

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2025/110613 A1

2025 년 5 월 30 일 (30.05.2025) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/017936

(22) 국제출원일:

2024 년 11 월 14 일 (14.11.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0163656 2023 년 11 월 22 일 (22.11.2023) KR

10-2024-0161137 2024 년 11 월 13 일 (13.11.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (KR).

(72) 발명자: 변승우 (BYUN, Seungwoo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원 (KR). 류지훈 (RYU, Jihoon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원 (KR). 김동규 (KIM, Dong Kyu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원 (KR). 전영진 (JUN, Youngjin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원 (KR). 임태섭 (LIM, Tae-seob); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원 (KR). 장은지 (JANG, Eunji); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원 (KR). 한성곤 (HAN, Seonggon); 34122

대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원 (KR).

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

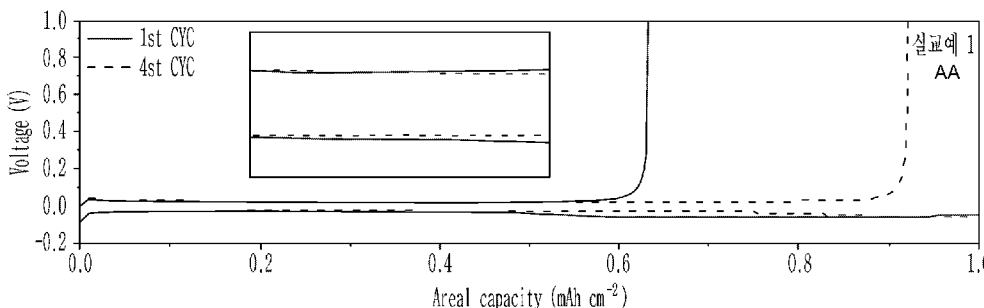
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, 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))

(54) Title: ELECTRODE FOR ANODE-FREE BATTERY HAVING OXIDE-BASED SOLID ELECTROLYTE PROTECTIVE LAYER AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 산화물계 고체 전해질 보호층을 갖는 무음극 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Example 1

(57) Abstract: The present invention relates to an electrode and a secondary battery, capable of ensuring the stability of lithium deposition/dissolution and preventing lithium dendrite formation and internal short circuits in the lithium secondary battery. The electrode for an anode-free battery comprises: an anode current collector; and an anode protective layer disposed on the anode current collector, wherein the anode protective layer may contain oxide-based solid electrolyte particles.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지에서 리튬의 전착/탈리 안정성을 확보하고 리튬 수지상 형성 및 내부 단락을 방지할 수 있는 전극 및 이차전지에 관한 것이다. 상기 무음극 전지용 전극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 보호층;을 포함하며, 상기 음극 보호층은 산화물계 고체 전해질 입자를 포함하는 것일 수 있다.



WO 2025/110613 A1

발명의 설명

발명의 명칭: 산화물계 고체 전해질 보호층을 갖는 무음극 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2023년 11월 22일자 한국 특허 출원 제10-2023-0163656호 및 2024년 11월 13일자 한국 특허 출원 제10-2024-0161137호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 리튬의 전착/탈리 거동 안정성 등을 향상시킬 수 있는 무음극 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [4] 최근 리튬 이차 전지의 응용 영역이 전기, 전자, 통신, 컴퓨터와 같은 전자 기기의 전력 공급뿐만 아니라 자동차나 전력 저장 장치와 같은 대면적 기기의 전력 저장 공급까지 급속히 확대됨에 따라 고용량, 고출력, 장수명이면서도 고안정성인 리튬 이차 전지에 대한 요구가 늘어나고 있다.
- [5] 리튬 금속 이차전지는, 리튬 금속(Li-metal) 소재의 음극 활물질을 적용하는 전지이며, 기존에 사용하던 흑연계 또는 리튬 합금계 음극을 적용한 전지에 비해 이론적으로 매우 높은 에너지 밀도 및 용량을 가지는 이점이 있다. 이에 이러한 리튬 금속 이차전지는 고에너지 밀도가 요구되는 전지에 적용하고자, 이에 관한 연구 및 개발이 계속되고 있다.
- [6] 다만, 리튬 금속 이차전지는, 음극 활물질 소재인 리튬 금속의 특성 상, 충/방전 과정에서 음극의 부피 변화가 매우 크고, 충전시 생성되는 리튬이 침상으로 성장하여 리튬 덴드라이트(dendrite)가 형성되는 문제점이 있다. 이러한 리튬 덴드라이트의 성장이 계속되는 경우, 분리막을 관통하여 셀의 단락이 발생할 수 있으며, 그 결과 전지 성능에 큰 문제를 야기하거나, 발화 등 안전상의 문제를 일으킬 수도 있다.
- [7] 한편, 상기 리튬 금속 이차전지에서 음극 물질로 사용하는 리튬 금속의 경우, 전해액과의 반응성이 크기 때문에 충/방전 과정에서 비가역 반응이 꾸준히 발생할 수 있다. 이러한 비가역 반응으로 생성된 표면 피막은 충방전시의 큰 부피 변화로 인해 붕괴되어 추가적인 비가역 반응을 발생시키는 문제점을 나타낼 뿐 아니라, 이러한 계속적인 비가역 반응으로 인해 셀의 쿨롱 효율이 낮아지고, 셀의 성능이 전체적으로 저하되는 문제점 또한 발생할 수 있다.
- [8] 이러한 리튬 금속 음극에 따른 큰 단점으로 인해, 리튬 금속 표면의 계속적인 비가역 반응에 의한 문제점이나, 리튬 덴드라이트 성장에 의한 단점을 억제하기

위해, 이전부터 리튬 금속 음극 표면에 다양한 소재 및 방법을 적용해 음극 보호층을 형성하고자 하는 연구 및 시도가 계속적으로 이루어지고 있다.

발명의 내용

기술적 과제

- [9] 이에 본 발명은 구리 집전체 계면 이온 분포 불균일에 따른 리튬 수지상 성장 및 내부 단락으로 인한 서든 데스 문제를 해결할 수 있는 무음극 전지용 전극을 제공하는 것이다. 보다 구체적으로, 리튬의 전탁/탈리 거동의 안정성을 확보하고 용매 및 염의 분해를 지연시켜 리튬 수지상 형성 및 내부 단락에 의한 수명 문제를 해결하고자 한다.

과제 해결 수단

- [10] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 리튬 금속 전지용 전해질 조성물 등에 대해 설명하기로 한다.
- [11] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [12] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [13] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [14] 또, 본 명세서에서, “무음극 전지”라 함은 충, 방전 전의 상태, 예를 들어, 제조 직후의 상태에서, 음극 집전체, 예를 들어, 구리 등의 전도성 금속층과, 큰 일함수를 갖는 금속 산화물층을 포함하는 음극 집전체 상에, 별도의 리튬 금속층, 리튬 합금층 또는 기타 탄소 함유층 등의 음극 활물질층이 존재하지 않는 이차전지를 지칭할 수 있다. 이에 따라, 상기 “무음극 전지”는 충, 방전 전의 상태에서 음극이 상기 음극 집전체로 이루어지며, 상기 음극 집전체 상의 별도의 음극 활물질층 또는 리튬 금속층을 포함하지 않는 것으로 정의될 수 있다. 다만, 상기 음극 활물질층 또는 리튬 금속층 외에, 충, 방전시의 리튬 이온 및/또는 전자의 이동에 관여하지 않는 별도의 절연층 또는 기타 박막의 부가가 제한되지 않음은 물론이다.
- [15] 또한, 위 “무음극 전지”의 용어가 리튬 함유 양극 활물질의 존재를 제한하거나, 충, 방전 실시에 따라 음극 집전체 상에 성장되는 리튬 금속층 또는 리튬 함유 화합물의 존재를 제한하는 것으로 해석될 수는 없다.

[16]

[17] 무음극 전지용 전극

- [18] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 보호층;을 포함하며, 상기 음극 보호층은 산화물계 고체 전해질 입자를 포함하고, 상기 산화물계 고체 전해질 입자는 $0.02 - 10 \mu\text{m}$ 의 평균 직경 및 입도 분포 스펜(span) < 1 을 만족하는, 무음극 전지용 전극이 제공된다. 상기 무음극 전지용 전극은 음극 집전체 상에 위치하고 산화물계 고체 전해질 입자를 포함하는 음극 보호층을 적용하여 충전/방전 시 금속 집전체 계면에서 리튬이온의 분포와 전해액 구조 제어를 통하여 리튬의 전착/탈리 거동 안정성을 확보할 수 있다.
- [19] 예시적인 구현예에서, 상기 음극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO_2), FTO(F doped SnO_2), 및 이들의 합금과, 구리(Cu) 또는 스테인리스 스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 음극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.
- [20] 예시적인 구현예에서, 상기 음극 보호층은 도전성 물질을 더 포함할 수 있다. 상기 도전성 물질은 리튬 핵종의 활성 표면적을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 도전성 물질은 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그래파이트 등의 흑연 분말; 그래핀, 탄소 나노 섬유 또는 탄소 나노 튜브 등의 도전성 나노 소재;로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전성 물질은 구형을 갖는 카본 블랙 또는 판형을 갖는 그래핀을 포함할 수 있다.
- [21] 예시적인 구현예에서, 상기 산화물계 고체 전해질 입자는 $0.02 - 10 \mu\text{m}$ 의 평균 직경 및 입도 분포 span < 1 을 만족하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 산화물계 고체 전해질 입자는 $0.05 \mu\text{m}$ 이상, $0.1 \mu\text{m}$ 이상, $0.2 \mu\text{m}$ 이상, 및 $5.0 \mu\text{m}$ 이하, $3.0 \mu\text{m}$ 이하, $1.0 \mu\text{m}$ 이하, $0.5 \mu\text{m}$ 이하, $0.4 \mu\text{m}$ 이하, $0.3 \mu\text{m}$ 이하 범위일 수 있다. 바람직하게, $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $1.0 \mu\text{m}$, 0.1 내지 $0.5 \mu\text{m}$, 또는 0.2 내지 $0.4 \mu\text{m}$ 의 평균 직경 범위를 가질 수 있다. 한편, 상기 입도 분포 span < 1 범위를 벗어나는 경우 음극 보호층 도포가 제대로 되지 않을 수 있다.
- [22] 구체적으로, 상기 산화물계 고체 전해질 입자가 특정 평균 직경 및 스펜(span) 1 이하의 균등한 입도 분포를 가질 수 있는데, 본 발명자들의 실험 결과, 특정 입도 분포를 충족하는 산화물계 고체 전해질 입자가 전극 보호층 내에 포함됨에 따라, 금속 집전체 계면 이온 분포를 균일하게 할 수 있다.
- [23] 또한, 상기 산화물계 고체 전해질 입자는 입도분포도(PSD) 분석을 통하여 0.1 내지 $1.0 \mu\text{m}$ 영역에서 단일 피크를 나타낼 수 있다. 상기 산화물계 고체 전해질 입자가 충분히 분산되지 못하고 응집하는 경우 이중 피크의 바이모달 분포를 가질 수 있으며, 이 경우 슬러리 도포 후 건조 시 크랙이나 성능의 불균형등을 초래할 수 있다.

- [24] 예시적인 구현예에서, 상기 산화물계 고체 전해질은 EDS 분석을 통하여 하기 수학적 식 1로 표현되는 표본 분산이 0.04 이하일 수 있다.
- [25] [수학적 식 1]
- [26]
$$s^2 = \frac{\sum(y - \bar{y})^2}{n - 1} = \frac{SS}{df}$$
- [27] 여기서, s^2 는 표본 분산, y 는 변인, $\bar{y}$ 는 표본의 평균, n 은 표본의 크기, SS 는 편차들의 제곱합, 및 df 는 자유도이다.
- [28] 예를 들어, 상기 표본 분산은 0.04 이하, 또는 0.03 이하일 수 있으며, 표본 분산이 0.04 초과인 경우 산화물계 고체 전해질의 균일한 분산을 담보할 수 없고 이에 리튬의 전착/탈리 거동 안정성 등을 담보할 수 없을 수 있다.
- [29] 구체적으로, 상기 표본 분산은 EDS Ti 및/또는 P 원소 맵핑 이미지의 픽셀 정보를 추출하여 n 개의 균일한 격자로 나누어 각각의 표본으로 설정한 것을 상기 수학적 식 1을 통하여 계산할 수 있다. 표본 분산 값은 각 격자 간의 Ti 및 P의 분산도에 대한 분포를 나타내는데, 표본 분산 값이 작을수록 전체 격자에서 Ti, P 원소가 균일하게 분포되어 있다는 것을 의미한다. 따라서 표본 분산 값이 작을수록 전극 보호층 내 산화물계 고체 전해질(LATP)가 더 균일하게 분포되어 있다는 것을 나타낸다.
- [30] 한편, 상기 표본 분산은 전극 단면의 SEM, EDS 분석 결과 중 산화물계 고체 전해질 LATP의 Ti 원소, P 원소의 맵핑 이미지를 기반으로 전극 내에서의 산화물계 고체 전해질(LATP)의 분포도를 분석하여 얻을 수 있으며, 구체적으로 EDS Ti, P 원소 맵핑 이미지의 픽셀 정보를 기반으로 엑셀 파일 형태로 변환 추출하였다. 추출한 데이터를 50 X 23 총 1150개의 격자로 나누어 표본으로 설정하고, Ti, P 원소의 표본 분산을 계산한 것일 수 있다.
- [31] 예시적인 구현예에서, 상기 산화물계 고체 전해질로는 구조 중에 리튬을 포함하여 리튬 이온 공급원을 가지며, 리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 인산화물의 형태를 갖는 임의의 고체 전해질을 사용할 수 있다.
- [32] 이의 구체적인 예로는, 나시콘(Nasicon)형 고체 전해질, 리시콘(Lisicon)형 고체 전해질, 가넷(Garnet)형 고체 전해질, 페로브스카이트(Perovskite)형 고체 전해질 및 리폰(LiPON)형 고체 전해질로부터 선택된 1종 이상의 리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 인산화물을 들 수 있으며, 보다 구체적인 예로는, LAGP (리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트)계 화합물, LLZO (리튬 란타늄 지르코늄 옥사이드)계 화합물, LATP (리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트)계 화합물, LLZTO (리튬 란타늄 지르코늄 탄탈륨 옥사이드)계 화합물, LLTO(리튬 란타늄 티타늄 옥사이드)계 화합물, LSTP (리튬 실리콘 티타늄 포스페이트)계 화합물 및 LGPO(리튬 게르마늄 포스페이트)계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

- [33] 이 중에서도, 집전체 계면에서 리튬 이온을 균일하게 분포시키는 측면에서, 상기 LAGP계 화합물 또는 LATP계 화합물과 같은 나시콘형 고체 전해질이 적절히 사용될 수 있다.
- [34] 예시적인 구현예에서, 음극 보호층은 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 산화물계 고체 전해질 입자 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분일 수 있다. 통상적으로 상기 바인더는 음극 보호층에서 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 중량부 내지 50 중량부, 더욱 상세하게는 3 중량부 내지 15 중량부로 첨가된다. 상기 바인더가 1 중량부 미만이면 전극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분해질 수 있으며, 50 중량부를 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 전극 활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.
- [35] 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [36] 예시적인 구현예에서, 상기 음극 보호층은 1 내지 10 μm 두께를 가질 수 있다. 상기 두께 범위가 10 μm 초과하는 경우 리튬 수지상에 의한 내부 단락을 지연시키는 데 유리할 수 있겠으나 이온 전도 측면에서 저항을 극대화시키기에 전지 성능이 저하될 수 있다.
- [37] 예시적인 구현예에서, 상기 산화물계 고체 전해질 입자는 음극 보호층 전체 중량에 대하여 50 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 상기 산화물계 고체 전해질 입자가 전술한 범위로 포함되는 경우, 리튬의 전착/탈리 거동 안정성 등을 향상될 수 있으며, 특히 50 중량% 미만인 경우 산화물계 고체 전해질 첨가에 따른 효과가 미비할 수 있다.
- [38] 한편, 전술한 무음극 전지용 전극의 제조 방법으로서, 산화물계 고체 전해질 및 용매를 혼합 및 분산 처리하여 고체전해질 분산액을 준비하는 단계; 및 상기 고체전해질 분산액을 전극 집전체 상에 도포하여 전극 보호층을 형성하는 단계;를 포함하는, 무음극 전지용 전극 제조 방법이 제공된다.
- [39] 예시적인 구현예에서, 상기 고체전해질 분산액 준비 단계는 비드 밀링(bead-milling)법을 사용하여 수행될 수 있다. 전극 보호층 형성에 앞서 산화물계 고체 전해질 및 용매를 선분산시킴으로써, 산화물계 고체 전해질 입자가 전극 보호층 내에서 균일하게 분포하도록 할 수 있다.
- [40]
- [41] 리튬 이차전지

- [42] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 양극; 음극; 및 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함한 전해질을 포함하며, 전술한 무음극 전지용 전극을 음극으로 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다. 이러한 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬 이차전지는 산화물계 고체 전해질 입자 및 도전성 물질을 포함한 전극 보호층을 적용하여 충/방전 시 구리 집전체 계면에서 리튬 이온의 분포 및 전해액 구조 제어를 통해 리튬의 전착/탈리 거동의 안정성을 확보하고 용매 및 염의 분해를 지연시켜 리튬 수지상 형성 및 내부 단락에 의한 수명 문제를 해결할 수 있다.
- [43] 예시적인 구현예에서, 상기 음극은 음극 활물질층을 포함하지 않고, 음극 집전체만을 포함할 수도 있다. 이러한 음극에서는 충, 방전 과정에서 양극에서 이동한 리튬 이온이 음극 집전체 상에 전착되어 리튬 금속층을 형성할 수 있고, 이러한 리튬 금속층이 음극 활물질로 작용할 수 있다.
- [44] 한편, 예시적인 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극은, 예를 들어, 상기 양극 활물질, 산화물계 고체 전해질, 바인더 및 도전제 등을 분산매(용매)에 혼합 및 분산시켜 슬러리를 만들고, 이를 금속 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연함으로써 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.
- [45] 예시적인 구현예에서, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 더 포함하거나, 상기 전해질이 고분자 매트릭스 내에 상기 리튬염 및 비수성 유기 용매가 포함된 전해질막 또는 전해질 필름의 형태를 가지며, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되어 있는 것일 수 있다.
- [46] 상술한 다른 구현예의 리튬 이차전지는 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함한 전해질을 포함한다. 이러한 전해질은 양극 및 음극 사이에서 리튬 이온의 전달 매개체로 작용하며, 이러한 리튬 이온은 용매화(solvation)된 상태로 전해질 내에 존재하는 한편, 전해질과 전극의 계면에서 탈용매화를 거쳐 전극 활물질에 삽입될 수 있다.
- [47] 상기 전해질에 포함되는 리튬염은 리튬 이차전지 내에서 이온을 전달하기 위한 매개체로서 사용되는 것이다. 리튬염은 예를 들어 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, AlCl_4^- , AlO_2^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CH_3CO_2^- , CF_3CO_2^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CH_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 및 SCN^- 으로 이루어진 군에서 선택된 음이온을 함께 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiAlO_2 , LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCH_3CO_2 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiCH_3SO_3 , LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl) imide, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$), LiBETI (lithium bis(perfluoroethanesulfonyl) imide, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$)

및 LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [48] 상기 리튬염의 농도는 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으며, 전해질 내에 0.5M 내지 6M의 농도, 혹은 1M 내지 5M의 농도로 포함될 수 있다.
- [49] 보다 구체적인 일 실시예에서, 상기 전해질은 리튬염을 0.5M 이상 2M 미만, 혹은 0.7M 내지 1.5M의 상대적으로 낮은 농도로 포함할 수 있다. 이러한 경우에도, 상술한 일 구현예의 전극의 작용으로 리튬 이온의 탈용매화가 가속화됨에 따라, 다른 구현예의 리튬 이차전지는 향상된 출력 특성을 나타낼 수 있다. 그 결과, 고농도 리튬염을 포함한 전해질 조성의 적용 등에 따른 전해질 점도 증가, 유동성 저하 및 저온에서 전해질의 이온 전도성 및 전지의 출력이 저하되는 등의 문제점을 해결하고, 리튬 이차전지의 우수한 저온 특성을 함께 달성할 수 있다.
- [50] 한편, 일 구현예에 따른 리튬 이온 전지용 전극 적용에 의해, 저온에서도 리튬 이온 전도성을 향상시키고 저항을 감소시킬 수 있다. 이에 고농도 리튬염 등에 의한 저온 출력 특성 저하 등을 줄일 수 있다.
- [51] 한편, 상기 전해질에 포함될 수 있는 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.
- [52] 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.
- [53] 또, 상기 에테르계 용매로는, 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시 에탄 또는 2-메틸 테트라하이드로푸란 등의 테트라하이드로푸란 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 설폰계 용매로는, 디메틸 설폰, 에틸메틸 설폰 또는 설포란 (sulforane) 등을 사용할 수 있다.
- [54] 한편, 상기 전해질은 상술한 리튬염 및 비수성 유기 용매 외에, 상기 리튬염에 대해 상기 비수성 유기 용매보다 10배 이상 작은 용해도를 나타내는 희석제를 더 포함할 수 있다. 이러한 희석제는 리튬염에 대해 실질적으로 용해도를 나타내지 않으면서, 상기 비수성 유기 용매와 혼화 가능한 유기 용매로서, 예를 들어, 불소 치환 알킬기를 갖는 에테르계 용매로 될 수 있고, 보다 구체적으로, 1,1,2,2-테트

라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(TTE), 비스(2,2,2-트리플루오로에틸) 에테르(BTFE), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,2-트리플루오로에틸 에테르(TFTFE), 메톡시노나 플루오로부탄(MOFB) 및 에톡시노나플루오로부탄(EOFB)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [55] 이러한 희석제를 더 포함하는 경우, 전해질 내에서 비수성 유기 용매 내에는 국부적으로 고농도의 리튬염이 존재할 수 있고, 상기 희석제 내에는 리튬염이 실질적으로 존재하지 않을 수 있다. 이와 같이, 전해질 내에 국부적으로 고농도의 리튬염이 용매화된 형태로 존재함에 따라, 리튬 이차전지의 출력 특성이 더욱 향상될 수 있으면서도, 전해질의 점도 증가 및 유동성 저하를 줄일 수 있다. 부가하여, 이러한 국부적 고농도염 전해질과 함께, 일 구현예의 전극을 함께 적용하면, 저온에서도 리튬 이온 전도성을 향상시키고 저항을 감소시킬 수 있으므로, 고농도 리튬염 등에 의한 저온 출력 특성 저하 등을 줄일 수 있다.
- [56] 상기 희석제는 비수성 유기 용매 및 리튬염의 종류나, 리튬염의 전체적인 농도에 따라 그 사용량을 조절할 수 있으며, 예를 들어, 상기 희석제 : 상기 비수성 유기 용매의 몰비가 1 : 0.2 내지 1 : 5, 혹은 1 : 0.5 내지 1 : 2로 되는 함량으로 전해질에 포함될 수 있다.
- [57] 한편, 상술한 다른 구현예의 리튬 이차전지는 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 다공성 분리막을 더 포함할 수 있다.
- [58] 이러한 다공성 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 glass filter(유리섬유 부직포)를 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.
- [59] 또한, 상기 리튬 이차전지의 다른 예에서, 상기 분리막이 개재되지 않고, 상술한 전해질이 전해질막 또는 전해질 필름 형태로 양극 및 음극 사이에 개재될 수도 있다. 이때, 상기 전해질막 또는 전해질 필름은 고분자 매트릭스 내에 상술한 리튬염 및 비수성 유기 용매가 포함된 형태로 될 수 있으며, 상기 고분자 매트릭스로는 잘 알려진 고분자계 고체 전해질 등을 사용할 수 있다. 이러한 경우, 상기 다른 구현예의 리튬 이차전지는 액체 전해질과 고체 전해질을 병용하는 반(Semi) 고체 전지일 수 있다.
- [60] 한편, 상기 다른 구현예의 리튬 이차전지는 당 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 양극, 음극 및 분리막(또는 전해질막)을 포함하는 전극 조립체가 케이스에 수납되고, 상술한 전해질을 주입 및 함침하는 방법으로 제조될 수 있다.

- [61] 이러한 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지 셀에 적용됨은 물론, 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 특히 적합하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [62] 본 발명의 무음극 전지용 전극은 음극 집전체 상에 위치하고, 산화물계 고체 전해질 입자를 포함하는 음극 보호층을 적용하여 충/방전 시 금속 집전체 계면에서 리튬이온의 분포와 전해액 구조 제어를 통하여 리튬의 전착/탈리 거동 안정성을 확보할 수 있다.
- [63] 또한, 용매 및 염의 분해를 지연시켜 리튬 수지상 형성과 내부 단락에 의한 수명 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [64] 도 1-4는 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따른 전극을 적용한 전지에 있어서, 면적 용량(areal capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸다.
- [65] 도 5는 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따른 전극을 적용한 전지에 있어서, 사이클에 따른 분극 레벨 변화를 나타낸다.
- [66] 도 6는 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따른 전극을 적용한 전지에 있어서, 사이클에 따른 쿨롱 효율을 나타낸다.
- [67] 도 7은 실시예 1에 따른 전극에 있어서, 산화물계 고체 전해질 LATP의 입도 분포도(PSD) 측정 결과를 나타낸다.
- [68] 도 8은 비교예 2에 따른 전극에 있어서, 산화물계 고체 전해질 LATP의 입도 분포도(PSD) 측정 결과를 나타낸다.
- [69] 도 9는 실시예 1에 따른 전극에 있어서, EDS 분석한 결과를 도시한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [70] 이하, 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[71]

[72] 실시예 1: LATP 보호층 전극

- [73] D50: 300nm인 $\text{LiAl}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 산화물계 고체전해질(LATP) 10g, PVdF 바인더 (PVdF:LATP 중량비는 10:90) 및 NMP 90g을 혼합하고 상기 혼합액에 비드밀을 투입한 뒤, 스파이크 밀 장비(spike mill)를 이용하여 40분 간 분산 처리를 진행하여 고체 전해질 나노입자 분산액을 제조하였다. 그런 뒤 상기 고체 전해질 나노입자 분산액을 Cu 집전체 상에 분사하고 건조하여 8 μm 두께의 보호층을 형성하여, LATP 보호층을 갖는 무음극 전지용 전극을 제조하였다.

[74]

[75] 실시예 2: LATP & CNT 보호층 전극

[76] D50: 300nm인 $\text{LiAl}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 산화물계 고체 전해질(LATP) 50g, PVdF 바인더 (PVdF:LATP 중량비는 10:90), CNT 50g 및 NMP 50g을 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 LATP & CNT 보호층을 갖는 무음극 전지용 전극을 제조하였다.

[77]

[78] **비교예 1: Bare 전극**

[79] Cu 집전체(SK넥셀리온스, $8\mu\text{m}$)를 사용하였다.

[80]

[81] **비교예 2: Span=3.883 전극**

[82] 스파이크 밀 장비(spike mill)를 이용하여 40분 간 분산 처리를 진행하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 LATP 보호층을 갖는 무음극 전지용 전극을 제조하였다. 한편, 제조된 전극은 음극 보호층 도포 후 건조 과정에서 보호층 상에 크랙이 형성된 것을 확인하였다.

[83]

[84] **실험예 1: 입도분포도(PSD) 측정 결과**

[85] 실시예 1 및 비교예 2의 전극에서의 산화물계 고체 전해질 LATP의 입자 분포 정도를 확인하기 위하여 입도 분석기(Malvern Mastersizer)를 사용하였다. 그 결과 그래프를 도 7 및 8에 도시하였다. 도 7을 참고하면, 0.2 내지 $0.3\mu\text{m}$ 부근에서 단일 피크로 관찰되었다. 이에 실시예 1의 0.02 - $10\mu\text{m}$ 의 평균 직경 및 입도 분포 span < 1을 만족하는 것으로 확인하였다.

[86] 반면, 도 8을 참조하면, 비교예 2의 경우 이중 피크가 관찰되며, D10: $0.454\mu\text{m}$, D50: $0.827\mu\text{m}$, D90: $3.66\mu\text{m}$, D99: $5.18\mu\text{m}$, D100: $5.91\mu\text{m}$ 으로 측정되어, 입도 분포 span: 3.883으로 span > 1인 것을 확인하였다.

[87]

[88] **실험예 2: EDS 분석**

[89] 실시예 1 전극 단면의 SEM, EDS 분석 결과 중 산화물계 고체 전해질 LATP의 O 원소, Ti 원소, 및 P 원소의 맵핑 이미지를 기반으로 전극 내에서의 산화물계 고체 전해질(LATP)의 분포도를 분석하였으며, 그 결과를 도 9에 도시하였다.

[90] 먼저, EDS O, Ti, P 원소 맵핑 이미지의 픽셀 정보를 기반으로 엑셀 파일 형태로 변환 추출하였다. 추출한 데이터를 50 X 23 총 1150개의 격자로 나누어 표본으로 설정하고, O, Ti, P 원소의 표본 분산을 계산하였다. 구체적인 표본 분산은 아래의 수학적 식 1을 통하여 구하였다.

[91] [수학적 식 1]

$$[92] \quad s^2 = \frac{\sum(y - \bar{y})^2}{n - 1} = \frac{SS}{df}$$

[93] 여기서, S^2 는 표본 분산, y 는 변인, $\bar{y}$ 는 표본의 평균, n 은 표본의 크기, SS 는 편차들의 제곱합, 및 df 는 자유도이다.

[94] 그 결과, 실시예 1은 표본 분산값이 0.04 이하로 확인할 수 있다.

[95]

[96] **실험예 3: 리튬 전착 거동**

[97] 실시예 1-2 및 비교예 1-2의 전극을 적용하여 코인셀을 제조하였다. 구체적으로, 코인셀의 바텀(bottom)에 Cu 양극(LATP를 도포한 Cu도 사용 가능), 분리막, 가스켓 순서로 적층한 뒤 전해액을 도포하였다. 그런 뒤 음극으로 리튬 메탈, 1mm 두께의 스페이서, 스프링을 순서대로 올린 뒤 캡으로 닫고 일정 압력을 인가하여 밀봉하여 제조하였다.

[98]

[99] 1) 조립한 코인셀을 0.5 mA cm^{-2} 의 전류밀도로 인가하여, 1 mAh cm^{-2} 의 면적당 용량을 가지도록 Cu에 전착시키고, 전착된 리튬을 스트리핑(stripping)할 때는 동일 전류 밀도로 1 V cut-off를 진행하였다.

[100] 도 1-4은 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따른 전극을 적용한 전지에 있어서, 면적 용량(areal capacity)에 따른 전압 변화를 나타낸다. 실험에서 공간 전하 영역(Space charge region) 형성시에 Li 전착 과전압의 저하가 있을 것으로 기대하였으나, 초기 핵생성 과전압(nucleation overpotential)은 전극 보호층 도입에 따라서 모두 증가한 것을 확인하였다. 이는 초기 벌크의 확산성에 의한 영향으로 예상된다.

[101]

[102] 2) 도 5를 참조하면, 앞선 도 1-4의 실험 조건에서 초기와 말기를 제외한 중간 평탄구역에서 충전/방전 곡선 사이의 과전압을 측정하였다.

[103] 도 5는 실시예 1-2 및 비교예 1에 따른 전극을 적용한 전지에 있어서, 사이클에 따른 분극 레벨 변화를 나타낸다. 그 결과, 전극 보호층 도입 시 전착/탈리 확수 증가에 따른 효율이 개선되고 또한 전착과 탈리 간의 분극 레벨(polarization level)이 낮아지는 것을 확인하였다. 특히 $\text{span} > 1$ 범위로 갖는 비교예 2의 경우 가장 높은 분극 레벨을 갖는 것을 확인하였다. 이를 통하여 전극 보호층을 통하여 수명 특성이 개선되며, 특히 용량 구현율에 대한 부분이 개선될 수 있음을 확인하였다.

[104]

[105] 3) 다음으로, 충방전 효율을 측정하였다. 본 실험에서 충방전 효율은 전착량/탈리량의 비율이므로 다음의 수식으로 나타낼 수 있다.

[106] [수학식 1]

[107] $\text{충방전 효율}(\%) = \frac{\text{탈리량}}{\text{전착량}} \times 100$

[108] 도 6은 실시예 1-2 및 비교예 1-2에 따른 전극을 적용한 전지에 있어서, 사이클에 따른 리튬 전착/탈리 효율을 나타낸다. 그 결과, 보호층 도입에 따라 전착량의 최대 95%까지 탈리가 가능하였으며, 해당 효율은 비교예 1에 비하여 약 10% 개선된 수준을 나타내는 것을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 음극 집전체; 및
상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 보호층;을 포함하며,
상기 음극 보호층은 산화물계 고체 전해질 입자를 포함하고,
상기 산화물계 고체 전해질 입자는 0.02 - 10 μm 의 평균 직경 및 입도 분포 스펜(span) < 1을 만족하는, 무음극 전지용 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 음극 보호층은 도전성 물질을 더 포함하며,
상기 도전성 물질은 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 천연 흑연, 인조흑연, 그라파이트, 그래핀, 탄소 나노 섬유, 및 탄소 나노 튜브로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 것인, 무음극 전지용 전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 산화물계 고체 전해질 입자는 입도분포도(PSD) 분석을 통하여 0.1 내지 1.0 μm 영역에서 단일 피크를 나타내는, 리튬 이차전지용 전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 산화물계 고체 전해질은 EDS 분석을 통하여 하기 수학식 1로 표현되는 표본 분산이 0.04 이하인, 리튬 이차전지용 전극.
[수학식 1]

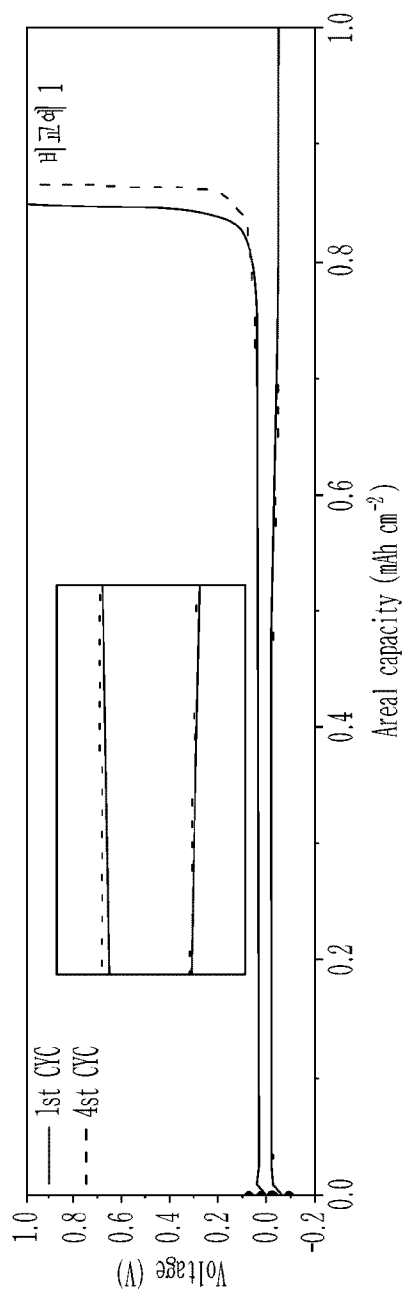
$$s^2 = \frac{\sum(y - \bar{y})^2}{n - 1} = \frac{SS}{df}$$
여기서, S^2 는 표본 분산, y 는 변인, $\bar{y}$ 는 표본의 평균, n 은 표본의 크기, SS 는 편차들의 제곱합, 및 df 는 자유도임
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
산화물계 고체 전해질은 LAGP (리튬 알루미늄 게르마늄 포스페이트)계 화합물, LLZO (리튬 란타늄 지르코늄 옥사이드)계 화합물, LATP (리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트)계 화합물, LLZTO (리튬 란타늄 지르코늄 tantalum 옥사이드)계 화합물, LLTO (리튬 란타늄 티타늄 옥사이드)계 화합물, LSTP (리튬 실리콘 티타늄 포스페이트)계 화합물 및 LGPO (리튬 게르마늄 포스페이트)계 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 무음극 전지용 전극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 음극 보호층은 1 내지 20 μm 두께를 갖는, 무음극 전지용 전극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 산화물계 고체 전해질 입자는 음극 보호층 전체 중량에 대하여 50 내지 95 중량%로 포함된, 무음극 전지용 전극.
- [청구항 8] 양극; 음극; 및 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함한 전해질;을 포함하며,

제1항 내지 제7항 중 어느 하나에 따른 무음극 전지용 전극을 음극으로 포함하는, 리튬 이차전지.

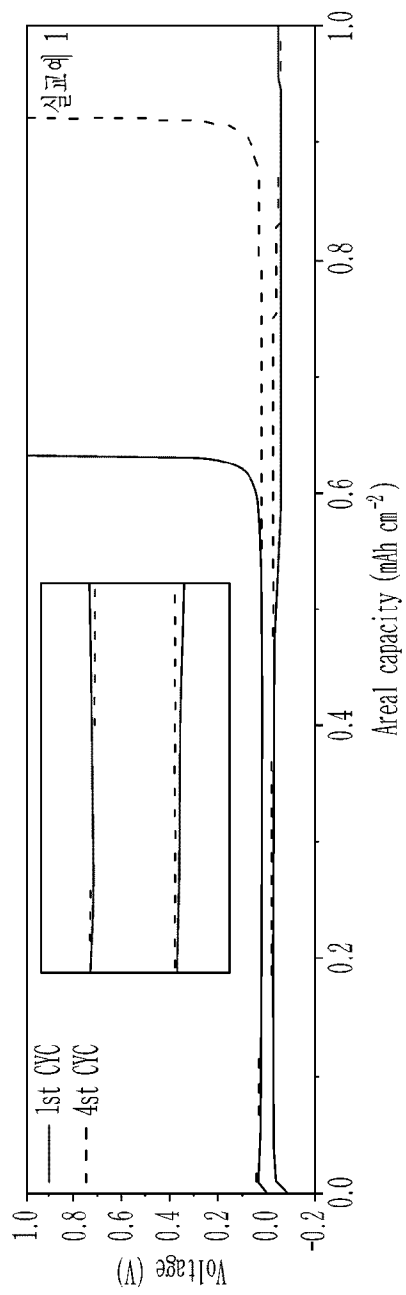
[청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiBF₄, LiClO₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiAlCl₄, LiAlO₂, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiCH₃SO₃, LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl) imide, LiN(SO₂F)₂), LiBETI (lithium bis(perfluoroethanesulfonyl) imide, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂) 및 LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide, LiN(SO₂CF₃)₂)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬 이차전지.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 더 포함하거나,
 상기 전해질이 고분자 매트릭스 내에 상기 리튬염 및 비수성 유기 용매가 포함된 전해질막 또는 전해질 필름의 형태를 가지며, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되어 있는, 리튬 이차전지.

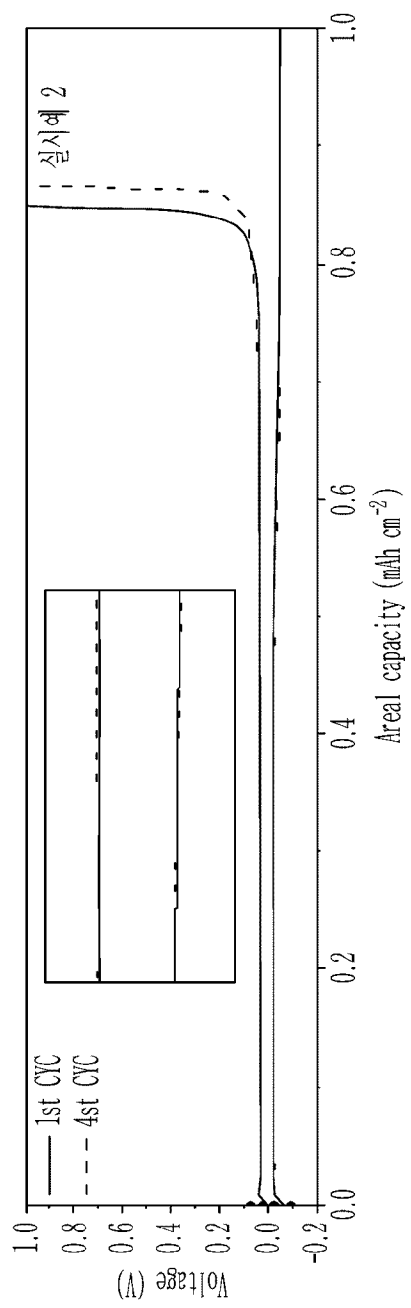
[도 1]



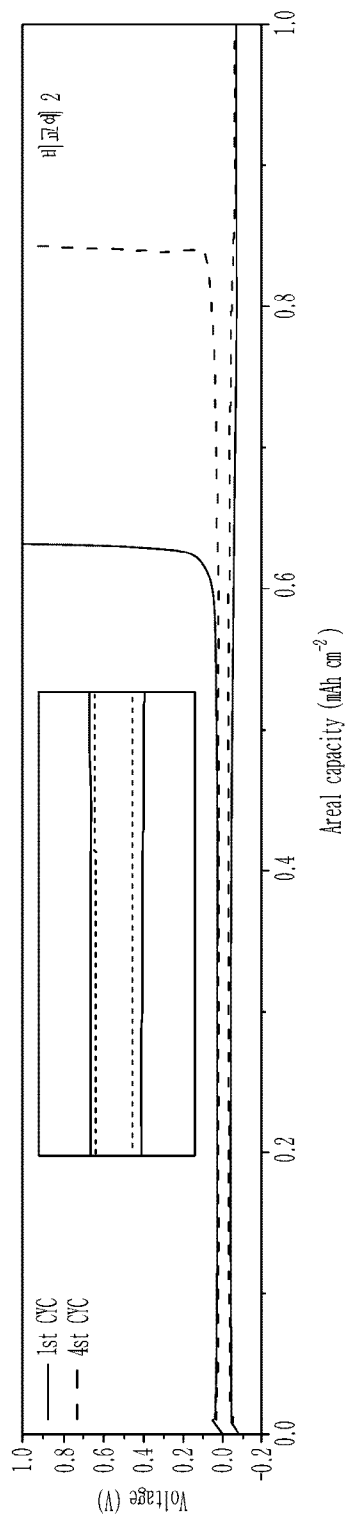
[도2]



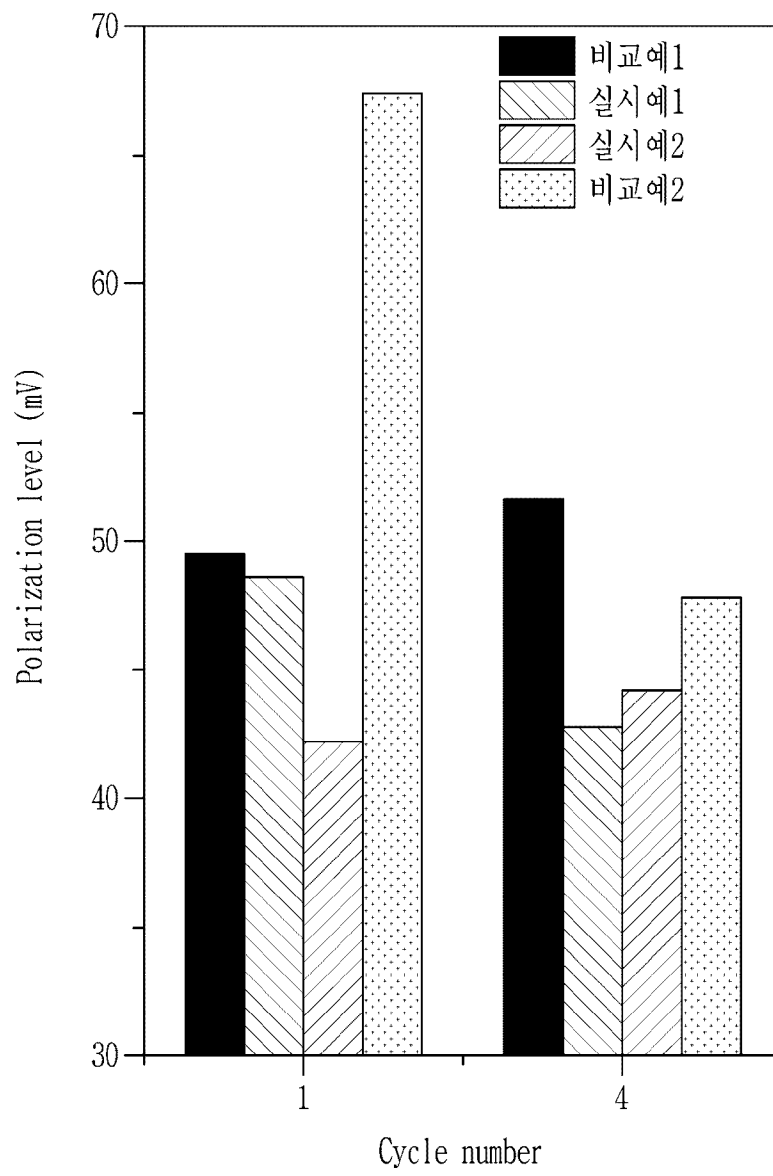
[도3]



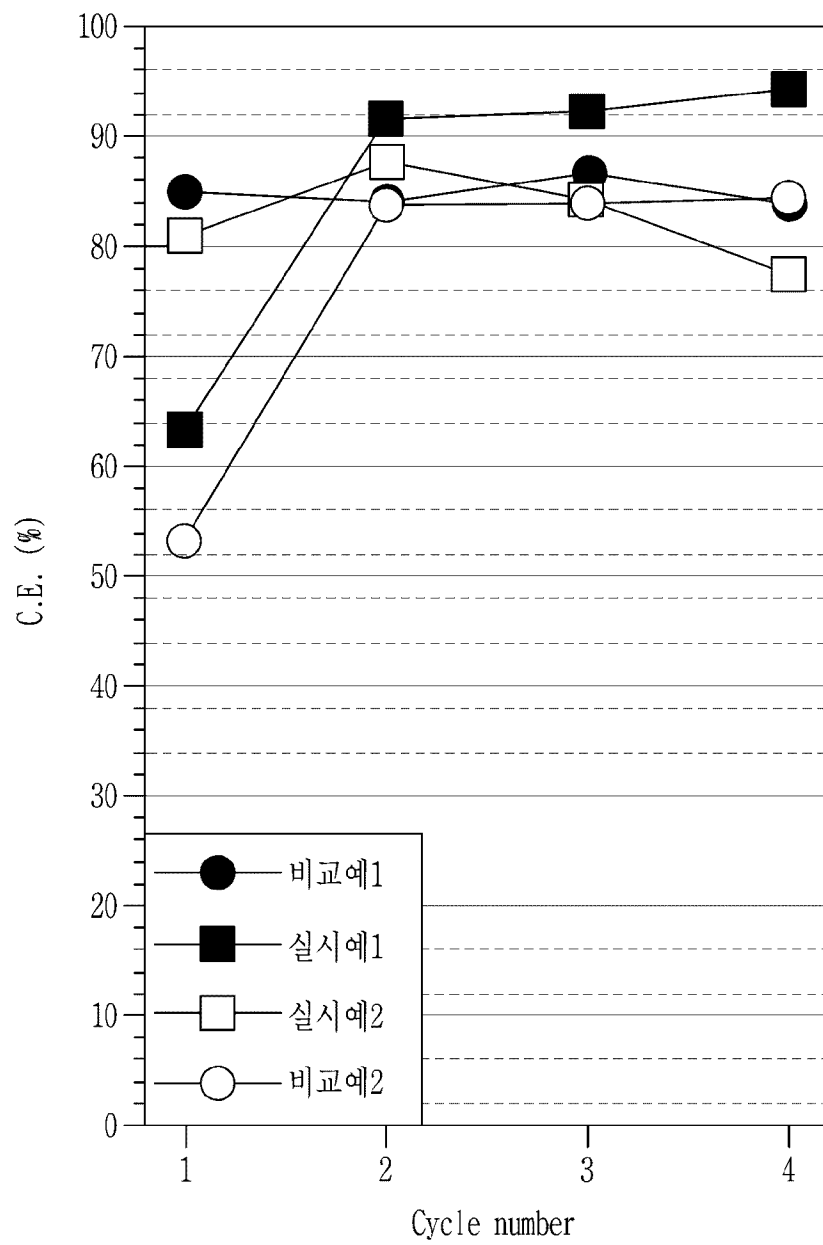
[도4]



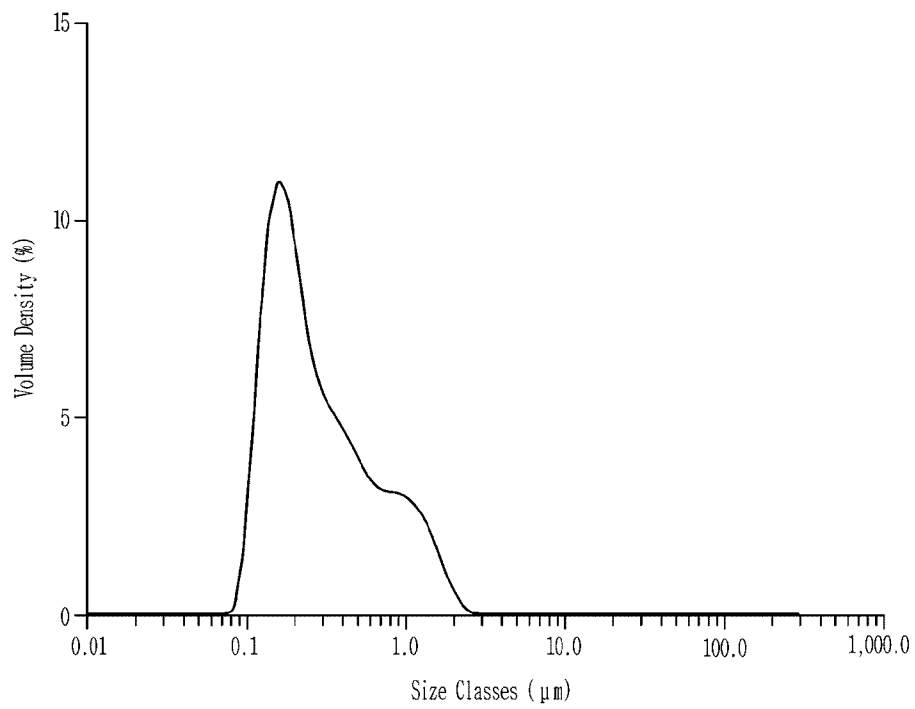
[도5]



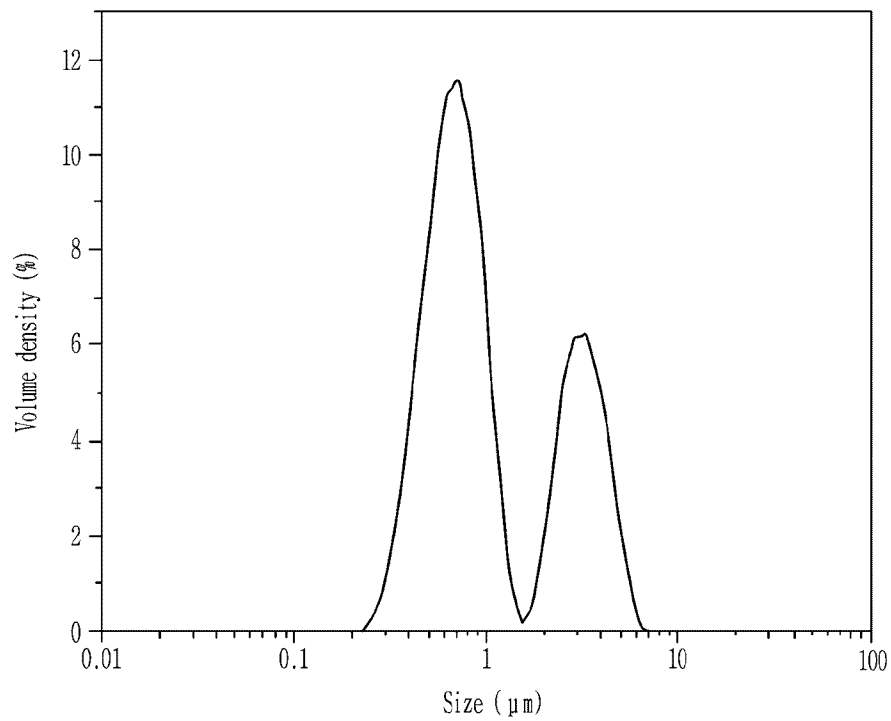
[도6]



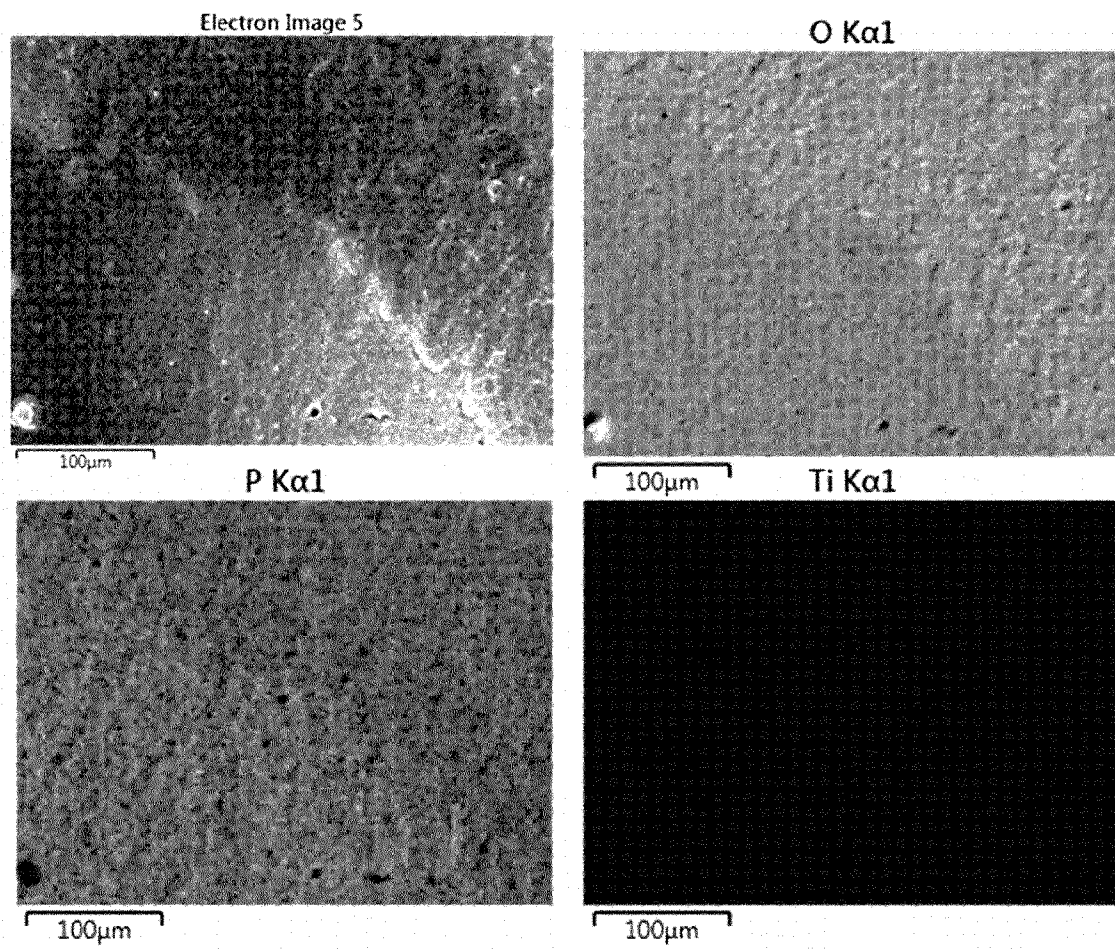
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/017936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)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 4/66(2006.01); C01F 17/10(2020.01); C01F 17/30(2020.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0585(2010.01);
H01M 4/13(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/583(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: 무음극 전지(anodeless battery), 집전체(current collector), 보호층(protective layer), 산화물계 고체 전해질 입자(oxide-based solid electrolyte particles)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2023-0111439 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 25 July 2023 (2023-07-25) See paragraphs [0035], [0051] and [0059]; and figure 1.	1-10
A	KR 10-2023-0072827 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 25 May 2023 (2023-05-25) See entire document.	1-10
A	US 2022-0376247 A1 (ZETA ENERGY LLC) 24 November 2022 (2022-11-24) See entire document.	1-10
A	KR 10-2022-0066728 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 24 May 2022 (2022-05-24) See entire document.	1-10
A	KR 10-2022-0147855 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 04 November 2022 (2022-11-04) See entire document.	1-10



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

21 February 2025

Date of mailing of the international search report

21 February 2025

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/017936

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2023-0111439	A	25 July 2023	CN	116470120	A	21 July 2023
				US	2023-0231143	A1	20 July 2023
KR	10-2023-0072827	A	25 May 2023	KR	10-2670735	B1	30 May 2024
US	2022-0376247	A1	24 November 2022	EP	4342008	A1	27 March 2024
				WO	2022-245571	A1	24 November 2022
KR	10-2022-0066728	A	24 May 2022	US	11894513	B2	06 February 2024
				US	2022-0158225	A1	19 May 2022
KR	10-2022-0147855	A	04 November 2022	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/66(2006.01); C01F 17/10(2020.01); C01F 17/30(2020.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0585(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/583(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: 무음극 전지(anodeless battery), 집전체(current collector), 보호층(protective layer), 산화물계 고체 전해질 입자(oxide-based solid electrolyte particles)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2023-0111439 A (현대자동차주식회사 등) 2023.07.25 단락 [0035], [0051], [0059]; 도면 1 참조.	1-10
A	KR 10-2023-0072827 A (한국생산기술연구원) 2023.05.25 전체 문헌 참조.	1-10
A	US 2022-0376247 A1 (ZETA ENERGY LLC) 2022.11.24 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2022-0066728 A (삼성전자주식회사) 2022.05.24 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2022-0147855 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.11.04 전체 문헌 참조.	1-10
☐ 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 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2025년02월21일(21.02.2025)		국제조사보고서 발송일 2025년02월21일(21.02.2025)
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

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0111439 A	2023/07/25	CN 116470120 A	2023/07/21
		US 2023-0231143 A1	2023/07/20
KR 10-2023-0072827 A	2023/05/25	KR 10-2670735 B1	2024/05/30
US 2022-0376247 A1	2022/11/24	EP 4342008 A1	2024/03/27
		WO 2022-245571 A1	2022/11/24
KR 10-2022-0066728 A	2022/05/24	US 11894513 B2	2024/02/06
		US 2022-0158225 A1	2022/05/19
KR 10-2022-0147855 A	2022/11/04	없음	