

(51) 국제특허분류:

H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/002186

(22) 국제출원일:

2024년 2월 20일 (20.02.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0022353 2023년 2월 20일 (20.02.2023) KR
10-2024-0024293 2024년 2월 20일 (20.02.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR). 한국과학기술원 (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김홍신 (KIM, Hong Sin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김일두 (KIM, Il Doo); 34141 대전광역시

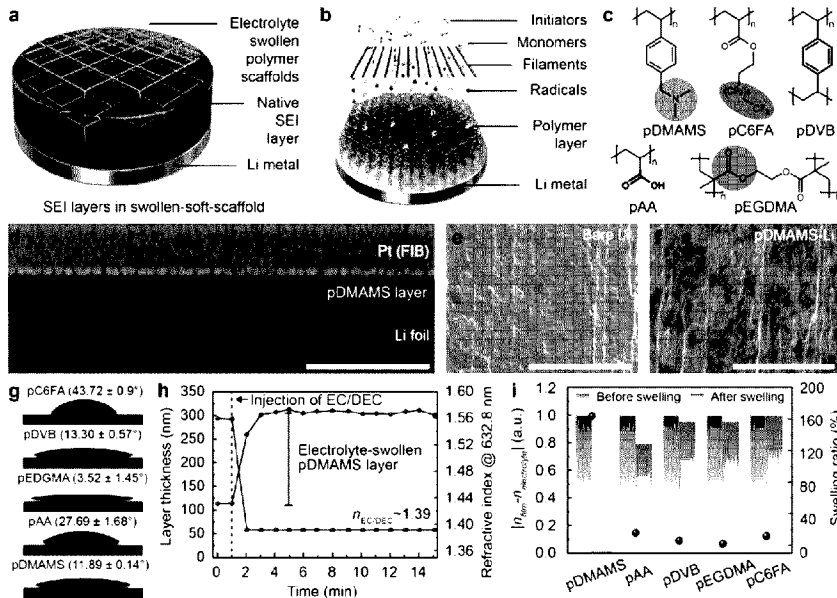
유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 임성갑 (IM, Sung Gap); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 배재형 (BAE, Jaehyeong); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 송현섭 (SONG, Hyunsub); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR). 최건우 (CHOI, Keonwoo); 34141 대전광역시 유성구 대학로 291, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: LITHIUM METAL SECONDARY BATTERY COMPRISING ELECTROLYTE-SWELLABLE POLYMER FILM

(54) 발명의 명칭: 전해질 팽윤성 고분자 박막을 포함하는 리튬 금속 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium metal secondary battery comprising an electrolyte-swellable polymer thin film that inhibits the high reactivity of lithium metal, the formation of lithium dendrites and dead lithium by forming a special polymer film capable of swelling in a liquid electrolyte, to increase the cycle life of lithium metal symmetrical batteries and secondary batteries.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 금속의 높은 반응성을 액체 전해질에 팽윤이 가능한 특수한 고분자 막을 형성하여 리튬 덴드라이트 및 죽은 리튬의 형성을 억제하여 리튬 금속 대칭 전지 및 이차전지의 사이클 수명을 향상시킬 수 있게 하는 전해질 팽윤성 고분자 박막을 포함하는 리튬 금속 이차전지에 관한 것이다.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 전해질 팽윤성 고분자 박막을 포함하는 리튬 금속 이차전지

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2023년 2월 20일자 한국 특허 출원 제10-2023-0022353호 및 2024년 2월 20일자 한국 특허 출원 제10-2024-0024293호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 명세서에서는 전해질 팽윤성 고분자 박막을 포함하는 리튬 금속 이차전지에 관하여 개시한다.

배경기술

- [4] 리튬 금속은 높은 이론적 비용량(3860mAh g^{-1})과 낮은 레독스 전위(표준 수소 전극 대비 -3.040V)로 인해 고에너지 리튬 배터리의 음극 소재로 인식되어 왔다. 그러나 100년이 넘는 리튬 배터리 개발 역사에도 불구하고 리튬 금속 음극은 불안정한 표면화학으로 인하여 충/방전 과정에서 수상돌기 형성을 유도하기 때문에 실제 배터리 시스템에 적용이 쉽지 않았다. 금속 Li 자체는 높은 수화 엔탈피 (-520kJ mol^{-1})를 갖는 강력한 환원체로서 전위를 가하지 않아도 전해질과 쉽게 반응하여 고체-전해질 간상(SEI) 층을 형성할 수 있다. 그러나 SEI 층은 리튬 금속 음극의 부피 변화에 따라 쉽게 균열이 생기는 이질적인 다결정립 경계를 가지기 때문에 기계적으로 약한 단점을 가지며, 균열을 통해 리튬이 성장하면서 이를 전해질에 노출시키며, 표면에 추가적인 SEI 층이 자발적 반응으로 형성됨에 따라 액체 전해질이 소모된다(도 6). 이와 같이 리튬 금속과 전해질이 죽은 리튬으로 소모되어 후속 주기에 걸쳐 리튬 수상 돌기가 성장하기 때문에 리튬 금속 전지는 장기간에 걸쳐 낮은 쿨롱 효율, 짧은 배터리 주기 수명, 리튬 금속의 폭발 위험으로 인한 안전 문제를 보이게 된다.
- [5] 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로 기능적 외부 층을 통하여 리튬 표면을 개질하여 전기화학 반응을 안정화시키는 ‘인공 SEI 층’을 도입하는 방법이 있다. 예를 들어, Li 금속 표면은 에칭된 폴리머 층, 유기/무기 프레임워크, 나노시트 등과 같은 다양한 물질로 코팅될 수 있으며, 이들은 리튬 이온 수송을 촉진하는 동시에 리튬 덴드라이트를 차단한다. 또한 최외곽 리튬 표면을 액체 및 기체 화학 물질로 처리하여 리튬 표면을 안정화시키는 리튬 기반 복합 필름을 인공 SEI 층으로 생성하는 방법도 있으나, 인공 SEI 층에 인접한 Li 표면 사이에서 네이티브 SEI 층이 우선적으로 성장하기 시작하며, 이는 네이티브 SEI 층이 Li 표면에 대한 계면 저항이 낮은 반면, Li 표면과의 접촉이 좋지 않은 인공 SEI 층은 높은 저항을

나타내기 때문이다. 이러한 문제로 인하여 인공 SEI 층 도입 방식은 제한을 받게 된다.

- [6] 한편, 전극 재료와 반응하여 분해된 전해질을 활용하여 네이티브 SEI 층을 직접 개질하는 방법도 제안되었다. 첨가제로 전해질 조성을 조정하거나 사이클링 조건을 조정하여 양극과 음극에서 전기 화학 반응을 촉진하거나 방해하도록 네이티브 SEI 층을 개질할 수 있다. 이 경우 SEI 층과 리튬 표면 사이의 접촉이 개선될 수 있지만, 직접 개질된 SEI 층은 입자가 무작위로 분포하고 원소 구성이 서로 다른 다결정 특성을 가지며, 이러한 구조적 특성으로 인해 기계적 안정성이 약해져 특히 균열이 발생하기 쉽고 네이티브 SEI 층은 다양한 전해질에 의한 팽창에 취약하여 기계적 강도가 저하된다. 따라서 구조적으로 강화된 네이티브 SEI 층의 형성을 촉진할 수 있는 해결 전략을 개발할 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

과제 해결 수단

- [7] 리튬(Li) 금속 음극은 불안정하고 전해질에 대한 반응성을 갖는 문제를 가지며, 불균일한 분포를 가져 부서지기 쉬운 SEI 층을 형성하고 궁극적으로는 Li 수송 돌기를 형성하여 배터리 수명을 악화시킨다. 이에 본 발명의 구현예에서는 SEI 층을 강화하고 인터페이스를 안정화시키기 위하여 개시제 사용 화학 기상 증착(iCVD)을 이용하여 전해질 팽윤성 폴리머 나노층을 모놀리식으로 증착하여 리튬 금속을 부동태화할 수 있다. 예를 들어, 100nm 두께의 iCVD 폴리(디메틸아미노메틸스티렌)(pDMAMS) 층은 탄산염 전해질에서 약 264% 팽윤하여 리튬 이온 수송을 위한 전해질로 채워진 소프트 스캐폴드를 구축한 것일 수 있다. 이 경우, 균일하면서도 Li_2O 가 없고 Li_2CO_3 가 풍부한 네이티브 SEI 층을 제공할 수 있다.
- [8] 본 명세서에서는 SEI 층을 구조적으로 수용하고 강화하여 기계적 물성을 개선하고 전기 화학 반응을 안정화할 수 있는 새로운 기능성 고분자 스캐폴드를 개시한다. 구체적으로 상기 기능성 고분자 스캐폴드는 다음의 특성을 필요로 한다: 1) 매트릭스를 통해 리튬 이온과 전해질을 수송할 수 있어야 하고, 2) 네이티브 SEI 층과 호환성 및 혼화성이 있어 리튬 이온과 전해질을 매트릭스에 통합할 수 있어야 하며, 3) 충분한 기계적 강도를 제공하고, 4) 전기 화학적 분해 시 구조적으로 손상되지 않아야 한다. 이상적으로는 배터리 시스템에 존재하는 전해질에 의해 팽윤되는 동시에 넓은 여유 공간에 네이티브 SEI 층을 완전히 수용할 수 있는 기능성 폴리머 층이 전술한 기준을 충족해야 한다. 이에 본 발명의 구현예에서는 전해질 팽윤성 고분자를 포함하는 고분자 보호 박막층을 적용한다(도 1a).
- [9] 한편, 리튬 금속 표면에 기능성 폴리머 층을 코팅하는 방법인 개시 화학 기상 증착(iCVD)은 10nm 이하의 두께로 균일한 폴리머 층을 정밀하게 제작할 수 있어 셀 저항 최소화, 리튬 이온 확산도 개선, 계면 현상 조사에 특히 유용할 수 있다(도 1b). 특히 iCVD 방법은 용매나 고온 공정 없이도 리튬 표면을 개질시킬 수 있기 때문에 리튬의 잠재적 손상을 방지하면서도 다양한 유형의 고순도 기능성 폴

리머를 직접 도포할 수 있다. 또한, iCVD 방식을 통하여 반대되는 화학적 성질로 구성된 공중합체(예컨대, 친수성-소수성)의 조성을 조절할 수 있다.

- [10] 본 발명의 일 구현예에서, 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상에 형성된 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층 상에 형성된 고분자 보호 박막층;을 포함하며, 상기 고분자 보호 박막층은 전해질 팽윤성 고분자를 포함하고, 상기 전해질 팽윤성 고분자는 아래 수학적 식 1로 표시되는 팽윤율(%)을 15% 이상으로 갖는, 리튬 금속 전지용 전극을 제공한다.

[11] [수학적 식 1]

[12]

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{d_{\text{swollen}} - d_{\text{pristine}}}{d_{\text{pristine}}} \times 100$$

- [13] 여기서, d_{pristine} 는 팽윤 전의 고분자 보호 박막층 두께, d_{swollen} 은 팽윤 후의 고분자 보호 박막층 두께이다

[14]

- [15] 예시적인 구현예에서, 상기 리튬 금속층은 1 내지 200 μm 두께를 가질 수 있다.

- [16] 예시적인 구현예에서, 상기 전해질 팽윤성 고분자는 다이메틸아미노메틸 스티렌(dimethylaminomethyl styrene), 에틸렌 글리콜 다이메틸아크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 아크릴산(acrylic acid), 2-(퍼플루오로헥실) 에틸 아크릴레이트[(2-perfluorohexyl) ethyl acrylate], 및 다이바이닐벤젠(divinylbenzene)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 포함하는 중합체일 수 있다.

- [17] 예를 들어, 상기 전해질 팽윤성 고분자는 pDMAMS [poly(dimethylaminomethyl styrene)], pDVB (polydivinylbenzene), pC6FA [poly{2-(perfluorohexyl) ethyl acrylate}], pEGDMA [poly(ethylene glycol dimethacrylate)], 및 pAA [poly(acrylic acid)]로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 고분자를 포함할 수 있다.

- [18] 한편 본 출원인들은, 아민이 풍부한 폴리(디메틸아미노메틸스티렌)(pDMA MS), 불소가 풍부한 폴리[2-(퍼플루오로헥실) 에틸 아크릴레이트](pC6FA), 산소가 풍부한 폴리(에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트)(pEGDMA), 음이온성 폴리(아크릴산)(pAA) 및 방향족 폴리디비닐벤젠(pDVB)을 선택하여 전해질과의 상호작용을 확인하였다(도 1c). 상기 폴리머들은 전해질과의 호환성, LUMO의 높은 에너지 수준, 우수한 전기 절연성 등의 특성을 가져서 종래에도 리튬 이온 배터리 리용 첨가제나 바인더로 널리 연구되었다. 특히, 산소와 수분의 영향을 전혀 받지 않는 iCVD 기술은 산소와 수분의 영향에서 자유로울 수 있는 관계로 상기 폴리머를 균일하고 제어된 두께로 리튬 금속에 직접 코팅할 수 있다. 구체적으로, iCVD에서 기화된 모노머와 라디칼이 리튬 금속에 안정적이고 지속적으로 흡착되도록 촉진하는 표면 성장 중합 공정을 수행할 수 있다(표 S1). 예를 들어, 도 1d의 단면 SEM 이미지에서는 Li 금속 표면에 균일한 100nm의 pDMAMS 코팅이 형성된 것을 보여준다(도 1d). 일정한 iCVD 증착 속도($2\text{nm}/\text{min}^{-1} \sim 12\text{nm}/\text{min}^{-1}$)를 사

용하면 증착 시간을 간단히 조정하여 정밀한 나노층 두께를 얻을 수 있다(도 7). 40°C 미만의 비교적 낮은 처리 온도로 이루어지는 이러한 원스텝 표면 처리 공정은 각 모노머의 핵심 작용기를 보호하며, 이는 현장 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분석에서 확인할 수 있다(도 8).

[19] [표1]

	Flow rate (sccm) ^{a)}		Flow rate ratio	P _m /P _{tot}		Dep. rate (nm min ⁻¹)	Atomic %				DMAMS contents ^b
	DMAMS	C6FA		DMAMS	C6FA		C	F	N	O	
pDMAMS	0.82			0.043		2.4	88.8	0.0	7.5	3.7	100:0
pC6FA		0.55			0.026	12.5	41.0	51.8	0.0	7.2	0:100
pD2F1	0.55	0.27	2:1	0.032	0.013	2.2	72.0	15.2	3.1	9.7	73:27
pD3F1	0.82	0.27	3:1	0.048	0.013	2.7	76.6	10.7	3.9	8.8	83:17
pD7F2	0.96	0.27	7:2	0.056	0.013	2.8	78.4	8.8	4.6	8.2	87:13

[20] 표 1은 폴리(DMAMS-co-C6FA)의 iCVD 공정 조건 및 조성을 나타낸다. 여기서 a)는 공중합에서 TBPO의 유속은 0.59 sccm이고, b) 중합체 필름에 존재하는 DMAMS와 C6FA의 조성 비율을 나타낸다.

[21] 예시적인 구현예에서, 상기 고분자 보호 박막층은 상기 음극 집전체와 리튬 금속층이 접하는 면을 모두 덮도록 또는 일부를 덮도록 구비될 수 있다. 구체적으로, iCVD 기술은 기화된 모노머와 개시제는 오목한 표면의 깊은 곳까지도 쉽게 접근할 수 있는 점에서, 거친 표면에 컨포멀 코팅을 생성하는데 특히 유용하다. 그 결과, pDMAMS로 코팅된 리튬 표면은 베어 리튬 표면과 거의 동일한 토폴로지를 보였다(도 1e 및 도 1f). 이러한 매끄러운 접촉과 폴리머 나노층과 Li 표면의 충분한 접촉은 셀 제조 및 전기 화학 셀 작동 중 기계적 스트레스를 견딜 수 있도록 인터페이스를 안정화시키는 데 매우 중요하다. 특히 코팅 두께가 100nm 미만인 경우, 하단의 미처리 영역에 비해 날카로운 모서리(도 1f)가 감소하고 상단 경계가 평평해진 것(도 7b)에서 알 수 있듯이 iCVD 처리된 표면은 효과적으로 평탄화될 수 있다. 이러한 평탄화 효과는 균일한 리튬 이온 수송과 전기 화학 반응을 위해 전기장을 셀 전체에 고르게 유도한다.

[22] 예시적인 구현예에서, 상기 전해질 팽윤성 고분자는 전해액에 팽윤되어 고체-전해질층 복합체를 형성할 수 있다.

[23] 구체적으로, 고분자 보호 박막층은 높은 리튬 이온 전도성을 보장하기 위해 배터리 전해질에 대한 투과성이 매우 높아야 한다. 리튬 이온의 투과성은 호핑 메커니즘을 통해 열린 폴리머 네트워크를 통해 또는 전해질 용액에 의해 부풀어 오른 확장된 폴리머 네트워크를 통해 확산함으로써 달성할 수 있다. 참고로, 부풀어 오르지 않은 상태의 모든 폴리머 후보 물질은 주변 공기에 노출되었을 때 폴리머로 코팅된 리튬이 산화되는 것으로 알 수 있듯이 산소 분자(직경 0.35nm)와 수증기(직경 0.26nm)의 통과를 허용하는 여러 개의 개방 채널로 본질적으

로 구성된다(도 9). 그럼에도 불구하고 고분자 보호 박막층 내의 여유 공간이 리튬 이온의 이동을 용이하게 하는 배터리 전해질로 완전히 채워지도록 하려면 스캐폴드의 기공이 더 커야 한다(직경 ≈ 0.9 nm). 이에 전해질 용매(EC: DEC = 30:70, v/v의 혼합물)를 사용하여 예상 고분자 층의 표면 및 팽창 특성을 종합적으로 평가했다. 접촉각 측정 결과, 전해질 용매와의 계면 친화력이 가장 우수한 것은 pEGDMA(3.52°)였으며, 그 다음으로는 pDMAMS(11.89°), pDVB(13.30°), pAA(27.69°), pC6FA(43.72°) 순으로 나타났다(도 1g). 측정된 접촉각 값을 바탕으로 전해질의 계면 수송을 용이하게 하는 전해질 친수성 물질로 pEGDMA, pDMAMS 및 pDVB를 확인할 수 있다.

- [24] 전해질 용액에 담그기 전과 후의 iCVD 필름의 두께 변화를 비교하는 타원 측정 분석을 사용하여 이들의 팽창 특성을 확인했다. 계면 특성의 경향과는 달리 아민이 풍부한 pDMAMS 층이 164%의 현저한 팽창 비율로 가장 큰 팽창 능력을 보였으며, 그 뒤를 이어 pAA(16%), pC6FA(12%), pDVB(6%), pEGDMA(2%)가 뒤를 이었다(도 1h, 1i 및 10). 탄산염 용매에서 pDMAMS의 이러한 비정상적인 빠른 (<3 분) 팽창 거동은 아마도 겔가지에 풍부한 아민 작용기가 있기 때문일 것으로 추정되며, 이는 DEC($20.2 \text{ MPa}^{1/2}$) 및 디메틸아미노메틸 함유 폴리머($20.4 \text{ MPa}^{1/2} \sim 21.0 \text{ MPa}^{1/2}$)의 유사한 한센 용해도 파라미터에 의해 확인된다. 또한 전해질로 부풀어 오른 pDMAMS 층은 3분 후에도 층 두께를 유지하여 추가 용해에 대한 저항성과 구조적으로 결함이 없을 수 있으며, 이는 모두 pDMAMS 폴리머 사슬의 높은 수준의 얽힘으로 인한 것이다. 또한 다중이온 아민은 리튬 이온과 결합하여 구조를 동역학적으로 안정화시키고 164%의 고도로 부풀어 오른 상태에서 리튬 표면과 강한 접착력을 얻을 수 있다. 반면, pEGDMA의 가교 분자 구조는 pDVB의 경우와 마찬가지로 팽창 특성에 기여하지 않았다. pC6FA는 배터리 전해질 용매와의 계면 접촉이 가장 나빴으며 팽창 특성도 수준 이하로 나타났다. pC6FA가 용매에 의해 부풀어 오른 것처럼 보일 수 있지만 굴절률의 미세한 변화는 두께 변화가 실제로 pC6FA의 에틸기의 부분적인 재배열에서 비롯된 것임을 나타낸다. 특히 pDMAMS는 다른 iCVD 폴리머 중에서 가장 우수한 팽창 성능을 보였으며, 이에 높은 리튬 이온 수송성을 나타낼 수 있다.

- [25] 또한, 대칭형 리튬-리튬 코인 셀에서 리튬 박리/도금 측정을 통해 iCVD 폴리머 층의 리튬 이온 수송성을 평가했다. 도 2a는 각 방전/충전 사이클에서 높은 전류 밀도(1 mA cm^{-2})에서 실제 리튬 용량(1 mAh cm^{-2})에 따른 시간에 따른 정전류 전압 프로파일(galvanostatic voltage profiles)을 보여준다. 배어 리튬 전지는 120시간 동안만 지속되며, 주로 리튬 수상돌기, 죽은 리튬 파편 및 고갈된 전해질의 형성으로 인해 150 mV 의 높은 셀 분극이 발생하며, 이는 각각 전압 변동으로 식별된다.

- [26] 반면에, iCVD 폴리머로 코팅된 리튬 전지는 화학 구조가 서로 다르기 때문에 사용된 폴리머 유형에 따라 매우 다른 전기 화학적 성능을 보여준다(도 2a). 스웰링 테스트 결과에서 예측한 바와 같이, 전해질 스웰링이 가능한 pDMAMS-

Li는 820시간 동안 50mV의 낮은 분극과 410mAh cm⁻²의 누적 용량으로 가장 긴 사이클링 성능을 보였으며, 그다음으로 pAA-Li(430시간), pDVB-Li(270시간), pEGDMA-Li(130시간), pC6FA-Li(20시간)가 그 뒤를 이었다. 모든 iCVD 폴리머-Li 셀은 초기 사이클(50시간 미만)에서 높은 셀 분극을 보였으며, 이는 저임피던스 SEI 층의 형성으로 인해 이후 감소하였다. 그러나 pC6FA는 빠르게 증가하는 셀 분극과 함께 14시간 동안만 지속되어 전해질 혐오성 불소가 풍부한 폴리머가 리튬 이온에 대해 절연성이 있음을 보여주었다. 다른 폴리머의 경우 사이클 수명은 질량 전달 제어 전위(μ_{mtc} , 도 2b)에 반비례하며, 이는 팽윤 없이는 폴리머 층을 통해 리튬 이온을 전달하기가 어렵다는 것을 나타낸다. pDMAMS-Li는 가장 낮은 μ_{mtc} 와 텅 전위($\mu_{tip,begin}$, $\mu_{tip,end}$)를 나타냈는데, 이는 각각 Li 수상돌기 및 죽은 Li 형성과 상관관계가 있다. pDMAMS-Li 셀의 낮은 분극 정도는 Li 금속에 pDMAMS가 균일하고 근접하게 접촉되어 계면 저항을 크게 줄이고 균일한 리튬 이온 플럭스를 유도하기 때문일 수 있다. 1mA cm⁻²에서 1, 10, 100번째 사이클 후 각각 1, 10, 100번째 사이클을 거친 pDMAMS-Li와 베어 Li의 사진 및 SEM 이미지를 비교 분석하여 입증된 바와 같이, pDMAMS-Li 세포는 Li 수상돌기와 죽은 Li의 형성이 현저히 감소했다(도 2a 및 11). 특히, 베어 리튬 셀은 몇 사이클 내에 불규칙하고 이끼가 낀 수상 돌기 형성을 보였고, 이후 점차 고립된 죽은 리튬으로 변화하여 배터리 수명이 저하되었다. 이와 반대로, pDMAMS-Li 음극은 100사이클(200시간) 후에도 수상돌기 없이 조밀하게 포장되고 잘 보존된 토폴로지를 보여 층을 통한 균일한 리튬 수송을 나타냈다(도 11).

- [27] 예시적인 구현예에서, 상기 전해액은 브루스-빈센트 방법을 통하여 측정된 리튬 이온 전달수(t_{Li+})가 0.2 내지 1 범위를 가질 수 있다.
- [28] 구체적으로, 브루스-빈센트 방법을 사용하여 베어-Li 및 pDMAMS-Li 셀의 리튬 이온 전이 수(t_{Li} ; 전체 이온 전도 성능에서 양이온의 기여도)를 측정했다(도 2c, 2d 및 12). 그 결과, 기존의 유기 액체 전해질(LiPF₆ EC/DEC = 3:7 (v/v), $t_{Li} \approx 0.4$)과 비교했을 때 pDMAMS-Li는 0.95의 t_{Li+} 값을 보였는데, 이는 지금까지 알려진 모든 종류의 전해질 첨가제, 인공 SEI 또는 고체 전해질에 대해 보고된 것 중 가장 높은 값에 해당한다. 이러한 높은 t_{Li+} 값은 전해질로 부풀어 오르는 pDMAMS 매트릭스가 용해 껍질을 지나지 않고 리튬 이온에 유리한 확산 경로를 제공하며, 여기서 리튬과 고분자 다중이당 아민의 배위 복합체가 리튬 이온 선택성에 기여할 수 있음을 나타낸다. 또한, 100nm pDMAMS 층은 전해질로 팽윤된 pDMAMS 매트릭스 덕분에 6.54mS cm⁻¹의 우수한 이온 전도도를 나타낸다(도 13).
- [29] 전기화학 반응을 안정화하기 위해 계면 효과와 pDMAMS-Li의 팽윤 현상의 기여도를 분리하기 위해, 전해질 팽윤성 DMAMS와 전해질 혐오성 C6FA 모어티의 비율이 다른 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li를 제조했다(도 1g 및 2e). 이를 위해 iCVD 공정 중 각 모노머의 유속을 조정하여 DMAMS와 C6FA의 비율이 다양

한 세 가지 공중합체 나노층 샘플을 준비했으며, FT-IR 및 X-선 광전자 분광법 (XPS) 분석을 통해 혼합 비율을 확인했다(도 2f, 14 및 15, 표 S1). 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li의 사이클 수명은 DMAMS/C6FA의 비율에 비례한다는 것을 발견했다(도 2g). C6FA 모이오티를 통합하면 폴리머-Li 층의 세 가지 특성, 즉 전해질 팽윤 정도, 접착력, 리튬 표면과 폴리(DMAMS-co-C6FA) 층의 기계적 견고성을 조절할 수 있다. 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li의 μmtc 값은 C6FA 함량과 양의 상관 관계를 보였지만, 베어 리튬 셀보다는 낮았다. μmtc (44mV ~ 54mV) 값이 평가된 모든 유형의 pDMAMS 함유 폴리머 간에 어느 정도 비슷하다는 점을 고려할 때 (도 2h), C6FA 모이오티의 통합이 리튬 이온 수송성에 미치는 영향은 미미한 것으로 보인다. 이는 리튬 이온이 전해질로 부풀어 오른 DMAMS 도메인을 통해 전해질 혐오성 C6FA 도메인을 우회할 수 있기 때문이다(도 1h 및 1i). 또한, C6FA 함유 폴리머의 전압 프로파일의 초기 (수상 돌기 형성) 및 말단 (죽은 Li 형성) 섹션의 두 피크는 C6FA 함량이 높을수록 더 강해지며 (도 2h), 이는 C6FA가 리튬과의 계면 접촉 및 접착력을 약화시킨다는 것을 나타낸다 (도 16). 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li 계면의 C6FA 도메인은 리튬 수상돌기와 죽은 리튬이 바람직하게 성장하는 불순물 역할을 한다(도 17). 마지막으로, C6FA의 함량이 높을수록 단단한 방향족 고리를 가진 DMAMS 모이어티의 수가 감소하기 때문에 폴리(DMAMS-co-C6FA)의 기계적 견고성이 약해진다. 또한 C6FA의 긴 플루오로알킬 사슬은 사슬 이동성을 촉진하고 공중합체 네트워크에서 자유 부피를 확대한다. 따라서 C6FA 도메인은 수지상 리튬 성장에 취약하며 폴리(DMAMS-co-C6FA)의 사이클 수명은 C6FA의 함량에 반비례한다(도 2g 및 17a). 종합적으로, 우리는 3S 층과 리튬 표면 사이의 적절한 접착력이 안정적인 전기 화학 반응을 촉진하기 위해 적절한 리튬 이온 수송성을 갖는 것만큼이나 중요하다는 것을 확인할 수 있었다.

- [30] 또한 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li 음극과 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-622) 음극으로 구성된 풀 셀의 전기화학적 성능을 조사했다. 종래에는, 특히 4.2V 이상에서 작동하는 고전압 음극의 경우 작동 전압 윈도우가 다르기 때문에 대칭형 리튬 전지 성능이 전체 전지 평가에 충분히 반영되지 않았다. 따라서 배터리 성능을 평가하기 전에 전기화학적 분해를 완전히 피할 수 있는 전압 윈도우를 결정하기 위해 iCVD 층에 대한 전기화학적 플로팅 실험을 수행했다. 베어 리튬과 비교했을 때, pC6FA를 제외한 대부분의 iCVD 폴리머 층은 4.8V 이하에서 전기화학적으로 안정적이었다(도 18). 특히, 4.8V에서 pDMAMS-Li 셀의 누설 전류는 베어 Li보다 $0.5\mu\text{A}$ 낮았다. 또한, 전체 셀 전압 창(3.0V ~ 4.2V) 내에서 수집된 주기적 전압 측정 데이터는 pC6FA를 제외한 다른 iCVD 폴리머가 작동 셀에서 전기 화학적 분해를 겪지 않는다는 사실을 뒷받침한다(도 19). 이러한 우수한 전기화학적 안정성 덕분에 3S 층은 4.2V의 고전압을 사용하는 NMC-622 풀 셀에도 적용할 수 있다(도 3a). 20°C에서 650 사이클 이상 동안 용량 감소(사이클당 0.08%)없이 $1^\circ\text{C}(2\text{mA cm}^{-2})$ 에서 159mAh g^{-1} 의 방전 용량을 유지한 반면, 베어 리튬에서는 사이클당 0.29%의 심각한 감쇠가 발생했다(도 3b 및 3c). 또한, 갈바노스태틱 간헐

적 적정 기법(GITT)과 현장 XPS 데이터는 리튬 금속의 pDMAMS 코팅이 음극에 유해한 부작용이 없으며 대신 베어 리튬에 비해 NMC 음극의 리튬 이온 확산도가 약간 향상된다는 사실을 뒷받침했다(도 20).

- [31] 음극의 영향이 없는 pDMAMS-Li의 계면 거동을 분석하기 위해 리튬-리튬 대칭 셀의 임피던스 분광법을 실시했다(도 3d, 3e 및 21, 표 2). 비순환 조건에서 pDMAMS-Li($\sim 190\Omega$)의 계면 저항은 베어-Li($\sim 440\Omega$) 및 기타 인공 SEI 층보다 두 배 낮았다(표 S3). 흥미롭게도 절연 폴리머 층을 추가하면 계면 저항이 베어 리튬의 절반 이하로 감소했다. 이는 베어 리튬/전해질 계면이 본질적인 전기화학적 불안정성을 지니고 있으며, 이는 전해질로 부풀어 오른 폴리머 층과의 계면 저항을 줄임으로써 극적으로 개선될 수 있음을 나타낸다. 또한, 셀이 순환함에 따라 pDMAMS-Li의 계면 저항은 낮은 임피던스 SEI 층을 형성하여 60Ω 까지 더 감소하는데, 이 값은 베어 리튬(55Ω)과 비슷한 수준이었다(도 3d 및 3e). 이러한 계면 저항의 차이는 pDMAMS 층이 있는 경우와 없는 경우의 SEI 층의 구성이 뚜렷하게 다르다는 것을 의미하며, 저항이 더 높은 SEI 층이 셀 성능을 안정화하는 데 더 유리할 수 있음을 시사한다.

- [32] [표2]

Cycle	Bare-Li cell			pDMAMS-Li (100 nm) cell		
	$R_s (\Omega)$	$R_{int} (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$	$R_s (\Omega)$	$R_{int} (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$
0 th	2.8	-	435	2.8	48	149
1 th	2.8	190	157	2.8	45	128
10 th	2.8	51	100	3.0	78	79
50 th	3.09	81.5	91	3.1	64	55

- [33] 표 2는 도 3d 및 3e의 임피던스 데이터를 도 21의 등가 회로 모델에 피팅하여 얻은 베어 리튬 및 pDMAMS-Li(100nm) 셀에 대한 해당 피팅 파라미터를 나타낸다.

- [34] [표3]

Ref.	Cycle	Interfacial resistance (Ω)	Charge transfer resistance (Ω)	Current density / capacity (mA cm^{-2} / mAh cm^{-2})
[S2]	100	35	-	0.5/0.5
[S3]	150	115.6	75.75	0.5/1
[S4]	30	54.6	134.3	1/1
[S5]	0	32	-	1/2 (Li/Cu cell)
[S6]	150	~30	30.17	1/1
[S7]	100	32.36	28.88	2/1
[S8]	10	6.2	12.4	0.5/1
[S9]	1	28.5	61.28	0.2/0.5
<i>This work</i>	50	64	55	1/1

- [35] 표 3은 대칭 셀에서 측정한 저항과 본 발명의 구현예에서의 나이퀴스트 플롯을 종래의 연구와 비교한 것을 도시한다.
- [36] 일반적으로 베어 Li는 표면에 추가 SEI 층을 형성하므로 전기 임피던스 분광법(EIS) 데이터의 단일 반원은 첫 번째 사이클 후 분석을 위해 두 부분으로 나뉜다. 특히, pDMAMS-Li는 사이클링 후에도 초기 두 개의 인터페이스(즉, Li와 pDMAMS에 대해 각각 두 개의 반원)를 유지하는데, 이는 LiPF₆ 탄산염 전해질에 의해 형성된 네이티브 SEI 층이 pDMAMS 층과 호환된다는 것을 증명한다. 이는 전해질로 부풀어 오른 구조 내부에서 네이티브 SEI 층이 진화하면서 전기화학적으로 구분할 수 없는 단일 열역학적 상을 형성하기 때문에 가능하다. 네이티브 SEI 층을 수용하는 본 발명의 구현예에 따른 고유한 계면 설계는 실용적인 리튬 금속 음극을 향한 또 다른 화학적 변형 가능한 경로를 열어준다.
- [37] 10 사이클 후 NMC-622 전체 셀에서 pDMAMS-Li를 검사한 결과, 베어 Li 및 pC6FA-Li의 경우와 비교하여 훨씬 더 빛나는 표면을 유지하는 것을 확인했다(도 3f). 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li 샘플 중 순수 pDMAMS-Li 셀은 2°C의 속도에서 130mAh g⁻¹의 가장 높은 용량(0.1°C의 속도에서 용량의 70%)을 나타내어 합리적인 속도 능력을 보여주었다(도 3g). 대칭 셀 테스트에 따르면, pDMAMS 솔보젤의 임계 전류 밀도는 약 2mA cm⁻²였으며, 그 이후부터 용량과 사이클 수명이 저하되기 시작했다(도 22). 리튬 수상 돌기는 임계 전류 밀도 이상의 영역에서만 나타나기 시작하는데, 이는 과포화된 리튬 이온이 pDMAMS/Li 계면에 축적되어 수상 돌기 성장을 위한 공간을 제공하기 때문이다. 부풀어 오른 pDMAMS 층의 유연성 덕분에 2°C 조건에서 작동하는 전체 셀에서도 Li 덴드라이트의 추가 성장이 효과적으로 완화된다(도 3h). 전체적으로 pDMAMS-Li 풀 셀의 전반적인 성능은 다른 유형의 iCVD 박막층과 베어 리튬보다 훨씬 뛰어났다(도 23).

- [38] 3S/SEI 층의 화학적 구성을 명확히 하기 위해, 비행시간 이차 이온 질량 분석법 (TOF-SIMS)과 깊이 프로파일링이 있는 XPS를 사용하여 리소레이션 전후(즉, 전체 셀에서 NMC 음극을 사용한 첫 번째 사이클 이후)에 pDMAMS-Li 음극을 분석했다. TOF-SIMS 분석에서 pDMAMS는 백본에서 방출되는 $C_{12}H_{16}^+$ 의 조각과 pDMAMS-Li에서 잘 유지되는 아민 함유 $C_3H_8N^+$ 및 $C_8H_7N^+$ 이 특징이다(도 4a, 4b 및 24). pDMAMS가 SEI 층과 전해질에 의해 부풀어 오르고 수용되었기 때문에, 이온화된 pDMAMS 층의 강도는 한사이클의 리튬화 이후 비순환 pDMAMS-Li의 강도에 비해 감소했다. 반면에 감소된 부분은 네이티브 SEI 층으로 대체된 것으로 보인다(도 4b 및 4c). 네이티브 SEI 레이어 구성 요소와 pDMAMS 구조의 공존은 두 구조의 혼용성과 호환성을 확인시켜 주며, EIS 데이터 분석 결과와 잘 일치한다(도 3e). 또한 이 복합체는 철근 콘크리트처럼 기계적 안정성이 향상되었다(도 3h)(이때, pDMAMS를 ‘철근’으로, 네이티브 SEI 레이어를 ‘콘크리트 몸체’에 대응하여 설명할 수 있음, 도 4g). 네이티브 SEI 층은 일반적으로 전극에 인접한 무기층과 바깥쪽으로 갈수록 유기물이 풍부한 층이 있는 다립상 구조로 구성되지만, pDMAMS 구조에서 형성된 SEI 층은 더 균질하며 바깥쪽 층이 CH_2Li^+ 및 기타 유기 성분 대신 무기 중, 즉 LiF^+ 및 PF_2^+ 가 더 풍부한 것을 확인 하였다.
- [39] 깊이 프로파일링 모드로 XPS를 사용하여 SEI 층의 구조적 구성을 추가적으로 조사하였다. 그 결과, 베어 리튬에서 네이티브 SEI 층은 유기 외층과 눈에 띄게 풍부한 Li_2O 가 있는 무기 내층의 전형적인 구성을 보였다(도 4d, 4h 및 25). 그러나 네이티브 SEI와 pDMAMS로 구성된 복합층의 유기 및 무기 성분은 대체로 균질화되었으며, 이는 pDMAMS와 네이티브 SEI 층이 우수한 혼화성을 갖기 때문이다(도 4e, 4f, 4i, 26, 27 및 28).
- [40] 특히, Li_2O 성분은 pDMAMS 구조에 형성된 SEI 층에서는 완전히 사라졌는데, 이러한 Li_2O 형성이 저해된 것은 pDMAMS와 Li_2O 의 혼화성이 낮고, pDMAMS가 탄산리튬이 Li_2O 와 LiF 로 더 이상 분해되는 것을 방지하기 때문이다(도 4i). 다른 메커니즘으로는 pDMAMS 폴리머 분지 끝에 있는 일부 3차 아민기가 DEC와 전기화학적으로 반응하여 4차 암모늄 양이온 및 탄산염 이온을 형성하는 것을 들 수 있다(도 27, 28 및 29). 생성된 4급 암모늄 양이온 중합체(폴리(비닐벤질 트리메틸암모늄 카보네이트), pVBTMAC)는 측쇄 작용기가 선택적 이온 교환 중합체의 합성을 위한 중요한 전구체 중 하나를 구성하며 탄산염 음이온과 기타 유익한 SEI 성분을 효과적으로 가두어 보존할 수 있다. 또한, 부분적으로 사분자화된 폴리(DMAMS-co-VBTMAC) 층은 용해 껍질에서 리튬 이온을 선택적으로 걸러내고 3S 층만 통과할 수 있기 때문에 높은 t_{Li^+} 수치(0.95)를 나타내게 된다. 4원화 반응에는 항상 전기 화학 반응이 수반된다는 점에 유의하여야 한다(도 30). 베어-Li(55 Ω , 도 3d 및 3e)보다 pDMAMS-Li(60 Ω)의 계면 저항이 약간 더 높은 것은 Li_2CO_3 가 LiF 및 Li_2O 보다 절연성이 높은 점에서 확인될 수 있으며, 이는 또한 pDMAMS 층 주위에 형성된 SEI 층의 Li_2CO_3 가 풍부한 조성 과도 일치한다. 또

한 이 결과는 무기 및 결정질 Li_2O 가 SEI 층이 풍부한 입자 경계를 가진 이질적인 다성분 특성을 가지게 하여 기계적 및 화학적 안정성을 저하시키는 주요 요인이 될 수 있음을 시사하며, 이는 종래 알려진 SEI 층에서의 Li_2O 의 역할과는 상이한 관점에 해당한다. 균일하고 Li_2O 가 없는 pDMAMS-SEI 복합층은 Li 금속과 텐드라이트의 형성으로 인한 큰 부피 변화를 견딜 수 있도록 Li/SEI 인터페이스에 유연성과 내구성을 제공한다(도 3h). 또한, Li_2O 가 없는 균질 SEI 층은 Li 표면과 pDMAMS 층의 접착력을 개선하여 Li/SEI/pDMAMS 계면의 기계적 특성과 전기 화학적 안정성을 갖는다. SEI 층은 철근이 콘크리트를 보강하는 방식과 유사하게 3S 층을 구조적으로 보강하여 SEI 층의 팽창을 물리적으로 억제하며, 이러한 강화 메커니즘을 통하여 리튬-리튬 대칭 셀에서의 낮은 편광, 전체 셀에서의 낮은 계면 저항, 배터리 수명 연장의 원리가 설명될 수 있다.

[41] 예시적인 구현예에서, 상기 고분자 보호 박막층은 10 내지 500 nm 범위의 두께를 가질 수 있다. 3S 층에서 리튬 이온을 투과할 수 있다는 점을 확인했지만, 실용적 사항을 고려하여 두께를 최적화할 필요가 있다. 지나치게 두꺼운 경우 리튬 플럭스를 감소시키지만, 지나치게 얇은 경우 물리적 손상(예컨대 열상, 찢어짐, 구멍, 구김 등)이 발생할 가능성이 높아진다. 따라서 10nm에서 500nm 범위의 대칭형 및 전체 pDMAMS-Li로 만든 셀을 평가하였으며, 특히 100nm의 3S 층이 최적의 사이클 성능을 제공한다는 것을 확인하였다(도 5a, 5b, 5c). 더 얇은 3S 층(50nm 미만)의 경우, pDMAMS 층은 네이티브 SEI 층을 완전히 수용하지 못해 베어 Li에 비해 감소된 이중 피크 전위에서 볼 수 있듯이 Li 텐드라이트 및 죽은 Li 형성을 견딜 수 없었다(도 5c). 반면에 3S 층이 100nm보다 훨씬 두꺼운 경우 계면 저항이 증가하여 초기 비 용량이 감소하였다(도 5b, 5d, 5e 및 5f). 또한, 층이 두꺼울수록 완전 팽윤이 어렵기 때문에 팽윤하지 않은 영역이 층 하단에 위치하게 되어 3S 층의 활용도가 떨어졌다(도 5c 및 31). 이는 전체 셀 저항을 증가시켜 셀 성능을 저하시킨다. 또한 300nm pDMAMS-Li의 전이 수(0.63)는 100nm pDMAMS-Li의 전이 수(0.95)보다 크게 감소하므로, 높은 리튬 이온 플럭스를 제공하기 위하여는 pDMAMS 층의 완전한 팽윤하여야 한다는 것을 나타낸다(도 32).

[42] 결론적으로, 본 발명자들은 iCVD 방법으로 Li 금속 음극에 직접 형성한 신규한 3S 나노층을 보고한다. pDMAMS로 제조된 3S 층은 탄산염 전해질의 존재 하에서 만족스러운 팽윤 거동을 보여준다. 형성된 전해질 솔보겔은 팽윤된 구조에서 균질하며 Li_2O 가 없는 네이티브 SEI 층을 호스팅 할 수 있어 낮은 DC 이온 전도도(도 5g, 표 4), 강력한 계면 접착력을 통하여 낮은 계면 저항으로 높은 리튬 이온 전달 수치를 제공하고, 이로써 기계적 안정성 및 안정적인 전기 화학 반응을 나타낼 수 있다. 특히 최적의 두께인 100nm의 pDMAMS-Li는 베어 리튬 금속의 경우와 비교하여 대칭 셀에서는 550%, 고부하 NMC 음극을 사용한 풀 셀에서는 600%의 사이클 수명 연장을 보였다. 표 S4는 이온 전도도, 리튬 전이 수 및 사이클링 성능 데이터를 요약한다.

- [43] 연구 결과를 바탕으로, 본 발명자들은 팽윤한 소프트 스캐폴드 층에 필요한 이상적인 기준을 설정했다(도 5h). 첫째, 3S 층은 전해질에 의해 적절히 부풀어 리튬 이온 전달을 촉진할 수 있는 충분한 자유 부피를 제공해야 한다. 둘째, 전해질 솔보젤은 네이티브 SEI 층과 열역학적으로 혼화 가능해야 한다. 셋째, 3S 층의 두께는 세포 저항을 최소화하고 네이티브 SEI 층을 완전히 수용하기 위해 약 100nm여야 한다. 넷째, 3S 레이어는 고전압 음극 배터리의 큰 전압 범위에서 화학적 및 전기화학적으로 불활성이어야 한다. 다섯째, 층은 리튬 금속의 큰 부피 변화를 견딜 수 있도록 유연하고 기계적으로 강해야 한다. 마지막으로, Li 표면의 3S 층의 접착력은 Li 덴드라이트 또는 죽은 Li 형성을 억제 할 수 있을 만큼 충분히 강해야 한다. 특히 3S 층과 Li는 긴밀한 접착을 유지해야 하기 때문에 구리까지 Li 금속을 완전히 스트리핑 하는 것은 바람직하지 않다. iCVD를 사용하는 3S 레이어 형성 방식은 특히 상업적 규모의 생산을 지원하는 롤투롤 공정을 지원하기 때문에 다른 금속 배터리 시스템(예컨데, 나트륨, 칼륨, 아연, 마그네슘, 알루미늄 등)에도 널리 적용될 수 있다.
- [44] 본 발명의 다른 구현예에서는, 전술한 리튬 금속 전지용 전극인 음극; 양극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 전해질층;을 포함하며, 상기 음극은 표면에 형성된 고체-전해질 계면층(Solid electrolyte interphase)을 포함하는, 이차 전지가 제공된다.
- [45] 예시적인 구현예에서, 상기 상기 고체-전해질 계면층은 Li_2O 프리-SEI 층일 수 있다. 여기서 Li_2O 프리-SEI 층은 SEI 층 상에 Li_2O 를 실질적으로 함유하지 않을 수 있다. 예를 들어, 전해질 팽윤성 고분자가 pDMAMS인 경우, pDMAMS와 Li_2O 의 혼화성이 낮고, pDMAMS가 탄산리튬이 Li_2O 와 LiF로 더 이상 분해되는 것을 방지한 결과 Li_2O 프리-SEI 층을 형성할 수 있다. SEI 층 상에 Li_2O 를 실질적으로 함유하지 않음으로써 덴드라이트의 형성으로 인한 부피 변화에 유연성과 내구성을 가질 수 있다. 한편, 상기 다른 구현예의 리튬 이차전지에서, 상술한 양극은, 예를 들어, 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전재 등을 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연 함으로써 제조될 수 있다. 이때, 상기 분산매로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethyl formamide), DMSO(Dimethyl sulfoxide), 에탄올, 이소프로판올, 물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [46] 상기 양극 활물질은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 물질이라면, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, Co, Mn, Ni, W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg 및 Mo로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 원소를 포함한 리튬 금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [47] 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질로, 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다);

$\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; 및 $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$).

[48] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, V 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

[49] 또한, 상기 양극은 상술한 양극 활물질 외에 바인더 및 도전재 등을 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질과 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF/HFP), 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM) 고무, 설폰화 EPDM 고무, 스티렌-부틸렌 고무, 불소 고무, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[50] 상기 바인더는 양극 총 중량 100 중량부에 대해 1 내지 50 중량부, 혹은 3 내지 15 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 그 결과, 상기 양극 활물질 및 집전체 간의 접착력 및 이차전지의 용량 특성 등이 우수하게 유지될 수 있다.

- [51] 또, 상기 양극에 포함되는 도전재는 리튬 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않고 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 우수한 전기 전도성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있으며, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 씨멀 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그래핀이나 그래파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄 분말, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자;를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 상기 도전재는 양극 총 중량 100 중량부에 대해 0.5 내지 50 중량부, 혹은 1 내지 30 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 이로서, 양극 및 리튬 이차전지의 전도성 및 용량 등 전기화학적 특성이 우수하게 유지될 수 있다.
- [53] 또한, 상기 양극에는 그 팽창을 억제하는 성분으로서 충진제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충진제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전극의 팽창을 억제할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유상 물질; 등을 사용할 수 있다.
- [54] 또한, 상기 양극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO_2), FTO(F doped SnO_2), 및 이들의 합금과, 알루미늄(Al) 또는 스테인리스스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 양극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 편칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.
- [55] 한편, 상기 전해질층 내에 포함되는 액체 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다. 이때 사용 가능한 비수성 유기 용매의 종류는 특히 한정되지 않으며, 이전부터 리튬 이온전지의 전해질 등에 적용 가능한 것으로 알려진 임의의 유기 용매를 사용할 수 있다. 이러한 유기 용매의 예로는, 카보네이트계 용매, 에테르계 용매, 니트릴계 용매, 포스페이트계 용매 및 설폰계 용매로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.
- [56] 보다 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매로는, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트 또는 메틸(2,2,2-트리플루오로에틸)카보네이트 등을 사용할 수 있고, 상기 포스페이트계 용매로는 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트 또는 2-(2,2,2-트리플루오로에톡시)-1,3,2-디옥사포스포란 2-옥사이드 등을 사용할 수 있다.

- [57] 또, 상기 에테르계 용매로는, 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시 에탄 또는 2-메틸 테트라하이드로퓨란 등의 테트라하이드로퓨란 유도체 등을 사용할 수 있고, 상기 니트릴계 용매로는 석시노니트릴 (Succinonitrile), 아디포니트릴 (Adiponitrile), 세바코니트릴 (Sebaconitrile), 아세토니트릴 (Acetonitrile) 또는 프로피오니트릴 (Propionitrile) 등을 사용할 수 있다. 또, 상기 설펜계 용매로는, 디메틸 설펜, 에틸메틸 설펜 또는 설펜란 (sulforane) 등을 사용할 수 있다.
- [58] 예시적인 구현예에서, 상기 전해질은 액체상 전해질 또는 고체상 전해질일 수 있으며, 예를 들어 상기 액체상 전해질은 비수 전해질로 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)의 환형 카보네이트 화합물과 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트의 선형 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 상기 고체상 전해질은 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS), $\text{Li}_2\text{SiP}_2\text{S}_5\text{Cl}$ (LSPSCI), LPS, LiLaTiO_4 (LLTO), $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ (LISICON), $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (NASICON, $0 < x < 3$) 및 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [59] 다만, 복합 전해질막의 보다 우수한 기계적 물성 및 안전성 등의 측면에서, 상기 유기 용매로는 그 적어도 일부가 상기 가교 중합체와 함께 경화될 수 있고, 난연성을 나타낼 수 있는 카보네이트계 용매, 설펜계 용매 또는 포스페이트계 용매 등을 사용함이 바람직하다. 또한, 상기 유기 용매로는 상기 가교 중합체의 형성을 위한 경화 조건, 예를 들어, 60 내지 80°C의 열 경화 조건에서 낮은 휘발성을 나타내는 용매를 사용함이 보다 바람직하다.
- [60] 한편, 상기 유기 용매에 용해 또는 분산되는 리튬염으로는 이전부터 리튬 이차 전지의 전해질에 적용 가능한 것으로 알려진 임의의 리튬염, 예를 들어, LiFSI (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드), LiTFSI (리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiC_4BO_8 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, 클로로 보란 리튬, 탄소수 4 이하의 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상 등을 사용할 수 있다.
- [61] 이러한 리튬염은 상기 액체 전해질의 유기 용매 내에 0.8 M 내지 4.0 M, 혹은 1.0 M 내지 2.0 M의 농도로 포함될 수 있고, 이로서 일 구현예의 복합 전해질막이 우수한 열적 안정성 및 이온 전도도를 나타낼 수 있다.
- [62] 한편, 상기 다른 구현예의 리튬 이차전지에 있어서, 양극 및 음극의 사이에는 전해질층이, 예를 들어, 층상 구조의 막 또는 필름의 형태로 개재될 수 있다. 이 경

우, 상기 전해질층이 분리막의 역할(즉, 음극과 양극을 전기적으로 절연하는 동시에 리튬 이온을 통과시키는 역할)을 겸할 수도 있다. 이때, 상기 전해질층은 양극 또는 음극의 일면에 박막의 형태로 코팅 및 부착되어 상기 이차전지에 포함될 수도 있다. 또한, 상기 전해질층은 양극과 음극의 사이에 독립적으로 개재될 수도 있다. 그리고, 상기 다른 구현예의 리튬 이차전지는 액체 전해질과 고체 전해질을 병용하는 반(Semi)고체 전지일 수 있다.

- [63] 아울러, 상기 리튬 이차전지에서 상기 전해질층에 다공성 분리막이 부가될 경우, 이러한 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 올레핀계 폴리머, 유리섬유 등을 시트, 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포 등의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 다공성의 폴리에틸렌 또는 다공성의 유리섬유 부직포(glass filter)를 분리막으로 적용하는 것이 바람직할 수 있고, 다공성의 유리섬유 부직포를 분리막으로 적용하는 것이 더욱 바람직할 수 있다. 상기 분리막은 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막일 수 있고, 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μm , 두께는 일반적으로 5 내지 300 μm 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [64] 한편, 상기 다른 구현예의 리튬 이차전지는 당 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 양극과 음극 사이에 복합 전해질막 등을 형성하고, 선택적으로 다공성 분리막 등을 부가하여 제조할 수 있다.
- [65] 이러한 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지 셀에 적용됨은 물론, 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 특히 적합하게 사용될 수 있다.
- [66] 본 발명의 다른 구현예에서, 전술한 리튬 금속 전지용 전극의 제조 방법으로서, 개시제를 사용하는 화학 기상 증착 (initiated Chemical Vapor Deposition; iCVD) 공정으로 음극 집전체 상에 고분자 보호 박막층을 형성하는 것을 포함하며, 상기 고분자 보호 박막층은 전해질 팽윤성 고분자를 포함하고, 상기 전해질 팽윤성 고분자는 다이메틸아미노메틸 스티렌(dimethylaminomethyl styrene), 에틸렌 글리콜 다이메틸아크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 아크릴산 (acrylic acid), 2-(퍼플루오로헥실) 에틸 아크릴레이트 [(2-perfluorohexyl) ethyl acrylate)], 및 다이비닐벤젠 (divinylbenzene)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 형성되는, 리튬 금속 전지용 전극 제조 방법이 제공된다.
- [67] 예시적인 구현예에서, 상기 개시제를 사용하는 화학 기상 증착 공정에서, 터트-부틸 퍼옥사이드 (tert-butyl peroxide, TBPO)를 포함하는 개시제를 사용하여 수행될 수 있다.
- [68] 예시적인 구현예에서, 상기 개시제를 사용하는 화학 기상 증착 공정에서, 2 $\text{nm}/\text{min}^{-1}$ 내지 14 $\text{nm}/\text{min}^{-1}$ 의 증착 속도로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 증착 속도는 2 내지 12 $\text{nm}/\text{min}^{-1}$ 범위일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [69] 도 1은 Li 금속 상에 형성된 전해질 팽창성 iCVD 폴리머 나노층으로서, a) SEI 층 강화를 위하여 Li 금속 음극 상에 형성된 팽창성-소프트 스캐폴드의 개략도를 도시하고, b) Li 금속에 직접 iCVD 고분자 나노층을 형성한 개략도를 도시한다. c) pDMAMS, pC6FA, pDVB, pAA 및 pEGDMA의 화학 구조를 도시한다. d) 100nm 두께의 pDMAMS 층으로 코팅된 Li 금속의 단면 집속 이온 빔 주사 전자 현미경(FIB-SEM) 이미지를 도시한다(눈금 막대는 500nm). e) 베어 Li의 SEM 이미지를 도시한다. f) 100nm pDMAMS-Li의 SEM 이미지를 도시한다. g) Si 기판 상에 iCVD 폴리머 코팅한 샘플의 EC:DEC(3:7, v/v) 혼합물에 대한 접촉각을 도시한다. h) 전해질 용매로 팽윤된 100nm pDMAMS-Si의 일립소메트리 분석 결과를 도시한다(여기서, EC:DEC 혼합물의 굴절률(n)은 1.39) i) 전해질 용매로 팽윤되기 전/후의 iCVD 폴리머 필름의 굴절률 차이와 팽윤 비율을 도시한다.
- [70] 도 2는 대칭형 베어-Li 및 100nm iCVD 폴리머-Li 대칭 셀의 전압 프로파일을 도시한다. a) 삽입이미지는 pDMAMS-Li의 10번째 및 50번째 사이클 후 Li 음극의 이미지이다. b) a)에서 2번째, 10번째, 100번째 및 200번째 사이클의 전압 프로파일을 확대 도시한다. c) 및 d) 1사이클에서 1시간 동안 10mV 편광 하에서 대칭형 베어-Li 및 pDMAMS-Li(100nm) 셀의 정상 상태 전류 측정 결과를 도시한다. e) poly(DMAMS-co-C6FA)의 분자 구조를 도시한다. f) poly(DMAMS-co-C6FA)-Li 샘플의 함량 비율(DMAMS:C6FA)을 도시한다. g) 대칭 poly(DMAMS-co-C6FA)-Li(100nm) 셀의 전압 프로파일을 도시한다. h) 도 2g의 10번째 사이클의 전압 프로파일을 확대 도시한다.
- [71] 도 3. 3S-Li||NMC 배터리의 전기화학적 거동을 도시하며, a) DMAMS/C6FA 비율이 다른 100nm 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li||NMC 배터리의 사이클링 성능 및 쿨롱 효율을 도시한다(충전 및 방전 전류 밀도는 20°C에서 0.1mA cm⁻²의 형성 사이클 후 2mA cm⁻²로 고정). b) 및 c) 1~100번째 사이클에서 베어 리튬 및 100nm pDMAMS-Li||NMC 배터리의 충전/방전 프로파일을 도시한다. d) 및 e) 0~100번째 사이클에서 대칭 베어 리튬 및 100nm pDMAMS-Li 셀의 나이퀴스트 플롯을 도시한다. f) 10번째 사이클 후 베어 리튬, pC6FA-Li, pDMAMS-Li의 이미지를 도시한다. g) 100nm 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li||NMC 배터리의 속도 성능을 도시한다(1C=2mA cm⁻²). h) pDMAMS 층의 SEM 이미지로서, Li 수상 돌기의 전파를 억제하는 것을 도시한다(스케일 막대, 50 μm).
- [72] 도 4는 a) 내지 c) 비순환 100nm pDMAMS-Li, 리소싱된 100nm pDMAMS-Li 및 깊이 프로파일링을 통한 리소싱된 베어-Li 음극에 대한 TOF-SIMS 분석 결과를 도시한다. d) 내지 f) 깊이 프로파일링이 적용된 비순환 100nm pDMAMS-Li, 리튬화 100nm pDMAMS-Li 및 리튬화 베어-Li 음극의 XPS 분석 결과를 도시한다. g) 팽윤된 pDMAMS 층에 수용된 네이티브 SEI 층의 개략도를 도시한다. h) 및 i) 깊이 프로파일링이 적용된 리튬화 베어 Li 및 100nm pDMAMS-Li의 C1s 및 O1s 데이터에 대한 XPS 스펙트럼을 도시한다.

- [73] 도 5은 서로 다른층 두께가 다른 3S-Li 전지의 전기 화학적 성능으로서, a) 10nm ~ 500nm의 pDMAMS 층을 가진 대칭형 pDMAMS-Li 전지의 전압 프로파일을 도시한다. b) 층 두께가 다른 pDMAMS-Li||NMC 배터리의 사이클링 성능 및 쿨롱 효율을 도시한다(충전 및 방전 전류 밀도는 0.1mA cm^{-2} 에서 형성 사이클 후 2mA cm^{-2} 로 고정). c) a)의 전압 프로파일을 확대 도시한다. d) pDMAMS 층 두께가 다른 베어-Li 및 pDMAMS-Li||NMC 배터리의 초기 충전/방전 프로파일을 도시한다. e) 및 f) 두께가 다른 초기 및 50번째 사이클에서 pDMAMS-Li||NMC 배터리의 나이퀴스트 플롯을 도시한다. (g) 최근 연구에서 리튬 이온 전이 수와 이온 전도도를 비교한 요약한다. (h) 3S 전략의 개략도를 도시한다.
- [74] 도 6은 리튬 금속 음극의 도전 과제에 대한 개략도로서, a) 리튬 금속 음극의 일반적인 계면 문제를 나타내는 개략도를 도시한다. b) 인공 SEI 층 접근법의 한계를 보여주는 개략도를 도시한다.
- [75] 도 7은 단면 집속 이온 빔 주사 전자 현미경 (FIB-SEM) 분석결과로서, a) 50nm의 폴리 (디메틸 아미노 메틸 스티렌) (pDMAMS) 층으로 각각 코팅된 Li 포일의 FIB-SEM 이미지를 도시한다(스케일 막대, 500nm). b) 각각 200nm의 pDMAMS 층으로 코팅 된 Li 포일의 FIB-SEM 이미지를 도시한다(스케일 막대, 500nm).
- [76] 도 8은 본 발명의 구현예에서의 단량체 및 iCVD-폴리머의 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 분광 결과를 도시한다.
- [77] 도 9는 25°C, 상대 습도(RH) 20% ~ 35%에서 0시간, 1시간, 2시간, 24시간 동안 주변 공기에 노출된 iCVD 폴리머 코팅 리튬 금속의 이미지를 도시한다.
- [78] 도 10은 배터리 전해질 용매에 의해 부풀어 오른 pAA-Si, pEGDMA-Si, pDVB-Si 및 pC6FA-Si의 일립소메트리 분석 결과를 도시한다(각각 a) 내지 d)).
- [79] 도 11은 사이클 후 베어 및 iCVD 코팅된 리튬 음극의 토폴로지로서, a) 1, 10, 100번째 사이클 후 베어 리튬의 SEM 이미지를 도시한다. b) 1, 10, 100번째 사이클 후 pDMAMS-Li의 SEM 이미지를 도시한다.
- [80] 도 12는 a) 50번째 사이클에서 1시간 동안 10mV 편광 하에서 대칭형 베어-리튬 셀의 정상 상태 전류 측정된 결과를 도시한다. b) 50번째 사이클에서 1시간 동안 10mV 편광 하에서 대칭형 pDMAMS-Li(100nm) 셀의 정상 상태 전류 측정 결과를 도시한다. c) 대칭형 베어-Li 셀의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)은 진폭이 10mV인 100mHz~1MHz 범위의 개방회로 전압에서 측정된 결과를 도시한다. d) 대칭형 pDMAMS-Li(100nm) 셀의 EIS는 진폭이 10mV인 100mHz~1MHz 범위의 개방회로 전압에서 측정된 결과를 도시한다.
- [81] 도 13은 iCVD 폴리머 나노층의 이온 전도도로서, a) EIS에서 측정된 다양한 100nm iCVD 폴리머 층의 비교 도시한다. b) 스테인리스 스틸/iCVD 폴리머/스테인리스 스틸의 셀을 조립하여 측정된 (EIS) 데이터를 도시한다.

- [82] 도 14는 a) FT-IR 분광법결과를 도시한다. b) X-선 광전자 분광법(XPS) 조사 스펙트럼을 도시한다. c) 본 발명의 구현예에 따른 pDMAMS, 폴리(DMAMS-co-C6FA) 및 pC6FA의 고해상도(N1s) XPS 스펙트럼을 도시한다.
- [83] 도 15는 pDMAMS 및 pC6FA 단일 중합체와 폴리(DMAMS-co-pC6FA) 공중합체의 토폴로지로서, pDMAMS-Li, pD2F1-Li 및 pC6FA-Li의 SEM 이미지를 비교 도시한다(각각 a) ~ c), 스케일 막대, 50 μm).
- [84] 도 16은 pC6FA-Li의 FIB-SEM 이미지를 도시한다(스케일 막대, 400nm).
- [85] 도 17은 사이클 후 pD2F1의 위상학적 평가로서, 1, 10, 100번째 사이클 후 pD2F1-Li의 SEM 이미지를 도시한다(각각 a) ~ c), 스케일 막대, 50 μm).
- [86] 도 18은 전기화학적 플로팅 실험으로서, a) ~ f) $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC-622) 음극을 사용한 베어-Li, pC6FA-Li, pEGDMA-Li, pDVB-Li, pAA-Li 및 pDMAMS-Li 풀 셀의 전기화학적 플로팅 실험을 도시한다(셀을 0.2°C에서 4.0V로 충전한 다음 4.9V까지 10시간 동안 점차적으로 높은 전압에서 유지).
- [87] 도 19는 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 베어 리튬, pC6FA-Li, pEGDMA-Li, pDVB-Li, pAA-Li, pDMAMS-Li 셀의 순환 전압 전류 실험을 도시한다(각각 a) ~ f).
- [88] 도 20은 NMC 음극의 갈바노스틱 간헐적 적정 기법(GITT) 및 현장 XPS 분석으로서, a-b) 각각 NMC 622를 사용한 베어 리튬 및 pDMAMS-Li(100nm) 전체 셀의 일반적인 GITT 플롯을 도시한다. c-d) a) 및 b)에서 각각 베어-리튬 및 pDMAMS-Li(100nm) 셀의 반응 저항을 도시한다. e-f) 베어-리튬 및 pDMAMS-Li 음극으로 조립된 NMC 음극의 고해상도 N1s XPS 스펙트럼을 도시한다.
- [89] 도 21은 EIS 분석의 등가 회로를 도시한다.
- [90] 도 22는 대칭형 셀의 속도 용량으로서, a) 1, 2, 5, 10 mA cm^{-2} (1 mAh cm^{-2})의 다양한 전류 밀도에서 대칭형 베어 리튬 셀의 전압 프로파일을 도시한다. b) 1, 2, 5, 10 mA cm^{-2} (1 mAh cm^{-2})의 다양한 전류 밀도에서 대칭형 pDMAMS-Li(100nm) 셀의 전압 프로파일을 도시한다.
- [91] 도 23은 NMC 양극을 적용한 iCVD 폴리머의 전체 셀 성능으로서, a) NMC 622 양극을 사용한 100nm pC6FA-Li, pEGDMA-Li, pDVB-Li, pAA-Li 및 pDMAMS-Li 전체 셀의 사이클링 성능 및 쿨로빅 효율을 도시한다(충전 및 방전 전류 밀도는 0.1 mA cm^{-2} 및 25°C에서 형성 사이클 후 2 mA cm^{-2} 로 고정). b) ~ d) 1~100번째 사이클에서 NMC를 사용한 100nm pAA-Li, pEGDMA-Li 및 pDVB-Li 풀 셀의 충전/방전 프로파일을 도시한다. e) ~ h) 1~100번째 사이클에서 NMC 양극을 사용한 100nm pC6FA-Li 및 폴리(DMAMS-co-C6FA)-Li 풀 셀의 충전/방전 프로파일을 도시한다.
- [92] 도 24는 비행 시간 이차 이온 질량 분석법 (TOF-SIMS)으로서, a) 미순환 300nm pDMAMS-Li의 TOF-SIMS 분석 결과를 도시한다. b) 순환된 300nm pDMAMS-Li의 TOF-SIMS 분석 결과를 도시한다.

- [93] 도 25는 깊이 프로파일링을 통한 비순환 배어 리튬 음극의 XPS 분석 결과를 도시한다.
- [94] 도 26은 깊이 프로파일링이 적용된 pDMAMS-Li 음극의 XPS 분석 결과로서, a) 깊이 프로파일링이 적용된 비순환 300nm pDMAMS-Li의 XPS 분석 결과를 도시한다. b) 깊이 프로파일링이 적용된 순환 300nm pDMAMS-Li 음극의 XPS 분석 결과를 도시한다.
- [95] 도 27은 깊이 프로파일링이 적용된 pDMAMS-Li의 N1s XPS 스펙트럼으로서, 깊이 프로파일링이 적용된 리튬화된 배어 리튬, 리튬화된 pDMAMS-Li 및 비순환 pDMAMS-Li의 N1s 데이터의 XPS 스펙트럼을 각각 도시한다(각각 a) ~ c)).
- [96] 도 28은 깊이 프로파일링이 있는 pDMAMS-Li의 N1s XPS 스펙트럼으로서, a) 100nm pDMAMS-Li의 조사 XPS 스펙트럼을 도시한다. b) 100nm pDMAMS-Li의 고해상도 N1s XPS 스펙트럼을 도시한다. c) 100nm pDMAMS-Li의 고해상도 C1s XPS 스펙트럼을 도시한다. d) 50번째 사이클 후 pDMAMS-Li에서 N1s의 XPS 스펙트럼을 도시한다. e) 50번째 사이클 후 pDMAMS-Li의 C1s의 XPS 스펙트럼을 도시한다.
- [97] 도 29는 poly(DMAMS-co-VBTMAC)를 형성하기 위해 제안된 pDMAMS와 디에틸 카보네이트(DEC)의 4원화 반응의 개략도를 도시한다.
- [98] 도 30은 다양한 용매에서 배양된 pDMAMS의 NMR 분석 결과로서, a) pDMAMS, DEC 및 DEC 용매에서 배양된 pDMAMS의 NMR 분석 결과를 도시한다. b) NMR 분석 결과로서, 3.0 ppm ~ 3.5 ppm 및 2.0 ppm ~ 2.5 ppm의 pDMAMS, DEC 및 DEC 용매에 배양된 pDMAMS를 적용한 것을 도시한다. c) pDMAMS, DEC, 에틸렌 카보네이트(EC):DEC(3:7, v/v) 및 용매에 배양된 pDMAMS에 대한 FT-IR 분석 결과를 도시한다(*: 3차 아민(2764 cm^{-1}), **: C-N (CH_3)₃ (930 cm^{-1} ~ 920 cm^{-1})).
- [99] 도 31은 a) 전해질 용매에 의해 팽윤된 300nm pDMAMS-Li의 타원측정 분석 결과를 도시한다. b) 50 사이클 동안의 300nm pDMAMS-Li||NMC 배터리의 나이퀴스트 플롯을 도시한다. c) 50 사이클 동안의 500nm pDMAMS-Li||NMC 배터리의 나이퀴스트 플롯을 도시한다.
- [100] 도 32는 두꺼운 pDMAMS 층의 전이 수로서, a) 1 싸이클에서 1시간 동안 10mV 편광 하에서 대칭형 300nm pDMAMS-Li 셀의 정상 상태 전류 측정 결과를 도시한다. b) 50 싸이클에서 1시간 동안 10mV 편광 하에서 대칭형 300nm pDMAMS-Li 셀의 정상 상태 전류 측정 결과를 도시한다. c) 진폭 10mV의 개방 회로 전압에서 100mHz ~ 1MHz 범위의 대칭형 300nm (10nm) 셀의 EIS를 측정 결과를 도시한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [101] 분석 방법
- [102] FT-IR 특성 분석

[103] iCVD로 합성한 모노머와 폴리머는 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 분광법으로 특성화되었다. 도 8에서 $1637\text{ cm}^{-1} \sim 1627\text{ cm}^{-1}$ 의 파란색 영역의 피크는 각 모노머의 비닐 모이어티에서만 유도되며 iCVD 폴리머의 피크 강도는 모노머의 피크 강도에 비해 감소하였다. 스펙트럼에서 비닐 피크가 감소한 것은 iCVD 공정을 통하여 성공적으로 중합하였음을 나타낸다. 반면, 도 14a에서 빨간색 영역의 2764 cm^{-1} 의 3차 아미노-메틸 피크와 녹색 영역의 1735 cm^{-1} 의 카르보닐 피크로 DMAMS와 C6FA의 공중합을 확인하였다. 폴리(DMAMS-co-C6FA)의 DMAMS 함량이 증가함에 따라 빨간색 영역의 피크 강도는 점차 강화되고, 녹색 영역의 피크 강도는 약해졌다. iCVD 챔버에 주입되는 모노머의 유속을 정밀하게 조절하여 각 공중합체의 조성을 적절히 제어할 수 있었다(표 S1).

[104] XPS 피크 디컨볼루션

[105] Ar 클러스터 건(10 keV)을 사용한 X선 광전자 분광법(XPS) 깊이 프로파일링으로 pDMAMS 층의 SEI 성분을 조사하였다. 석출된 베어 Li 및 pDMAMS-Li, C1, O1 및 N1의 경우, Ar 스퍼터링을 통해 다양한 깊이의 고해상도 스펙트럼을 얻었다. 전해질로 부풀어 오른 pDMAMS 층의보다 정확한 XPS 디컨볼루션을 위해 평평한 Si 기판에서 pDMAMS의 조사 스캔 및 고해상도를 수행하였다. 도 28a, 28b 및 28c에서 볼 수 있듯이 N1s 스펙트럼에서 399.25 eV 의 피크는 C-N으로, C1s 스펙트럼에서 285.6 eV 및 284.7 eV 의 피크는 각각 C-N 및 C-C/C=C에 해당한다. 베어 리튬으로 석출한 후 C1s 스펙트럼은 전해질 내 유기 성분 중 특히 에틸렌 카보네이트(EC)에서 유래한 Li_2CO_3 (290 eV), C-O-C (288.5 eV), C-O (286.8 eV), C-C (284.8 eV), 리튬 카바이드(R-Li) (283.5 eV)로 분해된다(도 4h의 왼쪽). 반면, O1s 스펙트럼은 탄산염 전해질과 관련된 ROCO_2Li (533.5 eV), Li_2CO_3 (532 eV), LiOR (531.5 eV)의 C-O-C와 관련된 피크와 LiPF_6 염의 무기물 Li_2O (528 eV)를 나타낸다(도 4h의 오른쪽). 에칭 시간이 늘어남에 따라서 유기 SEI 성분은 급격히 사라지고, 동시에 무기 SEI 성분의 강도는 증가하였다. 석출된 pDMAMS-Li의 경우, 도 4i는 EC가 환원된 R-Li와 염의 Li_2O 를 제외하고 pDMAMS와 유기 전해질의 피크를 보여준다. 또한, 점진적인 표면 에칭에도 불구하고, 석출된 pDMAMS-Li는 기존 피크의 강도가 크게 감소하거나 다른 무기 피크가 형성되지 않고 균일한 유기 SEI 성분을 나타냈다. 50번째 사이클 후, N1s 스펙트럼에서 4급화 pDMAMS는 4급 암모늄염($\text{C-N}^+(\text{CH}_3)_3$)에 해당하는 402.5 eV 의 피크가 특징적으로 나타났다(도 28d).

[106] NMR 특성화

[107] pDMAMS와 전해질 간의 반응을 확인하기 위해, ^1H 핵자기공명(NMR) 스펙트럼을 $T = 298\text{ K}$ 에서 브루커 아방스 네오 나노베이 400 MHz NMR 분광기를 사용하여 기록하고 CentOS의 탐스핀 4.1.3 소프트웨어로 분석했다. NMR 샘플링을 위해 기판 위에 증착된 pDMAMS 필름을 면도날을 사용하여 떼어내 바이알에 수집했다. 0.03% 테트라메틸실란(TMS)을 함유한 중수성 클로로포름(CDCl_3)을 NMR

용매로 사용했습니다. pDMAMS와 전해질의 비율을 1:10으로 조정하고, CDCl_3 1 ml당 5mg의 혼합물 비율로 NMR 용액을 제조하였으며, 약 0.6 mL의 용액을 5mm NMR 튜브로 옮겼다.

[108]

[109] 실험 방법

[110] 재료

[111] 디메틸아미노메틸스티렌(DMAMS, 90%, Acros, 벨기에), 2-(퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트(C6FA, 98%, 상하이친바케미칼, 중국), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(EGDMA, 98%, 시그마-알드리치, 미국), 디비닐벤젠(DVB, 80%, 미국 시그마-알드리치), 아크릴산(AA, 99%, 일본 TCI)을 각각 모노머로 사용하였으며, 과산화부틸(TBPO, 98%, 미국 시그마-알드리치)을 열 개시제로 사용하였다.

[112]

[113] iCVD 폴리머-Li 제작

[114] iCVD 폴리머-Li의 경우, Li 금속 포일을 편칭한 다음 Ar 분위기의 글러브 박스에 설치된 맞춤형 iCVD 반응기를 사용하여 기능화하였다. 폴리(디메틸아미노메틸스티렌)(pDMAMS), 폴리[2-(퍼플루오로헥실)에틸아크릴레이트](pC6FA), 폴리(에틸렌글리콜 디메타크릴레이트)(pEGDMA), 폴리디비닐벤젠(pDVB) 및 폴리(아크릴산)(pAA), 폴리(DMAMS-co-C6FA)를 합성하고, iCVD 공정을 통해 Li 금속 음극에 컨포멀 코팅했습니다. 단량체, DMAMS, C6FA, EGDMA, DVB, AA 및 개시제인 TBPO를 각각 50, 50, 65, 45, 35, 25°C로 가열하여 기화시킨 후 iCVD 반응기에 투입하였다. iCVD에서 단독 모노머를 적용한 중합의 경우, DMAMS, C6FA, EGDMA, DVB 및 AA의 유속은 각각 0.82, 0.55, 0.33, 2.50 및 1.43 sccm으로 고정하였고, TBPO는 각각 0.59, 0.30, 0.44, 0.89 및 0.74 sccm으로 고정하였다. 기판 온도를 30°C에서 40°C로 변경하고 해당 챔버 압력을 100mTorr에서 300mTorr로 조정하여 리튬 금속 표면 응축과 같이 반응물이 과도하게 흡착하는 것을 방지하였다. pDMAMS, pC6FA, pEGDMA, pDVB 및 pAA의 증착 속도는 각각 2.4, 12.5, 4.0, 6.1 및 8.0 nm/min⁻¹이다. 폴리(DMAMS-co-C6FA)의 공중합의 경우, 고정된 챔버 압력과 기판 온도에서 DMAMS와 C6FA의 유량에 의해 Pm/Psat 및 각 공단량체의 표면 농도를 제어하였다. 모든 iCVD 공정에서 필라멘트 온도는 증기상 중합을 시작하기 위하여 140°C로 유지하였다.

[115]

[116] iCVD 폴리머 필름 및 SEI 층의 특성 분석

[117] 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광법(ALPHA FT-IR, 브루커 옵틱스)의 흡광도 모드로, 각 모노머에서의 중합을 화학적으로 확인하였다. DMAMS와 C6FA 공중합체의 DMAMS 비율을 포함한 구조적 조성은 마이크로 초점 단색화 Al 소스(1486.7 eV)를 사용한 다목적 X-선 광전자 분광법(시그마 프로브, Thermo VG Scientific)을 통해 얻었다. iCVD 코팅 폴리머의 전해질 접촉각은 접촉각 분석기(Phoenix 150, SEO)로 측정하였다. 고해상도 집속 이온 빔(FIB, Helios G4 FX, 씨

모피서)을 사용하여 리튬 금속 위에 iCVD 코팅된 폴리머의 단면 이미지를 얻었다. 초고해상도 전계 방출 주사 전자 현미경(UHR FE-SEM, SU8230, Hitachi)을 사용하여 텐드라이트 및 SEI 층을 포함한 리튬 금속의 표면 형태를 관찰하였다. Si 웨이퍼에 코팅된 iCVD 폴리머 필름과 리튬 금속 산화 공정은 디지털 카메라(ILCE-7M3, SONY)를 사용하여 광학 이미지를 촬영하였다. 리튬 금속 산화에 대한 촬영은 6시간까지는 1시간마다, 그 이후부터 공기 노출 후 1일까지는 6시간마다 촬영 진행하였다. pDMAMS-SEI 층을 확인하기 위하여 현장 X선 광전자 분광법(In-situ XPS, Axis-Supra, Kratos)과 비행 시간 이차 이온 질량 분석법(TOF-SIMS, TOF.SIMS 5, ION-TOF)을 사용하여 깊이 프로파일링을 수행하였다. 현장 XPS를 사용하여 15kV 작동에서 Al K α 방사선원을 사용하여 1×10^{-9} torr에서 SEI 층의 구성 요소와 결합 상태를 조사하였다. XPS 깊이 프로파일링은 Ar 클러스터(10 keV)로 에칭하여 수행하였다. 또한 5×10^{-9} mbar의 진공 챔버에서 SEI 층의 화학 성분을 분석하기 위해 TOF-SIMS를 수행하였다. $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ 의 에칭 영역과 $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 의 분석 영역은 각각 Ar 클러스터(5 keV) 및 Bi $_3^+$ (60 keV) 이온 빔으로 스퍼터링 및 프로파일링하였다. 공기에 의한 산화를 방지하기 위해 모든 특성 분석 전에 리튬 금속을 Ar로 채워진 글러브 박스 안에 용접된 알루미늄 파우치에 밀봉하였다.

[118] iCVD 폴리머 필름의 타원측정 특성 분석

[119] 분광학적 타원측정법(자동 각도 ESM-300 베이스가 장착된 M2000U, J. A. Woollam)을 통해 Si 기판의 모든 iCVD 폴리머 필름의 굴절률(n) 및 두께(d)를 얻었다. 유기 전해질 내 폴리머 필름의 팽윤 비율은 25°C의 일정한 온도 조건에서 일립소미터의 광학 부착물인 액체 셀(5mL Heated Liquid CellTM, J. A. Woollam)에서 측정하였으며, d_{pristine} 과 d_{swollen} 은 각각 액체 셀에 전해질을 주입하기 전과 주입한 후의 두께이다.

[120]

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{d_{\text{swollen}} - d_{\text{pristine}}}{d_{\text{pristine}}} \times 100$$

[121] 구체적으로, 분광학적 타원측정은 공칭 각도 75°의 공기/막 계면에서 정렬하여 시작한 후, 400nm~800nm의 광학 파장에서 주변 공기 중 증착된 막의 두께와 굴절률을 측정했다. 모든 프로파일 데이터는 코시 모델을 통해 피팅하였다. 굴절률의 분산은 파장의 함수로서, 다음과 같이 설명된다.

[122]

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

- [123] 여기서 λ 는 빔의 파장이고, A, B, C는 데이터 피팅을 통해 도출된 광학 상수이다. 피팅에서 물리적으로 벗어나지 않기 위하여 상수의 범위는 $A > 0, 0 < B < 2, C = 0$ 으로 설정했다.
- [124] 팽윤 거동 관찰을 위해 전해질 충전 셀에 고정된 25nm SiO₂ 칼리브레이션 Si 웨이퍼를 사용하여 액체/고체 경계면에서의 액체 주변 모델을 확인했다. EC:DEC(3:7, v/v) 전해질의 광학 상수는 종래 보고된 문헌 값과 일치시켰다. 전해질을 박막에 침투시킨 후, 박막이 부풀어 오를 경우 해당 굴절률 구배가 폴리머 박막의 평면에 수직인 방향으로 발생한다고 가정했다. 등급이 매겨진 층을 5개의 층으로 나누고 각 층이 개별 굴절률을 갖는 것으로 분석했다. 모든 모델 적합도는 CompleteEASE 6 소프트웨어(J.A. Woollam)를 사용하여 5 이하의 MSE(평균 제곱 오차) 내에서 수행하였다.
- [125] 전기화학적 측정
- [126] 모든 전기화학적 테스트에서 EC:DEC(3:7, v/v) 전해질(Panax Etec)에 1.0M LiPF₆ 75 μ L가 포함된 2032형 코인 셀을 사용했다. 전체 전해질을 팽윤시키는 데 필요한 전해질의 양은 1.2% 미만(pDMAMS의 700 nm 미만)으로 이는 셀 작동에 미미한 양이며 실험적 오류 허용 범위에 속한다. 분리막은 폴리프로필렌-폴리에틸렌-폴리프로필렌(25 μ m, Celgard)을 사용하였다. 고순도 Li박(200 μ m, 99.95%(신형이앤티)), LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂(NMC 622) 시트(94% 활물질, 웰코스)를 1 cm²로 편칭하여 베어-Li 대칭 셀 및 베어 Li||NMC 전체 셀로 사용하였다. Li-Li 대칭 셀의 정전류 사이클링 측정은 1mA cm⁻²(1mAh cm⁻²)의 전류 밀도로 수행되었다. Li||NMC 전체 셀은 C/20 충전/방전에서 첫 번째 활성화 싸이클 후 3.0V ~ 4.2V의 전압 창 내에서 1C(2mA cm⁻², 177mA g⁻¹)로 순환시켰다. 전기 임피던스 분광법(EIS) 측정은 ZIVE MP1 시스템에서 수행하였다. 리튬 전극의 임피던스 데이터는 ZIVE의 ZMAN 소프트웨어를 사용하여 저항(R)과 정위상 요소(CPE)로 구성된 등가 회로에 Nyquist 플롯을 피팅하여 계산하였다. 대칭 셀과 전체 셀에 대한 사이클링 테스트는 환경 챔버의 Wonatech 배터리 시스템에서 수행하였다. EIS 측정은 10mV의 진폭으로 100mHz ~ 1MHz의 주파수 범위에서 수행하였다. iCVD 코팅 고분자 필름의 이온 전도도는 스테인레스 스틸/iCVD 코팅 고분자 필름/스테인레스 스틸 셀을 조립하여 동일한 장치를 통해 측정하였다. 이온 전도도는 다음 수식을 사용하여 Nyquist 플롯으로 계산하였다.

[127]

$$\sigma = t/(R \times A)$$

- [128] 여기서 σ 는 이온 전도도, t는 두께, R은 저항, A는 iCVD 코팅된 고분자 필름의 면적이다. 전이 수 측정을 위해 리튬 대칭 셀에 10mV 정전압 바이어스를 1시간 동안 적용했으며, 리튬 이온 전이 수(tLi⁺)는 다음 브루스-빈센트-에반스 방정식을 통해 구했다.

[129]

$$t_{Li^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)}$$

[130] 여기서 I_s 와 I_0 은 각각 정상 상태 전류와 초기 전류, ΔV 는 인가 전위, R_s 와 R_0 은 각각 편광 전후의 정상 상태 저항과 초기 저항이다.

[131] 또한, NMC 양극의 안정성과 리튬 금속 음극과 증착된 고분자 사이의 계면을 확인하기 위해 순환 전압전류법, 정전류식 간헐적 적정법(GITT), 플로팅 실험을 수행했다. 순환 전압 측정 테스트는 0.1mV ~ 1V의 전압 범위 내에서 3사이클 동안 수행하였다. GITT 실험에서는 전체 셀을 C/2에서 5분 동안 방전 및 충전을 반복한 후 충전 전압 내에서 1시간 동안 휴식을 취하는 방식으로 수행하였다. 리튬 이온 확산도는 전극의 평면 형상을 고려하여 웨프너-허긴스 방법을 사용하였다. 플로팅 테스트의 경우, 전체 셀을 0.05°C에서 4.0V로 충전한 후 최대 4.9V까지 10시간 동안 적용했다.

[132]

[133] **실시예 1: 100 nm pDMAMS**

[134] NMC계 양극 활물질 94%, 도전재 3%, 바인더 3%의 중량비로 혼합되어 알루미늄 집전체에 도포된 양극을 사용하였다 (2mAhcm⁻²). iCVD 공정으로 약 100 nm 두께의 pDMAMS [poly(dimethylaminomethyl styrene)] 고분자가 덮여 보호된 약 200 μm 두께의 리튬 금속과 양극 사이에 25 μm 두께의 분리막 (Celgard 2325)을 게재하고 전해질을 주입하여 2032 type coin cell을 리튬 금속 이차전지로 제작하였다. 전해질은 EC: DEC가 3:7의 부피비로 이루어진 유기 용매와 1M LiPF₆의 염이 용해된 것을 사용하였다. 상기 제조 방법 중 NMC계 양극을 사용하지 않고 동일한 리튬 금속 음극을 양극 위치에 게재하여 제작한 2032 type coin cell을 리튬 금속 대칭 전지로 사용하였다. 구체적으로, pDMAMS 고분자 박막을 iCVD 공정을 이용하여 제조하였다. iCVD 챔버 내에 기판을 위치시키고, 기판의 온도를 40°C로 유지하였다. 그 후 다이메틸아미노메틸 스티렌 (dimethylaminomethyl styrene, DMAMS)와 개시제인 터트-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 0.82, 0.59 sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버 내 압력은 200 mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 140°C로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 pDMAMS 호모폴리머를 제조하였다. 여기서, 2.4 nm/min의 증착 속도로 목적하는 고분자 박막의 두께를 획득하였다.

[135]

[136] **실시예 2: 10 nm pDMAMS**

[137] 상기 실시예 1의 음극에서 pDMAMS 고분자 보호층의 두께가 약 10 nm인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인셀을 제조하였다.

[138]

[139] **실시예 3: 500 nm pDMAMS**

[140] 상기 실시예 1의 음극에서 pDMAMS 고분자 보호층의 두께가 500 nm인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인셀을 제조하였다.

[141]

[142] **실시예 4: 100nm pDVB**

[143] 상기 실시예 1의 음극에서 pDVB (polydivinylbenzene) 고분자 보호층의 두께가 약 100nm인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인셀을 제조하였다. 구체적으로, pDVB 고분자 박막을 iCVD 공정을 이용하여 제조하였다. iCVD 챔버 내에 기판을 위치시키고, 기판의 온도를 30°C로 유지하였다. 그 후 다이바이닐벤젠 (divinylbenzene)와 개시제인 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 2.50, 0.89 sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버 내 압력은 300 mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 140°C로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 pDVB 호모폴리머를 제조하였다. 여기서, 6.1 nm/min의 증착 속도로 목적하는 고분자 박막의 두께를 획득하였다.

[144]

[145] **실시예 5: 100nm pC6FA**

[146] 상기 실시예 1의 음극에서 pC6FA [poly{2-(perfluorohexyl) ethyl acrylate}] 고분자 보호층의 두께가 약 100 nm인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인셀을 제조하였다. 구체적으로, pC6FA 고분자 박막을 iCVD 공정을 이용하여 제조하였다. iCVD 챔버 내에 기판을 위치시키고, 기판의 온도를 30°C로 유지하였다. 그 후 2-퍼플루오로헥실 에틸 아크릴레이트 [2-(perfluorohexyl) ethyl acrylate], C6FA]와 개시제인 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 0.55, 0.30 sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버 내 압력은 100 mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 140°C로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 pC6FA 호모폴리머를 제조하였다. 여기서, 12.5 nm/min의 증착 속도로 목적하는 고분자 박막의 두께를 획득하였다.

[147]

[148] **실시예 6: 100 nm pEGDMA**

[149] 상기 실시예 1의 음극에서 pEGDMA [poly(ethylene glycol dimethacrylate)] 고분자의 두께가 약 100 nm인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인셀을 제조하였다. 구체적으로, pEGDMA 고분자 박막을 iCVD 공정을 이용하여 제조하였다. iCVD 챔버 내에 기판을 위치시키고, 기판의 온도를 30°C로 유지하였다. 그 후 에틸렌 글리콜 다이메틸아크릴레이트 (ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)와 개시제인 tert-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 0.33, 0.44 sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버 내 압력은 150 mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를

140 °C로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 pEGDMA 호모폴리머를 제조하였다. 여기서, 4.0 nm/min의 증착 속도로 목적하는 고분자 박막의 두께를 획득하였다.

[150]

[151] **실시예 7: 100 nm pAA**

[152] 상기 실시예 1의 음극에서 pAA 고분자의 두께가 약 100 nm인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 코인셀을 제조하였다. 구체적으로, pAA [poly(acrylic acid)] 고분자 박막을 iCVD 공정을 이용하여 제조하였다. iCVD 챔버 내에 기판을 위치시키고, 기판의 온도를 30 °C로 유지하였다. 그 후 아크릴산(acrylic acid)와 개시제인 터트-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide, TBPO)를 각각 1.43, 0.74 sccm의 비율로 기화시켜 화학기상증착기 챔버로 이송하고, 챔버 내 압력은 200 mTorr 진공 상태를 유지하여 주며, 동시에 필라멘트를 140°C로 가열하여 상기 기판에 흡착된 단량체들을 라디칼 중합시켜 pAA 호모폴리머를 제조하였다. 여기서, 8.0 nm/min의 증착 속도로 목적하는 고분자 박막의 두께를 획득하였다.

[153]

[154] **비교예 1: 200 μm 순수 리튬 금속**

[155] 상기 실시예 1에서 고분자 보호막을 덮지 않은 약 200 μm 두께의 순수한 리튬 금속을 사용하여 동일한 크기의 2032 type coin cell을 제작하였다.

[156]

[157] **실험예 1: 굴절을 및 팽윤을 분석**

[158] 본 발명의 실시예에 따른 고분자 박막에 대한 엘립소미터 리퀴드셀로 얻어진 박막의 굴절을 및 팽윤성을 측정하였다. 실리콘 웨이퍼 (Si wafer) 기판 상에 100 nm 두께로 증착된 고분자 박막을 리퀴드셀 내로 준비하고, 전해질을 리퀴드셀 내부로 주입하기 전후로 하여 고분자 박막의 굴절을 변화 및 팽윤비 (swelling ratio) 변화를 표 4에 기록하였다.

[159] [표4]

	굴절을 변화 ($n @ 632.8 \text{ nm}$)	팽윤율 (%)
실시예 1	1.560 → 1.392	164
실시예 4	1.589 → 1.579	6
실시예 5	1.364 → 1.364	12
실시예 6	1.517 → 1.511	2
실시예 7	1.521 → 1.494	16

[160]

[161] **실험예 2: 사이클 수명**

[162] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1에서 제조된 리튬 금속 대칭 전지들에 1 mAc_m-2의 전류밀도를 각각 1시간씩 충방전을 진행하였고, 과전압이 5V이상 발생한 사이클 수를 표 5에 기록하였다.

[163] [표5]

	리튬대칭 전지 사이클 수
실시예 1	425
실시예 2	70
실시예 3	90
실시예 4	140
실시예 5	15
실시예 6	110
실시예 7	250
비교예 1	75

[164] 비교예 1의 고분자 박막이 없는 리튬 대칭 전지에 비해 pDMAMS 고분자 박막으로 보호된 실시예 1의 리튬 대칭 전지의 사이클 수가 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 팽윤율이 15%이상인 실시예 7과 실시예 1에서 비교예 대비 유의미한 사이클 수명 향상을 확인할 수 있었다.

[165]

[166] **실험예 2: 충/방전 시험**

[167] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1에서 제조된 리튬 금속 이차전지들은 다음의 충/방전 시험으로 평가하였다. 충/방전 시험의 제1사이클은 이차전지의 전압이 4.2V가 될 때 까지 0.5C의 정전류로 충전한 후 3.0V가 될 때까지 0.5C의 정전류로 방전을 실시하였다. 이 후에는 리튬 금속 이차전지를 1C, 4.2V의 CC/CV의 조건으로 충전 후, 방전 1C, CC 3V의 조건으로 충/방전 시험을 실시하였다. 이 때 초기 비용량 대비 80%에 도달하는 지점의 사이클 수를 하기 표 6에 기록하였다.

[168] [표6]

	초기 용량 대비 80% 시점의 사이클 수
실시예 1	272
실시예 2	147
실시예 3	128
실시예 4	141
실시예 5	61
실시예 6	159
실시예 7	200
비교예 1	101

- [169] 비교예 1의 리튬 금속 이차전지에 비해 실시예 1의 리튬 금속 이차전지의 사이클 수가 크게 향상된 것을 통해 pDMAMS고분자 박막이 리튬 금속의 덴드라이트 형성 및 죽은 리튬의 형성을 억제하는 것을 알 수 있다. 또한, 팽윤율이 15% 이상인 실시예 7과 실시예 1에서 비교예 대비 유의미한 사이클 수명 향상을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 음극 집전체;
 상기 음극 집전체 상에 형성된 리튬 금속층; 및
 상기 리튬 금속층 상에 형성된 고분자 보호 박막층;을 포함하며,
 상기 고분자 보호 박막층은 전해질 팽윤성 고분자를 포함하고, 상기 전해
 질 팽윤성 고분자는 아래 수학적 식 1로 표시되는 팽윤율(%)을 15% 이상으
 로 갖는, 리튬 금속 전지용 전극.
 [수학적 식 1]

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \frac{d_{\text{swollen}} - d_{\text{pristine}}}{d_{\text{pristine}}} \times 100$$

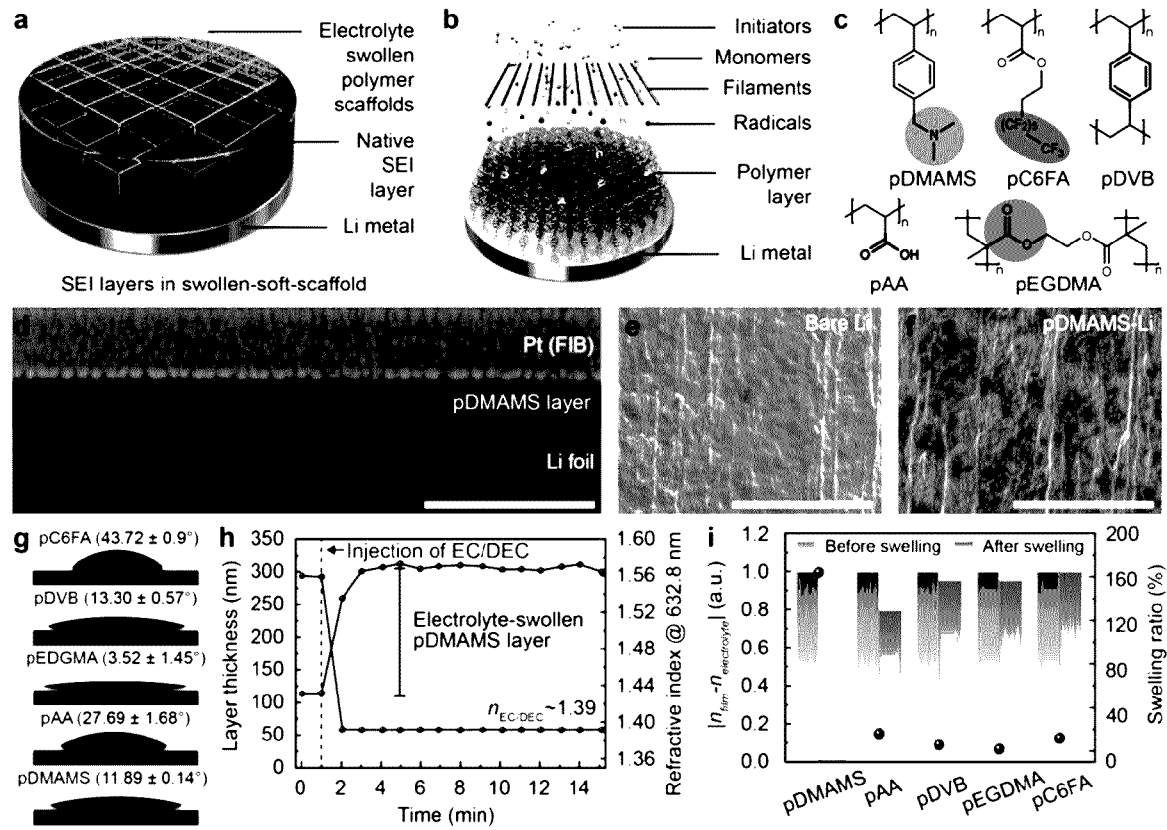
여기서, d_{pristine} 는 팽윤 전의 고분자 보호 박막층 두께, d_{swollen} 은 팽윤 후의 고
 분자 보호 박막층 두께이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 전해질 팽윤성 고분자는 다이메틸아미노메틸 스티렌
 (dimethylaminomethyl styrene), 에틸렌 글리콜 다이메틸아크릴레이트
 (ethylene glycol dimethacrylate), 아크릴산 (acrylic acid), 2-(퍼플루오로헥
 실) 에틸 아크릴레이트 [(2-perfluorohexyl) ethyl acrylate)], 및 다이바이닐
 벤젠 (divinylbenzene)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체를
 포함하는 중합체인, 리튬 금속 전지용 전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 전해질 팽윤성 고분자는 pDMAMS [poly(dimethylaminomethyl
 styrene)], pDVB (polydivinylbenzene), pC6FA [poly{2-(perfluorohexyl)
 ethyl acrylate}], pEGDMA [poly(ethylene glycol dimethacrylate)], 및 pAA
 [poly(acrylic acid)]로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 고분자를 포함
 하는, 리튬 금속 전지용 전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 고분자 보호 박막층은 상기 음극 집전체와 리튬 금속층이 접하는 면
 을 모두 또는 일부를 덮도록 구비된, 리튬 금속 전지용 전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 고분자 보호 박막층은 10 내지 500 nm 범위의 두께를 갖는, 리튬 금
 속 전지용 전극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 고분자 보호 박막층은 개시제를 사용하는 iCVD 공정을 기반으로
 하여 형성되고, 상기 개시제는 터트-부틸 퍼옥사이드 (tert-butyl peroxide,
 TBPO)를 포함하는, 리튬 금속 전지용 전극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,

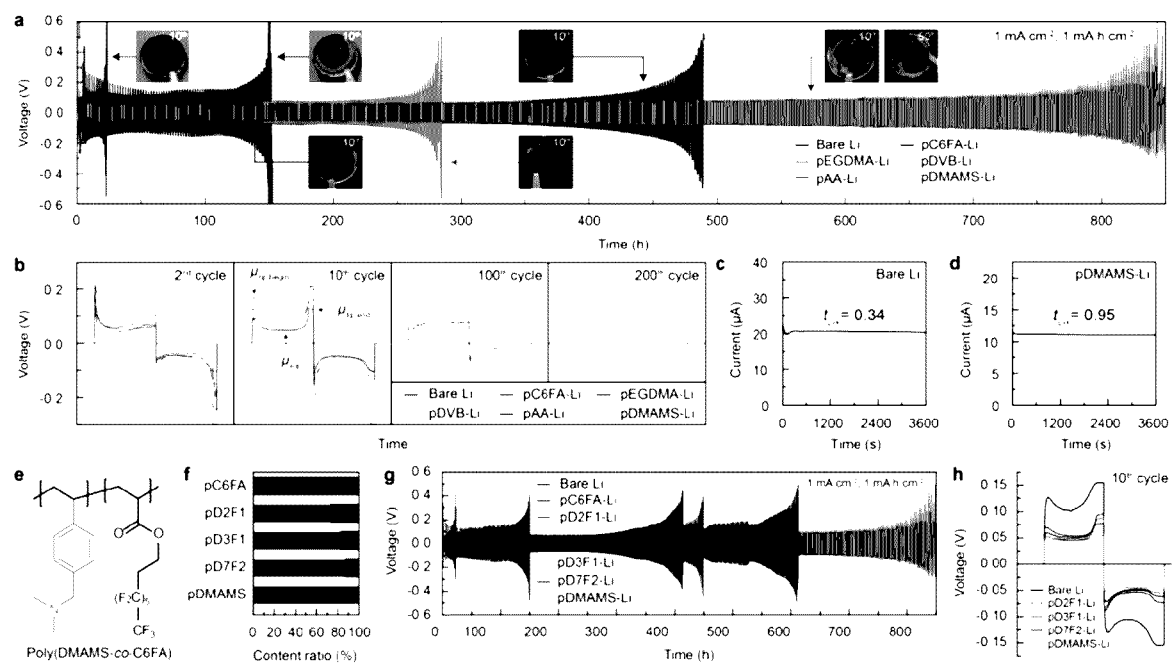
상기 전해질 팽윤성 고분자는 전해액에 팽윤되어 고체-전해질층 복합체를 형성하는, 리튬 금속 전지용 전극.

- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 전해액은 브루스-빈센트 방법을 통하여 측정한 리튬 이온 전달수(t_{Li^+})가 0.2 내지 1 범위인, 리튬 금속 전지용 전극.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 리튬 금속층은 1 내지 200 μm 두께를 갖는, 리튬 금속 전지용 전극.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 리튬 금속 전지용 전극인 음극; 양극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 전해질 층;을 포함하며,
상기 음극은 표면에 형성된 고체-전해질 계면층(Solid electrolyte interphase)을 포함하는, 이차 전지.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 고체-전해질 계면층은 Li_2O 프리-SEI 층인, 이차 전지.
- [청구항 12] 제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 리튬 금속 전지용 전극의 제조 방법으로서,
개시제를 사용하는 화학 기상 증착 (initiated Chemical Vapor Deposition; iCVD) 공정으로 음극 집전체 상에 고분자 보호 박막층을 형성하는 것을 포함하며,
상기 고분자 보호 박막층은 전해질 팽윤성 고분자를 포함하고, 상기 전해질 팽윤성 고분자는 다이메틸아미노메틸 스티렌(dimethylaminomethyl styrene), 에틸렌 글리콜 다이메틸아크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate), 아크릴산 (acrylic acid), 2-(퍼플루오로헥실) 에틸 아크릴레이트 [(2-perfluorohexyl) ethyl acrylate)], 및 다이바이닐벤젠 (divinylbenzene)으로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체로부터 형성되는, 리튬 금속 전지용 전극 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 개시제를 사용하는 화학 기상 증착 공정에서, 터트-부틸 퍼옥사이드 (tert-butyl peroxide, TBPO)를 포함하는 개시제를 사용하여 수행되는, 리튬 금속 전지용 전극 제조 방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 개시제를 사용하는 화학 기상 증착 공정에서, 2 nm/min^{-1} 내지 14 nm/min^{-1} 의 증착 속도로 수행되는, 리튬 금속 전지용 전극 제조 방법.

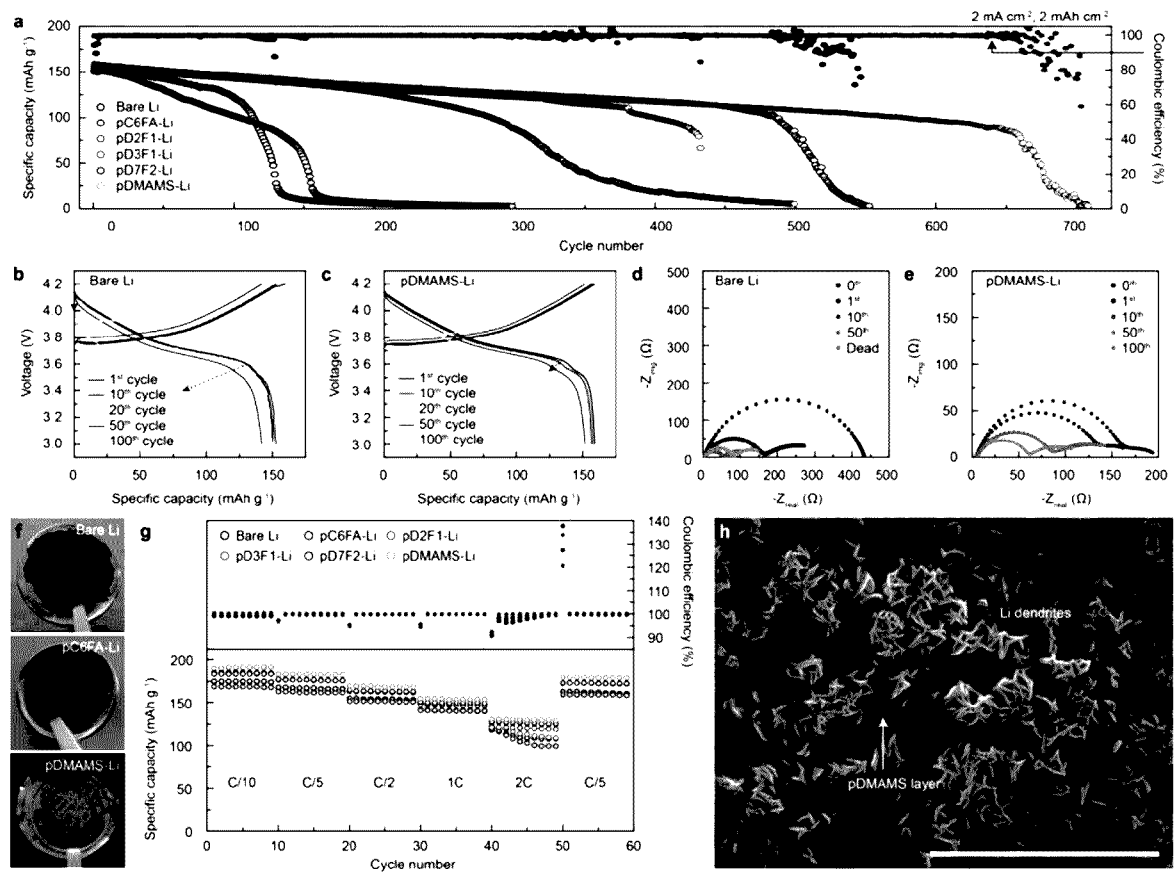
[도1]



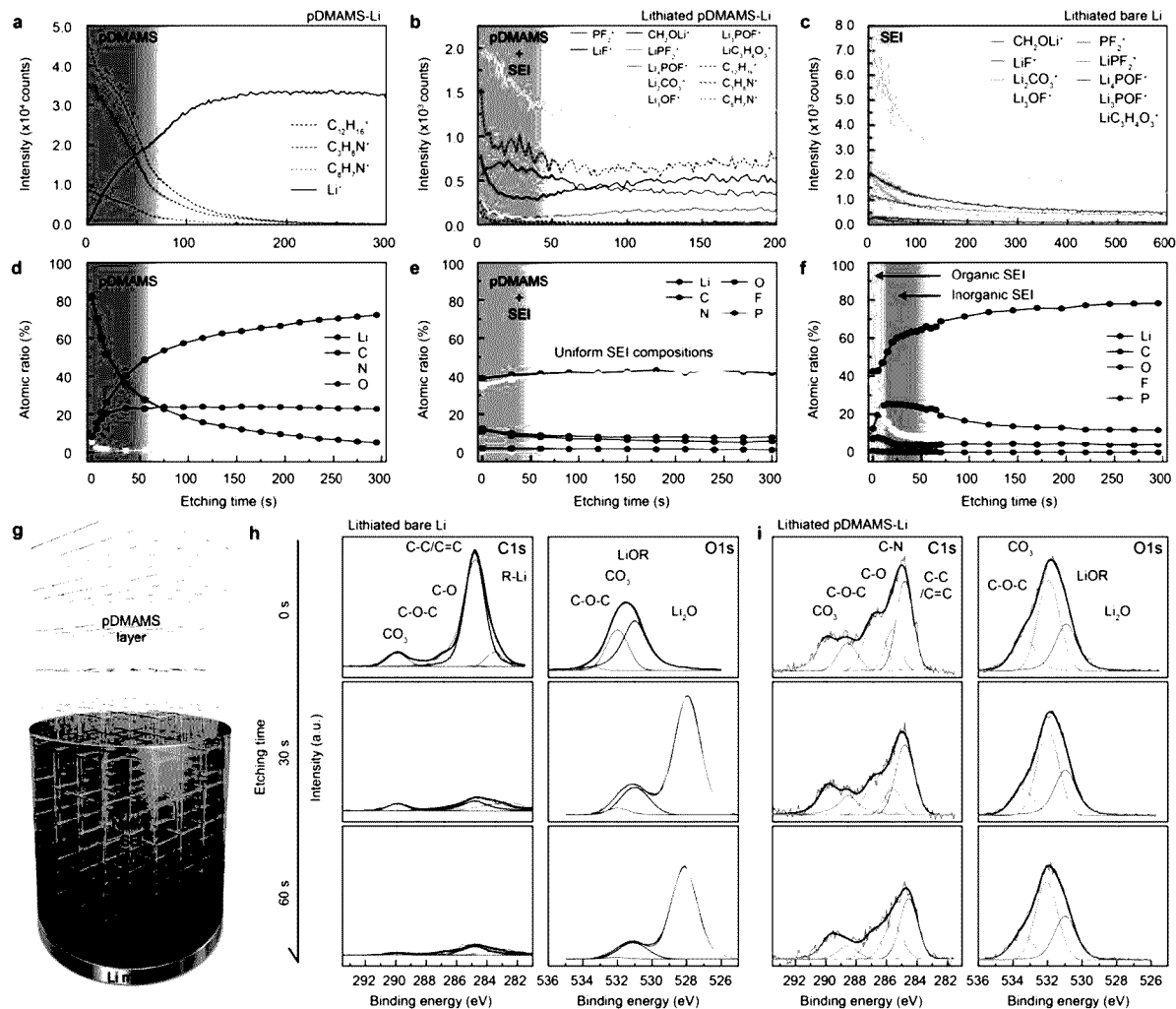
[도2]



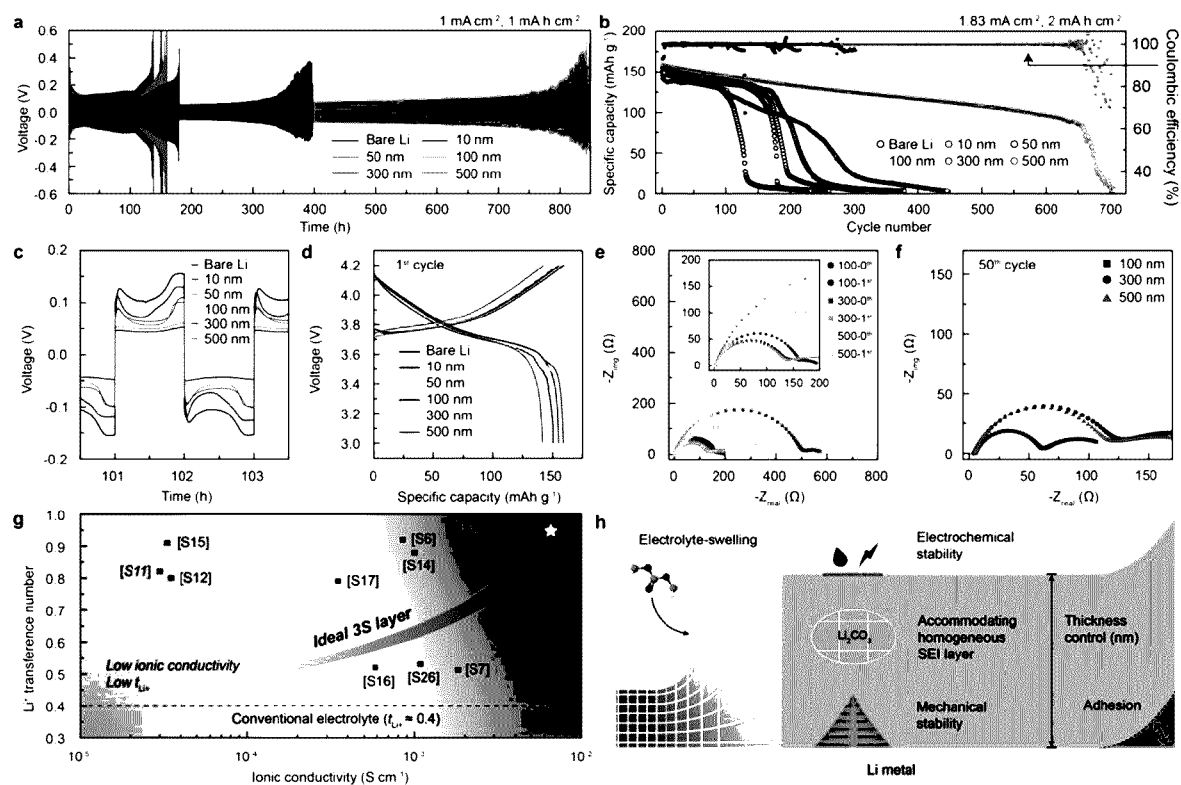
[도3]



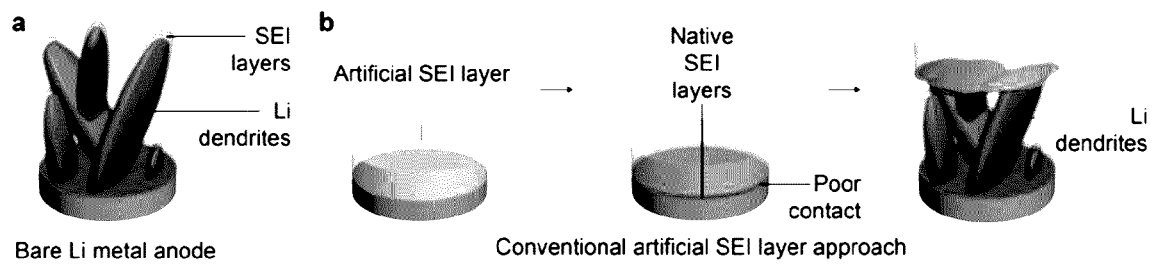
[도4]



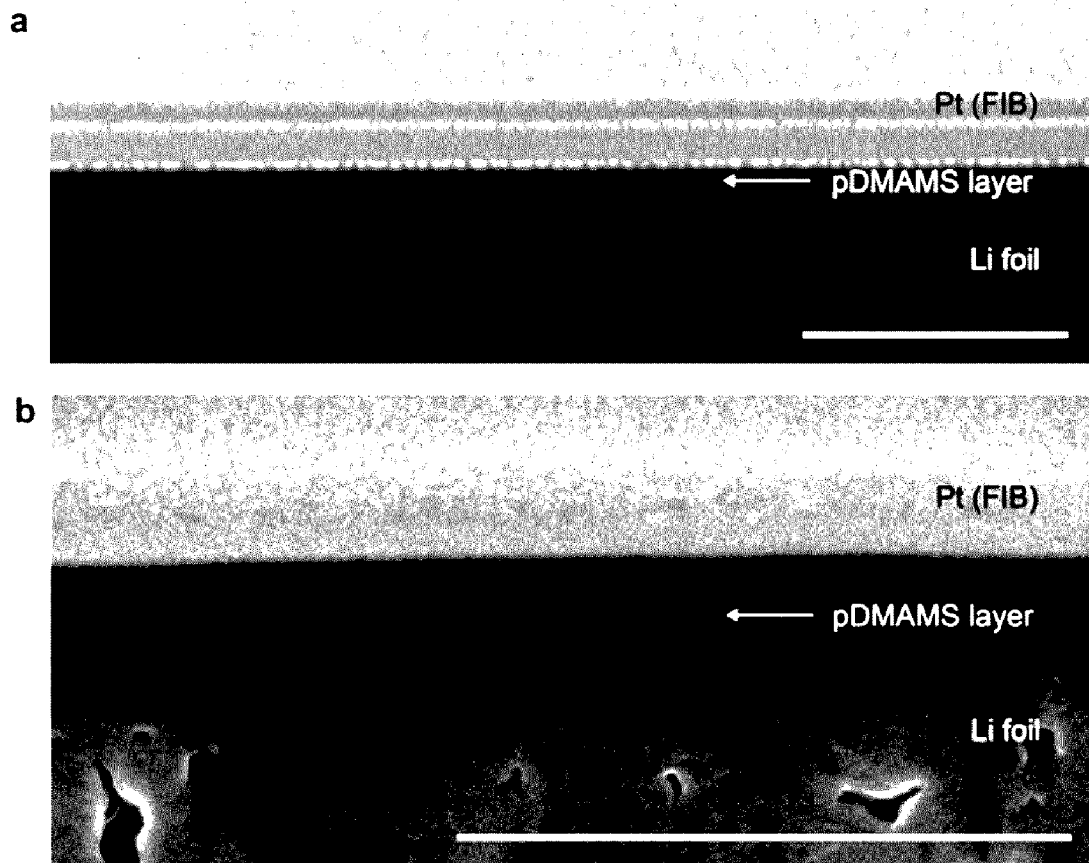
[도5]



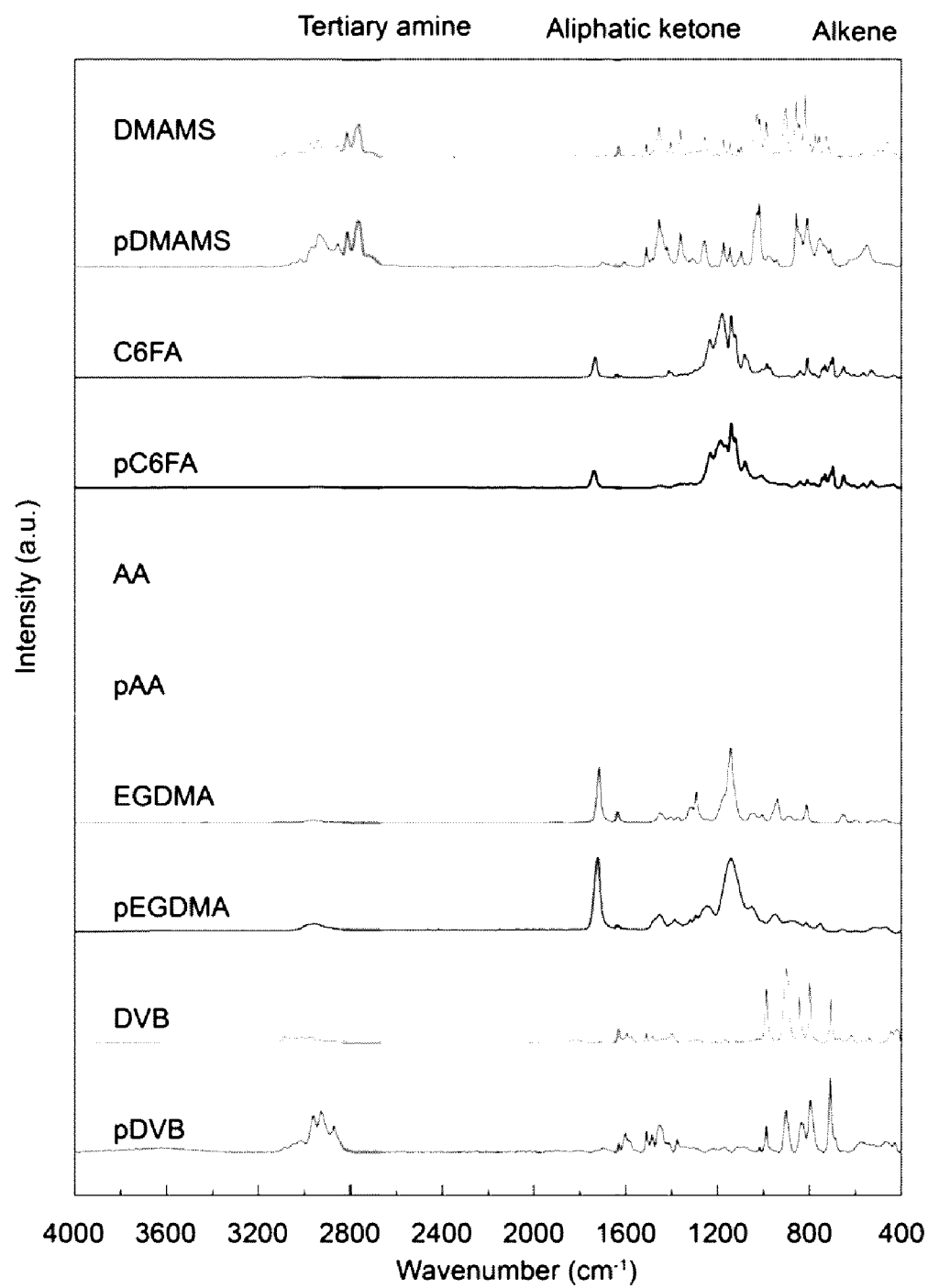
[도6]



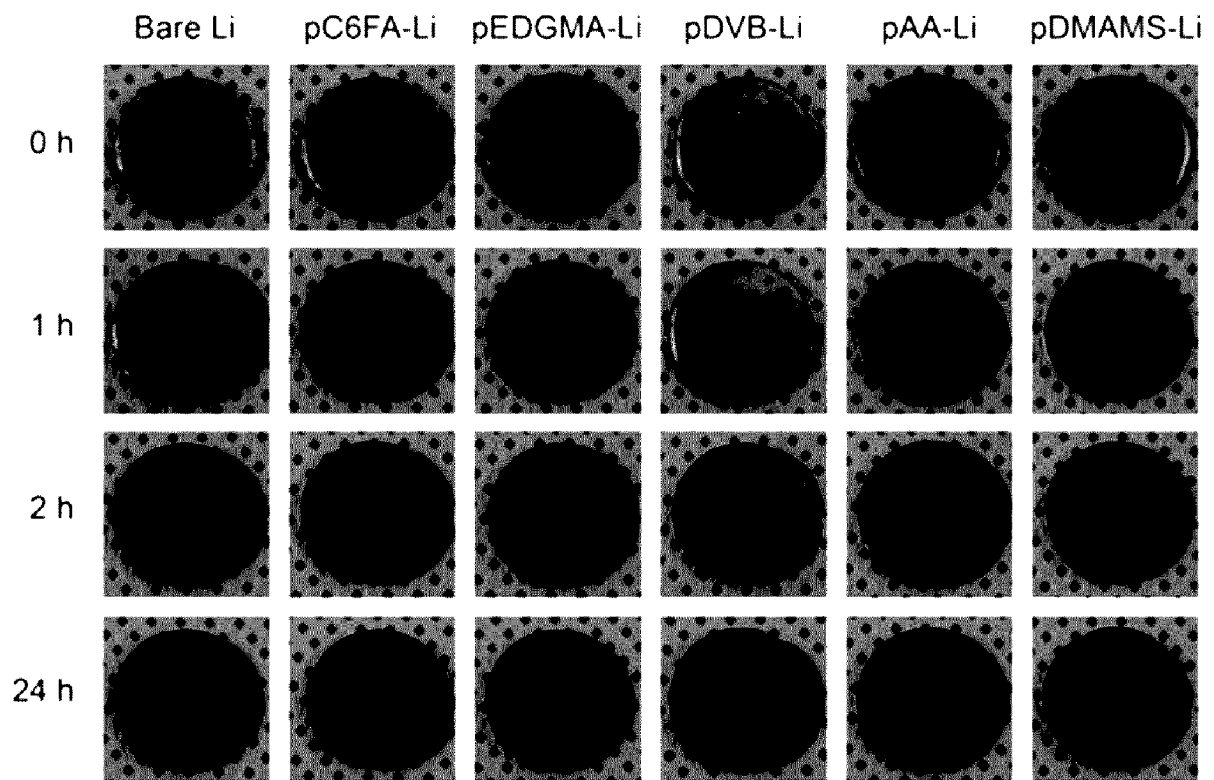
[도7]



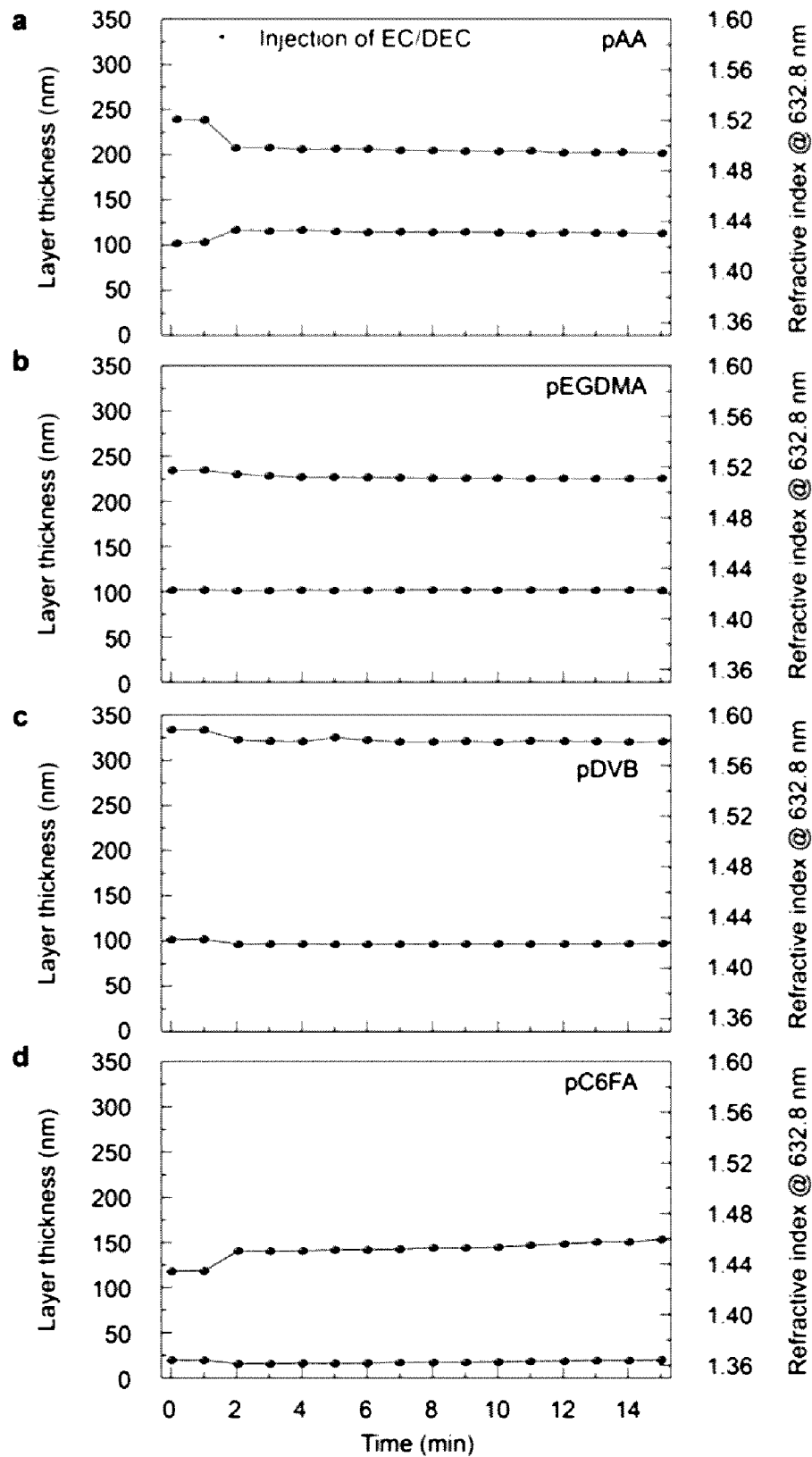
[도8]



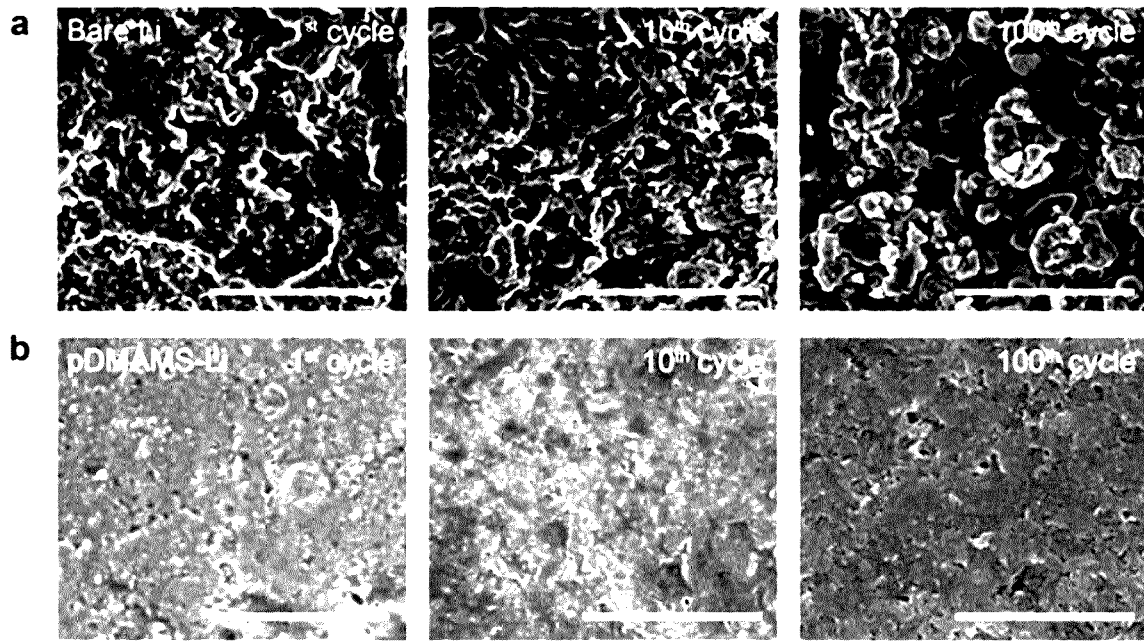
[도9]



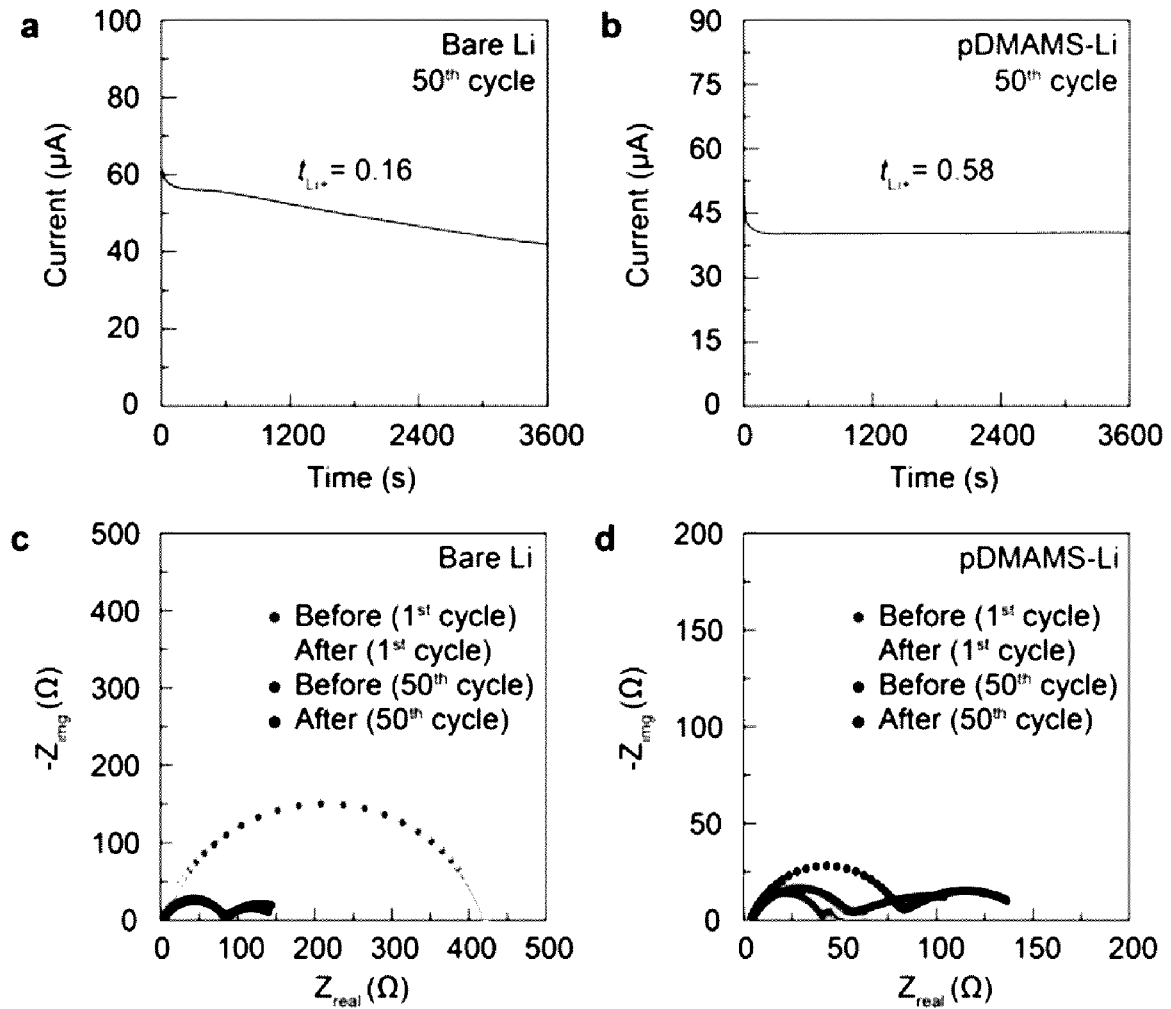
[도 10]



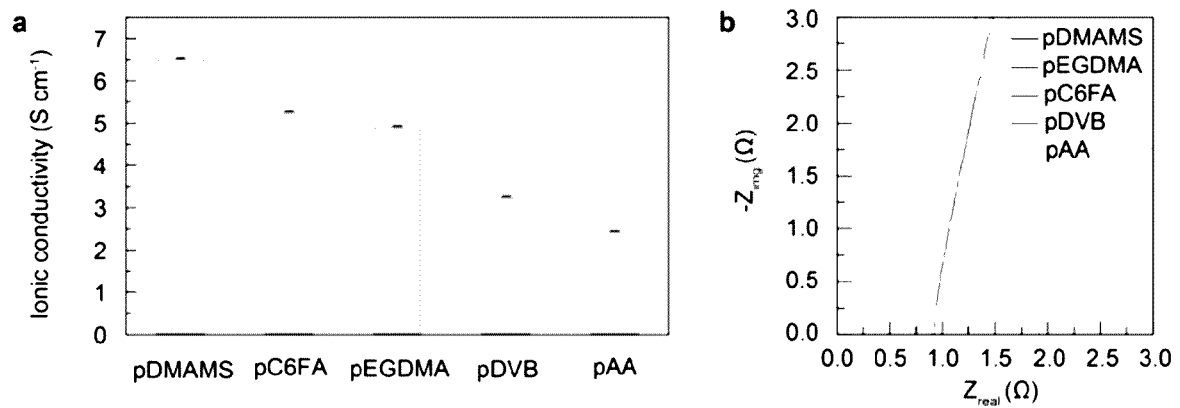
[도11]



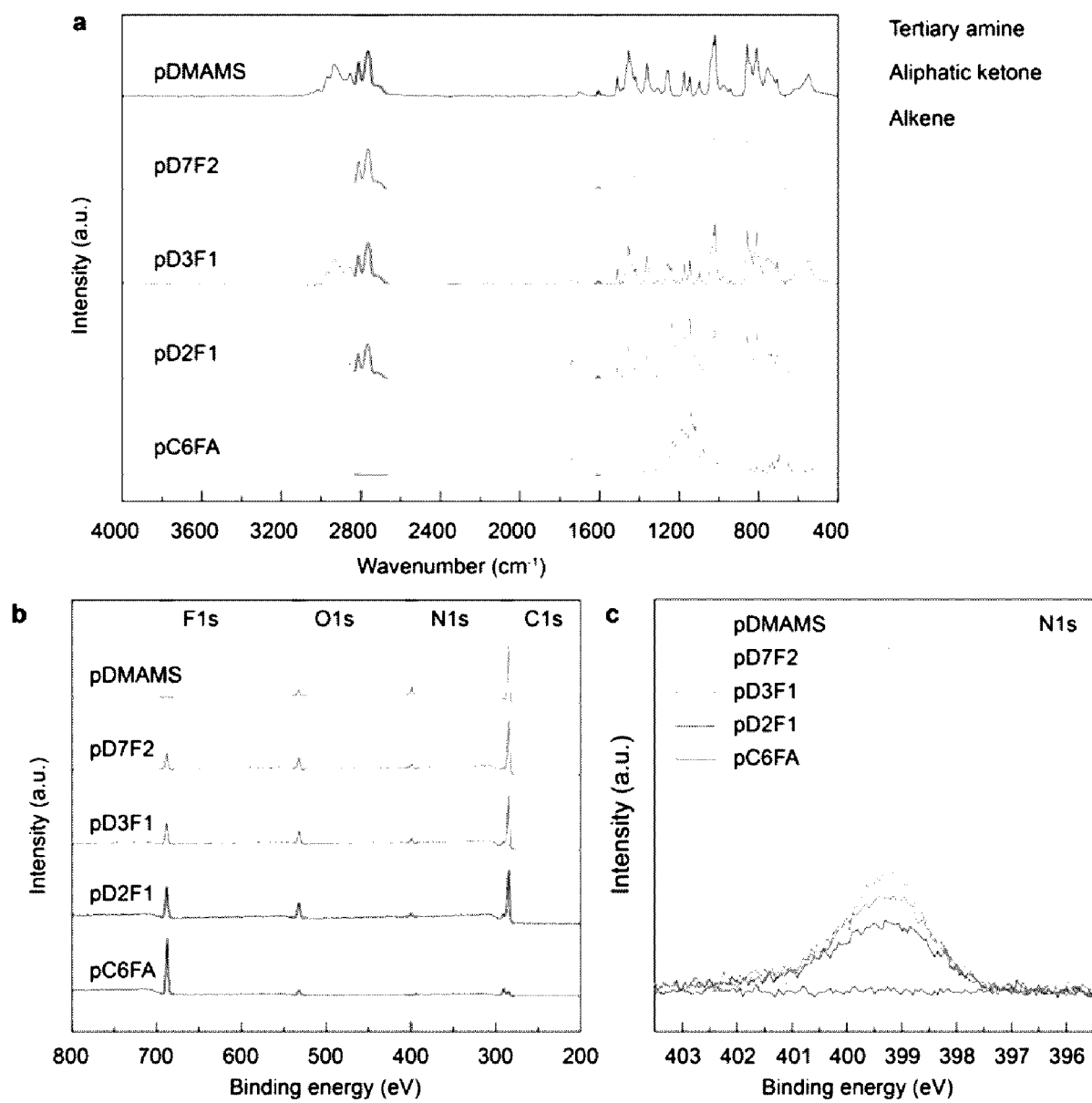
[도12]



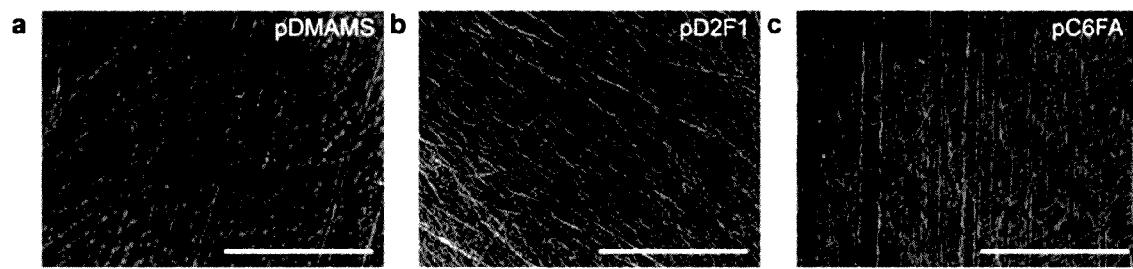
[도13]



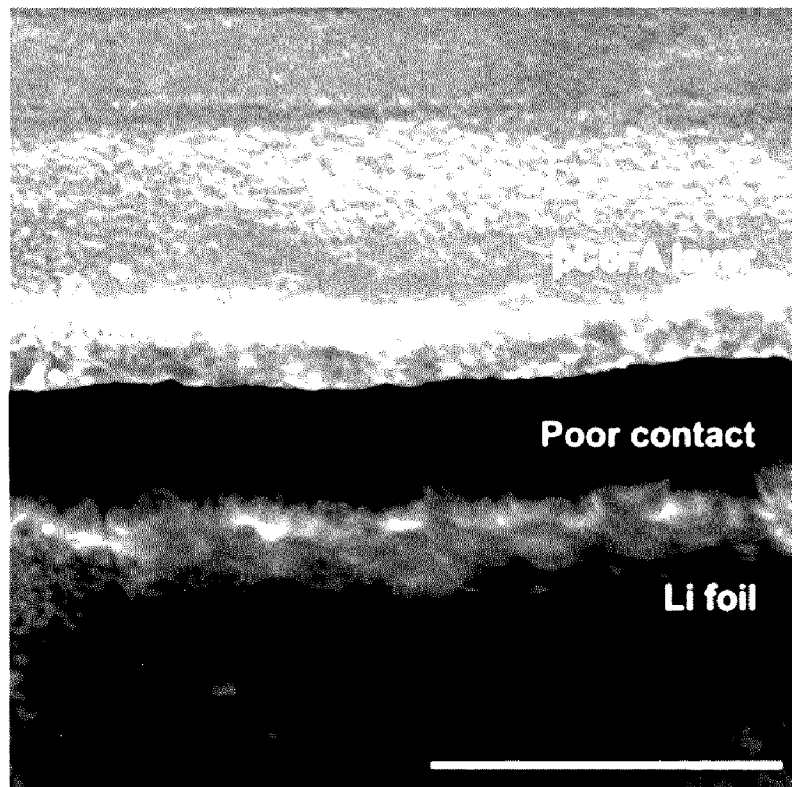
[도14]



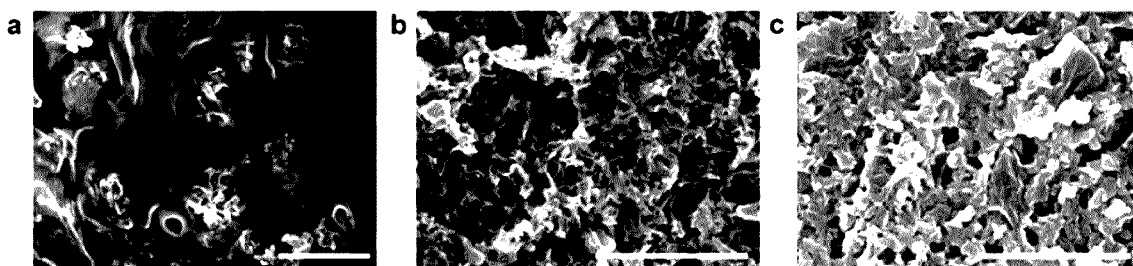
[도15]



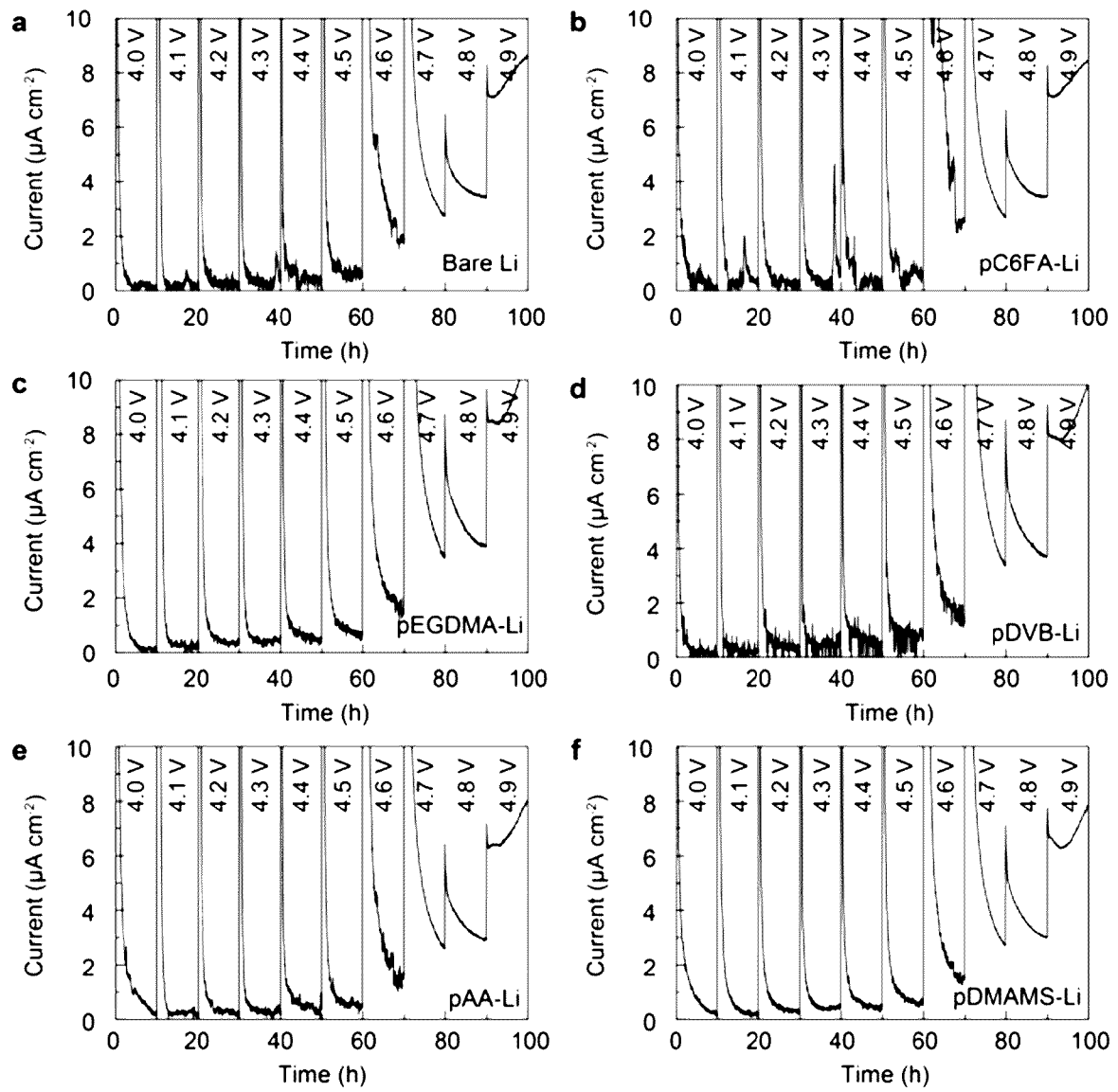
[도16]



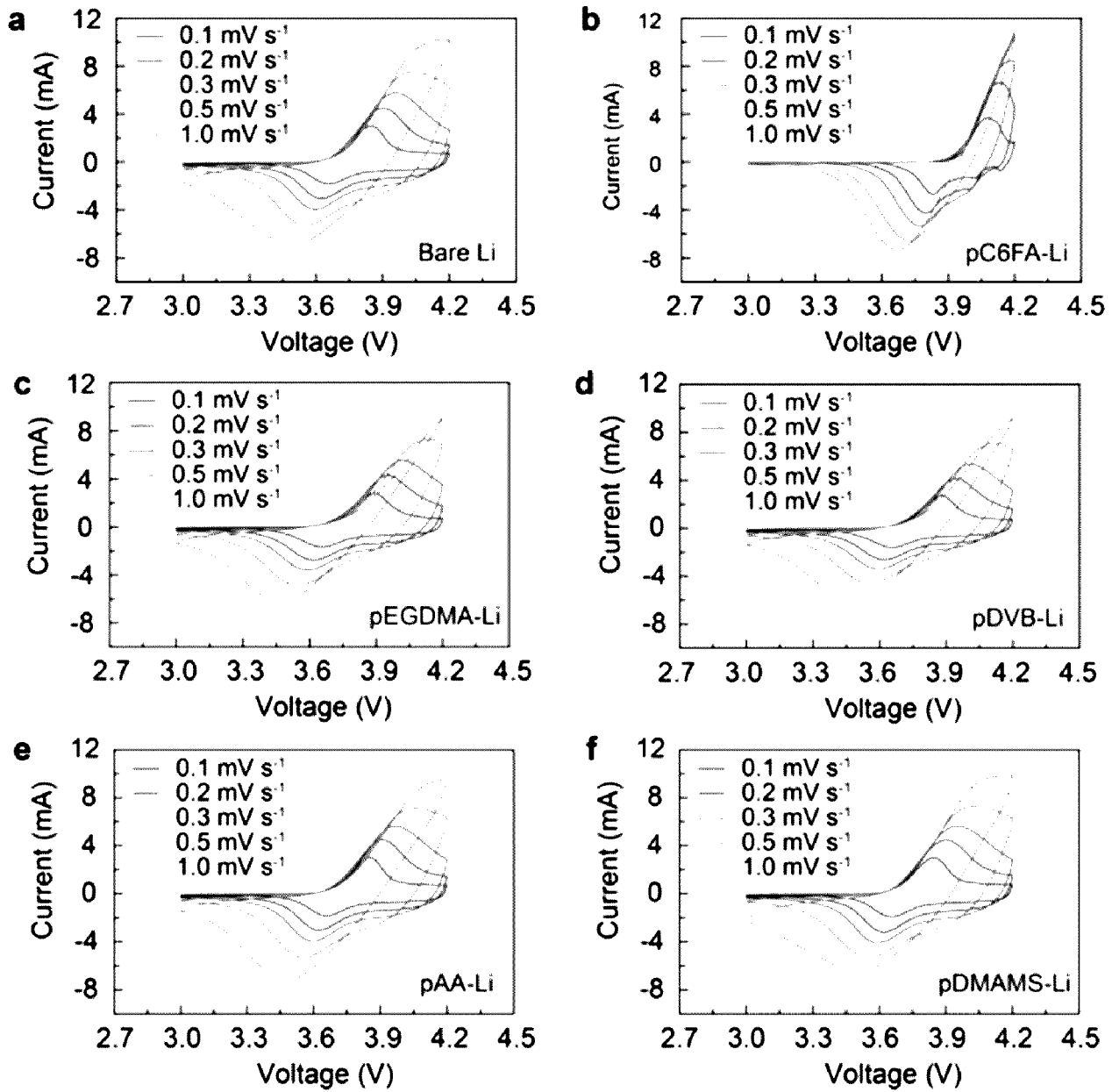
[도17]



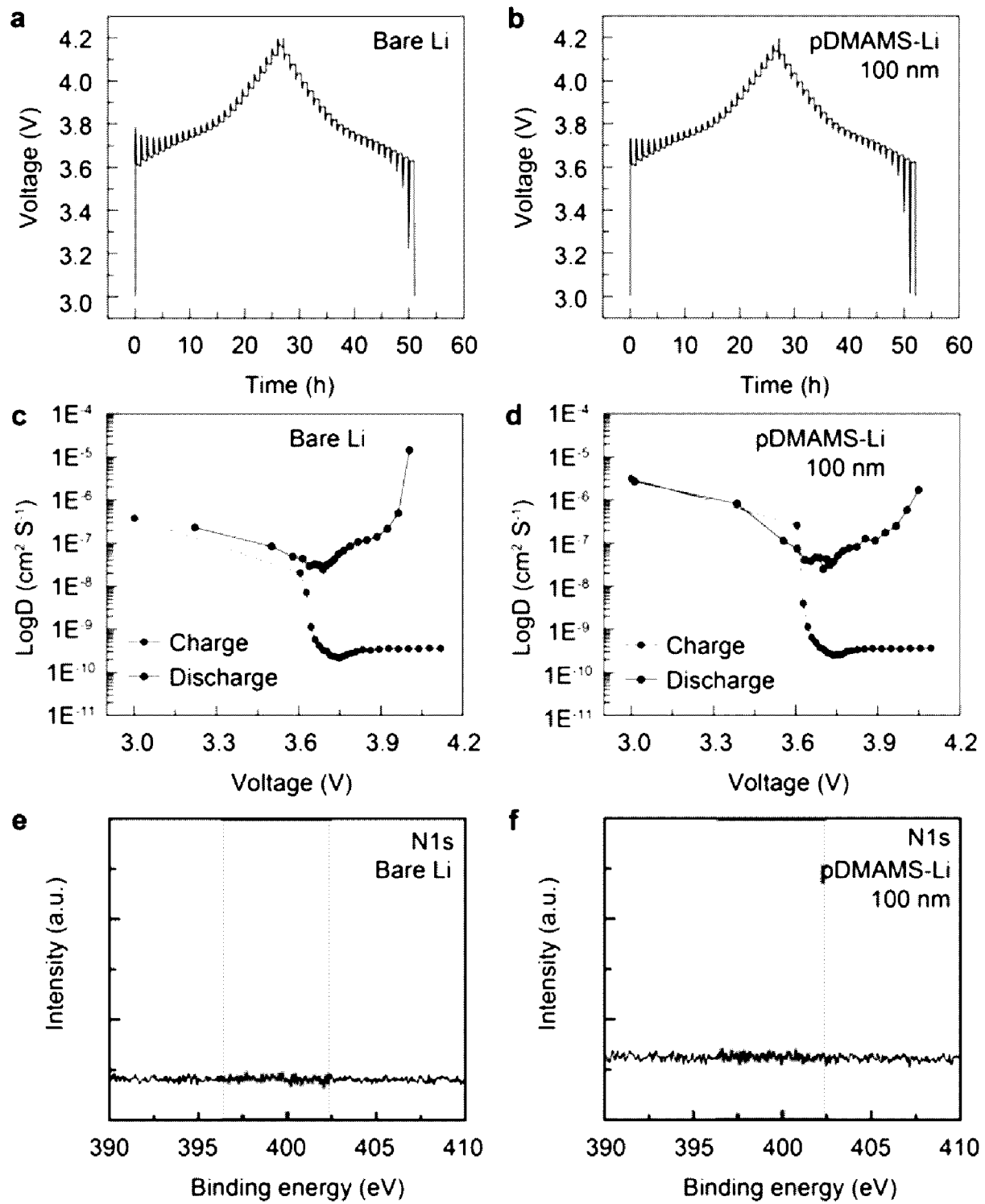
[도18]



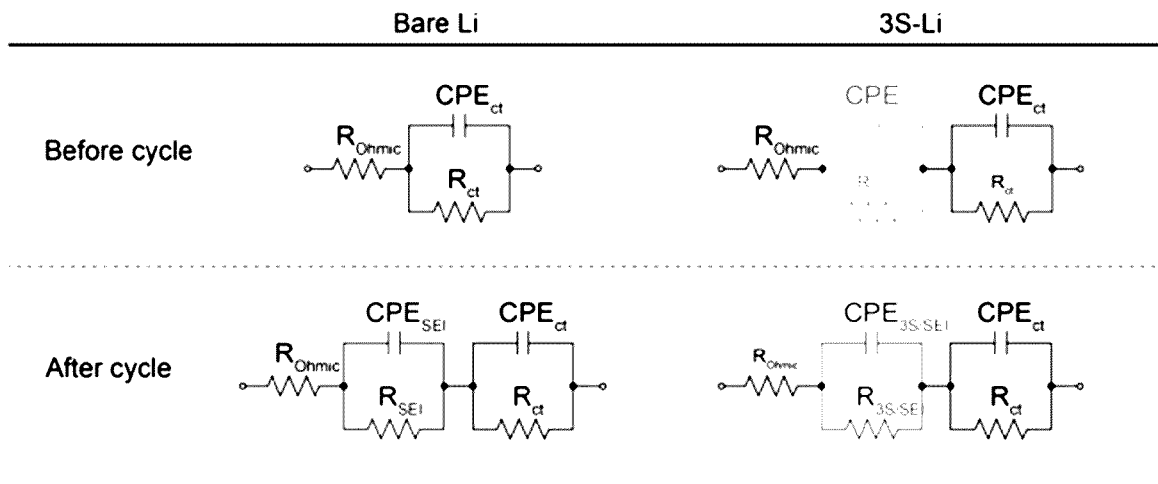
[도 19]



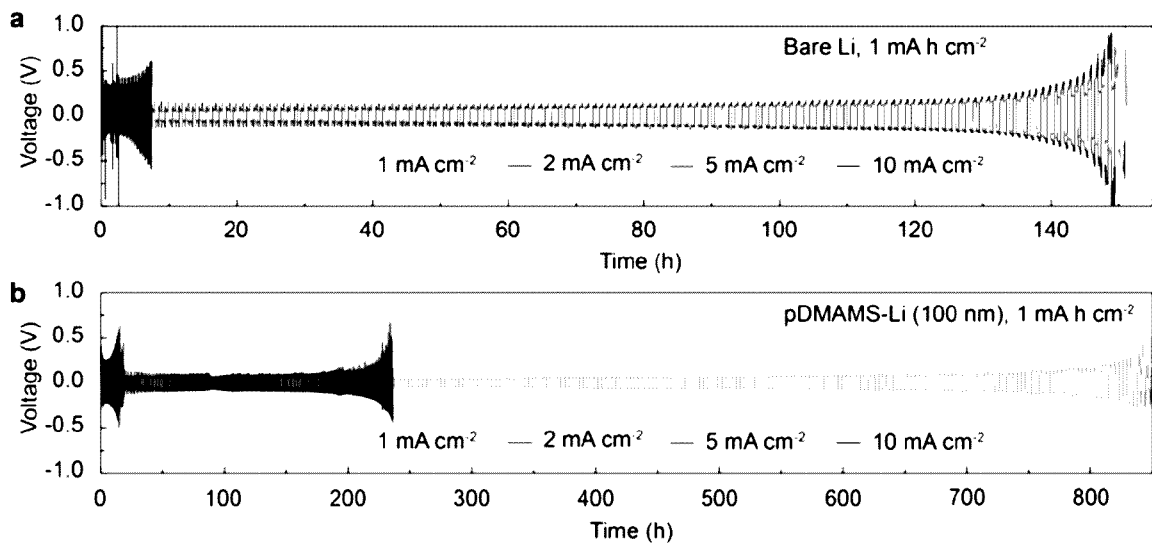
[도20]



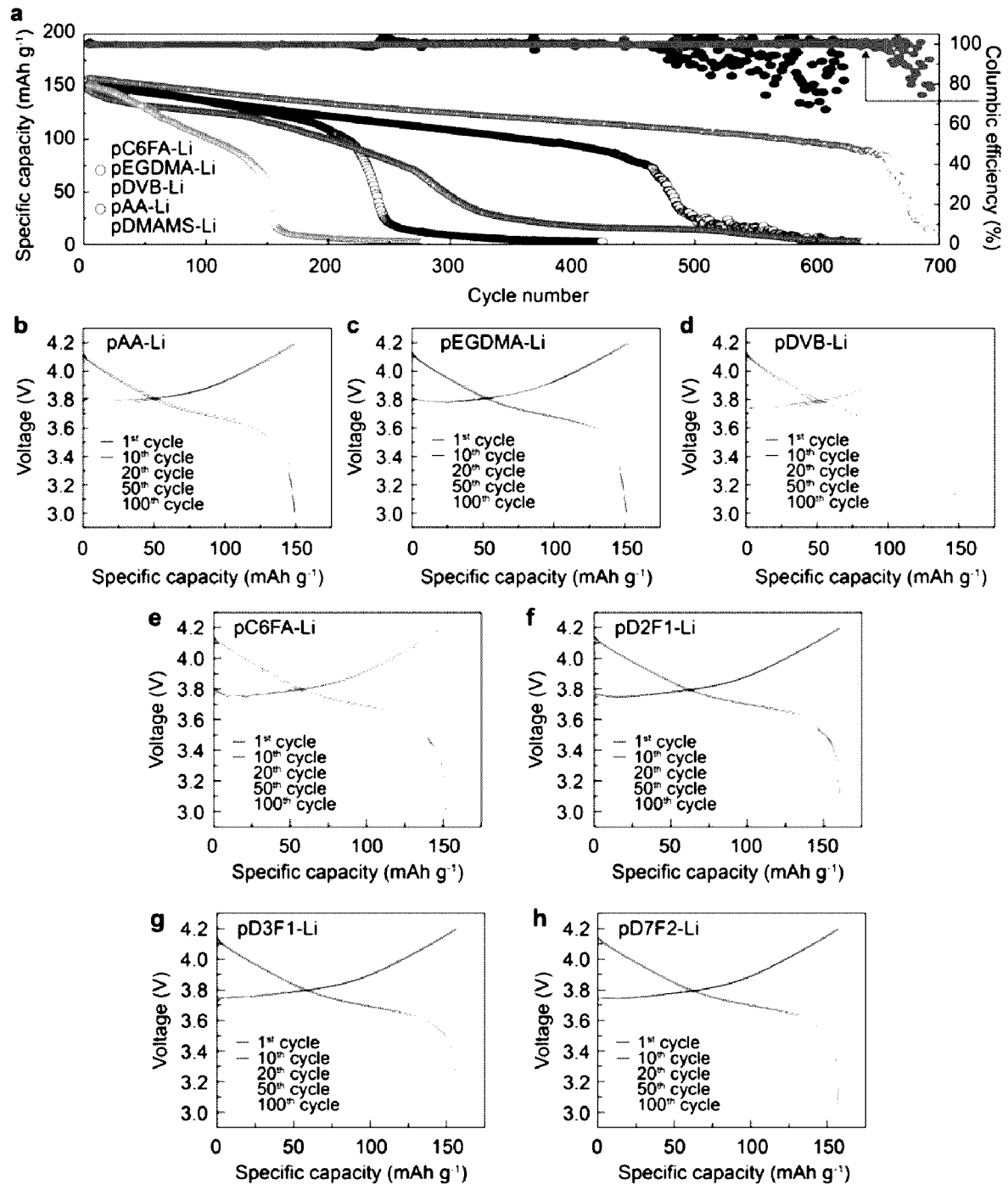
[도21]



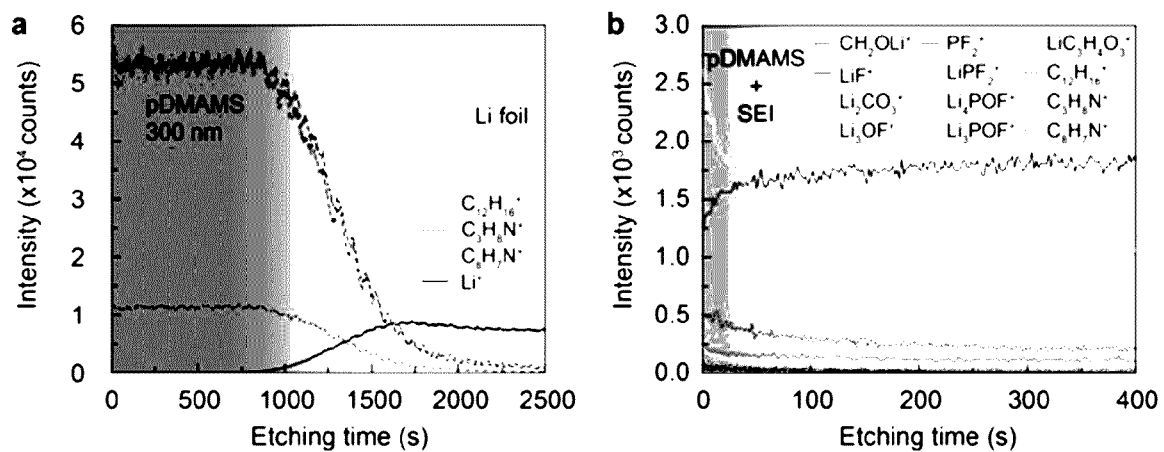
[도22]



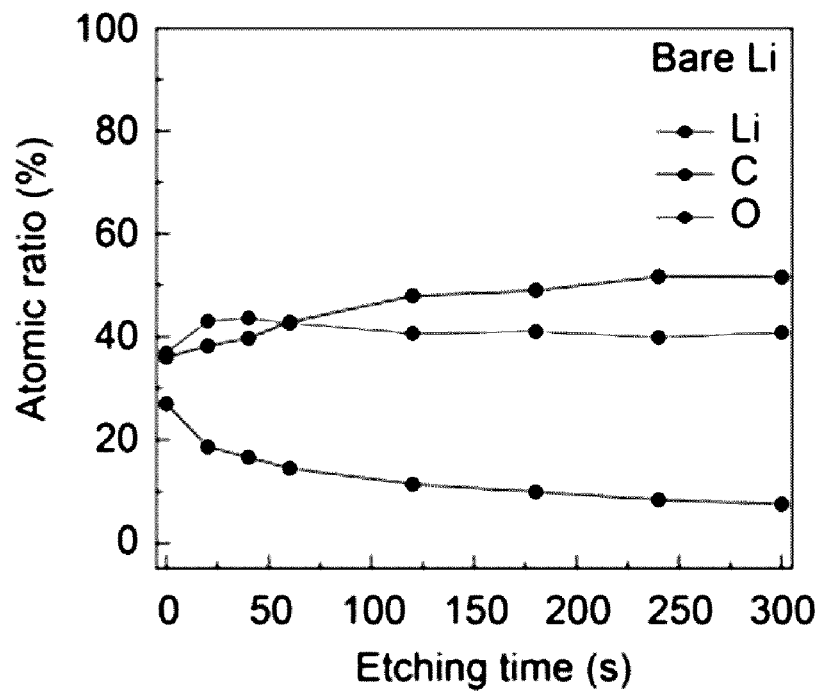
[도23]



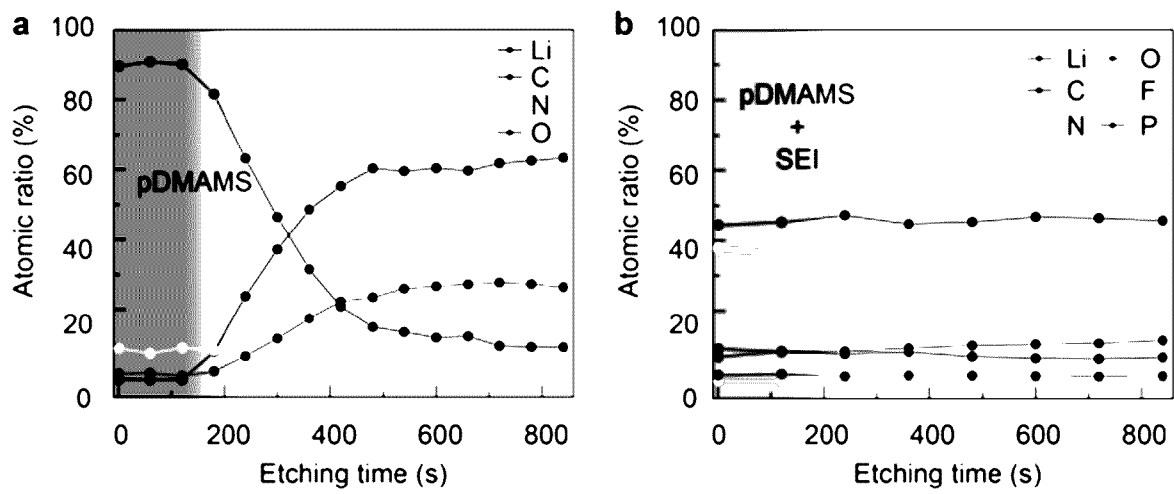
[도24]



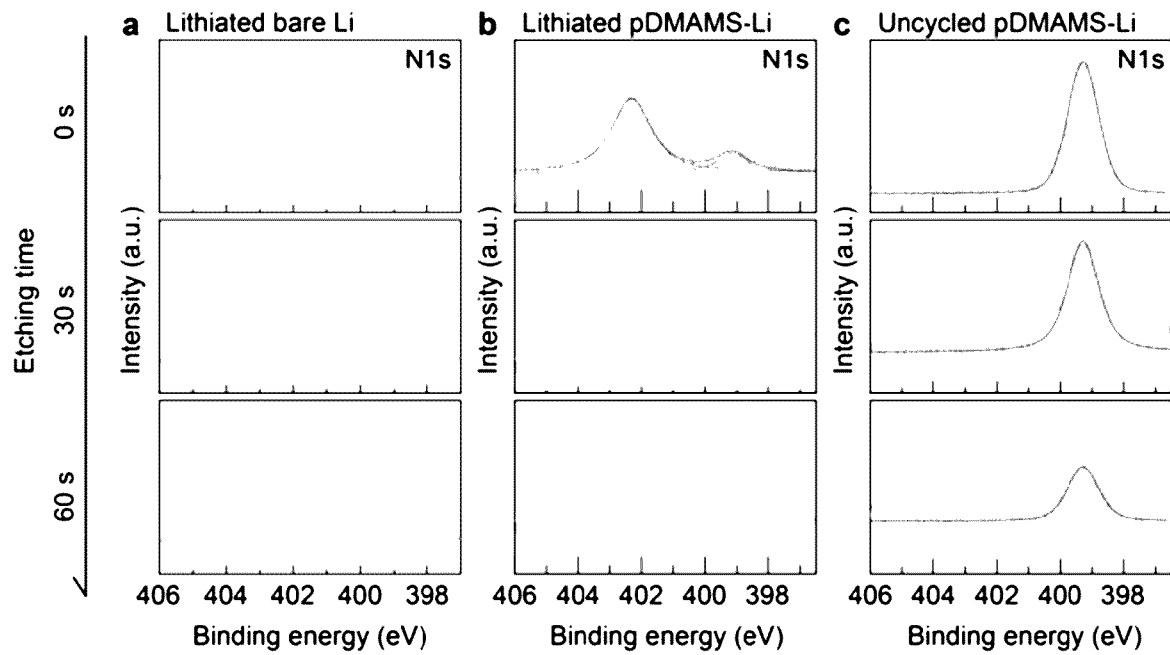
[도25]



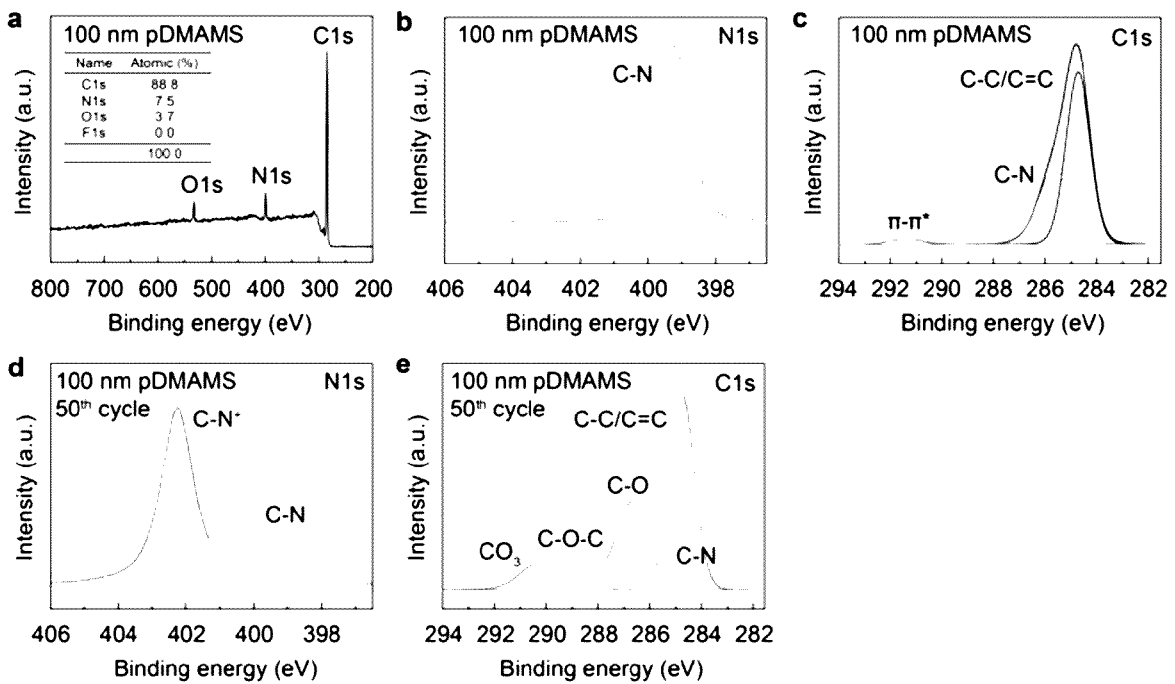
[도26]



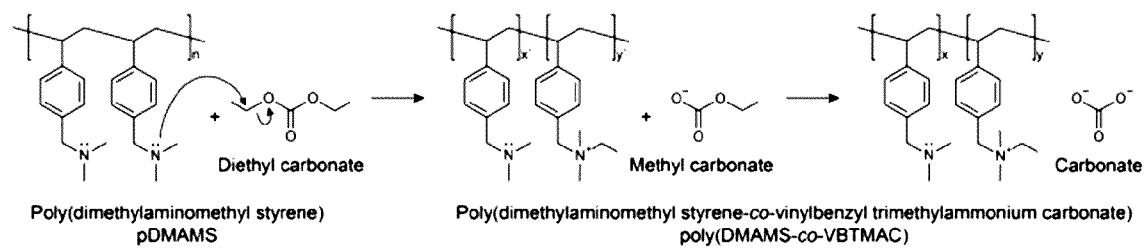
[도27]



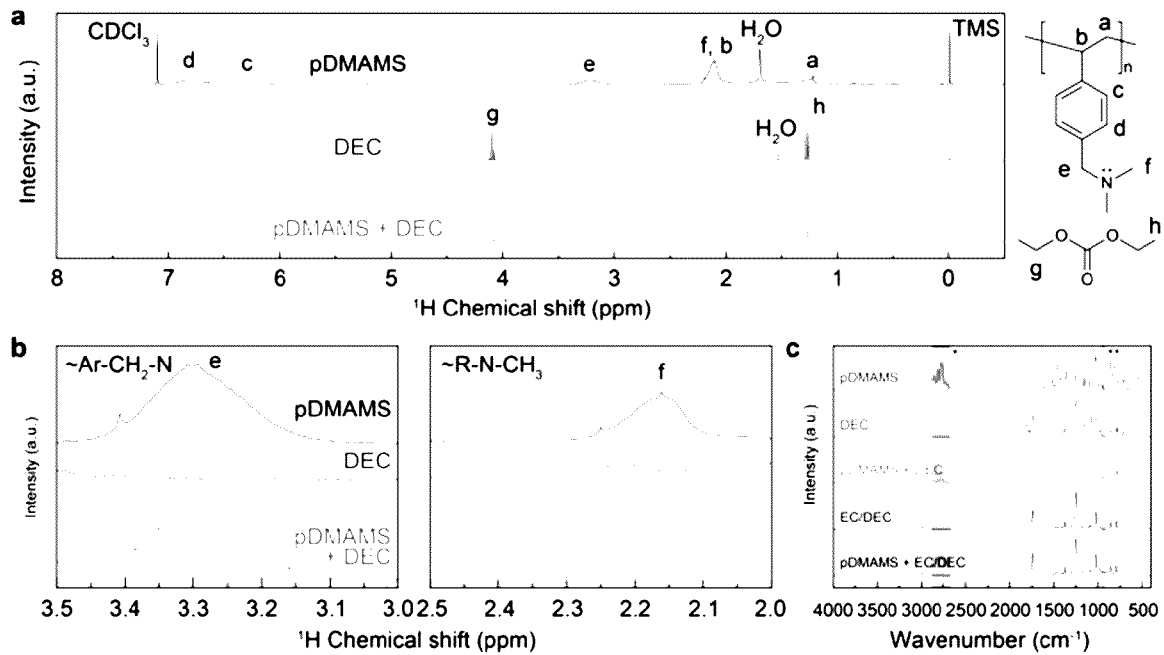
[도28]



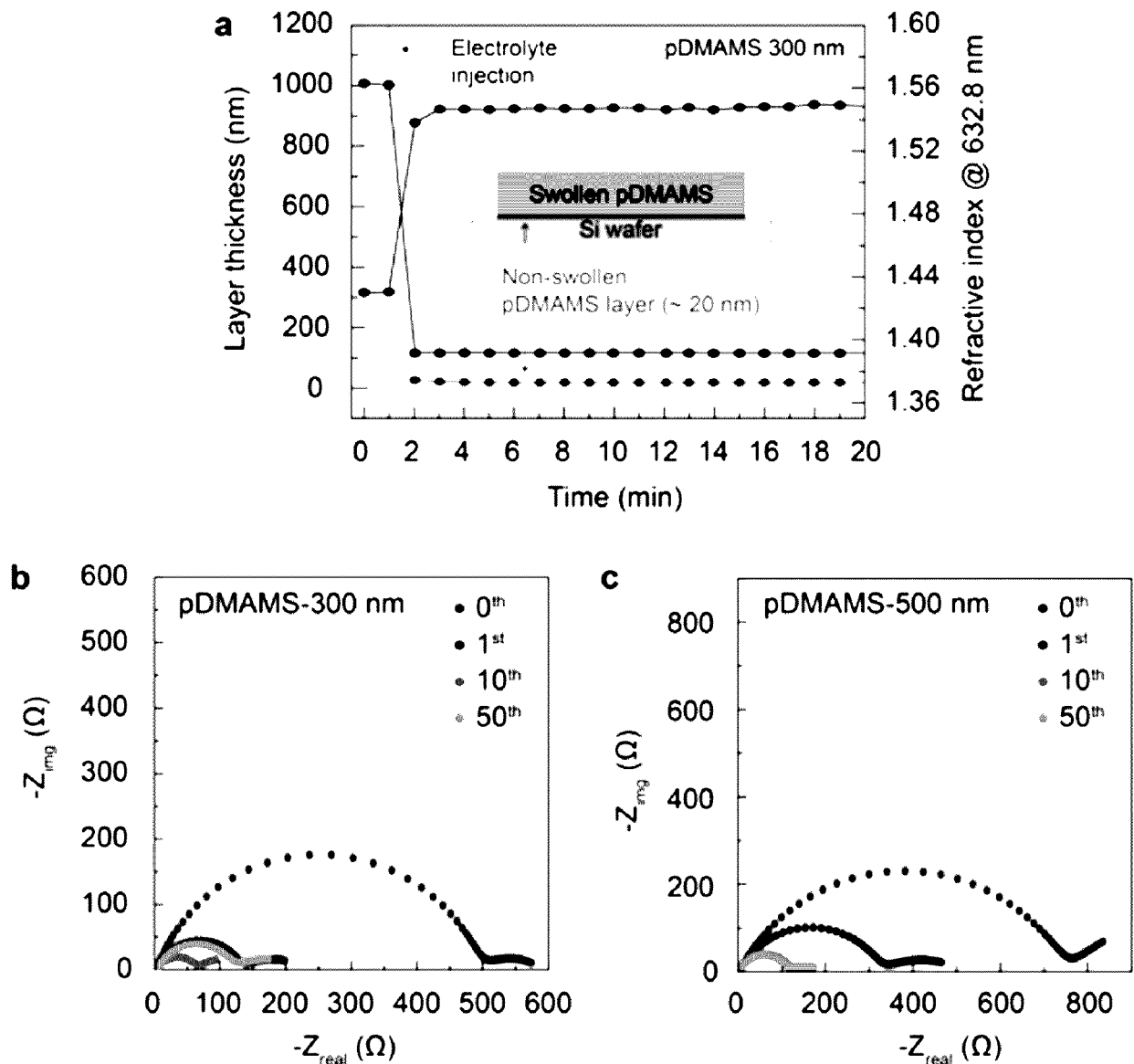
[도29]



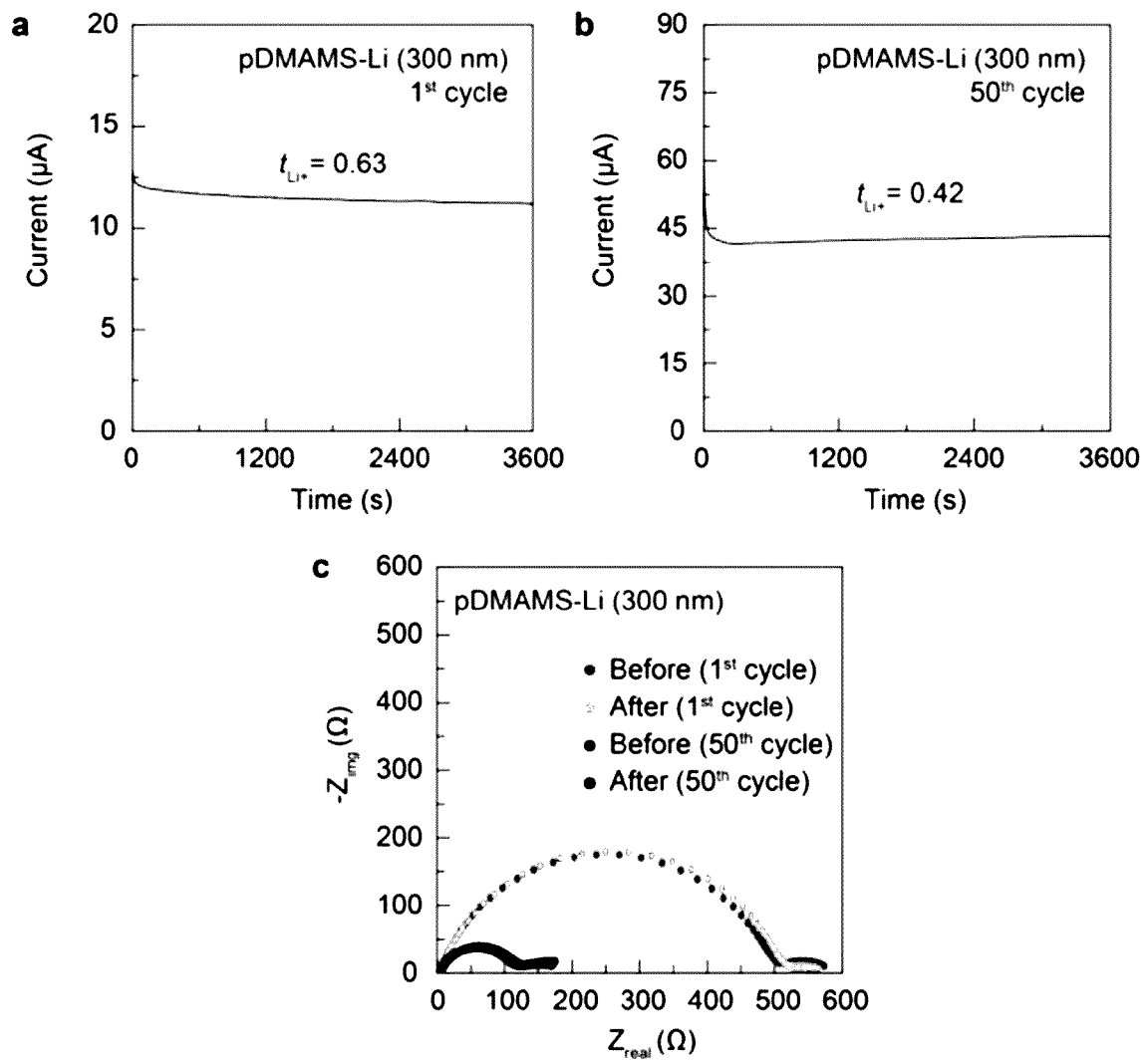
[도30]



[도31]



[도32]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/002186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; **H01M 10/0565**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 10/0568**(2010.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/13(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/139(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 고분자(polymer), 팽윤성(swelling), 리튬금속(lithium metal), 보호층(protective layer), 개시제를 이용한 화학적 기상증착(initiated chemical vapor deposition, iCVD), 터트-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WANG, Q. et al. Molecular engineering of a gel polymer electrolyte via in-situ polymerization for high performance lithium metal batteries. Chemical Engineering Journal. 2022, vol. 428, thesis no. 131331, inner pp. 1-8 (publication date: 15 July 2021). See abstract, inner pages 1 and 2, and Fig. 1.	1-5,7-11 6,12-14
Y	STALIN, S. et al. Ultrathin zwitterionic polymeric interphases for stable lithium metal anodes. Matter. 2021, vol. 4, no. 11, pp. 3753-3773 (publication date:03 November 2021). See pages 3761 and 3768, and Fig. 1.	6,12-14
A	KR 10-2021-0015103 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 10 February 2021 (2021-02-10) See claims 1-17.	1-14
A	KR 10-2019-0091220 A (LG CHEM, LTD.) 05 August 2019 (2019-08-05) See claims 1-10.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 June 2024

Date of mailing of the international search report

05 June 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2005-0043674 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2005 (2005-05-11) See claims 1-18.	1-14
PX	BAE, J. et al. Reinforcing Native Solid-Electrolyte Interphase Layers via Electrolyte-Swellable Soft-Scaffold for Lithium Metal Anode. Advanced Energy Materials. 2023, vol. 13, thesis no. 2203818, inner pp. 1-12 (publication date: 08 March 2023). See inner pages 1-12.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/002186

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0015103	A	10 February 2021	KR	10-2323286	B1	08 November 2021
KR	10-2019-0091220	A	05 August 2019	CN	110651384	A	03 January 2020
				CN	110651384	B	19 July 2022
				EP	3671911	A1	24 June 2020
				EP	3671911	B1	24 August 2022
				KR	10-2400819	B1	23 May 2022
				PL	3671911	T3	07 November 2022
				US	11450855	B2	20 September 2022
				US	2020-0227753	A1	16 July 2020
				WO	2019-147082	A1	01 August 2019
KR	10-2005-0043674	A	11 May 2005	CA	2545174	A1	19 May 2005
				CA	2545174	C	19 May 2015
				CN	100440589	C	03 December 2008
				CN	1875504	A	06 December 2006
				EP	1690307	A1	16 August 2006
				EP	1690307	B1	05 March 2014
				JP	2007-510267	A	19 April 2007
				JP	2007-510267	T	19 April 2007
				JP	4489778	B2	23 June 2010
				KR	10-0612572	B1	11 August 2006
				TW	200601603	A	01 January 2006
				TW	I258238	B	11 July 2006
				US	2005-0118508	A1	02 June 2005
				US	7700226	B2	20 April 2010
				WO	2005-045957	A1	19 May 2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 10/0568(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/139(2010.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고분자(polymer), 팽윤성(swelling), 리튬금속(lithium metal), 보호층(protective layer), 개시제를 이용한 화학적 기상증착 (initiated chemical vapor deposition, iCVD), 터트-부틸 퍼옥사이드(tert-butyl peroxide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	WANG, Q. 등, Molecular engineering of a gel polymer electrolyte via in-situ polymerization for high performance lithium metal batteries, Chemical Engineering Journal, 2022년, 428권, 논문번호 131331, 내부페이지 1-8(공개일: 2021.07.15.) abstract, 내부페이지 1, 2, Fig. 1	1-5,7-11 6,12-14
Y	STALIN, S. 등, Ultrathin zwitterionic polymeric interphases for stable lithium metal anodes, Matter, 2021년, 4권, 11호, 페이지 3753-3773(공개일:2021.11.03.) 페이지 3761, 3768, Fig. 1	6,12-14
A	KR 10-2021-0015103 A (울산과학기술원) 2021.02.10 청구항 1-17	1-14
A	KR 10-2019-0091220 A (주식회사 엔지화학) 2019.08.05 청구항 1-10	1-14
☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년06월05일(05.06.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년06월05일(05.06.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2005-0043674 A (주식회사 엔지화학) 2005.05.11 청구항 1-18	1-14
PX	BAE, J. 등, Reinforcing Native Solid-Electrolyte Interphase Layers via Electrolyte-Swellable Soft-Scaffold for Lithium Metal Anode, Advanced Energy Materials, 2023년, 13권, 논문번호 2203818, 내부페이지 1-12(공개일: 2023.03.08) 내부페이지 1-12	1-14

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0015103 A	2021/02/10	KR 10-2323286 B1	2021/11/08
KR 10-2019-0091220 A	2019/08/05	CN 110651384 A	2020/01/03
		CN 110651384 B	2022/07/19
		EP 3671911 A1	2020/06/24
		EP 3671911 B1	2022/08/24
		KR 10-2400819 B1	2022/05/23
		PL 3671911 T3	2022/11/07
		US 11450855 B2	2022/09/20
		US 2020-0227753 A1	2020/07/16
		WO 2019-147082 A1	2019/08/01
KR 10-2005-0043674 A	2005/05/11	CA 2545174 A1	2005/05/19
		CA 2545174 C	2015/05/19
		CN 100440589 C	2008/12/03
		CN 1875504 A	2006/12/06
		EP 1690307 A1	2006/08/16
		EP 1690307 B1	2014/03/05
		JP 2007-510267 A	2007/04/19
		JP 2007-510267 T	2007/04/19
		JP 4489778 B2	2010/06/23
		KR 10-0612572 B1	2006/08/11
		TW 200601603 A	2006/01/01
		TW I258238 B	2006/07/11
		US 2005-0118508 A1	2005/06/02
		US 7700226 B2	2010/04/20
		WO 2005-045957 A1	2005/05/19