



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월06일
(11) 등록번호 10-2199234
(24) 등록일자 2020년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) B05D 3/02 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
B05D 3/0254 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7024820(분할)
(22) 출원일자(국제) 2013년07월31일
심사청구일자 2020년08월27일
(85) 번역문제출일자 2020년08월27일
(65) 공개번호 10-2020-0104934
(43) 공개일자 2020년09월04일
(62) 원출원 특허 10-2015-7005017
원출원일자(국제) 2013년07월31일
심사청구일자 2018년07월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/053102
(87) 국제공개번호 WO 2014/022599
국제공개일자 2014년02월06일
(30) 우선권주장
61/677,872 2012년07월31일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP05314965 A*
JP2008525976 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
프리에토 배터리, 인크.
미국 80523 콜로라도주 포트 콜린스 램파트 로드 빌딩 에이 2185
(72) 발명자
프리에토, 아미 엘.
미국 80526 콜로라도주 포트 콜린스 록아웃 레인 4227
존슨, 데렉 씨.
미국 80534 콜로라도주 존스타운 맥라드 드라이브 1447
롤스, 매튜 티.
미국 80211 콜로라도주 덴버 웨스트 36번 애비뉴 3326
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 30 항

심사관 : 김은진

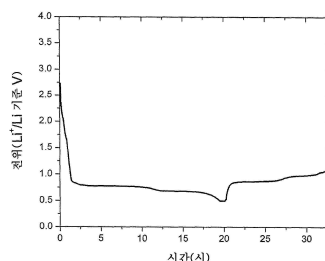
(54) 발명의 명칭 유-무기 혼성 고체 전해질을 갖는 리튬 이온 배터리

(57) 요약

전기화학적 침착에 의해 Li 이온 배터리에서 활성 물질인 전도성 전극 상에 절연성 혼성 유-무기 고체 전해질을 형성하는 방법, 및 수성 슬러리를 사용하여 고체 전해질 상에 제2 전도성 전극을 형성하는 방법이 기재되며, 이에 따라 고체 전해질을 갖는 Li 이온 배터리 셀이 생성된다. 고체 전해질에 결합과 핀홀이 없음을 결정하기 위

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



해 X-선 광전자 분광법이 활용된다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/058 (2019.01)

H01M 2/1653 (2013.01)

H01M 4/0407 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하나 이상의 유기 카보네이트 및 하나 이상의 리튬 염을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

집전 장치에 전극을 부착하는 단계;

비활성 대기 하에서 전기화학 셀에서 용액에 전극을 침지하는 단계;

용액에 전기 리드에 부착된 리튬 전극을 침지하는 단계;

용액으로부터 생성되는 고체 전해질의 전착 전압에 해당하는 전압을, 전류가 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 10 h으로 나눈 값 내지 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 달성할 때까지 전극에 인가하는 단계;

전압이 일정한지 여부를 결정하기 위해 시간의 함수로서 전극과 리튬 전극 사이의 개회로 전압을 기록하는 단계; 및

개회로 전압이 일정할 때까지, 고체 전해질의 전착 전압에 해당하는 전압을, 전류가 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 10 h으로 나눈 값 내지 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 달성할 때까지 전극에 인가하는 단계

를 포함하는, 전극 상에 정합의(conformal), 핀홀 없는(pinhole-free), 혼성 유-무기 고체 전해질을 형성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 전류가 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 20 h으로 나눈 값을 달성할 때까지 전압이 인가되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 하나 이상의 유기 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸-메틸 카보네이트, 및 프로필렌 카보네이트, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 리튬 염이 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, Li-비스(옥살라토)보레이트, 및 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 전극이 Cu_2Sb 전극을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 용액이 비닐렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트, 및 알릴 에틸 카보네이트, 및 그의 혼합물로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 전기화학 셀이 리튬 이온을 통과하게 하는데 효과적인 다공성 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 분리막을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 비활성 대기가 아르곤을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 코팅 전극으로부터 용액을 제거하기 위해 세척 용매를 사용하여 코팅 전극을 세척하는 단계; 및 고체 전해질 코팅이 정합되고 핀홀이 없는지 여부를 결정하기 위해, 세척된 코팅 전극에 X-선 광전자 분광법을 수행하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 세척 용매가 휘발성이고, 코팅 전극 상에 잔여물을 남기지 않는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 용매가 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 에틸-메틸 카보네이트, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 12

하나 이상의 유기 카보네이트 및 하나 이상의 리튬 염을 포함하는 용액을 제조하는 단계;

집전 장치에 전극을 부착하는 단계;

비활성 대기 하에서 전기화학 셀에서 용액에 전극을 침지하는 단계;

용액에 전기 리드에 부착된 리튬 전극을 침지하는 단계;

전극과 리튬 전극 사이의 전압이 용액으로부터 생성되는 고체 전해질의 전착 전압에 도달할 때까지, 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 10 h으로 나눈 값 내지 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 갖는 전류를 전극에 인가하는 단계;

전압이 일정한인지 여부를 결정하기 위해 시간의 함수로서 전극과 리튬 전극 사이의 개회로 전압을 기록하는 단계; 및

개회로 전압이 일정할 때까지, 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 10 h으로 나눈 값 내지 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 갖는 전류를 전극과 리튬 전극 사이의 전압이 고체 전해질의 전착 전압에 해당하는 값에 도달할 때까지 전극에 인가하는 단계

를 포함하는, 전극 상에 정합의, 핀홀 없는, 혼성 유-무기 고체 전해질을 형성하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 전극에 인가된 전류가 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 20 h으로 나눈 값인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 하나 이상의 유기 카보네이트가 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸-메틸 카보네이트, 및 프로필렌 카보네이트, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 15

제12항에 있어서, 하나 이상의 리튬 염이 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiSO_3CF_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$, $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$, Li-비스(옥살라토)보레이트, 및 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 전극이 Cu_2Sb 전극을 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 용액이 비닐렌 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트, 및 알릴 에틸 카보네이트, 및 그의 혼합

물로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제12항에 있어서, 전기화학 셀이 리튬 이온을 통과하게 하는데 효과적인 다공성 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 분리막을 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제12항에 있어서, 비활성 대기가 아르곤을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제12항에 있어서, 코팅 전극으로부터 용액을 제거하기 위해 세척 용매를 사용하여 코팅 전극을 세척하는 단계; 및 고체 전해질 코팅이 정합되고 핀홀이 없는지 여부를 결정하기 위해, 세척된 코팅 전극에 X-선 광전자 분광법을 수행하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 세척 용매가 휘발성이고, 코팅 전극 상에 잔여물을 남기지 않는 것인 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 용매가 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 에틸-메틸 카보네이트, 및 그의 혼합물로부터 선택된 것인 방법.

청구항 23

물; 미립자 형태의 활성 애노드 또는 캐소드 물질; 수용성 중합체 바인더; 및 미립자 상의, 탄소-기재 전도성 첨가제를 포함하는 입자-기재 슬러리를 형성하는 단계;

슬러리를 균질화하는 단계;

기재에 균질화된 슬러리를 적용하는 단계; 및

기재가 손상되지 않도록 물을 제거하는 단계

를 포함하는, 기재 상에 전극을 형성하는 방법이며,

상기 기재가 제1항의 방법에 따라 제조된 전극 상에 형성된 혼성 유-무기 고체 전해질인 것인 방법.

청구항 24

물; 미립자 형태의 활성 애노드 또는 캐소드 물질; 수용성 중합체 바인더; 및 미립자 상의, 탄소-기재 전도성 첨가제를 포함하는 입자-기재 슬러리를 형성하는 단계;

슬러리를 균질화하는 단계;

기재에 균질화된 슬러리를 적용하는 단계; 및

기재가 손상되지 않도록 물을 제거하는 단계

를 포함하는, 기재 상에 전극을 형성하는 방법이며,

상기 기재가 제12항의 방법에 따라 제조된 전극 상에 형성된 혼성 유-무기 고체 전해질인 것인 방법.

청구항 25

애노드;

제1항의 방법에 따라 상기 애노드 상에 형성된 정합의, 핀홀 없는, 혼성 유-무기 고체 전해질; 및

물; 미립자 형태의 활성 애노드 또는 캐소드 물질; 수용성 중합체 바인더; 및 미립자 상의, 탄소-기재 전도성 첨가제를 포함하는 입자-기재 슬러리를 형성하는 단계;

슬러리를 균질화하는 단계;
 기체에 균질화된 슬러리를 적용하는 단계; 및
 기체가 손상되지 않도록 물을 제거하는 단계
 를 포함하는, 기재 상에 전극을 형성하는 방법에 따라 상기 고체 전해질 상에 형성된 캐소드
 를 포함하는, 리튬 이온 배터리 셀.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 애노드가 Cu_2Sb 를 포함하는 리튬 이온 배터리 셀.

청구항 27

제25항에 있어서, 상기 캐소드를 형성하기 위한 슬러리가 물, 리튬 트리플루오로메탄술포네이트, Li 이온 전도성 세라믹 입자, $LiFePO_4$ 입자, 및 흑연을 포함하는 리튬 이온 배터리 셀.

청구항 28

애노드;

제12항의 방법에 따라 상기 애노드 상에 형성된 정합의, 핀홀 없는, 혼성 유-무기 고체 전해질; 및

물; 미립자 형태의 활성 애노드 또는 캐소드 물질; 수용성 중합체 바인더; 및 미립자 상의, 탄소-기체 전도성 첨가제를 포함하는 입자-기체 슬러리를 형성하는 단계;

슬러리를 균질화하는 단계;

기체에 균질화된 슬러리를 적용하는 단계; 및

기체가 손상되지 않도록 물을 제거하는 단계

를 포함하는, 기재 상에 전극을 형성하는 방법에 따라 상기 고체 전해질 상에 형성된 캐소드

를 포함하는, 리튬 이온 배터리 셀.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 애노드가 Cu_2Sb 를 포함하는 리튬 이온 배터리 셀.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 캐소드를 형성하기 위한 슬러리가 물, 리튬 트리플루오로메탄술포네이트, Li 이온 전도성 세라믹 입자, $LiFePO_4$ 입자, 및 흑연을 포함하는 리튬 이온 배터리 셀.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

관련 출원의 상호 참조

[0002]

본 출원은 2012년 7월 31일에 제출된 "리튬 이온 배터리를 위한 유-무기 혼성 고체 전해질의 전기화학적 침착 (Electrochemical Deposition Of An Organic-Inorganic Hybrid Solid Electrolyte For Lithium Ion Batteries)"에 대한 미국 가 특허 출원 제61/677,872호의 우선권을 주장하고, 이 출원의 전체 내용은 이것이 개시하고 교시하는 모든 것에 대해 본원에 참조 문헌으로 구체적으로 포함된다.

[0003]

발명의 분야

[0004]

본 발명은 일반적으로 리튬 이온 배터리에 관한 것이고, 보다 구체적으로는 유-무기 혼성 고체 전해질을 갖는 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 리튬은 가장 가볍고 가장 양전성인 원소이며 높은 에너지 밀도에 중요한 여러 가지 특성을 갖기 때문에 충전식 리튬 이온 배터리는 휴대용 전자장치에 널리 사용된다. 이러한 배터리는 Pb-산, Ni-Cd, 및 NiMH 배터리보다 더 많은 에너지를 저장할 수 있고, 이들은 긴 저장 기간 및 수명을 가진다. 이 때문에, 리튬 개재 배터리가 중심이 된 중요한 시장이 존재한다. 그러나, 시판되는 Li 이온 배터리에 관한 몇 가지 단점이 존재하며, 이는 내부 단락을 발생시킬 가능성을 갖는 흑연 음극 상의 Li 금속의 수지상 성장(dendritic growth) 때문에 안전상의 위험을 제기할 수 있다. 더욱이, 이용되는 유기 액체 전해질은 인화성이고, 물에 노출되면 독성 플루오르화수소산을 생성할 수 있다. 액체 전해질을 함유하지 않고 금속성 리튬을 형성하지 않는 고체 상태의 배터리가 요구된다.

[0006] 전기 및 하이브리드 전기 자동차 시장의 광범위한 채택을 막는 현재의 Li 이온 배터리의 추가적 단점은 불충분한 출력 밀도이다. Li 이온 배터리에서 고 출력 밀도를 달성하는데 있어서의 주요 난점은 충전 및 방전의 속도를 증가시키는 것이다. 이들 속도를 증가시킴으로써 더 높은 출력 밀도를 제공할 하나의 해법은 전기적으로 절연된 관입(interpenetrating) 전극을 갖는 3 차원 Li 이온 셀 설계를 활용하는 것이다. 이러한 배치는 전극 내 및 전극 사이로 이동하는 Li 이온의 특징적 수송 길이를 감소시키고, 전극 사이의 계면 표면적을 또한 극적으로 증가시킬 수 있다. 이들 이점은 출력 밀도에 대한 하기의 관계식에 의해 설명된다.

[0007]
$$\text{전력 밀도} \propto \frac{\text{전압} \times \text{리튬 이온 전도도} \times \text{표면적}}{\text{리튬 이온 수송 길이}}$$

[0008] 높은 계면 표면적 및 짧은 특징적 확산 길이를 갖는 3 차원 셀의 제작은 불규칙한 표면을 갖는 3 차원 전극을 필요로 한다. 이러한 불규칙하게 성형된 3 차원 전극을, 전기적으로 절연성일 뿐만 아니라 나노스케일에서 Li 이온 전도성인 물질로 코팅하는 것이 난제이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 실시양태는 전극 상에 고체 전해질을 형성하는 방법을 제공하여 선행 기술의 단점 및 제한을 극복한다.

[0010] 본 발명의 실시양태의 또다른 목적은 전극 상에 리튬 이온의 통과를 허용하면서도 전기적 절연을 제공하는 고체 전해질을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 실시양태의 또다른 목적은 기체 상에 전극을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 실시양태의 또다른 목적은 제1 전극에 침착된 고체 전해질 상에 제2 전극을 형성하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 실시양태의 또다른 목적은 고체 전해질을 갖는 리튬 이온 배터리를 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 추가적인 목적, 장점, 및 신규한 특징은 부분적으로 다음의 설명에서 설명될 것이고, 부분적으로 하기 내용의 검토시에 당업계의 통상의 기술자에게 명백할 것이거나 발명의 실시에 의해 습득될 수 있다. 본 발명의 목적 및 장점은 첨부된 청구범위에서 구체적으로 지적된 수단 및 조합에 의해 실현되고 달성될 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 및 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 용도에 따라, 본원에서 구체화되고 광범위하게 설명된 것과 같이, 전극 상에 정합의(conformal), 핀홀 없는(pinhole-free), 혼성 유-무기 고체 전해질을 형성하는 방법은, 하나 이상의 유기 카보네이트 및 하나 이상의 리튬 염을 포함하는 용액을 제조하는 단계; 집전 장치에 전극을 부착하는 단계; 비활성 대기 하에서 전기화학 셀에서 용액에 전극을 침지하는 단계; 용액에 전기 리드에 부착된 리튬 전극을 침지하는 단계; 용액으로부터 생성되는 고체 전해질의 전착 전압에 해당하는 전압을, 전류가 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 10 h으로 나눈 값 내지 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 달성할 때까지 전극에 인가하는 단계; 전압이 안정적인지 여부를 결정하기 위해 시간의 함수로서 전극과 리튬 전극 사이의 개회로 전압을 기록하는 단계; 및 개회로 전압이 안정적인 때까지, 고체 전해질의 전착 전압에 해당하는 전압을, 전류가 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을

급하고 10 h으로 나눈 값 내지 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 달성할 때까지 전극에 인가하는 단계를 포함한다.

[0016] 본 발명의 또다른 측면에서, 및 그 목적 및 용도에 따라, 전극 상에 정합의, 핀홀 없는, 혼성 유-무기 고체 전해질을 형성하는 방법은, 하나 이상의 유기 카보네이트 및 하나 이상의 리튬 염을 포함하는 용액을 제조하는 단계; 집전 장치에 전극을 부착하는 단계; 비활성 대기 하에서 전기화학 셀에서 용액에 전극을 침지하는 단계; 용액에 전기 리드에 부착된 리튬 전극을 침지하는 단계; 전극과 리튬 전극 사이의 전압이 용액으로부터 생성되는 고체 전해질의 전착 전압에 도달할 때까지, 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 10 h으로 나눈 값 내지 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 갖는 전류를 전극에 인가하는 단계; 전압이 안정적인지 여부를 결정하기 위해 시간의 함수로서 전극과 리튬 전극 사이의 개회로 전압을 기록하는 단계; 및 개회로 전압이 안정적인 때까지, 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 10 h으로 나눈 값 내지 대략 전극의 이론적 중량당 용량에 전극 질량을 곱하고 100 h으로 나눈 값을 갖는 전류를 전극과 리튬 전극 사이의 전압이 고체 전해질의 전착 전압에 해당하는 값에 도달할 때까지 전극에 인가하는 단계를 포함한다.

[0017] 본 발명의 또다른 측면에서, 및 그 목적 및 용도에 따라, 기재 상에 전극을 형성하는 방법은, 물; 미립자 형태의 활성 애노드 또는 캐소드 물질; 수용성 중합체 바인더; 및 미립자, 탄소-기재 전도성 첨가제를 포함하는 입자-기재 슬러리를 형성하는 단계; 슬러리를 균질화하는 단계; 기재에 균질화된 슬러리를 적용하는 단계; 및 기제가 손상되지 않도록 물을 서서히 제거하는 단계를 포함한다.

[0018] 본 발명의 또다른 측면에서, 및 그 목적 및 용도에 따라, 리튬 이온 배터리 셀은 애노드; 하기 청구항 1의 방법에 따라 상기 애노드 상에 형성된 정합의, 핀홀 없는, 혼성 유-무기 고체 전해질; 및 하기 청구항 23의 방법에 따라 상기 고체 전극 상에 형성된 캐소드를 포함한다.

[0019] 본 발명의 그와는 또다른 측면, 및 그의 목적 및 의도에 따라, 리튬 이온 배터리 셀은 애노드; 하기 청구항 12의 방법에 따라 상기 애노드 상에 형성된 정합의, 핀홀 없는, 혼성 유-무기 고체 전해질; 및 하기 청구항 23의 방법에 따라 상기 고체 전극 상에 형성된 캐소드를 포함한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 이점 및 장점은 내부 단락을 발생시킬 결과적 가능성을 갖는 흑연 음극 상에 Li 금속의 수지상 성장이 없고, 인화성, 부식성 액체 전해질이 없는 리튬 이온 배터리를 포함하나 그에 제한되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[0021] 본 명세서에 포함되고 그의 일부를 형성하는 첨부한 도면은, 본 발명의 실시양태들을 도시하고, 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 한다. 도면에서:

도 1은, 양극으로서 구리 호일 집전 장치의 표면에 전기도금된 Cu₂Sb 및 음극 및 기준 전극으로서 리튬 호일로 구성된 두 개의 전극 전기화학 셀로부터 수집된 특징적 전압 프로파일로서, 여기서 초기 셀 전위는 Li⁺/Li 기준으로 대략 2.75 V이었고, 대략 4 μA의 네거티브 전류가 셀에 인가될 때 시간의 함수로 감소했으며, 전류가 더 이상 인가되지 않은 대략 20 h에 셀 전위가 사전결정된 Li⁺/Li 기준 0.5 V의 전압 컷오프에 도달되었고, 개회로 전압은 대략 30 분까지 기록되면서, 그 다음 대략 4 μA의 포지티브 전류가 셀에 인가되어 셀 전압이 Li⁺/Li 기준 1.2 V의 값에 도달할 때까지 셀 전위가 증가했다.

도 2는, 도 1에 포함된 원 데이터를 사용하여 플롯을 생성한 Li⁺/Li 기준 셀 전위의 함수로서 비미분 용량 (specific differential capacity)의 그래프이며, 여기서 네거티브 비미분 용량 피크로 표시된 것과 같은 전기화학적으로 유도된 환원 반응, 및 포지티브 미분 용량 피크로 표시된 것과 같은 전기화학적으로 유도된 산화 반응이 양극으로 Cu₂Sb 및 음극 및 기준 전극으로 리튬 호일로 구성된 셀에서 관측된다.

도 3은, Cu₂Sb 전극임을 표시하도록 모든 피크가 구리 또는 안티모니에 배정될 수 있는, 실시예 1에 기재된 것과 같은 전기화학 셀에 도입되기 전의 코팅되지 않은 Cu₂Sb 전극의 X-선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼을 보여주며, 여기서 예외적인 탄소 및 규소에 대해서는, 작은 탄소 피크는 대기로부터 탄소의 유리한 흡착에 기인하는 통상적인 것이고 규소는 XPS 분석용 샘플 제조 동안 도입된 오염물로서 식별되는 것이다.

도 4는, 본원에 기재된 전기화학적 환원 과정 및 이 발명의 실시양태 및 실시예 1에 기재된 것과 같은 후 처리 절차를 사용하여 고체 상태 전해질로 코팅된 Cu₂Sb 전극의 X-선 광전자 분석법(XPS) 스펙트럼을 보여주며, 여기서 도 3에 포함된 스펙트럼과 달리, 전체 Cu₂Sb 전극 표면이 정합의, 핀홀 없는 고체 상태 전해질로 코팅되었다는 사실로 인해 구리와 안티모니 모두 식별될 수 없고, 고체 상태 전해질의 원소 성분이 스펙트럼에서 산소, 플루오린, 질소, 탄소, 및 리튬으로 식별되었다.

도 5는, Cu₂Sb 기재 음극, Cu₂Sb 전극의 표면에 전기화학적으로 코팅된 고체 상태 전해질, 및 본원에 기재된 것과 같은 고체 전해질의 표면에 캐스팅된 활성 캐소드로서 LiFePO₄를 활용한 양극으로 구성된 고체 상태 리튬 이온 셀로부터 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 기법을 활용하여 수집된 데이터로부터 생성된 특징적 나이퀴스트(Nyquist) 플롯을 보여주며, 플롯팅된 EIS 반응은 기능적 고체 상태 리튬 이온 셀임을 표시한다.

도 6은 본원에 기재된 것과 같은 Cu₂Sb 기재 음극, Cu₂Sb 전극의 표면에 전기화학적으로 코팅된 고체 상태 전해질, 및 고체 전해질의 표면에 직접 캐스팅된 활성 캐소드로서 LiFePO₄를 활용한 양극으로 구성된 셀에 대한 특징적 전압 반응의 그래프이며, 이 데이터는 본 발명의 실시양태의 사상을 활용하여 제작된 고체 상태 리튬 이온 셀이 기능적 셀을 생성한다는 EIS 분석으로부터 도출된 결론을 확인해준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 복합 3 차원 전극 상에 나노스케일 두께를 갖는 균일하고 결함이 없는 코팅의 형성을 위한 하나의 루트는 전기화학적 침착 기법의 사용과 관련된다. 간략히 말해, 본 발명의 실시양태는 Li 이온 배터리의 활성 물질인 전도성 전극 상에 전기화학적으로 침착된 혼성 유-무기 고체 전해질의 구현 및 특성분석을 포함한다.

[0023] Li 이온 배터리의 사이클링 동안, 고체 전해질은 보통 고체 전극 및 액체 전해질 사이의 계면에서 Li 이온 전극 물질의 표면에 의도치 않게 전기화학적으로 침착된다는 것이 보고되었다. 이 분해 과정은 충전 및 방전 사이클 동안 인가된 전위의 범위에서 액체 전해질이 전극 표면에서 전기화학적으로 불안정하기 때문에 일어난다. 통상적으로 액체 전해질은 유기 카보네이트 용매, 및 리튬 함유 무기 염을 포함하기 때문에, 발생하는 전기화학적으로 침착된 필름은 유기 및 무기 성분 둘 다로 구성된다. 전기화학적으로 침착된 필름은 이것이 전자가 액체 전해질과 더 이상 상호작용할 수 없도록 충분히 절연되어 액체 전해질의 분해가 종결될 때까지 성장을 계속한다. 전기화학적 성장은 이에 따라 형성된 절연 필름을 전자가 통과할 것이 요구되기 때문에, 이 과정은 자기 제한적(self-limiting) 전기화학적 침착이라 생각된다. 과정이 자기 제한적이기 때문에, 생성되는 필름은 100 nm 이하의 두께의 규모이다. 통상적으로 원치 않고 잠재적으로 해로운 고체 전해질을 활용하기 위해서는, 필름 성장은 정합의, 핀홀 없는 코팅을 통해 리튬 이온 수송을 허용하면서도 전기화학적으로 절연성인 특징이 유지되게 하는 방식으로 제어되어야 한다.

[0024] A. 전해질 제조 및 제1 전극 상의 전착:

[0025] 리튬 이온 배터리에서 고체 상태의 전해질로서 기능하기 위해 필요한 특성을 갖는 혼성 유-무기 전해질의 용액으로부터의 침착 방법이 하기에 기재된다. Li 이온 배터리 셀 전극의 표면에 고체 전해질을 전기화학적으로 침착하기 위해, 전기화학적으로 전도성이고 기계적으로 안정하며, 액체 카보네이트 용액에 침수될 때 집전 장치로부터 이충되지 않을 전극이 제조되어야 한다. 전극 물질 중에서 집전 장치에 직접 부착된 애노드 물질에 이 과정이 적용될 수 있다. 그러나, 상기된 두 가지 기준이 충족되는 한 다른 전극 물질의 사용이 배제되지 않는다. 기능적인 집전 장치에서 이것은 전기적으로 전도성이어야 하고 통상적으로 Ag/AgCl 기준으로 약 0 내지 약 -3.5 V의 전위 감소시 전기화학적으로 안정해야 하기 때문에 구리 및 니켈이 집전 장치를 위해 적합한 물질이다. 일단 전극이 제작되면, 침착 용액이 제조된다.

[0026] 고체 전해질 전착 용액은 하나 이상의 유기 카보네이트 및 하나 이상의 리튬 염을 함유하는 용액을 포함한다. 효과적인 용액은 다양한 성분 및 상응하는 농도를 가질 수 있다. 예컨대, 하기 실시예 1에 기재된 용액은 3 내지 7의 질량비를 갖는 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트, 및 1M LiPF₆를 함유한다. 본 발명의 사상에 따라, 예시로서 디메틸, 에틸-메틸, 및 프로필렌 카보네이트와 같은 다른 카보네이트, 및 예시로서 LiAsF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiSO₃CF₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiPF₃(C₂F₅)₃, Li 비스(옥살라토)보레이트 및 LiC(SO₂CF₃)₃와 같은 리튬 염이 활용될 수 있다. 첨언하자면, 이것은 완전한 목록이 아니다. 또한, 훨씬 더 낮은 농도의 첨가제가 최종 고체 전해질에 대해 예시로서 두께와 같은 제어의 수준을 유도하기 위해 용액에 첨가될 수 있다. 예컨대, 이들

이 애노드에서 환원성 중합반응 및 캐소드에서 산화성 중합반응을 진행하게 하는 불포화 결합을 갖는 이러한 첨가제는 전극 표면에서 전기화학적으로 활성이어서, 첨가제로부터 고체 전해질에 도입되는 생성물을 만든다. 첨가제의 예시는 비닐 카보네이트, 비닐 에틸렌 카보네이트, 및 알릴 에틸 카보네이트를 포함한다. 다시 말하지만, 이 목록은 포괄적인 것이 아니다.

[0027] 용액의 물 농도는 대략 50 ppm 이하의 수준으로 유지된다. 물과 산소가 고체 전해질의 전기화학적 침착에 부정적 영향을 가질 수 있기 때문에, 용존 산소는 또한 낮은 값으로 유지되며, 이 물질을 감소시키기 위한 제거 절차가 취해질 수 있다. 이 문제가 발전하여, 용액 및 전극은 아르곤과 같은 비활성 대기 하에 놓여진다.

[0028] 전극 및 용액은 고체 전해질을 전기화학적으로 침착하기 위해 비활성 대기 하에서 전기화학 셀에 도입된다. 전기화학 셀은 액체 용액, 표면에 고체 전해질이 전착되고 액체 용액에 침수되고 용액 밖으로 돌출된 전기 리드가 부착된 전극, 및 용액 내에 침수되고 용액 밖으로 돌출된 전기 리드가 부착된 리튬 금속 전극을 보유하는 용기를 포함한다. 리튬 금속은 음극 및 기준 전극 양쪽 모두로서 뿐만 아니라 추가적 Li 이온의 공급원의 역할을 제공한다. 리튬 금속이 음극이기 때문에, 고체 전해질 코팅이 적용될 전극은 양극이다. 셀은 액체의 휘발을 방지하기 위해, 그리고 산소 및/또는 습기의 도입을 방지하기 위해 밀봉될 수 있다. 일단 밀봉되면, 전류는 고체 전해질이 전착될 전극에 인가된다. 전류의 규모 및 극성은 전극 물질에 의해 결정된다. 만약 전극이 하기 실시예 1에 기재된 것과 같은 애노드 물질이면, 전류 극성은 네거티브이다. 이 유형의 전극에서, 네거티브 전류의 인가는 시간의 함수로서 셀 전위의 감소로 나타난다. 전류 극성이 네거티브인 동안 일어나는 반응은 전기화학적 환원 반응이다. 그러나, 만약 전극이 캐소드 물질이면, 전류 극성은 포지티브이다. 이 유형의 전극에서, 포지티브 전류의 인가는 시간의 함수로서 셀 전위의 증가로 나타날 것이다. 전류 극성이 포지티브인 동안 일어나는 반응은 전기화학적 산화 반응이다. 전류의 규모는 전극의 이론적 중량당 용량(gravimetric capacity)(mAh/g)에 측정된 전극 물질의 질량을 곱하고 이를 반-사이클을 완료하기 위한 시간의 수로 나눔으로써 계산된다. 참고로, 20 h가 하기 실시예 1에 사용된다. 그러나, 합리적 범위는 약 10 h 내지 약 100 h이다. 전류가 전극에 인가되는 동안, 발생 전압(Li/Li⁺ 기준 V) 및 전극의 용량(mAh)이 기록된다.

[0029] 일단 반-사이클이 완료되면, 미분 용량(differential capacity)이 수집된 데이터로부터 계산될 수 있다. 미분 용량은 하기와 같이 정의된다:

[0030]
$$\left(\frac{Cap_{전극}}{V_{셀}} \right)_{t=i} - \left(\frac{Cap_{전극}}{V_{셀}} \right)_{t=i-\Delta t}$$

[0031] 상기 식에서, Cap_{전극}은 mAh/g(그램 당 밀리암페어 시) 단위의 전극의 용량이고, V_셀은 셀의 전압이고, t는 데이터가 기록된 시간이고, Δt는 기록된 데이터 사이의 시간 스텝이다. 그 다음 미분 용량은 전압의 함수로서 플롯팅된다. 미분 용량은 환원 과정에 대해 네거티브이며 산화 과정에 대해 포지티브일 것이다. 전기화학 셀 내에서 일어나는 다양한 전기화학적 과정에 해당하는 전위에서 피크가 나타난다. 표준 기법을 사용하여 리튬 삽입, 합금화, 압출, 및/또는 전환 반응에 해당하는 전압이 배정된다. 일어나는 반응(들)은 전극 물질에 의존한다. 리튬 삽입, 합금화 등의 측면에서 설명될 수 없는 피크(들)은 고체 전해질의 전착에 해당된다. 전극 물질 및 액체 카보네이트-기재 전해질의 조성물에 관한 다수의 피크가 관측될 수 있다. 따라서, 혼성 유-무기 고체 전해질을 전기화학적으로 침착하기 위해, 상기 결정된 전위를 활용한 정전위(potentiostatic) 또는 정전류(galvanostatic) 기법이 활용된다.

[0032] 정전위적 전기화학적 침착 기법이 사용될 때, 상기된 전압 플롯의 함수로서의 미분 용량으로부터 결정되는 것과 같은 고체 전해질의 전착에 해당하는 전압은 전류가 영이 될 때까지 인가된다. 영의 전류는 시스템이 열역학적 평형에 도달했고 따라서 고체 전해질이 완전히 형성되었음을 제안한다. 그러나, 실제로 이는 실시하기 어렵다. 따라서, 정전위적 기법을 사용할 때, 전류가 대략 C/20의 값에 도달할 때까지 전위를 유지하는 것도 또한 수용 가능하다. C/20의 속도는 20 h에서 제공된 전극의 활성 물질의 질량에 대한 이론적 용량을 달성하는데 필요한 전류로 정의된다. 예컨대, 만약 전극 내 활성 물질의 용량이 100 mAh/g이면, 1 g의 활성 물질에 대해 C/20 속도를 달성하는데 필요한 전류는 5 mA이다. 일단 전류가 계산된 값 아래로 떨어지면, 개회로 전위가 기록된다. 만약 전압이 일정하게 예컨대, 하기 실시예 1에 기재된 시스템에서 한 시간 동안 30 mV 미만의 변동으로 유지되면, 시스템은 평형에 도달한 것이다. 그러나, 다른 시스템에 대해서는 상이한 기준을 사용할 수 있다. 만약 전압이 안정적이지 않으면, 전위는 계산된 C/20 값 아래로 전류가 떨어질 때까지 재인가되어야 한다. 이 과정은 전압이 안정적이어서 시스템이 평형에 있음을 표시할 때까지 계속된다. 약 C/20의 속도는 결함이 없고 핀홀이 없는 고체 전해질을 생성하는데 충분하다는 것은 일반적으로 참이라고 결정되었음을 주의해야 한다. 대략 C/10 내지 대략 C/100으로 변동하는 C-속도도 또한 수용가능한 고체 전해질을 생성한다. 최적 속도는 구체적인

전극 물질에 대해 결정되어야 한다.

[0033] 정전류적 전기화학적 침착 기법을 사용할 때, C/20 속도에 해당하는 전류가 상기된 전압 플롯의 함수로서의 미분 용량에 의해 결정된 전압에 도달할 때까지 인가된다. 일단 전압이 사전결정된 값에 도달하면, 개회로 전위가 기록된다. 만약 전압이 일정하게 유지되면, 시스템은 평형에 도달할 것이다. 만약 전압이 안정적이지 않으면, 전류는 전압이 사전결정된 값에 도달할 때까지 재인가되어야 한다. 이 과정은 전압이 안정적이어서 시스템이 평형임을 표시할 때까지 계속된다. 정전위 기법을 사용하면, C-속도는 결합 및 핀홀이 없는 고체 전해질을 생성하도록 특정 범위 동안 변할 수 있다. 최적 속도는 구체적인 전극 물질에 대해 결정된다. 이 실시양태의 적용은 하기 실시예 1에 기재된다.

[0034] B. 전해질 코팅된 제1 전극의 특성분석:

[0035] 상기된 방법에 따라 형성된 고체 전해질이 결합 및 핀홀이 없음을 확인하는 특성분석 절차를 하기에 기재한다. 고체 전해질의 침착 후, 표면의 평가가 중요한 단계이다. 고체 전해질 필름은 얇고 전극의 표면에 화학 흡착되기 때문에, 고체 전해질의 프리스탠딩(free-standing) 필름의 제조는 가능하지 않다. 따라서, 고체 전해질의 생산 및 테스트에 이용된 전통적 Li 이온 배터리 방법은 이것이 고장을 유도하지 않고 고체 전해질을 조사하기 어렵기 때문에 사용될 수 없었다. 만약 핀홀 및/또는 결합이 필름에 존재한다면, 배터리 구조를 완성하기 위해 제2 전극이 적용될 때 내부 단락이 일어날 것이다. 본 발명의 사상에 따라, X-선 광전자 분광법이 손상을 유도하지 않고 고체 전해질 내 핀홀의 존재 또는 부재를 정량적으로 결정하는데 사용된다.

[0036] 본 발명의 실시양태를 실시하기 위해, 두 가지 샘플이 요구된다: (1) 고체 전해질의 전기화학적 침착이 일어나지 않는 전극; 및 (2) 상기된 본 발명의 사상에 따라 고체 전해질이 전착에 의해 형성되는 동일 전극. 샘플은 고체 전해질의 손상 없이, 예시로서 상기된 전기화학적 침착 용액 및 임의의 연관 염을 제거하는 용매를 사용하여 철저히 세척된다. 상당한 휘발성을 갖고 고체 전해질의 표면에 잔여 필름을 남기지 않는 최종 용매가 선택된다. 유용한 용매는 디메틸, 디에틸, 및 에틸-메틸 카보네이트를 포함하며, 이들 용매 모두는 상기된 전기화학적 침착 용액에서 활용된 리튬-기재 무기 염 뿐만 아니라 침착 용액의 유기 성분을 쉽게 용해시킨다. 사용되는 최종 용매는 무수 메탄올이었다. 분명히, 많은 다른 용매 및 용매의 조합은 이들이 상기된 기준을 충족하는 한 사용될 수 있다. 일단 철저히 세척되면, 두 샘플 모두 1.6 eV/스텝의 스텝 크기 및 약 1200 eV 내지 약 10 eV의 결합 에너지 범위이도록, 단일 파장의 Al Kα와 같은 적절한 X-선 공급원을 사용하여 수집된 스펙트럼으로 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석을 받는다. 스텝 크기 및 범위는 전극 물질 및 고체 전해질 내에 함유된 적절한 원소의 검출을 위해 조정하도록 변할 수 있다. 만약 고체 전해질이 핀홀 및 결합이 없는지 결정하기 위해, 제1 샘플의 XPS 스펙트럼은 전착된 고체 전해질을 갖는 제2 샘플의 스펙트럼과 비교된다. 만약 제1 샘플 스펙트럼에서 검출된 원소가 제2 샘플 스펙트럼에서 검출되지 않았다면, 고체 전해질이 충분한 두께를 갖고, 결합이 없을 뿐만 아니라 핀홀이 없다고 결론지을 수 있다. 이 실시양태의 구체적 적용은 하기 실시예 2에 포함된다.

[0037] C. Li 이온 배터리 셀을 완성하기 위한 제2 전극의 도입:

[0038] 전기화학적으로 침착된 고체 전해질에 손상을 유도하지 않으면서 Li 이온 배터리 셀을 완성하기 위해 전해질 코팅된 제1 전극 상에 제2 전극이 도입되게 하는 전극 슬러리 조성물이 기재된다. 일단 고체 전해질이 제1 전극 물질을 정합 코팅하는 것이 입증되면, 제2 전극이 첨가되어 셀을 완성한다. 제2 전극은 입자-기재 슬러리를 사용하여 전해질 코팅된 제1 전극에 적용된다. 이러한 슬러리는 전통적으로 (1) 미립자 형태의 활성 애노드 또는 캐소드 물질; (2) 중합체 바인더, 가장 흔하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF); (3) 미립자, 탄소-기재 전도성 첨가제; 및 (4) 중합체 바인더를 용해시키고 활성 물질 및 도체의 양호한 균질 현탁액을 제공하는 용매로서, 가장 흔하게 사용되는 용매로는 1-메틸-2-피롤리디논(NMP)으로 구성된다. 그러나, 상기된 구성성분을 포함하는 슬러리가 전통적으로 집전 장치에 적용되었고, 용매는 배터리 셀로 도입 이전에 제거되었음을 주지하여야 한다. 이러한 상황에서, 이 절차는 대략 100 nm 두께인 고체 전해질의 파손되기 쉬운 성질 때문에 가능하지 않다.

[0039] 이러한 슬러리를 100 nm에 준하는 두께의 고체 전해질을 갖는 배터리 셀에 도입할 때 적용 과정의 다양한 측면이 고려된다. 첫째로, 슬러리는, 그의 적용 또는 조성물이 고체 전해질을 손상시키지 않아야 한다. 따라서, Li 이온 배터리 셀을 완성하기 위한 이 전극의 적용은 결합 또는 핀홀을 유도하여 내부 단락 회로를 유발하여 불량 셀을 생성하지 말아야 한다. 고체 전해질에 손상을 유발하지 않기 위해, 다음 절차가 입자 슬러리의 적용이 기능적 셀을 생성하는 것을 보장한다: (1) 고체 전해질에 대한 용매의 적합성을 결정하고, (2) 용매에 기반한 적절한 바인더를 결정하고, (3) 적용 및 경화 과정 동안 용액이 균질하게 유지되는 것을 보장하고, 그리고 (4) 패키징 밀도가 충분히 높아서 전극 구조에 기공이 없을 것을 보장할 것.

[0040] 상기된 방법을 활용하여 전기화학적으로 침착된 고체 전해질에 대해, 물이 결합 또는 핀홀을 유도하지 않는 용매이다. 적절한 용매로서 물을 선택함으로써, 슬러리의 다른 성분이 선택된다. 첫째로, 리튬 이온 전기화학적 저장 과정에 활성인 물질로서 정의되는 활성 물질이 선택된다. 만약 제2 전극이 리튬 이온 셀에서 양극이면, 적절한 활성 물질 후보는 임의의 캐소드 물질일 수 있다. 예시는 몇 가지 조성을 들자면, LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMnO_2 , 및 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.4}\text{O}_4$ 을 포함한다. 만약 제2 전극이 리튬 이온 셀의 음극이면, 적절한 활성 물질 후보는 임의의 애노드 물질일 수 있다. 일부 흔히 사용되는 예시는 몇 가지 물질을 들자면, 탄소, 규소, 주석, 및 리튬 티타네이트를 포함한다. PVDF는 물에 불용성이기 때문에, Li 이온 수송에 적합한 수용성 중합체가 바인더로서 선택된다. 적합한 관능기는 예시로서 폴리에틸렌 옥시드, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 및 폴리프로필렌 옥시드를 포함한다. 이 목록은 분명히 포괄적이지 않으며, 관련 기준은 중합체가 수용성이고 리튬 이온의 수송을 위해 유도할 수 있는 것이다. 수용성 중합체에서 리튬 이온 수송을 유도하기 위해, 리튬 함유 염이 첨가된다. 리튬 이온 수송을 유도하는 염의 일부 예시는 리튬 퍼클로레이트, 및 리튬 트리플루오로메탄술포네이트이다. 염의 농도는 반복 단위의 분자량을 사용할 때 대략 0.125 몰 분획일 수 있다. 즉, 염에 대한 반복 단위의 농도의 몰 비, [반복 단위]:[염]은 8:1일 수 있다. 하기 실시예 3에서, 폴리에틸렌 글리콜이 Li 이온 수송을 유도하기 위한 리튬 트리플루오로메탄술포네이트와 함께 수용성 바인더로서 사용되었다. 일단 활성 전극 물질 및 전자 전도체가 수용액에 첨가되고 균질화되면, 용액은 균질하게 유지되는 것으로 생각된다. 슬러리의 균질성을 보장하기 위해, 상기 구성성분의 유효 농도는 아래와 같다:

활성 물질	50 - 93 질량%
수용성 중합체 바인더	5 - 30 질량%
리튬 이온 염	1 - 12 질량%
전도성 흑연	1 - 8 질량%

[0041]

[0042] 경화 과정 동안 용액을 균질하게 유지시켜 패킹 밀도가 높게 유지되게 하기 위해, 물이 대기압 및 상온에서 증발되게 했다. 일단 물이 증발하면, 샘플을 진공 오븐에 도입하고 대략 30 분의 경과 동안 압력을 약 -25 mmHg (게이지)로 감소시킴으로써 잔여 습기는 제2 전극 또는 고체 전해질의 손상을 유도하지 않고 제거된다. 그 다음 온도를 대략 1.25 °C/분으로 약 100 °C까지 증가시켰다. 대략 90 °C 내지 약 120 °C의 최종 온도는 잔여 습기를 제거한다. 추가로, 램프 속도는 약 1 °C/분 미만일 수 있고, 대략 15 °C/분 이하일 수 있다. 밤새 약 100 °C의 진공 하에서의 샘플의 유지는 잔여 습기를 제거할 것이지만, 시간은 샘플 및 조건에 따라 감소될 수 있음을 주지해야 한다. 일단 잔여 습기가 제거되면, 샘플은 진공 오븐에서 제거되고 밀봉된 셀로의 후속 도입을 위해 비활성 대기에 놓인다. 일단 셀이 밀봉되면, 이는 비활성 대기로부터 제거되고 Li 이온 배터리 셀로 사용될 수 있다. 이 실시양태의 구체적 적용은 하기 실시예 3에 포함된다.

[0043] 본 발명을 일반적으로 기술하였는데, 하기 실시예는 추가의 상세사항을 제공한다.

[0044] <실시예 1>

[0045] 알려진 음극 리튬 개재 물질인 구리 안티모니드(Cu_2Sb) 상의 혼성 유-무기 고체 상태 전해질의 전기화학적 침착이 기재된다. 구리 안티모니드는 공지의 절차를 사용하여 구리 호일 기재의 한쪽 면에 전기화학적으로 침착되었다. 그 다음 Cu_2Sb 은 전기화학 셀로 도입되었다. 이 실시예에서, 전착된 Cu_2Sb 를 함유하는 호일은 표준 구멍 천공을 사용한 개질된 스웨즈락(Swagelok) 코인 셀로의 후속 도입을 위해 1/2 인치 지름의 디스크로 절단됐다. 분명히, 임의의 전극 치수가 발명에 영향을 미치지 않고 사용될 수 있다. 이 경우, 치수는 전기화학 셀의 물리적 크기에 의해 정해졌다. 일단 디스크 샘플이 개질된 스웨즈락 셀로 삽입되면, 셀은 1 ppm 미만의 산소 및 물이 함유된 아르곤 건조 박스로 전달됐다. 셀을 완성하기 위해, 막을 통해 Li 이온 수송되도록 설계된 다공성 전기적 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 분리막이 Cu_2Sb 의 상부에 놓였다. 이러한 분리막 중 하나는 셀가드(Celgard)[®]로 생산된다. 1 M LiPF_6 와 함께 질량 기준으로 3:7의 에틸렌 카보네이트:디에틸 카보네이트가 포함된 노볼라이트(Novolyte)로부터 얻은 액체 전해질이 개질된 스웨즈락 셀에 첨가됐고 분리막을 통해 완전히 스며들게 됐다. 그 다음 리튬 금속은 리튬 금속 상에 형성됐던 임의의 잔여 옥시드 또는 니트라이드를 제거하기 위해 세척됐고 Cu_2Sb 에 대해 상기된 것과 유사한 방법으로 1/2 인치 지름 디스크로 천공됐다. 그 다음 리튬은 분리막의 상부에 개질된 스웨즈락 셀로 삽입됐고 셀은 아르곤 박스로부터 제거하기 위해 밀봉됐다.

[0046] 전착된 고체 전해질에 대한 전압 뿐만 아니라 리튬이 Cu_2Sb 에 개재되고 Li_3Sb 로부터 추출되는 전압을 결정하기 위해, 상기된 셀은 아르빈(Arbin) BT2143 배터리 사이클러에 부착됐다. C/20 속도에 해당하는 네거티브 극성을 갖는 전류는 전압이 Li/Li^+ 기준 0.5 V로 감소될 때까지 Cu_2Sb 가 양극이고 리튬이 음극 및 기준 전극인 셀에 인가됐다. 네거티브 극성 전류는 고체 전해질 형성 뿐만 아니라 리튬 이온 삽입, 합금화, 압출, 및/또는 전환 반응(이 실시예에서 전극 내에 전기화학적 에너지를 저장)에 연관된 것에 기인할 수 있는 전기화학적 환원 반응을 유도한다. 일단 셀이 Li/Li^+ 기준 0.5 V에 도달하면, 전류의 극성은 동일한 규모를 유지하면서 포지티브로 스위칭됐고 셀이 Li/Li^+ 기준 1.2 V의 전압에 도달할 때까지 인가됐다. 포지티브 극성 전류는 전극에서 에너지를 방출하는 전기화학적 반응에 기인할 수 있는 전기화학적 산화 반응을 유도한다. 생성되는 전압 프로파일은 도 1에 나타난다. 수집된 데이터는 미분 용량을 계산하는데 사용됐고, 이는 그 다음 전압의 함수로 플롯팅되어 도 2에 나타난다. 도 2에 포함된 플롯 내 피크는 셀 내에서 발생하는 전기화학적 과정을 표시한다. 도 2에 나타난 것처럼, 전기화학적 과정은 네거티브 전류가 인가될 때 0.84, 0.77, 및 0.68 V에서 일어나고, 포지티브 전류가 인가될 때 0.875, 0.985, 및 1.05 V에서 일어나고 있다. 리튬 이온 삽입이 0.77 및 68 V에서 일어나는 반면 리튬 추출은 0.875, 0.985, 및 1.05 V에서 일어난다는 것으로 이전에 설명되었는바, 혼성 유-무기 고체 전해질이 형성되는 전압은 Li/Li^+ 기준 0.84 V이다. 전기화학적 산화 반응에 연관된 모든 피크가 이 실시예의 전극으로부터 에너지의 방출에 기인할 수 있다는 것이 중요하다. 만약 추가적 피크가 관측된다면, 이는 고체 전해질도 전기화학적으로 안정하지 않음을 표시하는 산화 반응을 진행할 수 있음을 표시하는 것이다. 이 불안정성은 바람직하지 않다.

[0047] 양극에 고체 전해질을 전기화학적으로 침착하기 위해, 이 실시예 Cu_2Sb 에서는 C/20의 속도에 해당하는 네거티브 전류가 셀 전압이 Li/Li^+ 기준 0.84 V로 감소할 때까지 인가된다. 셀이 열역학적 평형에 도달하는 한, 고체 전해질은 Li/Li^+ 기준 0.84 V에서 완전히 형성될 것이다. 고체 전해질이 리튬 삽입, 합금화, 압출, 및/또는 전환 반응에 연관된 것과 같은, 전극 내에서의 전기화학적 반응을 유도하지 않고 완전히 형성되기 때문에 이 결과는 유리하다. 이들 반응은 고체 전해질에 크래킹 및/또는 다른 손상을 유도할 수 있는 전극의 팽창 및 수축을 유발하는 것으로 입증됐다. 따라서, 셀이 열역학적 평형에 있다는 사실을 감안해도 전극 내에서 전기화학적 반응을 유도하지 않고 형성된 코팅은 정합되고 핀홀이 없는 것으로 예상된다. 그러나, 상기된 Cu_2Sb 시스템에서의 실험적 증거는, 도 2에 포함된 피크의 폭으로 표시되는 것처럼, 이것이 속도 제어된 전기화학적 고체 전해질 성장 과정임을 제안한다. 따라서, 먼저 셀 전압이 Li/Li^+ 기준 0.5 V일 때까지 C/20의 속도에 해당하는 네거티브 극성 전류를 인가하고, 그 다음 셀 전압이 Li/Li^+ 기준 1.05 V일 때까지 C/20의 속도에 해당하는 포지티브 전류를 인가하는, 상기된 것과 같이 완결된 사이클을 수행하는 것이 유리하다. 이것은 혼성 유-무기 고체 전해질이 완전히 형성되는 것을 보장할 것이다. 그러나, 만약 완결된 사이클이 수행된다면, 전극의 팽창 및 수축이 불가피하다. 이것은 인가된 전류를 선택할 때 고려된다. C/20 만큼 낮은 속도에 연관된 전류는 전기화학적 반응이 포지티브, Cu_2Sb , 전극 내에서 일어나는 동안 전압이 고체 전해질이 형성되는 전위 아래일 때조차 고체 전해질이 연속하여 형성되게 한다. 이 실시예에서, Li/Li^+ 기준 0.84 V이다. 이 과정이 정합의, 핀홀 없는 코팅을 생성하는 것이 하기 실시예 2에 나타난다.

[0048] <실시예 2>

[0049] 고체 전해질이 결함 및 핀홀이 없는 것을 설명하는 특성분석 절차가 나타난다. 코팅 전극은 실시예 1에 따라 제조된다. 실시예 1에 또한 기재된 완결된 사이클이 수행된다. 개질된 스웨즈락 셀은 분해되고, 상기된 바와 같이 한쪽 면에 전착된 Cu_2Sb 를 갖는 1/2 인치 지름 구리 디스크를 포함하는 Cu_2Sb 전극은 분리막 및 리튬 금속인 다른 셀 부품으로부터 분리된다. 액체 전해질이 증발하기 전에, Cu_2Sb 전극은 표면에 존재할 수 있는 잔여 LiPF_6 염 및 에틸렌 카보네이트를 제거하기 위해 디에틸 카보네이트 용액에 침수된다. 그 다음 Cu_2Sb 전극은 또 다른 디에틸 카보네이트 용액에서 세정된 후 무수 메탄올 용액에 의해 2 회 세정된다. 세정 절차의 목적은 전기화학적으로 성장된 고체 전해질을 손상시키지 않고 액체 전해질에 연관된 액체 및 염 성분을 제거하는 것이다.

[0050] 상기된 바에 따라 일단 Cu_2Sb 전극이 철저히 세척되면, 고체 전해질이 결함 및 핀홀이 없는지 결정하기 위해 전

극의 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석이 수행된다. XPS는 표면 민감 기법이기 때문에, 만약 고체 전해질이 충분히 두꺼워서 전기적으로 절연성이고 구멍 또는 결함이 없다면, 입사 X-선에 의해 생성된 광전자 효과로부터 구리 및 안티모니로부터 생성된 광전자는 샘플로부터 방출되지 않으며, 따라서 검출되지 않는다. 이것은 도 3 및 도 4에 나타난다. 도 3은 무코팅(bare) Cu₂Sb 전극, 즉, 실시예 1에 기재된 것과 같이 전기화학적으로 사이클링되지 않은 전극의 XPS 스펙트럼을 보여주는 반면, 도 4는 상기된 바대로 전기화학적으로 사이클링되고 철저히 세척된 Cu₂Sb 전극의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 두 개의 스펙트럼에 의해 입증된 것처럼, 구리 및 안티모니는 무코팅 Cu₂Sb 전극에서 검출될 수 있다. 그러나, 고체 전해질의 존재 때문에 구리나 안티모니 모두 검출되지 않는다. 구리 또는 안티모니의 신호의 부재는 고체 전해질이 결함 및 핀홀이 없는 것임을 입증한다.

[0051] <실시예 3>

[0052] 제2 전극이 전기화학적으로 침착된 고체 전해질에 손상을 유도하지 않고 Li 이온 배터리 셀로 도입되게 하는 전극 슬러리 조성물의 사용이 나타난다. 샘플은 실시예 1에 기재된 대로 제조되며 실시예 2에 기재된대로 철저히 세척된다. 44.8 % LiFePO₄, 30.6% 폴리에틸렌 글리콜(MW_{평균} = 20K 달톤), 10.8 % 흑연, 9.1 % Li 이온 전도성 세라믹 입자, 및 4.6 % 리튬 트리플루오로메탄술포네이트를 포함하는 수성 슬러리로 또한 제조된다. 모든 퍼센트 값은 질량 기준으로 계산됨을 주의해야 한다. 리튬 트리플루오로메탄술포네이트는 물에 용해된 후 폴리에틸렌 글리콜(PEG)의 용해가 뒤따른다. 그 다음 LiFePO₄, 흑연, 및 세라믹 입자가 첨가되고 균질기를 사용하여 고루 혼합된다. 그의 제조법이 실시예 1 및 2에 기재된 대로, 표면에 전기화학적으로 침착된 고체 전해질 샘플을 갖는 Cu₂Sb의 철저한 세정 후, 슬러리 현탁액은 고체 전해질의 표면에 적용된다. 그 다음 슬러리가 상온에서 건조되게 했다. 일단 건조되면, 샘플은 진공 하에서 100 °C에서 밤새 가열된다. 이 단계의 목적은 Li 이온 배터리 셀의 성능에 해로운 잔여 습기를 제거하는 것이다.

[0053] 건조 과정의 완료 후, 샘플은 1 ppm 미만의 산소 및 물을 함유하는 아르곤 건조 박스로 전달되었다. 그 다음 이것은 건조된 LiFePO₄-기재 양극이 노출된 개질된 스웨즈락 셀로 삽입됐다. 흑연을 함유하는 탈기된 미네랄 오일 한 방울이 알루미늄 메쉬 집전 장치를 갖는 양극에 넣어졌다. 전착된 고체 전해질에 손상을 유발할 수 있는 전극 상에 전단력을 유도하지 않고 양극 및 집전 장치 사이의 양호한 전기적 접촉을 보장하기 위해 미네랄 오일이 사용됐다. 개질된 스웨즈락 셀은 밀봉됐고 저항이 표준 플루크(Fluke) 멀티미터를 사용하여 기록됐고, 1 MΩ의 규모로 발견되었다. 셀은 추가 테스트를 위해 아르곤 박스로부터 제거됐다.

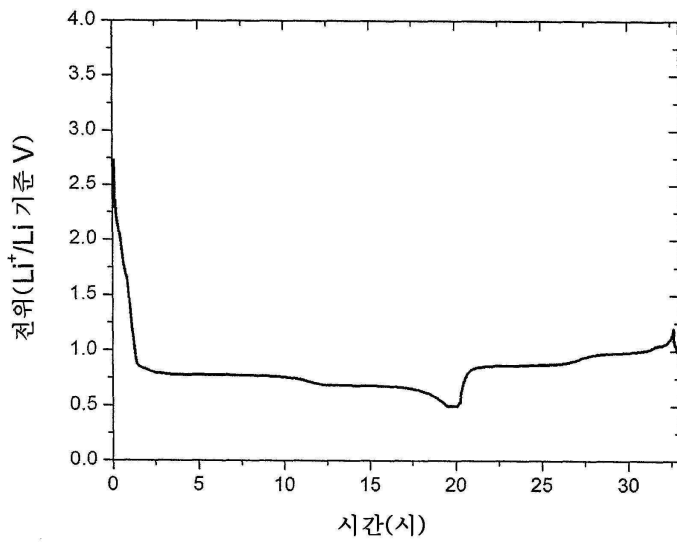
[0054] 셀의 이온 전도도를 추정하기 위해, 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 분석이 수행됐다. 각각 10 mV 동요 전압 (perturbation voltage)을 갖는 약 10⁶ 내지 약 10⁻² Hz의 초기 및 최종 주파수를 사용하여 수집된 대표적 EIS 데이터로부터 계산된 대표적 니퀴스트 플롯이 도 5에 나타난다. 벌크 물질을 통한, 입계를 통한 전하 물질 수송, 및 집전 장치 표면에서 전하 이동에 기인할 수 있는 세 연장된 반원이 관측된다. 이 스펙트럼은 모든 세 가지 부품, 애노드, 고체 전해질, 및 캐소드를 포함하는 셀로부터 수집되었기 때문에, 각 개별 부품을 통한 수송 특성은 분리될 수 없다. 그러나, 도 5의 니퀴스트 플롯은 Li 이온이 모든 셀 부품을 통해 수송되고 따라서 에너지 저장이 가능함을 입증한다.

[0055] 상기된 셀이 충전 및 방전되는지 결정하기 위해, 상기된 개질된 스웨즈락 셀이 아르빈 BT2143 배터리 사이클러에 부착됐다. 상기된 바대로, 셀은 반복적으로 C/20 속도에서 3.0 V의 전압으로 충전됐고 동일한 속도에서 2.25 V의 전압으로 방전됐다. 충전 및 방전으로 정의된 8 회의 특징적 사이클에 대한 시간의 함수로서의 전압이 도 6에 나타난다. Cu₂Sb에 연관된 특징적 안정기가 전압 프로파일에 관측된다. 도 5에 나타난 EIS 데이터와 함께 도 6에 나타나는 사이클링 데이터는 음극 및 양극 사이의 Li 이온이 수송되게 하는 동안 전자적으로 절연된 음극 및 양극을 유지시키는 전기화학적으로 침착된 혼성 유-무기 고체 전해질의 능력을 입증한다. 이들은 Li 이온 배터리 셀에서 기능하기 위한 고체 전해질에 요구되는 핵심 특성이다.

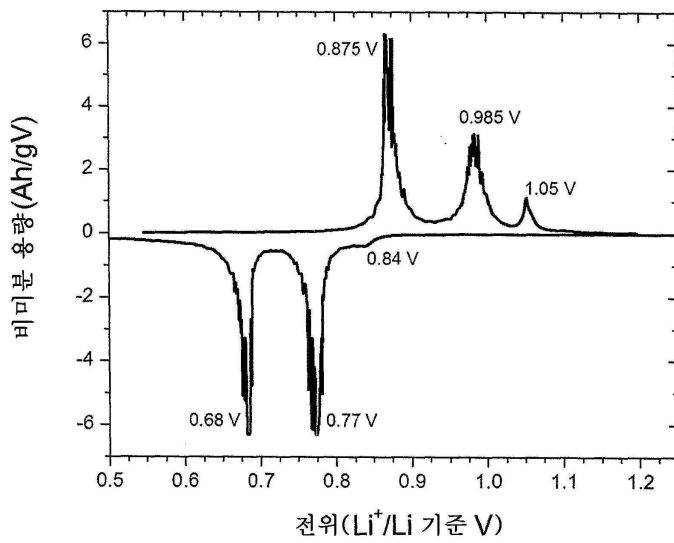
[0056] 전술한 발명은 예시 및 서술의 목적상 존재하고 발명을 개시된 정확한 형태에 포괄하거나 제한할 의도가 아니며 명백히 많은 수정과 변화가 상기 사상에 비추어 볼 때 가능하다. 실시양태들은 본 발명의 원리 및 그의 실용적 적용을 가장 잘 설명하고, 이로써 당업계의 통상의 기술자가 다양한 실시양태로 및 고려된 특정 용도에 맞춰진 다양한 수정과 함께 본 발명을 가장 잘 활용할 수 있게 하기 위해 선택되고 기재되었다. 본 발명의 범위는 본원에 첨부된 청구항에 의해 정의되는 것으로 의도된다.

도면

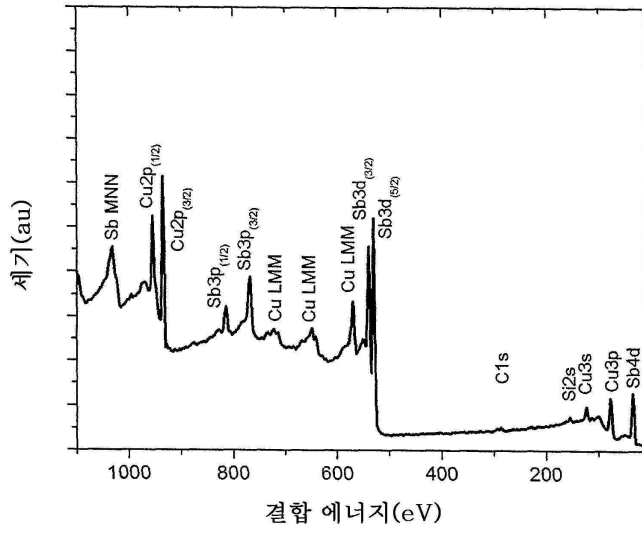
도면1



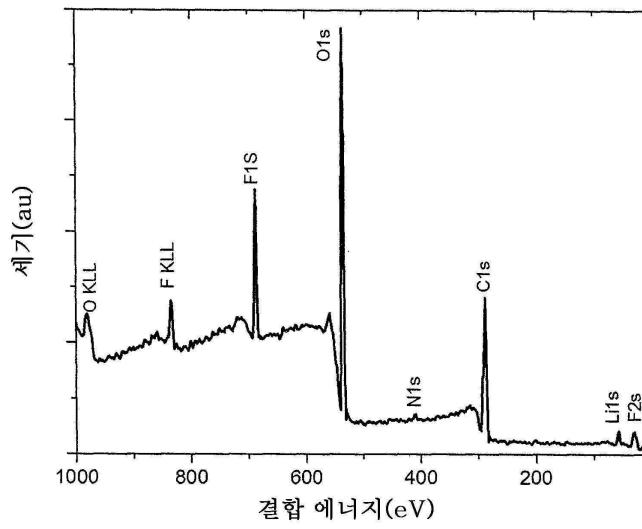
도면2



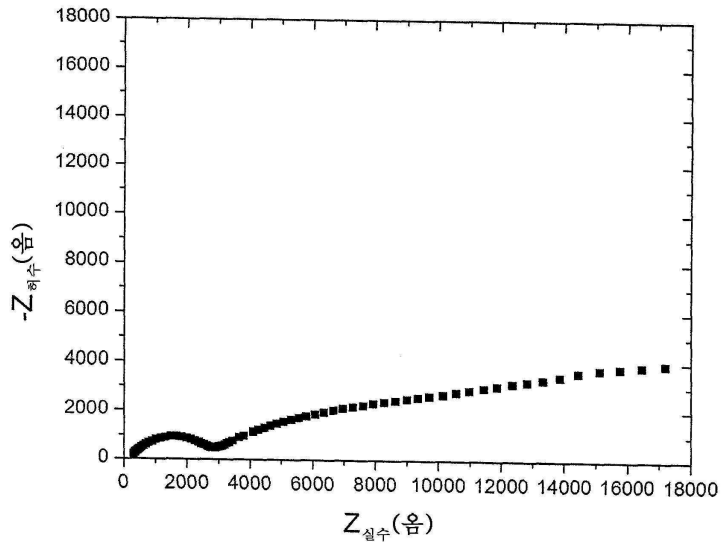
도면3



도면4



도면5



도면6

