

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 12월 12일 (12.12.2024) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/253470 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/007826
- (22) 국제출원일: 2024년 6월 7일 (07.06.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2023-0072890 2023년 6월 7일 (07.06.2023) KR
- (71) 출원인: 주식회사 유뱃 (UBATT INC.) [KR/KR]; 04194 서울특별시 마포구 백범로 205, 105동 205호, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김창현 (KIM, Chang-Hyeon); 34087 대전광역시 유성구 은구비남로 13, 1006호, Daejeon (KR). 최근호 (CHOI, Keun-Ho); 63346 제주특별자치도 제주시 조천읍 미래로 557-6, Jeju-do (KR). 김정환 (KIM, Jung-Hwan); 34322 대전광역시 대덕구 대덕대로 1470번길 55, 104동 1106호, Daejeon (KR). 조석규 (CHO, Seok-Kyu); 34018 대전광역시 유성구 테크노중앙로 50, A동 707호, Daejeon (KR). 이건희 (LEE, Geon-Hee); 01024 서울특별시 강북구 인수봉로 55길 27-23, 202호, Seoul (KR). 조형민 (JO, Hyeong-Min); 34050 대전광역시 유성구 문지로316번길 46-9, 201호, Daejeon (KR). 이강택 (LEE, Kang-Taek); 34323 대전광역시 대덕구 대덕대로1454번길 95, 302호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울특별시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, 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.
- (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: ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING HIGH-CAPACITY POSITIVE ELECTRODE

(54) 발명의 명칭: 고용량 양극을 포함하는 전기화학소자

(57) Abstract: The present invention relates to an electrochemical device comprising a high-capacity positive electrode and capable of satisfying excellent battery performance, lifetime characteristics, and stability. The electrochemical device according to the present invention comprises a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, the positive electrode comprising a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer, wherein the capacity per area of the positive electrode active material layer formed on one surface of the positive electrode current collector is 3 mAh/cm² or more, and a lithium metal is not precipitated on the surface of the negative electrode during charging at a rate of 2.0 C.

(57) 요약서: 본 발명은 고용량 양극을 포함하고, 탁월한 전지 성능, 수명 특성 및 안정성을 동시에 만족할 수 있는 전기화학소자에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전기화학소자는 양극, 음극 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3 mAh/cm² 이상이고, 2.0C의 율속으로 충전시 음극 표면에 리튬 금속이 석출되지 않는 것을 특징으로 한다.



WO 2024/253470 A1

명세서

발명의 명칭: 고용량 양극을 포함하는 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 발명은 고용량 양극을 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근에는 요구되는 전지의 에너지 밀도가 급격히 커지면서, 고용량 리튬전지 개발이 절실해지고 있다. 이를 위해, 흑연 또는 실리콘 등 기존의 음극 소재를 리튬 금속으로 대체하거나 무음극(Anode-free) 전지에 대한 연구가 제안되고 있으나, 음극 소재의 변경만으로는 점차로 높아지는 전지 요구성능을 만족하기 어렵다. 이에, 음극 소재 변경에 더해 양극 활물질을 고밀도/고로딩화 하여 양극 활물질층의 두께가 증가된 후막형 양극에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.
- [3] 그러나, 양극 활물질층이 두꺼워질수록 제조 과정에서 물리적 균열이나, 양극재의 불균일의 문제가 발생하고, 따라서 안정적인 전지 성능 및 수명 특성의 확보가 어렵기 때문에 실질적으로 그 두께 증가에 한계가 있는 실정이다.
- [4] 구체적인 일 예로, 상기의 후막형 양극은 양극재가 불균일하게 분포하게 되는 근본적인 문제가 있다. 이는 리튬 이온의 불균일한 흐름 특성을 야기하고, 두께 방향으로의 불균일한 충방전 특성 및 분극 현상 등의 문제를 유발한다. 또한, 양극의 두께 증가에 따른 리튬이온의 이동거리 증가로 인해 전지 성능이 저하되며, 나아가, 이러한 리튬 이온의 불균일한 흐름 특성은 리튬 금속, 그라파이트 및 실리콘 음극 표면에 리튬 금속의 석출 및 덴드라이트 형성 문제를 더욱 가중시키고, 이는 전지의 수명 단축은 물론, 전지의 안정성을 저하시킨다.
- [5] 또한, 최근 전기 자동차 시장이 빠르게 성장함에 따라 충전시간을 단축하여 운전자의 사용을 보다 활성화시키기 위해 급속 충전에 대한 연구개발이 집중되고 있다. 하지만, 고전류를 동반하는 급속 충전시 음극 표면에 리튬 금속의 석출 및 덴드라이트 형성이 더욱 가속화되어, 과전압이 높아지고 용량 구현율이 떨어져 전지 성능이 저하되며, 전지의 안정성을 확보할 수 없다는 문제가 여전히 존재한다.

- [6] 따라서, 고용량의 후막 양극을 포함하면서도, 급속충전시에도 리튬 금속 석출이나 리튬 플레이팅 및 리튬 덴드라이트의 형성이 효과적으로 억제되어 높은 용량 구현율 및 낮은 과전압을 갖고, 탁월한 전지 성능, 수명 특성 및 안정성을 동시에 확보할 수 있는 전기화학소자에 대한 연구개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 하나의 측면에 따르면, 고속충전시에도 음극 표면에 리튬 금속이 석출되지 않아 탁월한 용량 구현율 및 낮은 과전압을 나타내며, 탁월한 전지 성능,

높은 에너지 밀도, 수명 특성 및 안정성을 동시에 만족할 수 있는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [8] 본 발명의 과제는 상술한 내용으로 한정되지 않는다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 명세서의 전반적인 내용으로부터 본 발명의 추가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 양극, 음극 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3 mAh/cm^2 이상이고, 2.0C 의 충전율으로 충전시 음극 표면에 리튬 금속이 석출되지 않는 것을 특징으로 한다.
- [10] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극 활물질층은 다공성 바인더 스캐폴드 및 양극 활물질 입자를 포함하는, 전기화학소자.
- [11] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극은 공극률이 25% 미만일 수 있다.
- [12] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 전기화학소자 총 중량에 대하여 양극 활물질층은 50 중량% 이상으로 포함되는 것일 수 있다.
- [13] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3.5 내지 10 mAh/cm^2 인 후막형 양극일 수 있다.
- [14] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극 활물질층 총 중량에 대하여 양극 활물질 입자는 80 내지 99 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [15] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 음극은 흑연계 활물질을 50 중량% 이상 함유하는 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.
- [16] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 전기화학소자는 분리막을 더 포함할 수 있다.
- [17] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질 입자가 고르게 분산되어 존재하며, 상기 입자 간 빈 공간에 다공성 바인더 스캐폴드가 존재하는 것일 수 있다.
- [18] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극 활물질 입자 100 중량부에 대하여 다공성 바인더 스캐폴드는 0.01 내지 40 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [19] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 다공성 바인더 스캐폴드는 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [20] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극 활물질층의 단면을 X-ray CT 촬영으로 분석하였을 때, 양극 활물질층의 도전재 평균 농도(C_0)에 대하여, 양극 집전체와 양극 활물질층 경계면으로부터 양극 활물질층의 두께 방향 1/3 지점에 해당하는 제1활물질층의 도전재 농도(C_1), 양극 활물질층의 두께 방

향 1/3 지점부터 2/3 지점에 해당하는 제2활물질층의 도전재 농도(C2), 및 양극 활물질층의 두께 방향 2/3 지점부터 표면까지의 제3활물질층의 도전재 농도(C3)의 편차가 10% 이하일 수 있다.

- [21] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 도전재는 카본블랙, 카본나노튜브 및 VGCF으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [22] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 다공성 바인더 스캐폴드는 불소계 수지, 고무계 소재, 폴리올레핀계 수지, 아크릴계 수지, 이미드계 수지 및 셀룰로오스계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [23] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극 활물질층은 금속염을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [24] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 금속염은 상기 양극 활물질 입자 100 중량부에 대하여 0.01 내지 50 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [25] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 금속염은 다공성 바인더 스캐폴드 및 양극 활물질 입자 중 적어도 하나 이상에 함유되거나 표면 흡착된 것일 수 있다.
- [26] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 금속염은 하기 화학식 1 또는 화학식 2에서 선택되는 설포닐기 함유 금속염일 수 있다.
- [27] [화학식 1]
- [28]
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \quad \text{O}^- \end{array} \right]_n \text{A}^{n+}$$
- [29] [화학식 2]
- [30]
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\ \text{S} \quad \text{N} \quad \text{S} \\ / \quad \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{R}_3 \end{array} \right]_n \text{A}^{n+}$$
- [31] 상기 화학식 1 및 2에서,
- [32] n은 1 또는 2이고;
- [33] A는 n가의 양이온이며;
- [34] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 플루오로(C1-C7)알킬 또는 플루오로기이다.
- [35] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 A는 리튬, 나트륨, 아연, 구리, 알루미늄, 실버, 골드, 세슘, 인듐, 마그네슘 또는 칼슘일 수 있다.
- [36] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 전기화학소자는 설계 용량 대비 0.1C 방전 용량 구현 비가 0.9 이상일 수 있다.
- [37] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 양극은 하기 관계식으로 산출되는 전극내 굴곡도(Tortuosity,τ)가 10 이하일 수 있다.

[38] [관계식]

[39] τ (Tortuosity) = $(K_{\text{electrolyte}}/K_{\text{electrode}}) \times (\text{Porosity})$

[40] (상기 식에서, $K_{\text{electrolyte}}$ 는 상기 전해질의 이온전도도, $K_{\text{electrode}}$ 는 상기 양극의 이온전도도, Porosity는 상기 양극의 기공도를 의미한다.)

[41] 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 전기화학소자는 충전을 1.5 C-rate에 따른 용량 구현율이 90% 이상일 수 있다.

발명의 효과

[42] 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 양극재가 균일하게 분포되어 있는 고용량의 후막 양극을 포함하며, 우수한 수명 특성 및 안정성을 동시에 만족할 수 있다. 구체적으로, 일 양태에 따른 전기화학소자는 후막형 양극을 채용함에도 분극 현상이 발생하는 것을 효과적으로 억제할 수 있으며, 균일한 충방전 특성을 구현할 수 있다. 또한, 상기 전기화학소자는 자기 용량의 2배 이상의 전류량으로 고속충전시에도 음극 표면에 리튬 금속이 석출되지 않으며, 탁월한 용량 구현율 및 낮은 과전압을 나타내, 안정성 및 수명특성을 동시에 확보할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[43] 본 명세서에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 또는 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[44] 본 발명의 실시형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

[45] 본 발명의 설명에서 사용되는 용어는 단지 본 발명의 실시형태들을 기술하기 위한 것이며, 결코 제한적이지는 안 된다. 명확하게 달리 사용되지 않는 한, 단수 형태의 표현은 복수 형태의 의미를 포함한다.

[46] 본 명세서의 용어, '포함한다'는 '구비한다', '함유한다', '가진다' 또는 '특징으로 한다' 등의 표현과 동가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

[47] 본 명세서에서 특별한 언급 없이 사용된 단위는 중량을 기준으로 하며, 하나의 예로 % 또는 비의 단위는 중량% 또는 중량비를 의미하고, 중량%는 달리 정의되지 않는 한 전체 조성물 중 어느 하나의 성분이 조성물 내에서 차지하는 중량%를 의미한다.

[48] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의

반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

- [49] 본 명세서에서, '상', '상부', '상면', '하', '하부', '하면', '측면' 등의 용어는 도면을 기준으로 한 것이며, 실제로는 소자나 구성요소가 배치되는 방향에 따라 달라질 수 있을 것이다.
- [50] 덧붙여, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 '연결'되어 있다고 할 때, 이는 '직접적으로 연결'되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 요소를 사이에 두고 '간접적으로 연결'되어 있는 경우도 포함한다.
- [51] 본 명세서에서, 본 발명에 따른 각 실시형태를 통하여 본 발명을 상세히 설명하지만, 명세서에 기재되어 있는 각 실시형태는 하나의 실시형태를 의미하는 것에 그치지 않고 다른 실시형태와의 조합도 의미하는 것으로 간주되어야 한다. 따라서 특허청구범위의 청구항 인용은 하나의 예시에 해당하는 것일 뿐 본 발명의 기술적 사상이 인용된 청구항과의 조합으로만 해석되어서는 안되며, 다양한 청구항과의 조합도 본 발명의 기술적 사상의 범주에 포함된다.
- [52] 본 명세서의 용어, "다공성 바인더 스캐폴드(scaffold)"는 바인더에 의해 3차원으로 균일하게 형성된 그물망 구조로, 바인더가 골격을 형성하고, 골격 내에 공극이 풍부하게 발달한 구조체를 의미한다. 상기 공극은 바람직하게 열린 기공(open pore) 구조를 가지며, 바인더에 의해 형성된 상기 다공성의 그물망 구조는 양극 활물질 입자 및 도전제가 고르게 분포할 수 있는 지지체 역할을 할 수 있다. 상기 공극은 0.1 μm 내지 50 μm 의 직경을 가질 수 있고, 구체적으로 0.5 μm 내지 10 μm 의 직경을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 다공성 바인더 스캐폴드는 유기 바인더와 도전제의 자기조립에 의한 섬유를 단위 구조로 포함하고, 상기 섬유상 단위 구조의 2차적 자기조립에 의한 얇은 내벽 구조를 포함하는 지지체일 수 있다. 달리 서술하면, 바인더 스캐폴드는 상기 내벽 구조로 이루어진 오픈셀 구조체(open-cell foam)로, 내벽 구조에 의해 내부 공간이 구획될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 내벽 구조는 다공성 내벽일 수 있으며, 상기 내부 공간은 내벽 구조에 형성된 기공 대비 조대한 다수의 기공을 포함할 수 있다. 상기 내부공간에는 양극 활물질 입자가 위치할 수 있다. 더욱 상세하게, 양극 활물질 입자가 상기 내부공간에 위치하며 상기 다공성 내벽 구조가 접촉되어 고정될 수 있다. 상기 바인더 스캐폴드 구조에 의해 섬유상 그물망 구조에 비해 우수한 도전성 네트워크를 형성할 수 있으며, 양극 활물질 입자와 우수한 밀착성을 가질 수 있다.
- [53] 차세대 리튬전지의 요구성능을 만족하기 위해서는 기존의 음극 소재를 리튬 금속으로 대체하거나 무음극(Anode-free)으로 하고, 이에 더해, 양극 활물질을 고밀도/고로딩화 하여 양극 활물질층의 두께가 증가된 후막형 양극을 조합하여 용량을 더욱 높일 필요성이 있다.
- [54] 그러나, 양극 활물질을 고밀도/고로딩화하여 양극활물질층의 두께가 증가된 후막형 양극은 양극 활물질층의 두께를 증가시킬수록 양극 활물질층을 이루는 성분이 불균일하게 분포됨에 따라, 양극 제조 공정 중 표면에 쉽게 크랙이 쉽게

발생할 뿐만 아니라, 양극 활물질층의 리튬이온의 전달이 원활하지 못하여 전기화학소자의 출력 성능, 수명 및 안전성을 저하시킨다. 또한, 이와 같은 종래 후막형 양극을 포함하는 전기화학소자는 고전류를 동반하는 급속 충전시 음극 표면에 리튬 금속의 석출 및 덴드라이트 형성이 더욱 가속화되는 문제가 여전히 존재한다.

- [55] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결한 것으로, 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 후막형 고용량의 양극을 포함하며, 높은 충전율에서 리튬 석출이 효과적으로 억제되어 탁월한 용량 구현을 및 낮은 과전압을 나타내며, 탁월한 전지 성능, 높은 에너지 밀도, 수명 특성 및 안정성을 동시에 만족할 수 있다.
- [56] 본 발명의 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 양극, 음극 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3 mAh/cm^2 이상이고, 2.0 C 의 충전율으로 충전시 음극 표면에 리튬 금속이 석출되지 않는 것을 특징으로 한다. 이때, 리튬 금속의 석출 여부는 육안을 통한 직접 관찰 또는 광학현미경(또는 주사전자현미경)을 통한 간접 관찰을 통해 판단할 수 있다. 이와 달리, 리튬 금속의 석출 여부는 정전류(CC) 조건으로 충방전 시, 충전 과정 중의 음극 전위를 통해 판단할 수 있다. 음극의 전위가 0V 이하로 내려간 경우 리튬 플레이팅이 발생한 것으로 보고, 이와 달리 0V 이상인 경우, 리튬 플레이팅이 발생하지 않은 것으로 판단할 수 있다.
- [57] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3 mAh/cm^2 이상, 3.5 mAh/cm^2 이상 및 비한정적으로 15 mAh/cm^2 이하일 수 있으며, 3 내지 15 mAh/cm^2 , 3.5 내지 10 mAh/cm^2 , 3.5 내지 9 mAh/cm^2 , 또는 3.8 내지 8 mAh/cm^2 인 후막형 양극일 수 있다.
- [58] 하나의 실시형태에 따른 상기 전기화학소자는 총 중량에 대하여 양극 활물질층을 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 또는 60 중량% 이상, 또는 95 중량% 이하, 또는 90 중량% 이하, 또는 88 중량% 이하로 포함할 수 있고, 또는 50 내지 90 중량%, 또는 60 내지 90 중량%, 또는 60 내지 85 중량%로 포함할 수 있다.
- [59] 또한, 상기 양극 활물질층 총 중량에 대하여 양극 활물질 입자는 70 내지 99 중량%, 80 내지 99 중량%, 또는 85 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [60] 또한, 상기 양극은 양극 활물질층 두께가 $50 \mu\text{m}$ 이상, 또는 $100 \mu\text{m}$ 이상, 또는 $200 \mu\text{m}$ 이상일 수 있으며, 또는 $2,000 \mu\text{m}$ 이하, 또는 $1,500 \mu\text{m}$ 이하, 또는 $1,000 \mu\text{m}$ 이하일 수 있으며, 150 내지 $2,000 \mu\text{m}$, 또는 100 내지 $2,000 \mu\text{m}$, 또는 100 내지 $1,000 \mu\text{m}$, 또는 100 내지 $500 \mu\text{m}$, 또는 200 내지 $500 \mu\text{m}$ 의 후막형 양극일 수 있다.
- [61] 또한, 상기 양극은 양극 활물질층 합제 밀도(g/cc)가 2.0 내지 4.5, 또는 3.0 내지 4.0, 또는 3.2 내지 4.0의 후막형 양극일 수 있다.

- [62] 또한, 상기 양극은 하기 관계식으로 산출되는 전극내 굴곡도(Tortuosity, τ)가 10 이하, 9 이하, 8 이하, 7 이하 또는 6 이하일 수 있으며 비한정적으로 1 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 전극내 굴곡도는 1 내지 10, 2 내지 9, 3 내지 8, 4 내지 7 또는 5 내지 6일 수 있다.
- [63] [관계식]
- [64] τ (Tortuosity) = $(K_{\text{electrolyte}}/K_{\text{electrode}}) \times (\text{Porosity})$
- [65] 상기 식에서, $K_{\text{electrolyte}}$ 는 상기 전해질의 이온전도도, $K_{\text{electrode}}$ 는 상기 양극의 이온전도도, Porosity는 상기 양극의 기공도를 의미한다.
- [66] 이와 같은 양극을 포함하는 전기화학소자는 전극내 이온전달 경로가 비교적 짧아 우수한 이온전도도를 가지며 우수한 전지성능, 일 예로, 우수한 율속 특성을 가질 수 있다.
- [67] 구체적으로, 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 충전율 1.5 C-rate에 따른 용량 구현율이 89.5% 이상, 90% 이상, 90.5% 이상, 91% 이상, 및 비한정적으로 99.9% 이하일 수 있다. 여기서, 충전율에 따른 용량 구현율은 충전율에 따른 방전 용량을 초기 방전용량으로 나눈 값의 백분율을 의미한다.
- [68] 또한, 하나의 실시형태에 따른 상기 전기화학소자는 설계 용량 대비 0.1C 방전 용량 구현 비가 0.8 이상, 0.85 이상, 0.9 이상, 0.95 이상일 수 있으며, 0.8 내지 1.0, 또는 0.9 내지 1.0, 또는 0.95 내지 1.0일 수 있다. 여기서, 설계 용량은 셀에 포함된 양극 활물질 총 무게와 해당 양극 활물질의 가역 방전 용량으로부터 계산된 이론 값을 의미한다.
- [69] 하나의 실시형태에 따른 상기 양극은 공극률이 25 % 미만, 20 % 이하, 15 % 이하, 및 비한정적으로 10 % 이상일 수 있으며, 구체적으로, 10 % 이상 및 25 % 미만, 15 내지 24% 또는 15 내지 20 %일 수 있다.
- [70] 상기 "공극률(porosity)"는 어느 구조체에서 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위 vol%를 사용하며, 기공도, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다. 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않는다. 일 예로, 질소 기체를 사용한 BET(Brunauer-Emmett- Teller) 측정법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter) 및 ASTM D-2873에 따라 측정될 수 있다. 또는 양극의 밀도(겉보기 밀도)와 양극에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 양극의 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(net density)의 차이로부터 양극의 기공도를 계산할 수 있다.
- [71] 즉 하나의 실시형태에 따른 상기 양극 활물질층은 고밀도/고로딩화 됨에도 크랙이 전혀 발생하지 않으며 두께 방향으로 양극재가 매우 고르게 분산될 수 있고, 리튬 이온의 균일한 흐름 특성, 두께 방향으로의 균일한 충방전 특성을 효과적으로 유지할 수 있다.
- [72] 상기 양극 활물질층은 다공성 바인더 스케폴드 및 양극 활물질 입자를 포함할 수 있다.

- [73] 여기서, 상기 다공성 바인더 스캐폴드는 바인더가 골격을 형성하고, 골격 내에 공극이 풍부하게 발달한 그물망 구조를 의미하며, 상기 다공성의 그물망 구조는 양극 활물질 입자 및 도전재 등의 양극재가 고르게 분포할 수 있는 지지체 역할을 할 수 있다. 즉, 일 양태에 따른 양극은 바인더 성분을 미세 다공화함으로써 양극의 후막화 시에도 크랙이 발생하지 않으며, 양극재가 매우 고르게 분포하여 전지 성능을 우수하게 유지할 수 있다.
- [74] 하나의 실시형태에 따른 양극 활물질층은 바인더가 다공성 스캐폴드 구조를 형성함에 따라 미량의 바인더를 사용하여도 우수한 기계적 물성을 구현할 수 있고, 이에 따라 양극 활물질 입자의 함량을 더욱 높일 수 있어 더욱 우수한 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [75] 하나의 실시형태에 따르면, 상기 양극 활물질 입자 100 중량부에 대하여 다공성 바인더 스캐폴드는 0.01 내지 40 중량부, 또는 0.01 내지 20 중량부, 또는 0.01 내지 10 중량부, 또는 0.01 내지 5 중량부, 또는 0.01 내지 1 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [76] 상기 다공성 바인더 스캐폴드는 해당 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 고분자 바인더이면 무방하며, 수계 고분자 바인더 또는 비수계 고분자 바인더 모두 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 바인더는 불소계 수지, 고무계 소재, 폴리올레핀계 수지, 아크릴계 수지, 이미드계 수지, 셀룰로오스계 수지 등일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오루에틸렌, 폴리비닐리덴 플로라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플로라이드-트리클로로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌-코-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸 폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 풀루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체, 폴리이미드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈, 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 터폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [77] 상기 양극 활물질 입자는 리튬을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 할 수 있는 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다.
- [78] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다

- [79] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; 및 LiNiVO_4 ; 앞선 화학식에서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [80] 또한, 하나의 실시형태에 따른 상기 양극 활물질층은 도전재를 더 포함할 수 있으며, 이 경우, 도전재는 상기 다공성 바인더 스캐폴드에 함유 또는 흡착되어 존재할 수 있다.
- [81] 상기 도전재는 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 비한정적인 일 예로, 탄소계 도전재일 수 있으며, 상기 탄소계 도전재는 점형 탄소계 도전재, 선형 탄소계 도전재, 판형 탄소계 도전재 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 점형 탄소계 도전재로 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 카본 블랙 등을 들 수 있으며, 선형 탄소계 도전재로 카본나노튜브, 전도성 탄소섬유등을 들 수 있고, 판형 탄소계 도전재로 그래핀 등을 들 수 있다.
- [82] 하나의 실시형태에 따른 상기 도전재는 카본블랙, 카본나노튜브 및 VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.
- [83] 또한, 하나의 실시형태에 따른 상기 양극 활물질층은 금속 염을 더 포함할 수 있으며, 상기 금속 염은 다공성 바인더 스캐폴드 및 양극 활물질 입자 중 적어도 하나 이상에 함유되거나 표면 흡착된 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 염의 금속 이온은 전기화학반응에 관여하는 금속 이온(활성 이온)일 수 있고, 염은 탄소

계 도전재와 바인더의 효과적인 복합화를 유도하고, 다공성 바인더 스캐폴드 구조 및 양극 활물질 중 적어도 하나 이상에 함유되거나 표면 흡착된 상태로 잔류할 수 있으며, 염 고유의 결정 상으로 잔류할 수 있다.

- [84] 상기 양극 활물질 입자 100 중량부에 대하여 금속 염은 0.01 내지 50 중량부, 또는 0.01 내지 30 중량부, 또는 0.01 내지 10 중량부, 또는 0.01 내지 10 중량부, 또는 0.01 내지 1 중량부로 포함될 수 있다.
- [85] 또한, 상기 바인더 : 금속염의 중량비는 특별히 한정되지 않으나, 1 : 0.1~1, 1 : 0.1~0.8 또는 1 : 0.2~0.6일 수 있다.
- [86] 상기 금속 염은 설펜닐기를 함유하는 금속염일 수 있으며, 이 경우 양극 내에 잔류하여 양극의 전기화학 특성을 더욱 우수하게 할 수 있으며, 액체 전해질에 대한 젖음성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [87] 상기 설펜닐기 함유 금속염의 분자량(g/mole)은 1000 이하, 구체적으로 500 이하, 보다 구체적으로 400 이하 일 수 있으며, 20 이상, 50 이상 또는 100 이상의 분자량을 가질 수 있다. 또한, 상기 설펜닐기 함유 금속염은, 금속 염의 분자당 음이온의 수가 1 내지 4개, 구체적으로 1 내지 3개, 보다 구체적으로 1 내지 2개일 수 있다.
- [88] 구체적으로, 상기 금속 염은 하기 화학식 1 또는 화학식 2에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [89] [화학식 1]
- [90]
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{S} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}_1 \quad \text{O}^- \end{array} \right]_n \text{A}^{n+}$$
- [91] [화학식 2]
- [92]
$$\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \quad / \\ \text{S} \quad \text{N} \quad \text{S} \\ / \quad \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{R}_2 \quad \quad \quad \text{R}_3 \end{array} \right]_n \text{A}^{n+}$$
- [93] (상기 화학식 1 및 2에서,
- [94] n은 1 또는 2이고;
- [95] A는 n개의 양이온이며;
- [96] R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 플루오로(C1-C7)알킬 또는 플루오로기이다.)
- [97] 일 예로, 상기 R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 F, CFH₂, CF₂H, CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉ 또는 C₅H₁₁일 수 있다.
- [98] 일 예로, 상기 A는 1개의 양이온 또는 2개의 양이온이며, 상기 1개의 양이온은 알칼리금속 이온일 수 있으며, 2개의 양이온은 알칼리 토금속 이온 또는 전이후 금속(post-transition metal) 이온에서 선택되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 A는 리튬, 나트륨, 아연, 구리, 알루미늄, 실버, 골드, 세슘, 인듐, 마그네슘 또는 칼슘일 수 있다.

- [99] 일 예로, 설포닐기 함유 금속염은 리튬 트리플루오로메탄설포네이트, 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드, 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬 비스(퍼플루오로에탄설포닐)이미드, 징크 트리플루오로메탄설포네이트, 징크 다이[비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드] 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있다.
- [100] 하나의 실시형태에 따른 상기 양극 활물질층의 단면을 X-ray CT 촬영으로 분석하였을 때, 양극 활물질층 전체의 도전재 평균 농도(C_0)에 대하여, 양극 집전체와 양극 활물질층 경계면으로부터 양극 활물질층의 두께 방향 1/3 지점에 해당하는 제1활물질층의 도전재 농도(C_1), 양극 활물질층의 두께 방향 1/3 지점부터 2/3 지점에 해당하는 제2활물질층의 도전재 농도(C_2), 및 양극 활물질층의 두께 방향 2/3 지점부터 표면까지의 제3활물질층의 도전재 농도(C_3)의 편차가 10% 이하, 9% 이하, 8% 이하, 7% 이하, 6% 이하, 5% 이하, 1% 이하 및 비한정적으로 0.1% 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 편차는 0.1 내지 10%, 0.1 내지 7% 또는 0.1 내지 3%일 수 있다.
- [101] 즉, 상기 양극 활물질층은 바인더 성분을 미세 다공화하여 다공성 바인더 스케폴드를 형성함에 따라, 양극 활물질층의 두께가 증가함에도 도전재, 양극 활물질 입자 등의 양극재가 두께 방향으로 매우 균일하게 분포하는 것을 특징으로 한다.
- [102] 상기 음극은 통상 전기화학소자에 사용되는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.
- [103] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 음극은 음극 활물질을 함유하는 음극 활물질층을 포함하며, 음극 활물질은 리튬 이차전지의 음극에 통상적으로 사용되는 물질이면 사용 가능하다. 구체적으로, 음극 활물질은 리튬 인터칼레이션 가능한 물질이면 족하다. 더욱 구체적으로, 음극 활물질은 리튬(금속 리튬), 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 그래파이트, 실리콘, Sn 합금, Si 합금, Sn 산화물, Si 산화물, Ti 산화물, Ni 산화물, Fe 산화물(FeO), 리튬-티타늄 산화물(LiTiO₂, Li₄Ti₅O₁₂), 이들의 혼합물 또는 이들의 복합체등에서 하나 또는 둘 이상 선택된 물질일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [104] 하나의 실시형태에 따른 음극은 흑연계 활물질을 50 중량% 이상, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상 및 비한정적으로 99 중량% 이하, 구체적으로 50 내지 99 중량%, 60 내지 99 중량%, 70 내지 99 중량%, 80 내지 99 중량% 또는 90 내지 99 중량% 함유하는 음극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.
- [105] 이때, 상기 흑연계 활물질은 인조흑연 또는 천연흑연일 수 있다. 비한정적인 예로, 상기 흑연계 활물질은 천연흑연일 수 있다.
- [106] 다른 하나의 실시형태에 따른 음극은 음극 집전체, 또는 음극 집전체 및 리튬 금속을 포함하는 것일 수 있다.

- [107] 즉, 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 상술한 후막형 양극; 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬금속전지일 수 있다.
- [108] 또한, 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 상술한 후막형 양극; 음극 집전체; 및 전해질;을 포함하는 무음극(Anode-free) 리튬전지일 수 있다.
- [109] 상기 양극 및 음극은 각각 양극 집전체 및 음극 집전체 상에 상기 양극 활물질 층과 상기 음극 활물질층이 형성되어 구비될 수 있다. 상기 양극 집전체 및 음극 집전체는 통상의 리튬 이차전지에서 사용되는 양극 집전체 또는 음극 집전체이면 족하다. 상세하게, 양극 집전체 또는 음극 집전체는 전도도가 우수하며 전지의 충방전시 화학적으로 안정한 물질이면 무방하다. 구체적으로, 양극 집전체 또는 음극 집전체는 그라파이트, 그래핀, 티타늄, 구리, 플래티늄, 알루미늄, 니켈, 은, 금, 알루미늄 또는 카본나노튜브 등의 전도성 물질일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [110] 상기 전해질은 액체 전해질, 고체 전해질 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로 액체 전해질일 수 있고, 상기 액체 전해질은 비수성 유기용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [111] 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 및 이들의 혼합용매로부터 선택되는 것일 수 있으며, 상기 환형 카보네이트계 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 플루오르에틸렌카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 선형 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 구체적으로, 상기 비수성 유기용매는 환형 카보네이트계 용매와 선형 카보네이트계 용매의 혼합용매일 수 있고, 환형 카보네이트 용매 : 선형 카보네이트 용매의 혼합 부피비가 1:1 내지 9, 또는 1:1 내지 4의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [112] 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 리튬염의 농도는 0.6 M 내지 2.0 M로 포함될 수 있다.
- [113] 일 예로, 상기 액체 전해질은 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자의 용량 대비 전해질 주입량의 비 (g/Ah)가 3.0 미만, 2.0 미만, 1.5 미만, 1.2 미만, 또는 1.1 미만일 수 있다. 또한, 상기 액체 전해질은 양극 100 중량부에 대하여 15 내지 30 중량비, 또는 15 내지 25 중량비, 또는 15 내지 20 중량비로 포함되는 것일 수 있다.

- [114] 즉, 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자의 양극은 전해액에 대한 젖음성이 매우 우수하여 전해질 사용량을 줄이면서 더욱 향상된 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [115] 또한, 하나의 실시형태에 따른 전기화학소자는 분리막을 더 포함할 수 있으며, 상기 분리막은 해당 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한되지 않으나, 비한정적인 일 예로, 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것일 수 있으며, 부직포 또는 직포 형태일 수 있고, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [116] 본 발명의 하나의 실시형태에 따르면, 상기 바인더 성분을 미세 다공화하여 다공성 바인더 스캐폴드를 형성하는 수단은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 양극재 슬러리 제조 시 기공 형성제를 사용하는 것일 수 있으며, 상기 기공 형성제는 예를 들어, 용해도 파라미터가 상이한 2종 이상의 혼합 용매, 금속 염, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [117] 상기 혼합 용매는, 구체적으로, 용해도 파라미터가 상이한 제1용매와 제2용매의 혼합용매 일 수 있고, 제1용매와 제2용매는 상이한 용해도 파라미터에 의해 바인더에 대해 상이한 용해성을 가질 수 있다. 용매 간의 상이한 용해성에 의해, 양극재 슬러리의 건조 과정 중 용매가 잔류하는 상태에서 바인더의 고화(solidification)가 발생할 수 있으며, 바인더의 고화 중 및/또는 고화 후 잔류 용매의 휘발에 의해 양극에서 바인더 성분의 다공화가 발생할 수 있다.
- [118] 상기 제1용매와 제2용매의 용해도 파라미터 차이는 0.1 내지 20, 또는 0.1 내지 10, 또는 0.1 내지 5, 또는 1 내지 5일 수 있으며, 구체적으로, 0.5 이상, 1 이상, 2 이상, 3 이상 또는 4 이상일 수 있으며, 15 이하, 10 이하, 9 이하, 8 이하, 7 이하, 6 이하 또는 5 이하일 수 있다.
- [119] 여기서, 용해도 파라미터(25°C 기준)는 해당 물질별 공지된 한센 용해도 파라미터(일 예로, Charles Hansen, "Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook" CRC Press (2007), "The CRC Handbook and Solubility Parameters and Cohesion Parameters," Allan F. M. Barton (1999) 등)를 통해 알려진 값 또는 분자 모델링 프로(Molecular Modeling Pro)나 다이나 콤프 소프트웨어(Dynacomp Software) 등 상용화 소프트웨어에 의해 계산된 값에 기반할 수 있으며, 물질별 한센 용해도 파라미터는 당업자에게 공지되거나 용이 산출될 수 있는 값이다.
- [120] 일 예로, 바인더에 대해 우수한 용해도를 가지는 용매는 제1용매, 바인더에 대한 용해도가 떨어지는 용매를 제2용매라고 할 때, 상기 제2용매는 기공 형성제 역할을 할 수 있으며, 제1용매와 제2용매의 용매간 상대적 양을 조절하여 바인더의 다공화 정도를 조절할 수 있다. 일 예로, 상기 제1용매와 제2용매의 중량비는 1:0.1 내지 10, 1:0.1 내지 5, 1:0.1 내지 1 또는 1:0.1 내지 0.5 일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [121] 본 발명의 하나의 실시형태에 따르면, 양극, 음극 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3 mAh/cm^2 이상이고, 2.0C의 충전율으로 충전시 음극 표면에 리튬 금속이 석출되지 않는 것을 특징으로 하는 전기화학소자의 제조방법이 제공된다.
- [122] 하나의 실시형태에 따르면, 상기 전기화학소자의 제조방법은 집전체 및 집전체 상에 양극 활물질층을 포함하는 양극을 제조하는 단계; 음극을 제조하는 단계; 상기 양극과 음극을 조립하는 단계; 및 전해질을 주입하는 단계를 포함하며, 상기 양극, 음극 및 전해질은 전술한 바와 동일하므로 구체적인 설명은 생략한다.
- [123] 하나의 실시형태에 따르면, 상기 양극의 제조 단계는 집전체 상에 상술한 양극 활물질 입자, 도전재, 바인더 및 금속염을 포함하는 양극재 슬러리를 도포하는 단계; 및 상기 도포된 양극 슬러리를 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [124] 양극재 슬러리의 도포는 스펀(spin) 코팅, 롤(roll) 코팅, 스프레이 코팅, 딥(dip) 코팅, 플로(flow) 코팅, 닥터 블레이드(doctor blade), 디스펜싱(dispensing), 잉크젯 프린팅, 오프셋 프린팅, 스텐실 프린팅, 스크린 프린팅, 패드(pad) 프린팅, 그라비아 프린팅, 리버스 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋 프린팅, 플렉소(flexography) 프린팅, 스텐실 프린팅, 임프린팅(imprinting), 제로그래피(xerography), 슬롯다이코팅, 바코팅 및 롤투롤 코팅등에서 하나 이상 선택된 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [125] 양극재 슬러리의 도포가 수행된 후, 슬러리 도포물(도포된 양극재 슬러리)을 건조하는 단계가 수행될 수 있다. 상기 건조는 에너지를 인가하여 수행하거나, 별도로 인가되는 에너지 없이 자연건조 또는 진공건조를 통해 수행될 수 있다. 인가되는 에너지는 열 에너지, 광 에너지 또는 열과 광 에너지일 수 있으며, 열과 광 에너지의 인가는 순차적 인가 또는 동시 인가를 포함할 수 있다. 광 에너지가 인가되는 경우, 광은 열선인 근적외선 광일 수 있다.
- [126] 상기 건조는 다단 방식으로 수행될 수 있으며, 각 단계의 건조 방법은 동일하거나 상이할 수 있다. 비한정적인 예로, 1차로 열풍 건조 후 2차로 진공 건조가 수행될 수 있다.
- [127] 상기 건조 온도는 상기 양극재 슬러리를 건조시킬 수 있는 온도라면 특별히 한정되지 않는다. 비한정적인 예로, 상기 건조 온도는 90 내지 180 °C, 100 내지 160 °C, 100 내지 140 °C, 또는 100 내지 130 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 건조 시간은 도포되는 양극재 슬러리의 양에 비례하여 적절히 조절될 수 있다.
- [128] 양극재 슬러리는 상술한 양극 활물질 입자, 도전재, 유기 바인더 및 이온성 물질을 상술한 혼합용매에 혼합하여 제조될 수 있다. 양극재 슬러리 제조시, 양극 활물질 입자, 도전재, 유기 바인더 및 이온성 물질의 투입 순서는 특별히 한정되지 않는다. 일 예로, 양극재 슬러리는 양극 활물질 입자, 도전재, 유기 바인더 및 이온성 물질이 동시에 용매에 투입 및 혼합될 수 있다. 또 다른 일 예로, 양극재 슬러리는 도전재, 유기 바인더 및 이온성 물질을 먼저 혼합한 혼합물에 양극 활물

질 입자가 투입되어 제조될 수 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 양극재 슬러리는 추후 건조되어 양극 활물질층을 형성할 시 보다 안정적인 다공성 바인더 스케폴드 구조를 형성할 수 있다.

- [129] 하나의 실시형태에 있어서, 상기 양극재 슬러리 제조 단계;는 이온성 물질(금속 염)과 양극 활물질 입자를 혼합하여 활물질 혼합물을 제조하는 단계, 상기 활물질 혼합물, 도전재 및 바인더를 혼합한 양극재를 상술한 혼합용매에 혼합하는 단계,를 포함할 수 있다.
- [130] 상기 활물질 혼합물을 제조하는 단계는, 이온성 물질과 양극 활물질 입자를 믹싱한 후 소성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [131] 상기 믹싱은 공자전믹서와 같은 교반장치를 통해 기계적 혼합되는 것을 의미할 수 있으며, 혼합속도(rpm) 및 혼합시간은 투입되는 이온성 물질 및 양극 활물질 입자의 양에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- [132] 상기 소성은 상기 이온성 물질의 녹는점 이하의 온도에서 수행될 수 있으며, 상온($20\pm 5^\circ\text{C}$) 초과 온도 및 이온성 물질의 녹는점(MP) 이하의 온도라면 특별히 한정되지 않는다. 비한정적으로 상기 소성의 온도는 이온성 물질의 녹는점(MP)에 대하여, 0.5(MP)이상 1(MP) 미만, 0.5(MP) 내지 0.9(MP), 또는 0.6(MP) 내지 0.8(MP) 일 수 있다. 비한정적인 예로, 상기 이온성 물질이 리튬 트리플루오로메탄설포네이트일 시, 상기 소성은 150 내지 300 °C, 160 내지 250 °C 또는 180 내지 220 °C 온도 하에 수행될 수 있다.
- [133] 여기서, 상기 소성 시 승온 속도는 1 내지 30 °C/min, 1 내지 15 °C/min, 1 내지 10 °C/min 또는 3 내지 7 °C/min일 수 있으나 이에 한정되진 않는다.
- [134] 상기 소성이 수행되는 시간은 투입되는 활물질 혼합물의 양에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 비한정적으로 10 분 내지 180 분, 20 분 내지 150 분, 또는 30분 내지 90분 동안 수행될 수 있다.
- [135] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 단, 후술하는 실시예는 본 발명을 예시하여 구체화하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 제한하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 그로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의하여 결정되는 것이기 때문이다.
- [136] **[실시예 1]**
- [137] 1)양극의 제조
- [138] 리튬 트리플루오로메탄설포네이트 1 중량% 와 평균입경이 $5\ \mu\text{mLiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 양극 활물질 입자 95 중량%를 공자전믹서를 이용하여 2000 rpm 조건으로 3 분 동안 선믹싱한 후 소성로 (Furnace)에 넣고 5 °C/분의 승온 속도로 200 °C까지 승온한 후, 이 온도에서 1 시간 동안 유지하여 소성한 다음, 소성물을 상온($25\pm 5^\circ\text{C}$)까지 자연 냉각하여 활물질 혼합물(96 중량%)을 제조하였다. 상기 활물질 혼합물과, 도전재로 평균입경 40 nm의 카본블랙(Super-P) 2 중량% 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 2 중량% 혼합하여 양극재(총 100 중량%)를 제조하였

다. N-메틸-2-피롤리돈에 32.5 중량%와 프로필렌카보네이트 7.5 중량%를 혼합한 혼합 용매에, 상기 양극재가 60 중량%가 되도록 첨가하여 양극재 슬러리(총 100 중량%)를 제조하였다. 상기 양극재 슬러리를 두께가 20 μm 인 알루미늄 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 100 °C에서 열풍 건조한 후, 130 °C에서 24 시간 동안 진공 건조하고 롤 프레스로 압연하여 다공성 바인더 스캐폴드 구조내에 양극 활물질 입자가 고르게 분포된 55 μm 두께의 양극 활물질층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[139] 상기 양극의 양극 활물질 로딩량은 4.1 mAh/cm² 이었으며, 합제밀도는 3.6 g/cc이었다.

[140] 2)음극의 제조

[141] 음극 활물질로 평균입경이 20 μm 인 천연흑연 96 중량%, 도전제로 평균입경 40 nm의 카본블랙(Super-P) 1 중량%, 바인더로 CMC(카르복시메틸셀룰로오스)와 SBR(스티렌-부타디엔고무)을 각각 1.5 중량%씩 혼합한 것(총 100중량%)을 음극재로 하였다. 증류수 40 중량%에 상기 음극재가 60 중량%가 되도록 첨가하여 음극재 슬러리를 제조하였다. 상기 음극재 슬러리를 두께가 10 μm 인 구리 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고, 100 °C에서 열풍 건조한 후, 130 °C에서 24 시간 동안 진공 건조하고 롤 프레스로 압연하여 80 μm 두께의 음극 활물질층을 포함하는 음극을 제조하였다.

[142] 상기 음극의 음극 활물질 로딩량은 4.5 mAh/cm² 이었으며, 합제밀도는 1.65 g/cc이었다.

[143] 3)전기화학소자의 제조

[144] 상기 제조된 양극 및 음극과 분리막(두께 13 μm , SC13-D4-BP, Gellec)을 적층하여 전지 조립체를 제조하고, 양극 조립체의 무지부에 알루미늄 전지탭(0.1 T × 7 mm), 음극 조립체의 무지부에 니켈 전지탭(0.1 T × 7 mm)을 각각 초음파 용접(Welding) 한 후, 전지 조립체에 맞춰 성형(Forming)된 전지 파우치필름(153 μm , DNP)에 넣고 밀봉하였다. 이후, 에틸렌카보네이트와 디메틸카보네이트를 1:1 부피비로 혼합한 용매에 1몰의 LiPF₆가 녹아있는 액체 전해질 2.72 g/Ah를 주입하여 전기화학소자를 제조하였다.

[145] [실시예 2]

[146] 상기 실시예 1에 있어서, 양극 제조 시, 리튬 트리플루오로메탄설포네이트 대신 리튬 폴리(1-에틸-3-메틸이미다졸리움)비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(PVIm[TFSI])를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전기화학소자를 제조하였다.

[147] [실시예 3]

[148] 상기 실시예 1에 있어서, 양극 제조 시, 리튬 트리플루오로메탄설포네이트 대신 트리메틸올프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트 및 리튬 트리플루오로메탄설포네이트를 50:50 질량%로 혼합한 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전기화학소자를 제조하였다.

[149] [실시예 4]

[150] 상기 실시예 1에 있어서, 양극 제조 시 리튬 트리플루오로메탄설포네이트 대신 세슘 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전기화학소자를 제조하였다.

[151]

[152] [비교예 1]

[153] 상기 실시예 1에 있어서, 상기 양극 제조 시 양극 활물질로 평균입경이 $5\mu\text{m}$ 인 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$ 95 중량%, 도전제로 평균입경 40nm의 카본블랙(Super-P) 2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3 중량%를 혼합한 것(총 100중량%)을 양극재로 하였으며, N-메틸-2-피롤리돈 40 중량%에, 상기 양극재가 60 중량%가 되도록 첨가하여 양극재 슬러리를 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전기화학소자를 제조하였다.

[154] <평가 1. 전기화학소자 성능 평가>

[155] 1-1. 초기 효율(%)

[156] 실시예 및 비교예의 전기화학소자를 25°C 에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 4.4V까지 0.1 C-rate로 충전한 후 컷오프(cut-off)하였다. 이후, 3.0V까지 0.1 C-rate로 방전(CC조건)하였다. 상기 방전용량을 충전용량으로 나눈 값의 백분율을 계산하여 하기 표 1에 초기 효율로 나타내었다. 또한, 0.1C/0.1C 조건 및 3.0-4.4V의 전압 범위에서 양극의 면적 당 용량을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

[157] [표1]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
초기효율(%)	88.25	87.93	88.12	88.01	86.5
단위 면적당 용량(mAh/cm^2)	4.0	4.0	4.0	4.0	3.9

[158] 상기 표 1을 참고하면, 실시예의 초기 효율이 비교예의 초기 효율에 비해 높음을 확인할 수 있었다. 또한, 상기 실시예에 따른 양극은 0.1C/0.1C 조건 및 3.0-4.4V의 전압 범위에서 면적 당 용량이 약 $4 \text{mAh}/\text{cm}^2$ 으로 확인되었다.

[159] 1-2. 충전율에 따른 용량 구현율(%) 및 평균 충전전압(V)

[160] (1) 용량 구현율(%)

[161] 실시예 및 비교예의 전기화학소자를 25°C 에서 정전류(CC) 조건으로 4.4V까지 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 C-rate로 충전율을 다르게 하여 충전한 후 컷오프(cut-off)하였다. 이후, 3.0V까지 0.2 C-rate로 방전(CC조건)하였다. 각 충전율에 따른 방전용량을 초기 방전용량으로 나눈 값의 백분율을 계산하여 충전율에 따른 용량 구현율을 계산하여 하기 표 2에 나타내었다. 상기 초기 방전용량은 전기화학소자를 상기 정전류/정전압 조건으로 4.4 V까지 0.2 C-rate로 충전한 후 컷오프한 후, 3.0V까지 0.2C-rate로 방전한 것이다.

[162] (2) 평균 충전전압(V)

[163] 실시예 및 비교예의 전기화학소자를 25°C에서 정전류(CC) 조건으로 4.4V까지 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 C-rate로 충전율을 다르게 하여 충전한 후 컷오프(cut-off)하였다. 얻어진 충전 그래프를 적분하여 충전 에너지를 계산한 뒤, 상기 충전 에너지를 각 충전율에서의 충전 용량으로 나눈 값을 계산하여, 하기 표 3에 충전율에 따른 평균 충전전압으로 나타내었다.

[164] [표2]

충전율 (C-rate)	충전율에 따른 용량 구현율(%)				
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
0.5	100	100	100	100	100
1.0	98.2	97.2	98.1	97.8	97.1
1.5	93.2	93.2	93.1	92.9	89.4
2.0	86.3	86.1	85.9	86.1	76.4
3.0	70.3	70.1	70.1	70.1	47.7

[165] [표3]

충전율 (C-rate)	충전율에 따른 평균 충전 전압(V)				
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
0.5	3.85	3.81	3.84	3.79	3.91
1.0	3.95	4.01	3.74	3.85	4.01
1.5	4.05	4.09	4.06	4.01	4.12
2.0	4.14	4.17	4.11	4.12	4.29
3.0	4.32	4.34	4.31	4.30	4.4

[166] 상기 표 2 및 표 3을 참조하면, 비교예에 비해 상기 실시예의 전기화학소자는 1.5, 2.0 및 3.0의 충전율에서 용량 구현율이 더 높게 나타나며, 평균 충전전압에서 더 낮은 과전압을 나타냄을 확인하였다.

[167] **1-3. 리튬-플레이팅(Li-Plating) 평가**

[168] 실시예 및 비교예의 전기화학소자를 25°C에서 정전류(CC) 조건으로 4.4V까지 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0 C-rate로 충전율을 다르게 하여 충전한 후 컷오프(cut-off)하였다. 완전 충전상태의 셀을 분해하여 음극 표면에 석출된 Li을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)을 통해 관찰한 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[169] [표4]

구분	충전율에 따른 리튬-플레이팅 생성 여부			
	0.5 C	1.0 C	1.5 C	2.0 C
실시예 1	X	X	X	X
실시예 2	X	X	X	X
실시예 3	X	X	X	X
실시예 4	X	X	X	X
비교예 1	X	X	X	O

[170] 표 4를 참고하면, 비교예에 비해 상기 실시예의 전기화학소자는 2.0C의 충전율로 평가한 리튬 이차전지를 평가완료 후에 주사전자현미경으로 음극의 표면을 관찰한 결과 리튬이 석출되지 않았고, 반면, 비교예의 경우, 리튬 금속이 석출됨을 확인하였다. 이를 통해 실시예에 따른 전기화학소자는 2.0C 이상의 높은 충전율에서 비교예에 비해 탁월한 용량 구현을 및 낮은 과전압을 동시에 구현할 수 있음을 확인하였다. 즉, 본 발명에 따른 전기화학소자는 급속충전 시, 음극의 리튬 석출 현상을 억제하여 우수한 수명 특성을 유지할 수 있음을 알 수 있다.

[171] 상기 평가결과 본 발명에 따른 전기화학소자는 높은 초기 효율을 갖고, 2.0C 이상의 높은 충전율에서 우수한 용량 구현을 나타내어, 뛰어난 전지 성능 및 수명 특성을 구현할 수 있음을 확인하였다.

[172] 나아가 상기 전기화학소자는 자기 용량의 두배 이상의 전류량으로 충전하여도, 리튬이온의 균일한 흐름특성을 가지며, 음극 표면에 리튬이 석출되지 않아 리튬-플레이팅을 효과적으로 억제할 수 있어 안전성이 향상된 제품을 제공할 수 있다.

[173] <평가 2. 양극 물성 평가>

[174] 2-1. 양극 공극률

[175] 두께측정기(장비명: 스-HITE, 제조사: TESA) 및 저울(장비명: EX125, 제조사: OHAUS)의 을 통해 측정된 양극의 밀도(겉보기 밀도)와 양극에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 양극의 진밀도를 계산하고, 하기 관계식으로 나타낼 수 있는 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(net density)의 차이로부터 양극의 기공도를 계산하여, 하기 표 5에 기재하였다.

[176] [관계식]

[177] 양극 내 각 구성 성분의 부피(cc) = 측정된 양극의 무게(g) * 소재의 조성(%) / 소재의 진밀도(g/cc)

[178] 기공도(%) = 1 - (양극 내 활물질의 부피 + 양극 내 도전제의 부피 + 양극 내 바인더의 부피 + 양극 내 첨가제의 부피) / 측정된 양극의 겉보기 부피

[179] [표5]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1
공극률(%)	17.3	17.3	17.2	17.2	17.2

[180] **2-2. 양극 외관 평가**

[181] 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)분석을 통해, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 양극 표면의 외관을 평가하였다. 비교예 1에서 제조된 양극의 경우 슬러리 코팅 및 건조시 불균일한 도전재/바인더 분포로 인해 전극 외관상 다수의 크랙이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 반면, 실시예 1의 양극은 양극 활물질 코팅층이 기계적 변형이 없이 집전체 위에 고르게 도포된 것과, 전체 전극 두께 방향으로 균일한 바인더 스캐폴드 구조를 형성함으로써 전극 외관상 크랙이 발생하지 않은 것을 확인하였다.

[182] 또한, 주사전자현미경으로 실시예 1에서 제조된 양극의 단면을 관찰한 결과, 양극 활물질 입자가 전체적으로 고르게 분포해 있으며 입자들 사이의 빈 공간 안에 바인더가 균일한 스캐폴드 구조를 형성하고 있는 것을 확인하였다. 반면, 비교예 1에서 제조된 양극의 경우 바인더들이 뭉치며 불균일한 미세구조와 기공 분포를 가지는 것을 알 수 있다.

[183] **2-3. 양극 X-ray CT 분석**

[184] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 양극의 단면을 X-ray CT 촬영하여 도전재인 카본블랙의 분포를 분석하였으며, 비교예 1의 양극은 두께 방향으로 도전재 분포가 불균일함을 확인할 수 있었다. 반면, 실시예 1의 양극은 양극 집전체와 양극 활물질층 경계면으로부터 양극 활물질층의 두께 방향 1/3 지점에 해당하는 제1활물질층, 두께 방향 1/3 지점부터 2/3 지점에 해당하는 제2활물질층, 및 두께 방향 2/3 지점부터 표면까지의 제3활물질층의 도전재 분포가 모두 균일한 것을 확인하였다. 또한, X-ray CT 촬영 결과에 따른 제1활물질층, 제2활물질층 및 제3활물질층에서의 도전재 함량(vol%) 분포를 정량화하여, 그 결과를 하기 표 6에 기재하였다. 표 6을 참조하면, 상기 실시예 1에 따른 양극은 하기 식 1에서 따른 도전재 농도의 편차가 모두 0.57% 이하로 매우 낮은 수치로 나타났으며, 이를 통해, 실시예 1의 양극 활물질층은 도전재가 매우 균일하게 분포되어 있다는 것을 확인하였다.

[185] [식 1]

$$[186] (|C_0 - C_n|/C_0) \times 100$$

[187] 상기 식 1에서,

[188] C_0 는 양극 활물질층 전체 도전재 평균 농도(vol%)이고;

[189] C_n 는 제n활물질층의 도전재 농도(vol%)이다.

[190] [표6]

구분	도전재 부피 농도 (%)		
	제1활물질층	제2활물질층	제3활물질층
비교예 1	41	32.3	22.8
실시예 1	35.1	34.8	34.1

[191] **2-4. 양극 내 이온전도도 평가**

[192] 실시예 및 비교예에서 제조한 양극을 사용하여 대칭 셀 (symmetric cell)을 제조하고, 에틸렌카보네이트(Ethylene carbonate, EC)와 디메틸카보네이트 (Diethyl carbonate, DEC)를 1:1 부피비로 혼합한 용매에 1몰의 LiPF_6 가 녹아있는 액체 전해질을 주입하여 이온전도도 측정용 셀을 제조하였다. 이온전도도 측정용 셀의 임피던스 분석을 통해 이온저항을 측정하여 양극 내 이온전도도 값을 계산하고, 하기 표 7에 결과를 기재하였다.

[193] **2-5. 양극의 전극 굴곡도 (Tortuosity) 평가**

[194] 측정된 양극내 이온전도도 값을 맥멀린수 (MacMullin number, N_m) 공식을 이용하여 양극의 전극 굴곡도를 계산하였다. N_m 은 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$[195] \quad N_m = K_{\text{electrolyte}} / K_{\text{electrode}} = \text{Tortuosity} / \text{Porosity}$$

[196] $K_{\text{electrolyte}}$ 는 액체 전해질의 이온전도도, $K_{\text{electrode}}$ 는 실시예 및 비교예에 따른 양극을 25 °C에서 측정된 이온전도도를 의미한다. 상기 액체 전해질은 Ethylene carbonate(EC)/Diethyl carbonate(DEC)를 1:1 부피 비율로 혼합한 공용매에 1M의 농도로 LiPF_6 를 투입하였다. 상기 양극의 이온전도도는 양극을 1 M LiPF_6 의 EC/DEC 용액으로 충전한 후, 전극의 두께 방향으로 전도도를 측정하여 산출하였다. 기공율(Porosity)는 ASTM D 4284-83에 의거하여 수은 기공률 측정기(Mercury Porosimet, AutoPore V, Micromeritics)를 통해 측정하였다. 구체적으로, 사전에 무게를 측정된 양극 샘플을 수은 기공률 측정기 셀에 넣고, 수은으로 셀을 주어진 압력 범위 (30 psia ~ 60,000 psia)까지 충전하여 양극내 기공 부피를 측정하였다. 측정된 기공율 및 맥멀린수로부터 최종적으로 굴곡도를 계산하였다. 측정된 전극 굴곡도는 하기 표 7에 기재하였다.

[197] [표7]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예1
굴곡도	5.8	5.7	5.8	5.9	12.2
이온전도도(mS/cm)	0.33	0.32	0.31	0.34	0.16

[198] 상기 표 7과 같이 실시예에 따른 양극은 입자들 사이의 빈 공간에 균일한 바인더 스캐폴드 구조를 형성함으로써, 비교예에 따른 양극과 비교하여 전극 내 굴곡도 값이 감소하였음을 확인하였다.

[199] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 양극, 음극 및 전해질을 포함하며,
상기 양극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함하고,
상기 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3 mAh/cm² 이상이고,
2.0C의 충전율으로 충전시 음극 표면에 리튬 금속이 석출되지 않는 것을 특징으로 하는, 전기화학소자.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질층은 다공성 바인더 스캐폴드 및 양극 활물질 입자를 포함하는, 전기화학소자.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
상기 양극은 공극률이 25% 미만인, 전기화학소자.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
상기 전기화학소자 총 중량에 대하여 양극 활물질층은 50 중량% 이상으로 포함되는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
상기 양극은 양극 집전체의 일면에 형성된 양극 활물질층의 면적 당 용량이 3.5 내지 10 mAh/cm²인 후막형 양극인, 전기화학소자.
- [청구항 6] 제 2항에 있어서,
상기 양극 활물질층 총 중량에 대하여 양극 활물질 입자는 80 내지 99 중량%로 포함되는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
상기 음극은 흑연계 활물질을 50 중량% 이상 함유하는 음극 활물질층을 포함하는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
분리막을 더 포함하는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 9] 제 2항에 있어서,
상기 양극 활물질층은 양극 활물질 입자가 고르게 분산되어 존재하며, 상기 입자 간 빈 공간에 다공성 바인더 스캐폴드가 존재하는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 10] 제 2항에 있어서,
상기 양극 활물질 입자 100 중량부에 대하여 다공성 바인더 스캐폴드는 0.01 내지 40 중량부로 포함되는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 11] 제 2항에 있어서
상기 다공성 바인더 스캐폴드는 도전제를 더 포함하는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 12] 제 2항에 있어서

상기 양극 활물질층의 단면을 X-ray CT 촬영으로 분석하였을 때, 양극 활물질층의 도전재 평균 농도(C0)에 대하여, 양극 집전체와 양극 활물질층 경계면으로부터 양극 활물질층의 두께 방향 1/3 지점에 해당하는 제1활물질층의 도전재 농도(C1), 양극 활물질층의 두께 방향 1/3 지점부터 2/3 지점에 해당하는 제2활물질층의 도전재 농도(C2), 및 양극 활물질층의 두께 방향 2/3 지점부터 표면까지의 제3활물질층의 도전재 농도(C3)의 편차가 10% 이하인, 전기화학소자.

[청구항 13] 제 11항에 있어서

상기 도전재는 카본블랙, 카본나노튜브 및 VGCF으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합인, 전기화학소자.

[청구항 14] 제 9항에 있어서

상기 다공성 바인더 스캐폴드는 불소계 수지, 고무계 소재, 폴리올레핀계 수지, 아크릴계 수지, 이미드계 수지 및 셀룰로오스계 수지로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인, 전기화학소자.

[청구항 15] 제 9항에 있어서,

상기 양극 활물질층은 금속 염을 더 포함하는 것인, 전기화학소자.

[청구항 16] 제 15항에 있어서,

상기 금속 염은 상기 양극 활물질 입자 100 중량부에 대하여 0.01 내지 50 중량부로 포함되는 것인, 전기화학소자.

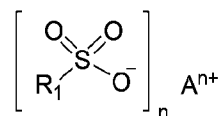
[청구항 17] 제 15항에 있어서,

상기 금속 염은 다공성 바인더 스캐폴드 및 양극 활물질 입자 중 적어도 하나 이상에 함유되거나 표면 흡착된 것인, 전기화학소자.

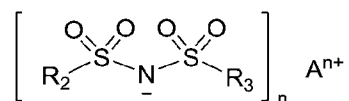
[청구항 18] 제 15항에 있어서,

상기 금속 염은 하기 화학식 1 또는 화학식 2에서 선택되는 설포닐기 함유 금속염인, 전기화학소자.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

n은 1 또는 2이고;

A는 n가의 양이온이며;

R₁ 내지 R₃는 각각 독립적으로 플루오로(C1-C7)알킬 또는 플루오로기이다.

[청구항 19] 제 18항에 있어서
상기 A는 리튬, 나트륨, 아연, 구리, 알루미늄, 실버, 골드, 세슘, 인듐, 마그네슘 또는 칼슘인, 전기화학소자.

[청구항 20] 제 1항에 있어서,
상기 전기화학소자는 설계 용량 대비 0.1C 방전 용량 구현 비가 0.9 이상인 전기화학소자.

[청구항 21] 제 1항에 있어서,
상기 양극은 하기 관계식으로 산출되는 전극내 굴곡도(Tortuosity, τ)가 10 이하인, 전기화학소자.

[관계식]

$$\tau (\text{Tortuosity}) = (K_{\text{electrolyte}}/K_{\text{electrode}}) \times (\text{Porosity})$$

(상기 식에서, $K_{\text{electrolyte}}$ 는 상기 전해질의 이온전도도, $K_{\text{electrode}}$ 는 상기 양극의 이온전도도, Porosity는 상기 양극의 기공도를 의미한다.)

[청구항 22] 제 1항에 있어서,
상기 전기화학소자는 충전을 1.5 C-rate에 따른 용량 구현율이 90% 이상인, 전기화학소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/007826

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)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 4/131(2010.01); H01G 11/06(2013.01); H01G 11/24(2013.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 12/08(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 50/409(2021.01)		
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: 양극활물질(anode active material), 리튬(lithium), 석출(precipitation), 전기화학소자(electrochemical devices), 스캐폴드(scaffold), 다공성(porous), 바인더(binder)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-048146 A (NEC CORP.) 25 March 2021 (2021-03-25) See claims 1 and 11.	1-22
A	KR 10-2007-0094156 A (LG CHEM, LTD.) 20 September 2007 (2007-09-20) See claims 1 and 4.	1-22
A	CN 111095453 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 01 May 2020 (2020-05-01) See claims 1, 15 and 16.	1-22
A	KR 10-2018-0071106 A (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) 27 June 2018 (2018-06-27) See claims 1 and 28.	1-22
A	KR 10-2017-0009097 A (LG CHEM, LTD.) 25 January 2017 (2017-01-25) See claims 1 and 10.	1-22
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 11 September 2024		Date of mailing of the international search report 11 September 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/007826

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-048146	A	25 March 2021	CN	107431234	A	01 December 2017
				EP	3276733	A1	31 January 2018
				EP	3276733	B1	18 January 2023
				JP	6973853	B2	01 December 2021
				JP	7173121	B2	16 November 2022
				US	2018-0115015	A1	26 April 2018
				WO	2016-152991	A1	18 January 2018
				WO	2016-152991	A1	29 September 2016
<hr/>							
KR	10-2007-0094156	A	20 September 2007	None			
<hr/>							
CN	111095453	A	01 May 2020	CN	111095453	B	05 April 2022
				EP	3712915	A1	23 September 2020
				EP	3712915	B1	03 January 2024
				JP	6997208	B2	03 February 2022
				KR	10-2020-0035453	A	03 April 2020
				KR	10-2389965	B1	22 April 2022
				TW	201924122	A	16 June 2019
				TW	I688149	B	11 March 2020
				US	11824203	B2	21 November 2023
				US	2020-0274169	A1	27 August 2020
				WO	2019-098200	A1	23 May 2019
<hr/>							
KR	10-2018-0071106	A	27 June 2018	None			
<hr/>							
KR	10-2017-0009097	A	25 January 2017	None			
<hr/>							

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/131(2010.01); H01G 11/06(2013.01); H01G 11/24(2013.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 12/08(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 50/409(2021.01)		
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: 양극활물질(anode active material), 리튬(lithium), 석출(precipitation), 전기화학소자(electrochemical devices), 스캐폴드(scaffold), 다공성(porous), 바인더(binder)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2021-048146 A (NEC CORP.) 2021.03.25 청구항 1, 11	1-22
A	KR 10-2007-0094156 A (주식회사 엘지화학) 2007.09.20 청구항 1, 4	1-22
A	CN 111095453 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 2020.05.01 청구항 1, 15, 16	1-22
A	KR 10-2018-0071106 A (울산과학기술원) 2018.06.27 청구항 1, 28	1-22
A	KR 10-2017-0009097 A (주식회사 엘지화학) 2017.01.25 청구항 1, 10	1-22
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 2024년09월11일(11.09.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년09월11일(11.09.2024)	
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	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2021-048146 A	2021/03/25	CN 107431234 A	2017/12/01
		EP 3276733 A1	2018/01/31
		EP 3276733 B1	2023/01/18
		JP 6973853 B2	2021/12/01
		JP 7173121 B2	2022/11/16
		US 2018-0115015 A1	2018/04/26
		WO 2016-152991 A1	2018/01/18
		WO 2016-152991 A1	2016/09/29
-----	-----	-----	-----
KR 10-2007-0094156 A	2007/09/20	없음	
CN 111095453 A	2020/05/01	CN 111095453 B	2022/04/05
		EP 3712915 A1	2020/09/23
		EP 3712915 B1	2024/01/03
		JP 6997208 B2	2022/02/03
		KR 10-2020-0035453 A	2020/04/03
		KR 10-2389965 B1	2022/04/22
		TW 201924122 A	2019/06/16
		TW I688149 B	2020/03/11
		US 11824203 B2	2023/11/21
		US 2020-0274169 A1	2020/08/27
		WO 2019-098200 A1	2019/05/23
-----	-----	-----	-----
KR 10-2018-0071106 A	2018/06/27	없음	
-----	-----	-----	-----
KR 10-2017-0009097 A	2017/01/25	없음	
-----	-----	-----	-----