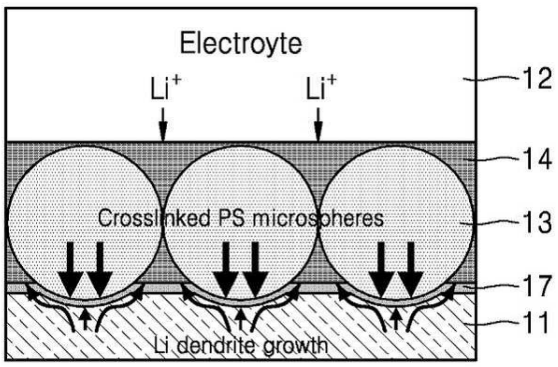
도면1c



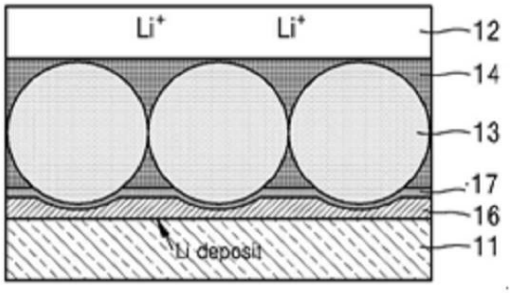
도면1d



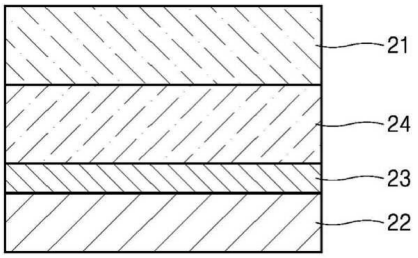
도면1e



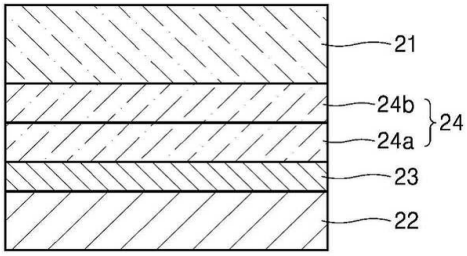
도면1f



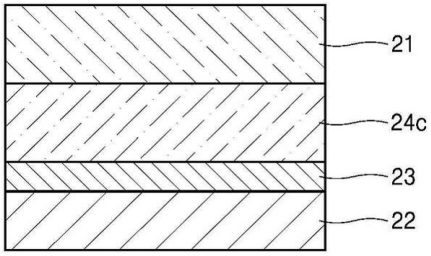
도면1g



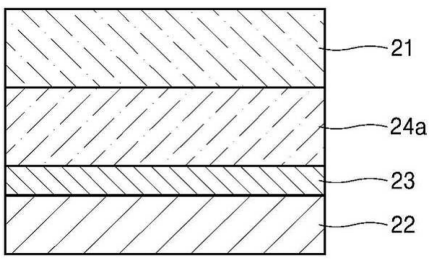
도면1h



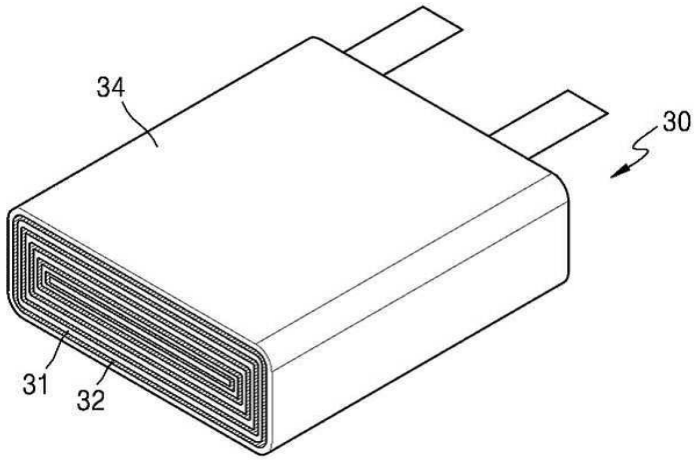
도면1i



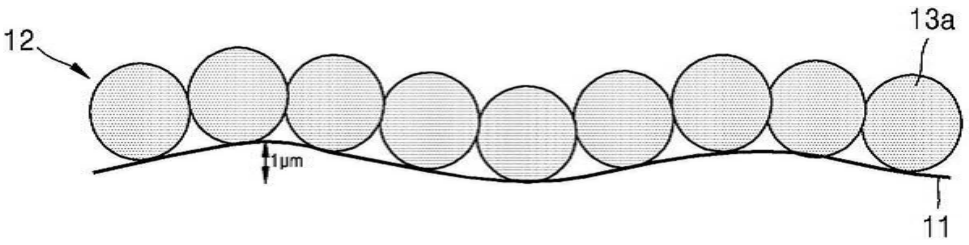
도면1j



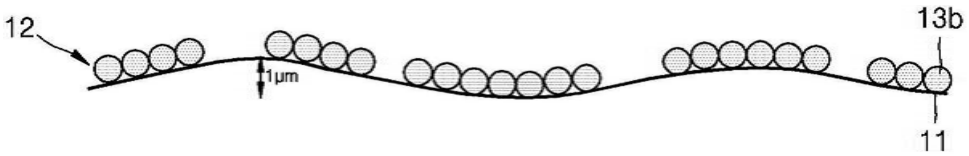
도면1k



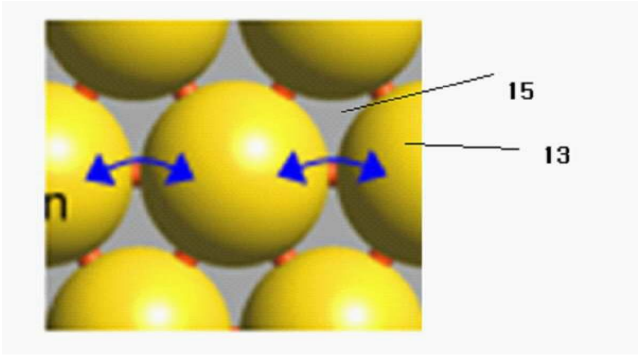
도면1l



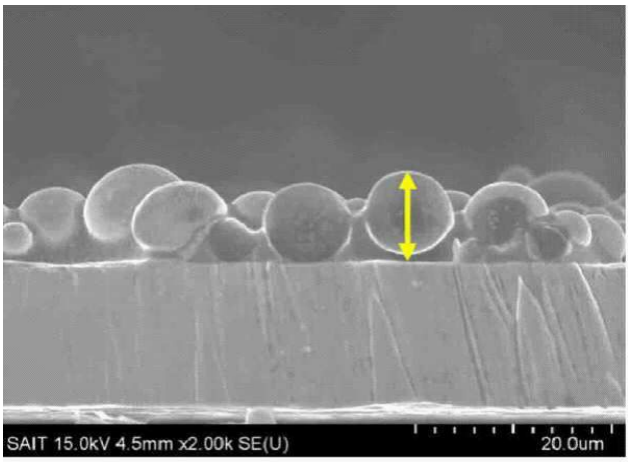
도면1m



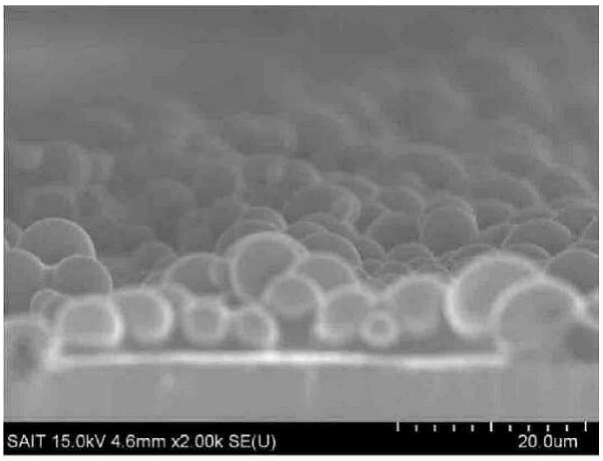
도면1n



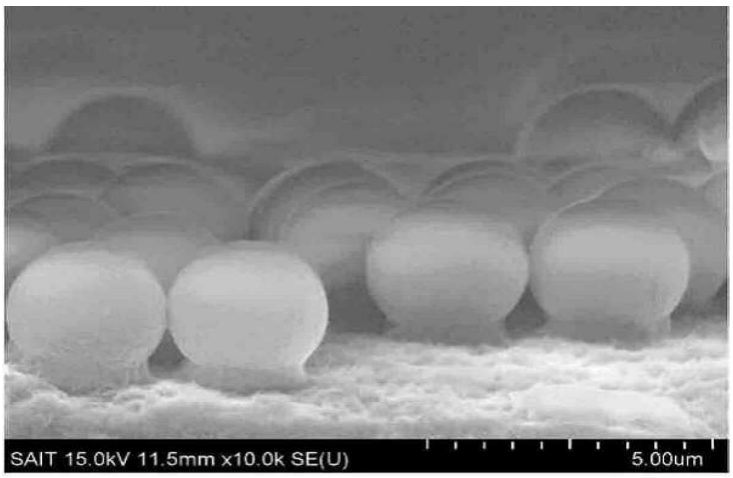
도면2a



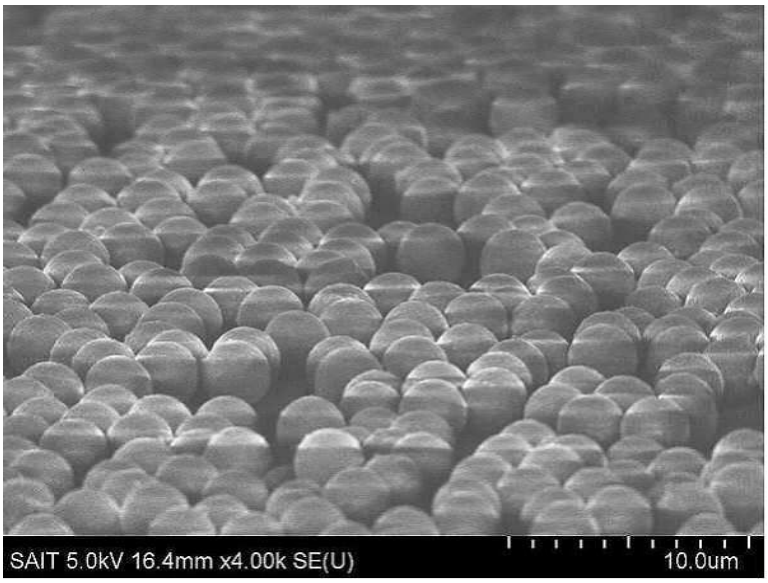
도면2b



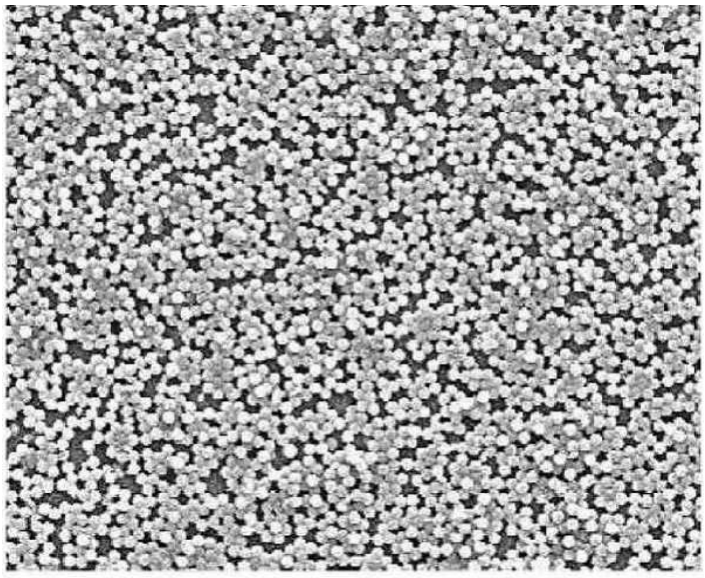
도면2c



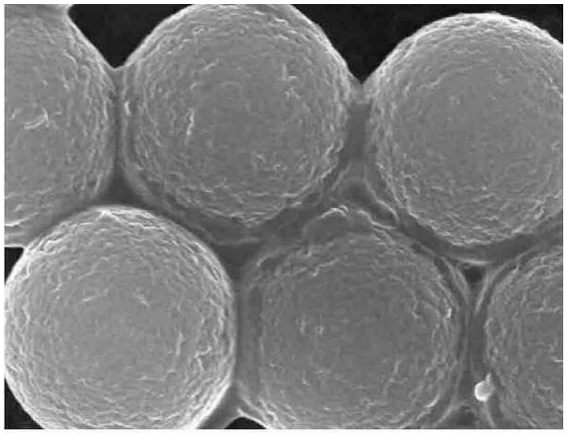
도면2d



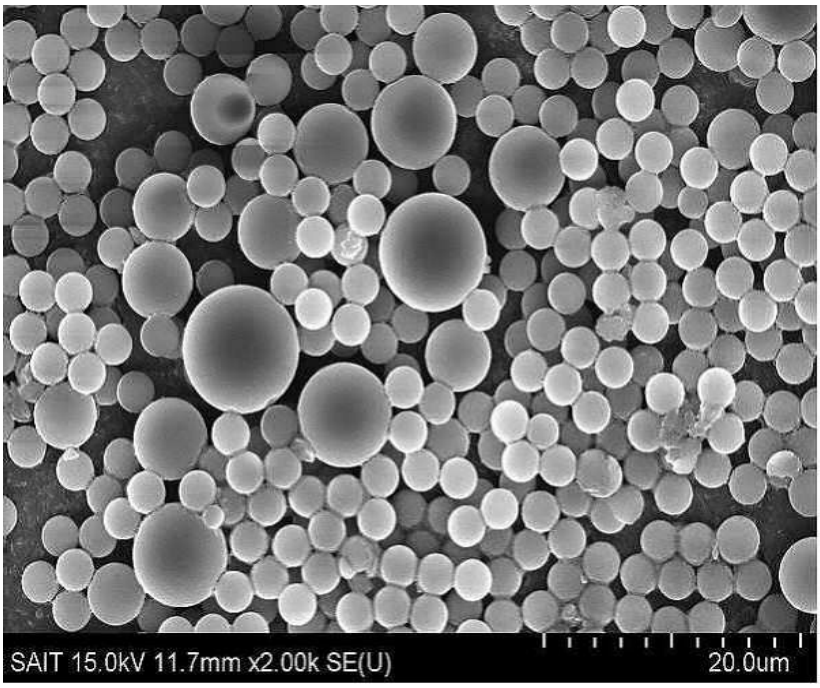
도면3a



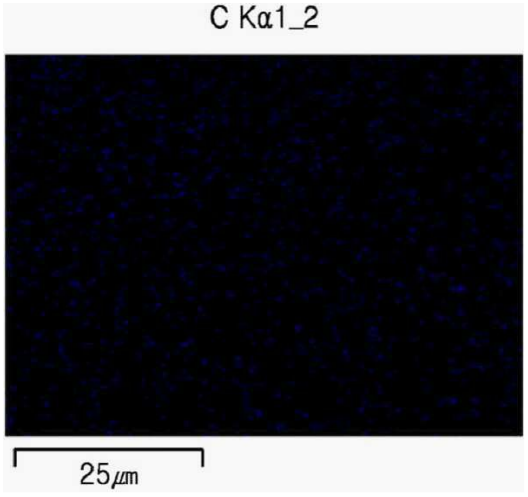
도면3b



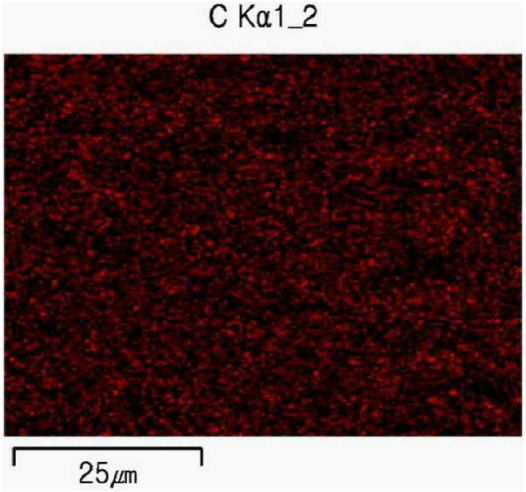
도면3c



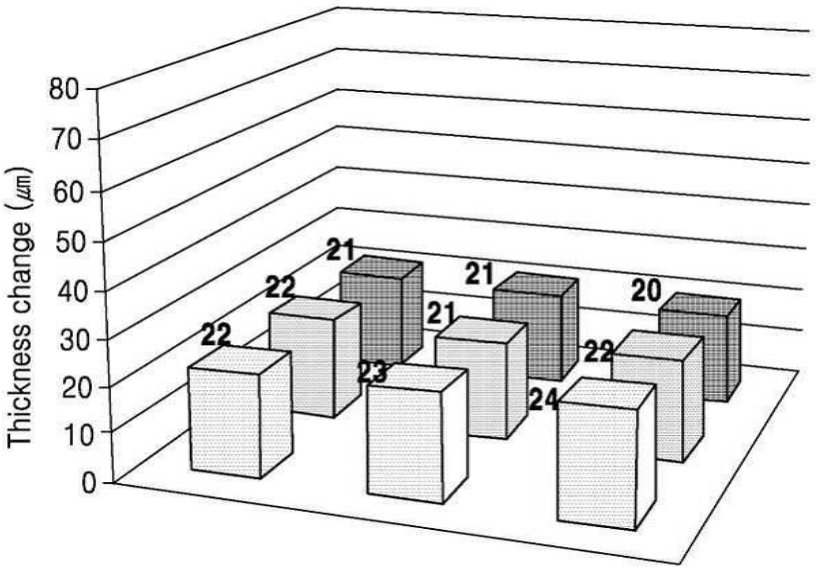
도면3d



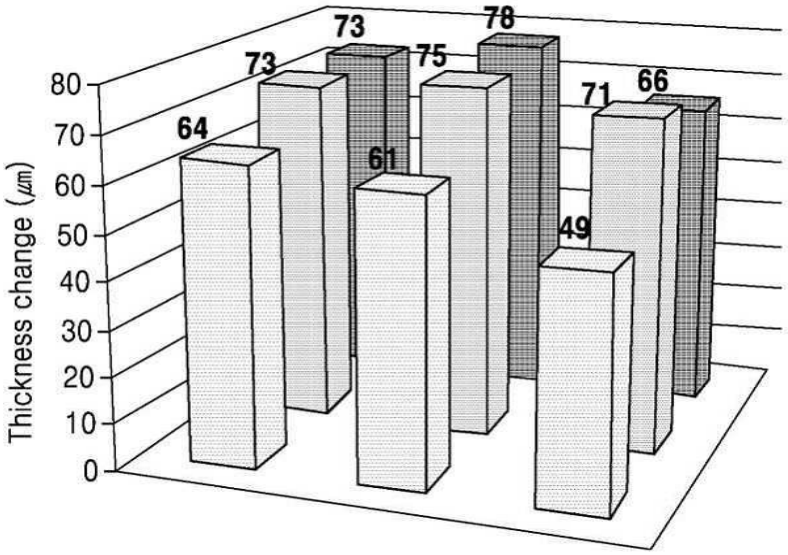
도면3e


C Kα1_2
25㎛

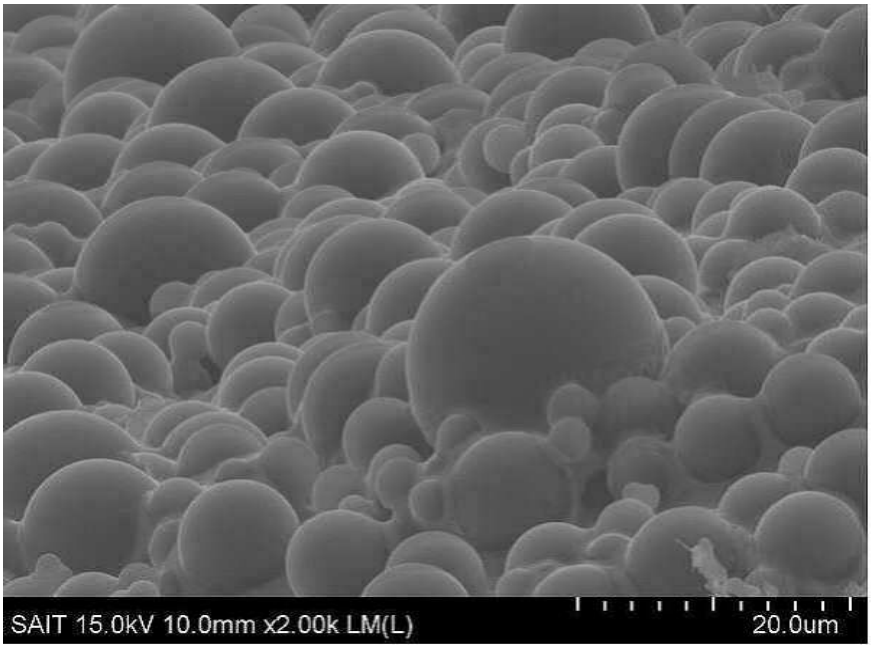
도면3f


Thickness change (㎛)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
22
22
21
23
21
21
24
22
20

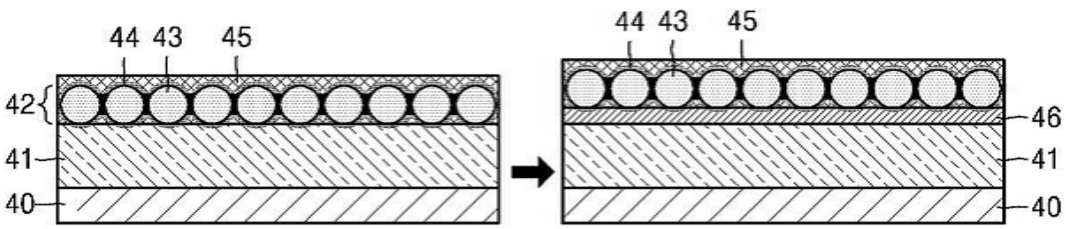
도면3g



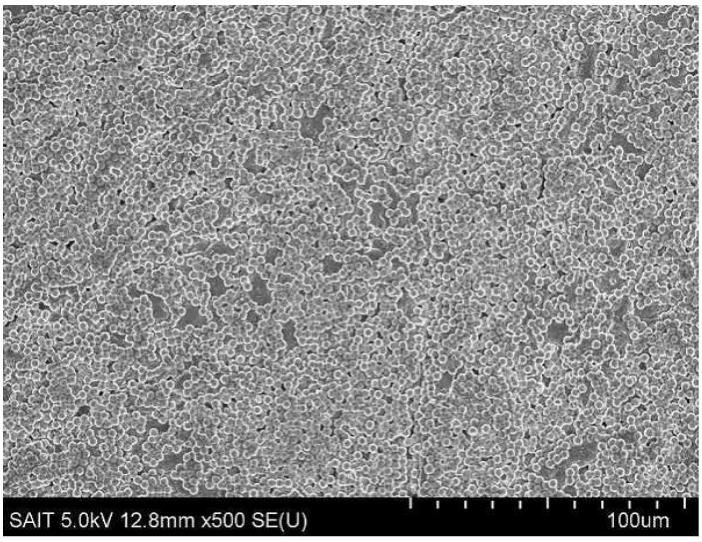
도면3h



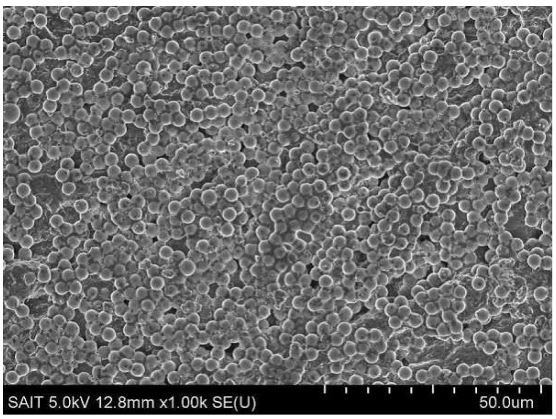
도면4a



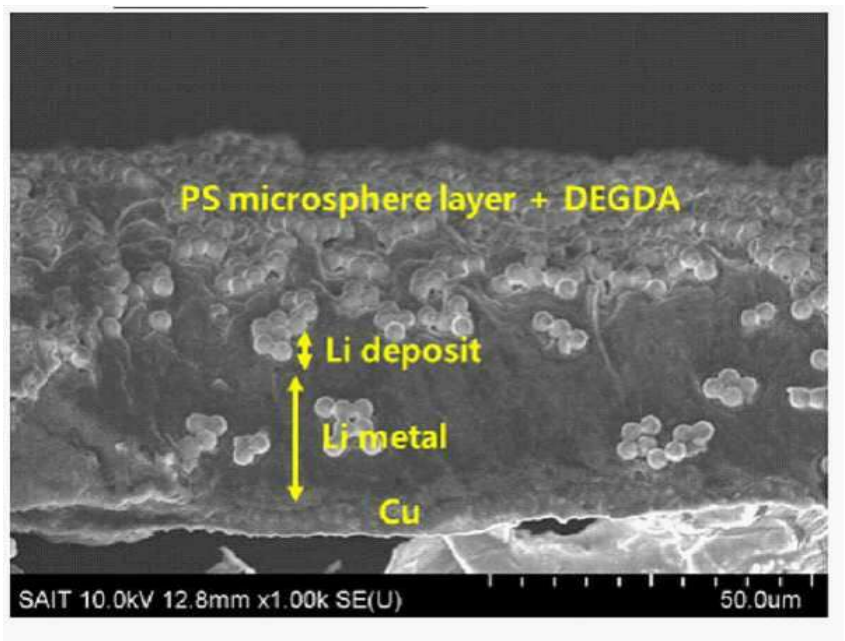
도면4b



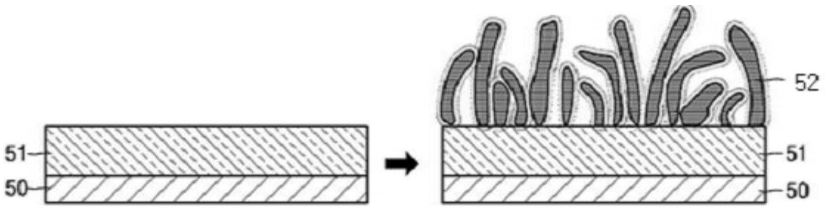
도면4c



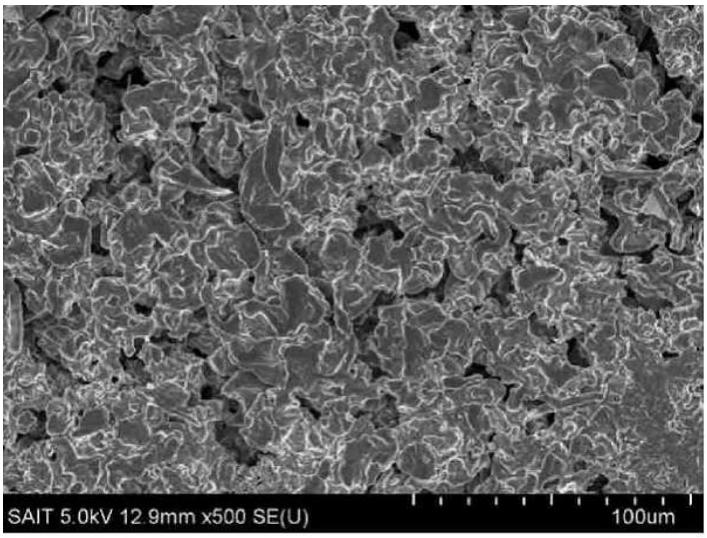
도면4d



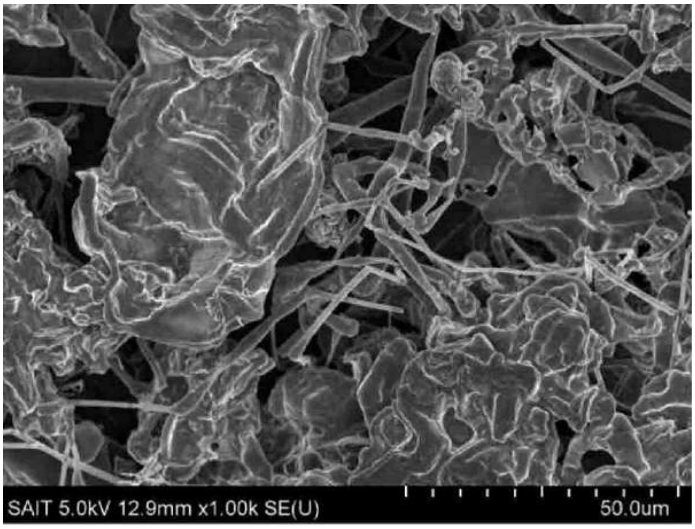
도면5a



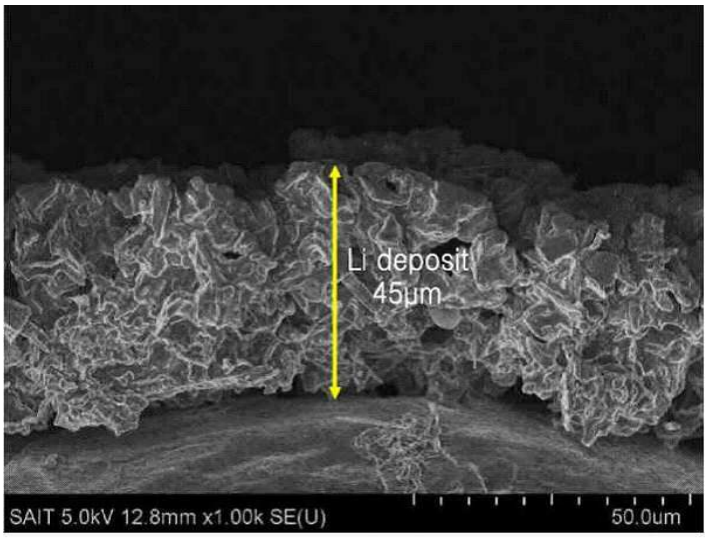
도면5b



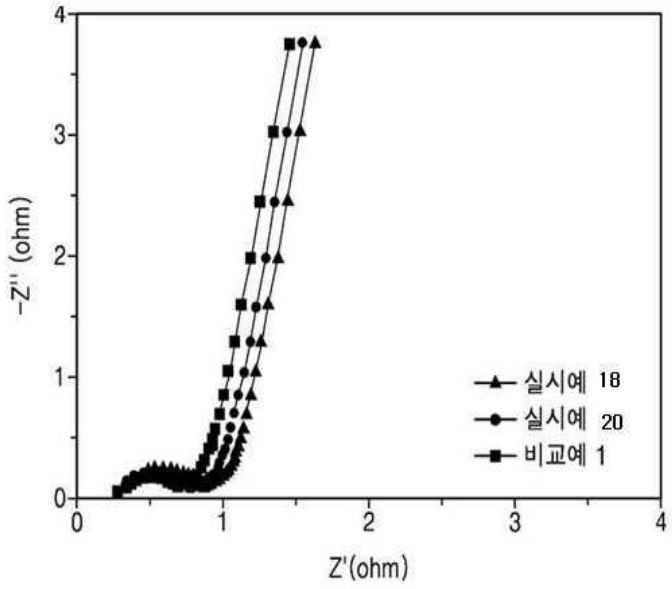
도면5c



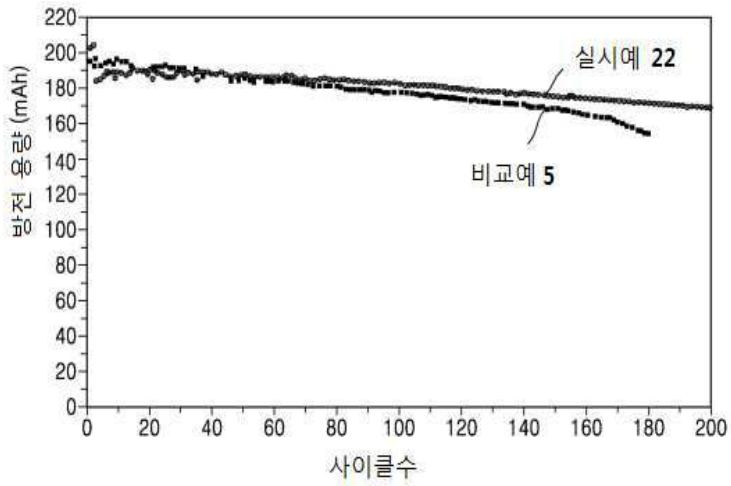
도면5d


Li deposit
45μm
SAIT 5.0kV 12.8mm x1.00k SE(U)
50.0um

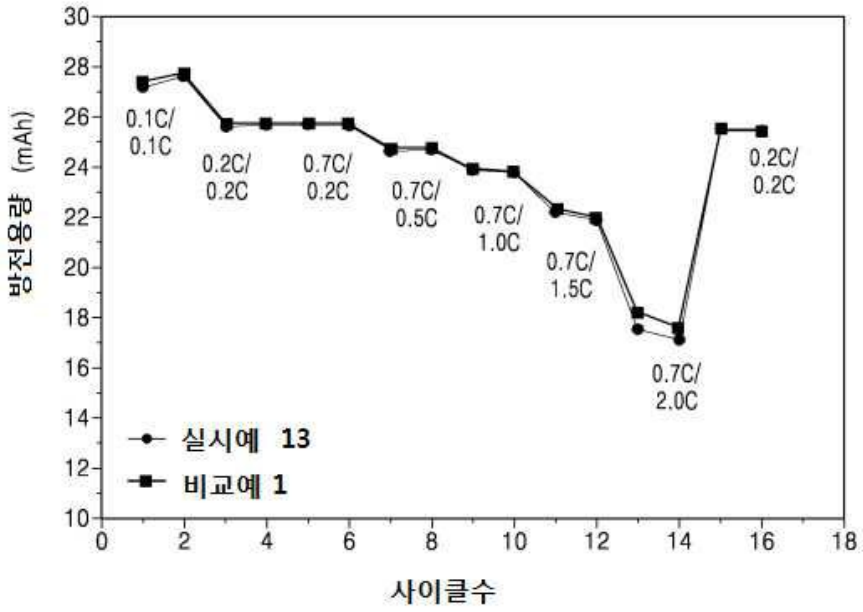
도면6


-Z'' (ohm)
Z'(ohm)
0
1
2
3
4
실시예 18
실시예 20
비교예 1

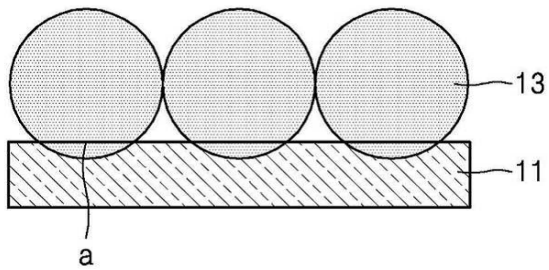
도면7


방전 용량 (mAh)
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
사이클수
실시예 22
비교예 5

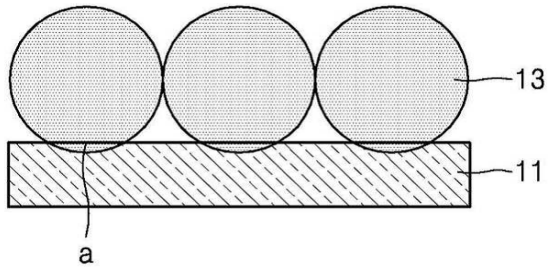
도면8


방전용량 (mAh)
30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
사이클수
0.1C/
0.1C
0.2C/
0.2C
0.7C/
0.2C
0.7C/
0.5C
0.7C/
1.0C
0.7C/
1.5C
0.7C/
2.0C
0.2C/
0.2C
실시예 13
비교예 1

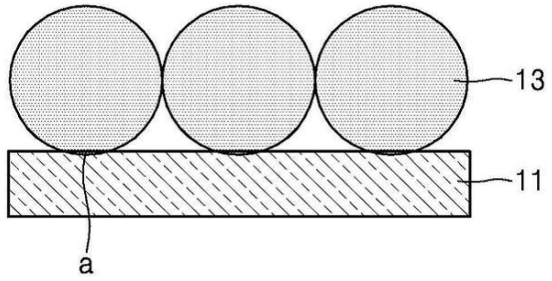
도면9a


13
11
a

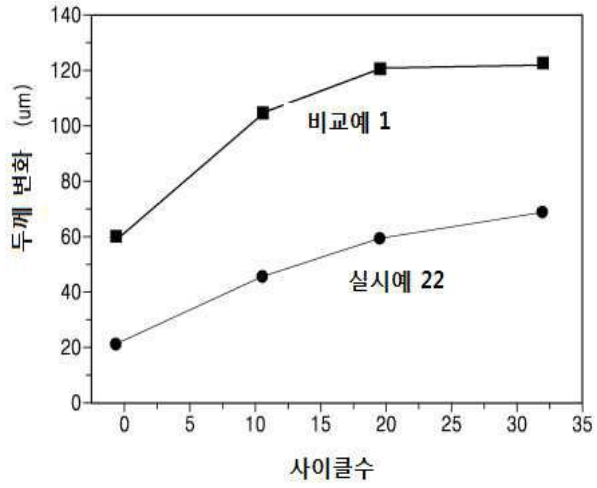
도면9b



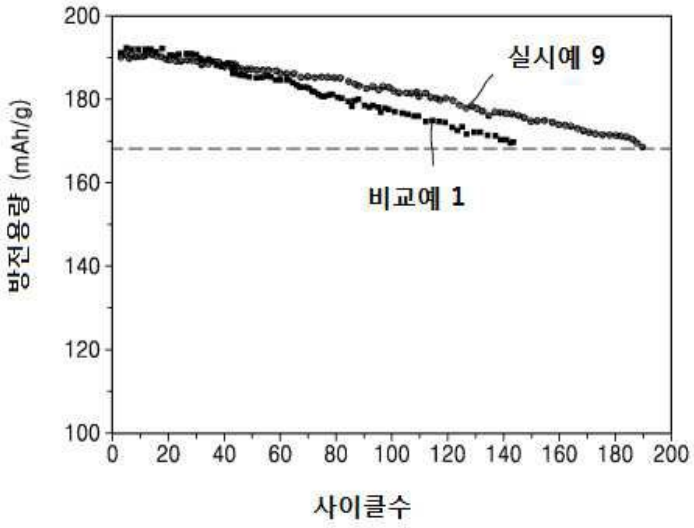
도면9c



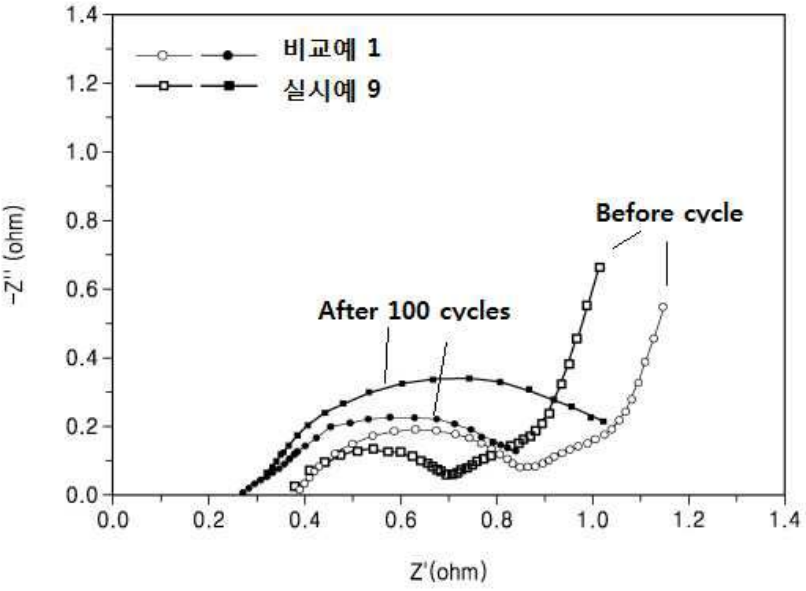
도면10



도면11


200
180
160
140
120
100
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
방전용량 (mAh/g)
사이클수
실시예 9
비교예 1

도면12


1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
-Z'' (ohm)
Z'(ohm)
비교예 1
실시예 9
Before cycle
After 100 cycles