(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 10 월 3 일 (03.10.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/190127 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0565 (2010.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/003402

(22) 국제출원일: 2019 년 3 월 22 일 (22.03.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0035292 2018 년 3 월 27 일 (27.03.2018) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **류지훈 (RYU, Ji-Hoon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). **진귀룡 (JIN, Guilong)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). **강성중 (KANG, Sung-Joong)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). **이재헌 (LEE, Jae-Hyun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM)**; 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

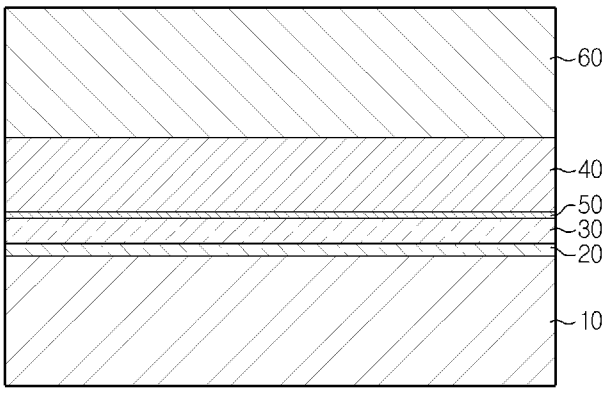
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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: LITHIUM METAL BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 금속 전지



(57) Abstract: The present invention provides a lithium metal battery, the lithium metal battery comprising a composite solid electrolytic membrane interposed between lithium metal anode and cathode, wherein the composite solid electrolytic membrane comprises: a phase conversion layer containing a plasticizer and a lithium salt; a porous polymer sheet layer; and a solid polymer electrolyte layer, the phase conversion layer, the porous polymer sheet layer, and the solid polymer electrolyte layer being sequentially stacked, and wherein the phase conversion layer is disposed to face the lithium metal cathode. The lithium metal battery of the present invention can reduce the interface resistance of the electrodes, increase ion conductivity, improve battery stability, and enhance energy density of the electrodes.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 금속 전지로서, 상기 리튬 금속 전지는 리튬 금속 음극과 양극 사이에 개재된 복합 고체 전해질막을 포함하며, 상기 복합 고체 전해질 막은 가소제와 리튬염을 포함하는 상변환층; 다공성 고분자 시트층; 및 고체 고분자 전해질층을 포함하며, 상기 상변환층, 상기 다공성 고분자 시트층, 상기 고체 고분자 전해질층은 순차적으로 적층된 것이고, 상기 상변환층은 리튬 금속 음극과 대면하도록 배치된 것인, 리튬 금속 전지를 제공한다. 본 발명은 리튬 금속 전지는 전극과의 계면 저항을 줄이고 이온 전도도를 높이며, 전지의 안전성을 개선시킬 수 있으며, 전극의 에너지 밀도를 개선할 수 있다.

WO 2019/190127 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 금속 전지

기술분야

[1] 본 발명은 복합 고체 전해질 막을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2018년 03월 27일자로 출원된 한국 특허출원 번호 제 10-2018-0035292호에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

배경기술

[3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[5] 이 중 액체 전해질을 사용하는 리튬 이차 전지는 세퍼레이터에 의해 양극과 음극이 구획되는 구조여서 변형이나 외부 충격으로 세퍼레이터가 훼손되면 단락이 발생할 수 있으며 이로 인해 과열 또는 폭발 등의 위험으로 이어질 수 있다. 따라서 리튬 이차 전지 분야에서 안전성을 확보할 수 있는 고체전해질의 개발은 중요한 과제라 할 수 있다.

[6] 고체 전해질을 이용한 리튬 이차 전지는 전지의 안전성이 증대되며, 전해액의 누출을 방지할 수 있어 전지의 신뢰성이 향상되며, 박형의 전지 제작이 용이하다는 장점이 있다. 특히, 음극으로 리튬 금속을 사용하는 경우 에너지 밀도를 향상시킬 수 있으며 이에 따라 소형 이차 전지와 더불어 전기 자동차용의 고용량 이차 전지 등에 응용이 기대되어 차세대 전지로 각광받고 있다.

[7] 한편, 고체 전해질이 적용된 전지의 경우 전극과 고체 전해질 막이 모두 고체 상태이며 액체 전해질이 없기 때문에 전극과 고체 전해질 막 사이의 계면에서 이온 전도성이 없는 공극, 즉, 데드 스페이스(death space)가 발생하는 문제가 있다.

[8] 특히, 전극 활물질의 형상, 도전재의 응집, 또는 바인더 고분자의 들뜸 등으로 인해 전극 표면이 불균일할 경우, 더 많은 데드 스페이스가 발생하여 전극과 고체 전해질 막 사이의 저항이 커지고 전지의 수명 성능에 악영향을 줄 수 있다.

[9] 이러한 문제를 해결하기 위하여 고체 전해질을 사용한 전지에 액상의 이온전도성 물질(또는 전해액)을 첨가하여 전극과 고체 전해질 막 사이의 계면을 메우려는 시도가 있었다. 그러나 액상의 물질을 사용하기 위해서는 전극 조립체 조립 이후에 주액 공정을 진행하며, 이 경우 액상 물질이 고체 전해질 막과 전극의 계면 사이에 존재하도록 하기 위해 과량을 주입해야 하는 단점이 있으며, 주입된 액상의 물질이 고체 전해질 막을 연화시키는 문제가 있다.

[10] 한편, 음극 활물질로 리튬 금속을 사용하는 경우, 충방전이 거듭됨에 따라 음극 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성되어 전극 두께가 두꺼워지고 사이클 특성이 낮아지는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하고자, 복합 고체 전해질 막을 포함하는 리튬 금속 전지를 제공한다.

[12] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 한편, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[13] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 리튬 금속 전지를 제공한다.

[14] 제1 구현예는,

[15] 리튬 금속 전지로서,

[16] 상기 리튬 금속 전지는 리튬 금속 음극과 양극 사이에 개재된 복합 고체 전해질 막을 포함하며,

[17] 상기 복합 고체 전해질 막은 가소제와 리튬염을 포함하는 상변환층;

[18] 다공성 고분자 시트층; 및

[19] 고체 고분자 전해질층을 포함하며,

[20] 상기 상변환층, 상기 다공성 고분자 시트층, 상기 고체 고분자 전해질층은 순차적으로 적층된 것이고,

[21] 상기 상변환층은 리튬 금속 음극과 대면하도록 배치된 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[22] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,

[23] 상기 가소제와 리튬염은 15 내지 25℃에서 고체인 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[24] 제3 구현예는, 제1 또는 제2 구현예에 있어서,

[25] 상기 가소제와 리튬염은 30℃ 이상에서 액상화되는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[26] 제4 구현예는, 제1 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[27] 상기 가소제는 녹는점이 30 내지 130 ℃이며,

[28] 상기 리튬 금속 전지는 상기 가소제의 녹는점 이상 및 130 ℃ 이하 범위에서 활성화되는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[29] 제5 구현예는, 제1 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[30] 상기 가소제는 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate), 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 숙시노니트릴(Succinonitrile), 또는 환형 포스페이트(Cyclic phosphate) 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[31] 제6 구현예는, 제1 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[32] 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, $SbF6^-$, AsF_6^-, $F_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[33] 제7 구현예는, 제1 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[34] 상기 가소제와 리튬염의 중량비는 99 : 1 내지 40 : 60인 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[35] 제8 구현예는, 제1 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[36] 상기 다공성 고분자 시트층의 두께는 5 내지 50 ㎛이고, 상기 다공성 고분자 시트 층의 기공도는 40 내지 60%인 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[37] 제9 구현예는, 제1 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[38] 상기 고체 고분자 전해질층은 고체 고분자 전해질을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[39] 제10 구현예는, 제1 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[40] 상기 고체 고분자 전해질층의 두께는 5 내지 300 ㎛이고, 상기 고체 고분자 전해질층의 기공도는 0 내지 30%인 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[41] 제11 구현예는, 제1 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[42] 상기 상변환층은 30 ℃ 이상의 온도에서 액상화되며, 상기 액상화된 상변환층 내 가소제 및 리튬염은 상기 리튬 금속 음극과 상기 다공성 고분자 시트층 사이에 위치하여, 상기 리튬 금속 음극과 상기 다공성 고분자 시트층 사이의 계면 저항을 감소시키는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[43] 제12 구현예는, 제1 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[44] 상기 상변환층은 30 ℃ 이상의 온도에서 액상화되어 상기 다공성 고분자 시트층 내에 함침되며, 상기 다공성 고분자 시트층과 상기 고체 고분자 전해질층 사이의 계면 저항을 감소시키는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[45] 제13 구현예는, 제1 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[46] 상기 고체 고분자 전해질층과 상기 다공성 고분자 시트층 사이에 연화된 고체

고분자 전해질층을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[47] 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 복합 고체 전해질 막을 포함하며, 상기 복합 고체 전해질 막은 리튬 금속 음극과 대면하는 상변환층을 포함한다. 상기 상변환층이 전지 내부 온도 상승 등 가열에 의해 액화됨으로써 리튬 금속 음극과 복합 고체 전해질 막 사이의 계면 저항을 낮출 수 있다.

[48] 또한, 상기 상변환층은 액화되어 전극 표면에 존재하므로, 복합 고체 전해질 막과 전극 표면의 접촉 불균일성을 낮출 수 있다. 이에 따라, 전극과 다공성 고분자 시트층 사이의 밀착력을 높이고, 다공성 고분자 시트층과 고체 고분자 전해질층 사이의 계면 저항을 낮출 수 있다.

[49] 상기 상변환층은 액화되어 전극 내 데드 스페이스를 메울 수 있다. 이에 따라 리튬 금속 음극 표면에서 전류가 균일하게 흐르게 하여 국부적인 리튬 덴드라이트 성장을 막을 수 있다. 이에 따라 리튬 이온의 이온 전도성을 높이고 저항을 낮출 수 있으며, 전지의 수명 성능을 개선하고 용량 유지율을 유의미하게 증가시킬 수 있다.

[50] 상기 상변환층은 액화되어 액체 전해질로서 기능하므로, 전지의 이온 전도성을 높여 전지의 출력을 향상시킬 수 있다.

[51] 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 다공성 고분자 시트층을 포함함으로써, 상기 액화된 액체 전해질이 고체 고분자 전해질층과 직접적으로 접촉하여 발생되는 고체 고분자 전해질층의 연화 및 이로 인한 기계적 물성 저하를 방지할 수 있다. 또한 상기 다공성 고분자 시트층을 포함함으로써 리튬 덴드라이트의 성장을 감소시킬 수 있다.

[52] 본 발명은 안전성이 개선된 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[53] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 전지를 개략적으로 도시한 사시도이다.

[54] 도 2는 본 발명의 비교예에 따른 리튬 금속 전지를 개략적으로 도시한 것이다.

[55] 도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬 금속 전지의 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[56] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다. 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서

이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[57]

[58] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」뿐만 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 「전기적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다.

[59]

[60] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[61]

[62] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[63]

[64] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[65]

[66] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[67]

[68] 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 「포함한다(comprise)」 및/또는 「포함하는(comprising)」은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[69]

[70] 전극 조립체에 있어서 고체 전해질 막은 전지 내에서 양극과 음극을 전기적으로 절연시키는 분리막의 역할 및 전지의 과열을 방지하는 안전 장치로서 역할한다. 또한, 고체 전해질 막은 이온 전도성 층으로 리튬 이온이 이동할 수 있으므로 전지의 충전과 방전이 가능하게 한다.

[71] 그러나 상기 전해질 막은 고체이기 때문에 전극, 보다 구체적으로는 음극과 전해질 막 사이에 이격이 발생하며 따라서, 이온 전도성이 없는 공극, 즉, 데드 스페이스(death space)가 발생하는 문제가 있다. 또한 이 경우 데드 스페이스가 아닌 부분으로 전류가 집중되며 리튬 덴드라이트의 생성이 가속화 되어 내부

단락이 발생하기도 한다.

[72] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬 금속 음극과 전해질 막 사이에 상변환층을 도입하였다. 상기 상변환층이 전지 내부 온도 상승 등의 가열에 의해 상기 상변환층 내 가소제 및 리튬염이 액체로 변화되어 전극과 고체 전해질 막 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있다. 또한 데드 스페이스를 감소시켜 이온 전도도를 높일 수 있으며, 리튬 금속 음극 표면에서 균일하게 전류를 흐르게 하여 국부적인 리튬 덴드라이트 성장을 감소시키고, 이온 전도성이 없는 공극을 없애 전극과 전해질 막 사이의 계면 접착력을 높일 수 있다.

[73] 구체적으로, 상기 상변환층이 전지 내부 온도 상승 등에 의해 가열되는 경우, 상기 상변환층 내 고체 가소제가 액체로 상변화한다. 이 후, 상기 액상화된 가소제는 용매로 작용하여 리튬염을 용해시킨다. 결과적으로, 상변환층 내 고체 전해질 및 고체 리튬염은, 리튬염이 액상화된 가소제에 용해되어 있는 액체 전해질로서 기능하게 된다. 생성된 액체 전해질은 다공성 고분자 시트층에 함침되거나, 전극 내 존재하는 데드 스페이스에 함침될 수 있으며, 또는 전극과 다공성 고분자 시트층 사이에 존재할 수 있다.

[74] 즉, 본 발명은 리튬 금속 전지에 관한 것으로서, 복합 고체 전해질 막을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[75]

[76] 본 발명의 복합 고체 전해질 막은 이의 최외각 일측면에 온도가 상승함에 따라 고상에서 액상으로 상이 변하는 상변환층이 구비된 것이다.

[77]

[78] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 리튬 금속 전지는,

[79] 리튬 금속 음극과 양극 사이에 개재된 복합 고체 전해질 막을 포함하며,

[80] 상기 복합 고체 전해질 막은 가소제와 리튬염을 포함하는 상변환층;

[81] 다공성 고분자 시트층; 및

[82] 고체 고분자 전해질층을 포함하며,

[83] 상기 상변환층, 상기 다공성 고분자 시트층, 상기 고체 고분자 전해질층은 순차적으로 적층된 것이고,

[84] 상기 상변환층은 리튬 금속 음극과 대면하도록 배치된 것이다.

[85]

[86] 상기 상변환층은 가소제와 리튬염을 포함한다.

[87] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 상변환층은 층상 구조일 수 있다.

[88] 예를 들어, 가소제를 포함하는 제1 변환층, 리튬염을 포함하는 제2 변환층을 포함할 수 있다. 상기 제1 변환층 또는 제2 변환층은 각각 음극과 대면할 수 있다.

[89] 이 때, 상기 가소제는 녹는점이 30 내지 130 ℃이며,

[90] 상기 리튬 금속 전지는 상기 가소제의 녹는점 이상 및 130 ℃ 이하 범위에서

활성화되는 것일 수 있다.

[91] 일반적으로, 전지를 제작한 다음, 고온의 활성화 단계를 거친 후에야 비로소 상용의 전지로 완성된다.

[92] 이때 고온의 활성화 단계는, 상기 가소제의 녹는점 이상의 고온이어야 하며, 상온보다 높은 30 ℃ 이상, 바람직하게는 35 ℃ 이상, 가장 바람직하게는 50 ℃ 이상의 온도이고, 130 ℃ 이하, 바람직하게는 100 ℃ 이하, 가장 바람직하게는 90 ℃ 이하의 온도에서, 소정 시간 동안 전지를 충방전 시키지 않고 방치시키거나, 또는 충방전을 진행시키며 방치시키는 것일 수 있다.

[93] 상기 소정 시간이란, 10초 내지 48시간, 바람직하게는 1분 내지 24시간, 가장 바람직하게는 1시간 내지 8시간 정도가 될 수 있다.

[94] 한편, 활성화의 온도가 130 ℃를 초과하게 되면, 바인더의 경화가 발생할 수 있고, 다공성 고분자 시트층이 열수축될 수 있다. 따라서, 활성화의 온도가 130 ℃ 이하인 경우에 바람직하며, 그렇기 때문에, 상기 가소제의 녹는점도 130 ℃ 이하인 경우에 바람직하다.

[95]

[96] 도 2는 종래의 고체 전해질이 적용된 리튬 금속 전지를 개략적으로 도시한 도면이고, 도 1은 본원의 일 실시예에 따른 고체 전해질이 적용된 리튬 금속 전지를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[97] 도 1 및 도 2를 참조하면, 종래 고체 전해질이 적용된 전지의 경우, 리튬 금속 음극(10)으로부터 성장한 리튬 덴드라이트가 고체 고분자 전해질층(40)을 관통하여 양극(60)과 접촉하는 경우 단락을 발생시킬 수 있다. 또한, 리튬 금속 음극의 표면이 불균일한 경우 리튬 금속 음극(10)과 고체 고분자 전해질층(40) 사이에 미세하게 발생하는 이온 전도성이 없는 공극인 데드 스페이스로 인해 리튬 덴드라이트의 성장이 더 크게 발생해 전극과 고체 고분자 전해질층 사이의 저항이 커지고 전지 수명이 치명적인 악영향을 줄 수 있었다.

[98] 그러나, 본 발명에 따르면, 다공성 고분자 시트층(30)이 존재하여, 기계적 물성이 유지되고 고체 고분자 전해질층(40)의 연화를 감소시킬 수 있다.

[99] 또한, 상변환층(20)의 액상화로 인해 연화된 고체 고분자 전해질층(50)은 다공성 고분자 시트층(30)과 고체 고분자 전해질층(40) 사이의 접착력을 높일 수 있다.

[100] 상기 상변환층 내 가소제와 리튬염은 15 내지 25℃, 또는 17 내지 25℃, 또는 19 내지 25℃에서 고체인 것이다.

[101] 본 발명에서 상온이란 24 내지 26℃를 의미한다.

[102] 상기 가소제와 리튬염은 30℃ 이상, 또는 32℃ 이상, 또는 35℃ 이상에서 액상화될 수 있다.

[103] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 액상화된 상태란 고체 상태의 가소제가 유동성을 갖는 상태를 의미할 수 있다.

[104] 상기 액상화된 가소제와 리튬염은 리튬 금속 음극과 상기 다공성 고분자

시트층 사이에 위치하여 상기 리튬 금속 음극과 상기 다공성 고분자 시트층 사이의 계면 저항을 감소시키는 역할을 한다.

[105] 또한, 상기 상변환층 내 가소제와 리튬염은 액화되어 전지 내부 온도 상승에 따라 액체 전해질로서 기능한다.

[106] 상기 상변환층 내 가소제와 리튬염은 액화되어 액상 전해질 상태가 되면, 상기 액상 전해질은 상기 리튬 금속 음극과 상기 다공성 고분자 시트층 사이에 위치하며, 상기 다공성 고분자 시트층 내에 함침될 수 있다. 상기 다공성 고분자 시트층에 함침된 액체 전해질은 상기 다공성 고분자 시트층과 고체 고분자 전해질층 사이의 계면 저항을 낮출 수 있다.

[107] 또한, 상기 액상화된 가소제와 리튬염은 리튬 금속 음극 내 데드 스페이스를 메울 수 있다. 이에 따라 이온 전도성이 증가하여 전지의 저항을 낮출 수 있으며 수명 성능을 개선시킬 수 있다.

[108] 본 발명에서 가소제는 15 내지 25 ℃에서 고체 상태인 것으로, 온도가 올라감에 따라 액상화될 수 있는 것이면 제한없이 사용 가능하다.

[109] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가소제는 상기 온도 범위에서 고체이지만, 전지의 에이징 단계나 전지 구동 중 내부 온도가 상승해서 액상으로 변하게 된다. 예를 들어서, 에이징 조건이, 전지 조립 후 약 60℃에서 약 10초간 수행하면, 상기 가소제를 액화시킬 수 있다. 이 때, 액상으로 변한 가소제가 용매로 작용하여 고체 리튬염을 용해시켜 상기 가소제와 상기 리튬염이 모두 액체 상태로 유지될 수 있다. 또한, 일단 액체로 변한 가소제와 리튬염은 다시 15 내지 25 ℃로 온도가 낮아지더라도 액체 상태를 유지하게 된다. 이는 가소제와 리튬염이 혼합물 상태에 있어, 녹는점이 낮아짐에 따른 것으로 보인다.

[110] 상기 상변환층 내 가소제와 리튬염이 액체 상태로 존재함에 따라 리튬 금속 음극 표면에서 전류가 균일하게 흐르게 하여 국부적인 리튬 덴드라이트 성장을 막을 수 있다.

[111] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가소제가 액체 상태로 변하는 경우, 전지 구동 온도가 반드시 가소제의 녹는점 이상일 필요는 없다.

[112] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가소제는 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate), 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 숙시노니트릴(Succinonitrile), 또는 환형 포스페이트(Cyclic phosphate) 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[113] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가소제는, 15 내지 25 ℃에서 고체로 존재하지만, 30 ℃ 이상에서는 액상화되는 물질은 모두 사용 가능하다.

[114] 예를 들어, 녹는점이 37 ℃ 정도인 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 녹는점이 35 ℃ 정도이며 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol, PEG), 녹는점이 57 ℃ 정도인 숙시노니트릴(Succcinonitrile, SN) 또는 녹는점이 65 ℃ 정도인 환형

포스페이트(Cyclic phosphate, CP) 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[115] 한편, 녹는점이 -49 ℃ 정도인 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 중량평균 분자량이 1000 미만, 또는 800 이하, 또는 600 이하인 폴리에틸렌글리콜(poly ethylene glycol, PEG), 녹는점이 -23 ℃ 정도인 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르(poly ethylene glycol dimethyl ether, PEGDME), 녹는점이 -4 ℃ 정도인 디에틸프탈레이트(diethyl phthalate, DEP) 등은 상온에서 액체 상태로 존재하기 때문에, 본 발명의 가소제로 적용하기는 어렵다.

[116] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가소제는 에틸렌 카보네이트일 수 있다. 상기 에틸렌 카보네이트는 녹는점이 약 37℃로 상온에서 고체 상태로 존재한다. 상기 고체 상태의 에틸렌 카보네이트에 열을 가하면, 약 60℃ 정도에서 액상화되며, 액화된 에틸렌 카보네이트는 주변의 고체 리튬염을 용해시킬 수 있다. 이후, 한번 액상화된 에틸렌 카보네이트는 다시 온도가 내려가더라도 상온에서 액체로 존재한다. 이는 용매인 에틸렌 카보네이트에 용질인 리튬염이 녹아 있어, 혼합물의 녹는점을 낮추기 때문인 것으로 보인다. 이러한 가소제와 리튬염을 포함하는 액체 전해질은 전극의 Death space를 메워 전지의 이온 전도성을 높일 수 있다. 또한, 전지의 저항을 낮추고 수명 성능을 개선할 수 있다.

[117] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 에틸렌 카보네이트는, 일반적으로 비수 전해액에서 사용되는 것이다. 따라서, 상기 상기 에틸렌 카보네이트가 액상화되는 경우, 대부분의 전지에 적용이 가능한 액체 전해질로서 기능할 수 있으며 불순물이 없다는 장점이 있다. 본 발명에서 리튬염은 상온에서 15 내지 25 ℃ 상태인 것으로, 전해질 내에서 이온화 가능한 것이면 제한없이 사용 가능하다. 상기 리튬염은 Li^+X^-로 표현할 수 있다.

[118] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, $SbF6^-$, AsF_6^-, $F_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[119]

[120] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가소제와 리튬염이 액상화되는 경우, 상기 리튬염의 농도는 상기 가소제와 리튬염의 혼합물 전체 기준으로 0.05 내지 5.0 몰, 또는 0.2 내지 4.5 몰, 또는 0.2 내지 3.0몰, 또는 1.0 내지 2.0 몰 일 수 있다. 상기 리튬염 농도의 상한은 5.0 몰 이하, 4.5 몰 이하, 또는 3.0 몰 이하, 또는 2.0 몰 이하일 수 있으며, 상기 리튬염 농도의 하한은 0.05 몰 이상, 0.2 몰 이상, 1.0 몰 이상일 수 있다.

[121] 상기 리튬염의 농도가 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 액상화된 가소제가 추후 온도가 내려가더라도 다시 고상화되지 않을 수 있다. 또한, 리튬염이 농도가 상기 수치 범위를 만족함으로써, 액상화된 혼합물 내 리튬염의 점도가 적절히 유지되어 저온 출력이 낮아지며, 경제성 면에서 유리할 수 있다. 또한, 상기 수치범위 내에서 상기 상변환층 내 가소제와 리튬염이 추후 액화된 경우 액체 전해질로 사용되기에 적합한 이온 전도도를 가지며, 전극과의 계면 저항을 줄이기에 적합한 농도를 가질 수 있다.

[122]

[123] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 가소제와 리튬염은 중량비로 99 : 1 내지 40 : 60, 또는 99 : 1 내지 45 : 55, 또는 98 : 2 내지 48 : 52의 비율로 포함될 수 있다.

[124] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 예를 들어, 액상화된 상변환층의 전체 함량 기준으로, 리튬염의 몰농도가 0.1몰(M)인 경우, 가소제와 리튬염의 중량비는 98 : 2 일 수 있다.

[125] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 액상화된 상변환층의 전체 함량 기준으로, 리튬염의 몰농도가 2.0몰인 경우, 가소제와 리튬염의 중량비는 70 : 30 일 수 있다.

[126] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 예를 들어, 액상화된 상변환층의 전체 함량 기준으로, 리튬염의 몰농도가 5.0몰(M)인 경우, 가소제와 리튬염의 중량비는 48 : 52 일 수 있다.

[127] 상기 가소제와 리튬염의 중량비가 상기 수치 범위를 만족함으로써, 상기 상변환층 내 가소제와 리튬염이 추후 액화된 경우 액체 전해질로 사용되기에 적합한 이온 전도도를 가지며, 전극과의 계면 저항을 줄이기에 적합한 중량비를 가질 수 있다.

[128]

[129] 본 발명에서 리튬 금속 전지는 복합 고체 전해질 막 내에 다공성 고분자 시트층을 포함한다.

[130] 상기 다공성 고분자 시트층은 액상화된 가소제 및 리튬염과 고체 고분자 전해질층과 직접적으로 접촉하는 것을 낮출 수 있다. 즉, 다공성 고분자 시트층은 고체 고분자 전해질층이 연화되는 것을 최소화할 수 있는 배리어(barrier)로 기능한다. 보다 구체적으로, 본 발명에서 상변환층은 열 등에 의해 상기 상변환층 내 상기 가소제와 상기 리튬염이 액상화된다. 액상화된 가소제는 고체 고분자 전해질층과 접촉하는 경우 상기 고체 고분자 전해질층의 표면이 연화되는데, 본 발명에서는 다공성 고분자 시트층을 포함함으로써 이러한 연화를 방지하거나 또는 최소화할 수 있다.

[131] 또한 상기 다공성 고분자 시트층을 포함함으로써 리튬 덴드라이트의 성장을 감소시킬 수 있다.

[132] 또한, 본 발명에서 상기 다공성 고분자 시트층은 음극과 고체 고분자 전해질층

사이에 삽입되어 전지의 안전성에 추가적으로 기여한다. 특히, 전지의 기계적 강도를 증가시킬 수 있다. 이는 상기 다공성 고분자 시트층 자체가 지지층의 역할을 하는 것과 동시에 상기 다공성 고분자 시트층에 액상화된 가소제와 리튬염이 함침되어 상기 다공성 고분자 시트층 내 기공을 충진하고 있기 때문인 것으로 보인다.

[133] 상기와 같은 기계적 강도가 증가함에 따라, 본 발명은 못 관통, 압착, 충격 등의 물리적인 충격에 보다 개선된 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.

[134] 상기 다공성 고분자 시트층은 전기화학소자에 사용되는 평면상의 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하다.

[135] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 시트층은 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리부틸렌; 폴리펜텐; 폴리헥센; 폴리옥센; 또는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 4-메틸펜텐, 헥센, 및 옥텐 중 2종 이상의 공중합체; 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[136] 상기 다공성 고분자 시트층의 두께는 5 ㎛ 내지 50 ㎛, 또는 7.5 ㎛ 내지 30 ㎛, 또는 10 ㎛ 내지 20 ㎛ 일 수 있다. 상기 범위에서 두께의 하한은 5㎛ 이상, 또는 7.5 ㎛ 이상, 또는 10 ㎛ 이상 일 수 있으며, 상기 두께는 50 ㎛ 이하, 또는 30 ㎛ 이하, 또는 20 ㎛ 이하일 수 있다. 다공성 고분자 시트층의 두께가 상기 수치범위를 만족하는 경우, 액상화된 가소제를 충분히 함침시킬 수 있으며, 이와 동시에 리튬 이온이 이동하는 거리가 짧아 우수한 이온 전도성을 가질 수 있다.

[137] 상기 다공성 고분자 시트층의 기공도는 30 내지 60 %, 또는 35 내지 55%, 또는 40 내지 50%일 수 있다. 상기 기공도의 하한은 30%, 또는 35%, 또는 40%일 수 있으며, 상기 기공도의 상한은 60%, 또는 55%, 또는 50%일 수 있고, 상기 하한과 하한 각각의 조합일 수 있다. 상기 수치범위 내에서 액화된 가소제 및 리튬염이 상기 다공성 고분자 시트층 내 기공을 통과하여 고체 전해질이 액화되는 것을 방지하고, 동시에 액화된 리튬염이 상기 다공성 고분자 시트층 내 기공을 통과하여 전지의 이온 전도도를 높이는 것을 동시에 만족할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 시트층의 경우, 가소제 및 리튬염이 액화된 상태로 존재하므로, 기공 크기에 비해 기공도가 중요하다.

[138] 본 발명에서 기공도는 다음과 같은 방법으로 측정할 수 있다.

[139] 기공도의 측정방법은 ASTM D 4284-92기준에 의해 일정압력에서 수은에 의해 채워지는 세공의 직경을 측정하였으며, 인가한 압력의 범위는 0.5~60,000 psi 사이에서 연속적으로 압력을 인가하면서 각 일정압력에서의 세공을 측정하고 이때 분리막에 채 워지는 수은의 부피를 측정하여 기공도를 측정하였다. 측정은 자동적으로 측정되어 계산한 값이 출력되도록 되어 있다. 사용한 장비는 Micrometrics 사의 Autopore IV 9500 이며, 측정 가능한 기공의 크기 범위는 0.003 ㎛ 에서 360 ㎛까지이다.

[140] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 시트층은

폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리부틸렌; 폴리펜텐; 폴리헥센; 폴리옥센; 또는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 펜텐, 4-메틸펜텐, 헥센, 및 옥텐 중 2종 이상의 공중합체; 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 그러나 이에 한정되는 것은 아니다.

[141]

[142] 본 발명에서 상기 고체 고분자 전해질층은 리튬 이온을 통과시키는 이온 전도층이며, 전자는 통과시키지 않는 절연층이다.

[143] 상기 고체 고분자 전해질층은 상기 다공성 고분자 시트층을 통과한 액체 전해질과 직접적으로 접촉하여 부분적인 연화를 진행된다. 연화된 고체 전해질은 접착력이 증가하여 리튬 금속 음극과 복합 고체 전해질 막 사이의 접착력을 높일 수 있다.

[144] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질층은 고체 고분자 전해질을 포함할 수 있다.

[145] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 환원성이 우수한 고체 고분자 전해질일 수 있다. 본 발명의 고체 고분자 전해질은 전극 내에서 리튬 이온을 전달하는 역할을 하기 때문에, 이온 전도도가 높은 소재, 예를 들어, 10^{-6} S/cm 이상, 10^{-5} S/cm 이상, 또는 10^{-4} S/cm 이상인 것이면 어느 것이나 사용 가능하며, 특정한 성분으로 한정되는 것은 아니다.

[146] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질층은 고체 고분자 전해질 및 리튬염을 포함한 것일 수 있다.

[147] 예를 들어, 상기 고체 고분자 전해질층은 산소, 질소, 황 등의 헤테로 원소 함유하고 있는 고분자에 리튬염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자 내에서 이동할 수 있는 것일 수 있다.

[148] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 포함할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 고분자 수지로서 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide), 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 폴리프로필렌옥사이드(Polypropylene oxide), 폴리포스파젠(Polyphosphazene), 폴리실록산(Polysiloxane) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 통상적으로 고체 전해질로 사용되는 고체 고분자 전해질을 제한없이 사용할 수 있다.

[149] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 고분자 수지로서 PEO(poly ethylene oxide) 주쇄에 PMMA, 폴리카보네이트,

폴리실록산(PDMS) 및/또는 포스파젠과 같은 무정형 고분자 공단량체로 공중합시킨 가지형 공중합체, 빗형 고분자 수지(comb-like polymer) 및 가교 고분자 수지 등이 포함될 수 있고, 상기 고분자들의 혼합물일 수 있다.

[150] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, $SbF6^-$, AsF_6^-, $F_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[151] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질층의 두께는 5 ㎛ 내지 300 ㎛, 또는 10 ㎛ 내지 200 ㎛, 또는 25 ㎛ 내지 100㎛일 수 있다. 상기 고체 고분자 전해질층 두께는 300 ㎛ 이하, 또는 200 ㎛ 이하, 또는 100 ㎛ 이하일 수 있고, 상기 고체 고분자 전해질층 두께는 5 ㎛ 이상, 또는 10 ㎛ 이상, 또는 25 ㎛ 이상 일 수 있다. 상기 수치범위 내에서 셀 성능이 우수함과 동시에 조립 공정성에 우수할 수 있다.

[152] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질층의 기공도는 0 내지 30 % 또는 3 내지 10 %, 또는 5 내지 7%일 수 있다. 상기 고체 고분자 전해질층 기공도는 30% 이하, 또는 10% 이하, 또는 7% 이하일 수 있으며, 상기 고체 고분자 전해질층 기공도는 0% 이상, 또는 3% 이상, 또는 5% 이상일 수 있다.

[153] 고체 고분자 전해질층의 경우, 고체 고분자 전해질을 통해 리튬 이온이 전달되므로 기공도가 높을수록 저항으로 작용하게 된다. 본 발명의 경우, 상기 고체 고분자 전해질층이 상기 기공도의 수치범위를 만족함으로써, 우수한 이온 전도도를 가질 수 있다.

[154] 상기 고체 고분자 전해질층의 기공 직경은 일반적으로 0.001 ~ 10 ㎛일 수 있다. 본 발명이 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 기공 직경의 하한은 0.01 ㎛ 이상, 0.1 ㎛ 이상 일 수 있고, 기공 직경의 상한은 7 ㎛ 이하, 5㎛ 이하일 수 있다.

[155] 본 발명에서 상기 고체 고분자 전해질은 본 발명의 가소제가 액체 상태로 상변화되는 경우, 상기 상변환된 가소제와 접촉하여 연화되는 성질을 가지는 것이면 모두 포함될 수 있다.

[156]

[157] 본 발명에서 연화란 고체 고분자 전해질층의 강도가 낮아지는 것을 의미할 수 있다. 본 발명에서 연화란 고체 고분자 전해질의 점도가 낮아지는 것을 의미할 수 있다. 본 발명에서 연화란 고체 고분자 전해질층의 강도, 점도, 탄성률 중 어느 하나 이상이 낮아지는 것을 의미할 수 있다.

[158] 상기 고체 고분자 전해질은 화학적으로 안정되어 있기 때문에, 충방전 과정에서도 안전하다. 또한 상기 고체 고분자 전해질은 취급이 용이해 전극

조립체 조립 공정에서 유리하다.

[159]

[160] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 금속 전지는 집전체 상에 도포된 리튬 금속 의 표면 상에 가소제 분말 및 리튬염 분말을 살포하여 상변환층을 형성할 수 있다. 이 후, 상기 상변환층의 표면에 다공성 고분자 시트층을 적층시킨다. 다음으로, 상기 다공성 고분자 시트층 위에 고체 고분자 전해질층을 적층하여 리튬 금속 전지를 제조할 수 있다.

[161]

[162] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 리튬 금속 전지는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있다.

[163] 먼저, 고체 고분자 전해질층을 준비한 후에, 상기 고체 고분자 전해질층의 일면에 다공성 고분자 시트층을 적층한다. 이후, 상기 다공성 고분자 시트층 위에 가소제 분말과 리튬염 분말을 살포하여 상변환층을 형성하여 복합 고체 전해질 막을 제조할 수 있다.

[164] 이 후, 집전체 상에 도포 또는 증착된 리튬 금속의 표면에 상기 복합 고체 전해질 막을 적층하여 리튬 금속 전지를 제조할 수 있다.

[165]

[166] 그러나 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 금속 전지의 제조방법은 상기 방법들에 한정되는 것은 아니며 본 발명에 따른 리튬 금속 전지를 제조할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.

[167]

[168] 상기 리튬 금속 전지용 음극은 집전체 상에 위치한 음극 활물질층을 포함한다. 상기 음극 활물질층은 음극 활물질로 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 3B족 및 전이 금속에 속하는 원소를 1종 이상 포함할 수 있다. 상기 알칼리 금속의 비제한적인 예로 리튬(Li), 나트륨(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 프랑슘(Fr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 들 수 있다. 상기 알칼리 토금속의 비제한적인 예로 베릴륨(Be), 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba) 및 라듐(Ra)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 들 수 있다. 상기 3B족의 비제한적인 예로 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In), 및 탈륨(Tl)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 들 수 있다. 상기 전이 금속의 비제한적인 예로 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 코발트(Co), 망간(Mn), 및 크롬(Cr)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속을 들 수 있다.

[169] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 금속 박막, 금속 합금 및 이들의 분말 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[170] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질은 리튬 금속을 포함하며, 추가적으로 리튬 합금, 리튬 금속 복합 산화물, 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들

중 2종 이상을 포함할 수 있다. 이 때, 상기 리튬 합금은 리튬과 합금화가 가능한 원소를 포함하는 것으로서, 상기 리튬과 합금화가 가능한 원소로는 Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 이들의 합금을 들 수 있다.

[171] 상기 음극 활물질층의 두께는 5 내지 40 ㎛ 일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층 두께의 하한은 5 ㎛, 7㎛, 10㎛ 이상일 수 있고, 음극 활물질층 두께의 상한은 40㎛, 30㎛, 20㎛ 이하일 수 있으며, 이들 각각의 조합일 수 있다. 상기 수치범위 내에서 리튬 이온이 음극 활물질층의 내부로까지 충분히 확산될 수 있다.

[172] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 평면의 집전체상에 금속 호일을 코팅, 접합, 압연 또는 증착시켜 제조된 것일 수 있다. 또는 금속 분말을 집전체 상에 도포하여 제조된 것일 수 있다. 한편, 상기 음극 활물질층은 집전체 없이 금속 박막 또는 금속 합금만으로도 이루어질 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 집전체에 리튬 금속을 물리적으로 접합 또는 압연시켜 제조된 것일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 집전체에 리튬 금속을 전기 증착 또는 화학 기상 증착(chemical vapor deposition)시켜 제조된 것 일 수 있다.

[173] 즉, 본 발명에서 리튬 금속 음극은 음극 활물질층을 제조할 때에 바인더 고분자가 필요하지 않을 수 있다.

[174] 본 발명은 음극 활물질로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 사용함으로써, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 장점이 있다.

[175]

[176] 본 발명의 복합 고체 전해질 막과 함께 적용될 양극은 특별히 제한되지 않으며 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극 활물질층을 전극 집전체에 결착된 형태로 제조할 수 있다.

[177] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 양극은 집전체, 상기 집전체 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 고체전해질, 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다.

[178] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[179] 상기 양극 활물질은 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 양극 활물질이면

특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 양극 활물질은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoPO_4$, $LiFePO_4$, $LiNiMnCoO_2$ 및 $LiNi_{1-x-y-z}Co_xM1_yM2_zO_2$(M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 = x < 0.5$, $0 \leq= y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $x+y+z = 1$임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[180] 상기 양극에 포함되는 고체 전해질은 고분자 전해질 또는 무기 고체 전해질일 수 있다.

[181] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 고체 전해질은 예를 들어, 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 포함할 수 있다.

[182] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기 고체 전해질은 산화물계 또는 황화물계 고체 전해질일 수 있다.

[183]

[184] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 황화물계 고체 전해질은 Li, X 및 S를 포함하며, 상기 X는 P, Ge, B, Si, Sn, As, Cl, F, 및 I를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[185] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 산화물계 고체 전해질은 Li, A 및 O를 포함하며, 상기 A는 La, Zr, Ti, Al P, 및 I를 포함하는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[186] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 양극 활물질층에는 리튬염이 더 포함될 수 있다.

[187] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, $SbF6^-$, AsF_6^-, $F_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[188]

[189] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인

지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[190]

[191] **실시예 1**

[192] 1) 양극의 제조

[193] 양극 활물질로서 NCM811($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$) 80 중량부, 고체 전해질로서 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 11 중량부, 전해질 염으로서 LITFSI 3 중량부, 도전재(VGCF) 3 중량부, 바인더 고분자(PVDF) 3 중량부를 혼합한 후, 점도를 고려하여 용매 AN(Acetonitrile)를 더 추가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[194] 상기 제조된 양극 활물질 슬러리를 두께가 20 ㎛인 알루미늄 집전체에 도포한 다음, 120 ℃에서 24 시간 동안 진공 건조시켜 양극을 제조하였다.

[195]

[196] 2) 음극의 준비

[197] 10 ㎛ 두께의 구리 호일 양면에 20 ㎛ 두께의 리튬 금속이 접합된 리튬 금속 음극(Honjo社)를 사용하였다.

[198]

[199] 3) 리튬 금속 전지의 제조

[200] 상기 2)에서 제조된 음극 내 음극 활물질층의 표면에 고체 상태의 에틸렌 카보네이트 40mg/cm^2 가소제 분말, LITFSI(Lithi㎛ bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 리튬염 분말 2.0몰(M) (상기 2M은 상기 리튬염이 용해된 에틸렌 카보네이트 용액 1L 기준)를 살포하여 상변환층을 형성하였다.

[201] 이 후 다공성 고분자 시트층인 두께 20㎛의 다공성 폴리에틸렌 기재(SK社)를 상기 상변환층 위에 적층하였다.

[202] 다음으로 폴리에틸렌 옥사이드와 리튬염이 각각 70 : 30 중량비로 혼합된 두께 100 ㎛의 고체 고분자 전해질층을 제작하여 상기 다공성 폴리에틸렌 기재 위에 적층하였다.

[203] 이 후 다음과 같이 제조된 양극을 상기 다공성 폴리에틸렌 기재 위에 적층시켜 전극 조립체를 제조한 후 밀봉하여 코인셀을 제조하였다. 이 후 60 ℃에서 1시간 동안 에이징(aging) 하였다. 코인셀 제조 후 상기 가소제는 상온에서 액체 상태로 존재하였다.

[204]

[205] **실시예 2**

[206] 먼저, 다음과 같은 방법으로 복합 고체 전해질 막을 제조하였다.

[207] 폴리에틸렌 옥사이드와 리튬염이 각각 70 : 30 중량비로 혼합된 두께 100㎛의 고체 고분자 전해질층을 제조하였다.

[208] 상기 고체 고분자 전해질층 상에 다공성 고분자 시트층인 두께 20 ㎛ 다공성 폴리에틸렌 기재(SK社)를 적층하였다.

[209] 이 후, 상기 다공성 폴리에틸렌 기재 상에 에틸렌 카보네이트 40 mg/cm^2 가소제 분말, LITFSI 리튬염 분말 2.0몰(M) (상기 2M은 상기 리튬염이 용해된 에틸렌 카보네이트 용액 1L 기준)를 살포하여 상변환층을 제조하였다.

[210] 상기 제조된 복합 고체 전해질 막을 실시예 1에 따른 리튬 금속 음극, 양극 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 상기 전극 조립체를 파우치 내에 장입한 후 밀봉하여 코인셀을 제조하였다. 이 후, 60 ℃에서 1 시간 동안 에이징(aging)하였다. 코인셀 제조 후 상기 가소제는 상온에서 액체 상태로 존재하였다.

[211]

[212] **실시예 3**

[213] 가소제로서 에틸렌 카보네이트 대신에 숙시노니트릴(Succinonitrile)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 같이 코인셀을 제조하였다. 코인셀 제조 후 상기 가소제는 상온에서 액체 상태로 존재하였다.

[214]

[215] **비교예 1**

[216] 상기 상변환층과 다공성 고분자 시트층인 다공성 폴리에틸렌 기재를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 코인셀을 제조하였다.

[217]

[218] **비교예 2**

[219] 다공성 고분자 시트층인 다공성 폴리에틸렌 기재를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 코인셀을 제조하였다.

[220] 비교예 2의 경우, 다공성 고분자 시트층이 없이 상변환층만 존재하며, 이 경우 초기 수명은 우수하나, 리튬 금속 음극에서 리튬 덴드라이트가 생성되어 셀에 쇼트가 일어났다.

[221]

[222] **비교예 3**

[223] 가소제로 상온에서 액체인 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 코인셀을 제조하였다.

[224] 비교예 3의 경우, 일반적인 리튬 이온 이차 전지와 유사해 수명 특성인 우수하다. 그러나, 안전성 면에서 열위를 나타낸다.

[225]

[226] **비교예 4**

[227] 상변환층 형성시 리튬염 분말을 포함시키지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 코인셀을 제조하였다.

[228] 비교예 4의 경우, 코인셀 제조 후 상기 가소제는 상온에서 고체 상태로 존재하였으며 코인셀이 작동하지 않아 코인셀의 특성을 측정할 수 없었다.

[229]

[230] **실험예**

[231] (1) 용량 유지율 측정

[232] 상기 실시예 및 비교예의 리튬 메탈 전지에 대하여 상온 조건에서 0.1C로 4.25V까지 CC-CV하여 충전하고 다시 0.1C로 3V까지 정전류로 방전하여 10 사이클 반복하여 용량 유지율을 확인하였다. 이에 대한 결과는 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타낸 바와 같이, 상변환층과 다공성 고분자 시트층을 구비하지 않은 비교예 1의 경우 용량 유지율이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 다공성 고분자 시트층을 구비하지 않은 비교예 2의 경우 초기 수명은 우수한 반면, 리튬 금속 음극에서 리튬 덴드라이트가 생성되어 셀에 쇼트가 일어났다.

[233]

[234] (2) 기공도 측정

[235] 기공도의 측정방법은 ASTM D 4284-92기준에 의해 일정압력에서 수은에 의해 채워지는 세공의 직경을 측정하였으며, 인가한 압력의 범위는 0.5~60,000 psi 사이에서 연속적으로 압력을 인가하면서 각 일정압력에서의 세공을 측정하고 이때 분리막에 채 워지는 수은의 부피를 측정하여 기공도를 측정하였다. 측정은 자동적으로 측정되어 계산한 값이 출력되도록 되어 있다. 사용한 장비는 Micrometrics 사의 Autopore IV 9500 이며, 측정 가능한 기공의 크기 범위는 0.003 ㎛ 에서 360 ㎛까지이다.

[236]

[237] (3) 기공의 직경 측정

[238] 평균 기공크기(mean flow pore size;MFPS) 및 최대기공크기는 automated capillary flow porometer[PMI(Porous Materials Inc.)사, Model CFP-1200AEL (CFP-34RTF8A-X-6-L4)]를 사용하여 측정하였다. 측정에 사용된 습윤액(wetting fluid)은 갈 윅산[galwick acid(표면장력 15.9dynes/cm)]이었다. 어댑터플레이트의 직경은 21mm였으며, wet-up/dry-up방법으로 측정하였다.

[239]

[240] [부호의 설명]

[241] 100, 200: 전극 조립체

[242] 10: 리튬 금속 음극

[243] 20: 상변환층

[244] 30: 다공성 고분자 시트층

[245] 40: 고체 고분자 전해질층

[246] 50: 연화된 고체 고분자 전해질층

[247] 60: 양극

청구범위

[청구항 1] 리튬 금속 전지로서,
상기 리튬 금속 전지는 리튬 금속 음극과 양극 사이에 개재된 복합 고체 전해질 막을 포함하며,
상기 복합 고체 전해질 막은 가소제와 리튬염을 포함하는 상변환층;
다공성 고분자 시트층; 및
고체 고분자 전해질층을 포함하며,
상기 상변환층, 상기 다공성 고분자 시트층, 상기 고체 고분자 전해질층은 순차적으로 적층된 것이고,
상기 상변환층은 리튬 금속 음극과 대면하도록 배치된 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 가소제와 리튬염은 15 내지 25℃에서 고체인 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 가소제와 리튬염은 30℃ 이상에서 액상화되는 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 가소제는 녹는점이 30 내지 130 ℃이며,
상기 리튬 금속 전지는 상기 가소제의 녹는점 이상 및 130 ℃ 이하 범위에서 활성화되는 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 가소제는 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate), 중량 평균 분자량이 1,000 이상인 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 숙시노니트릴(Succinonitrile), 또는 환형 포스페이트(Cyclic phosphate) 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 양이온으로 Li^+를 포함하고, 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, AlO_4^-, $AlCl_4^-$, PF_6^-, $SbF6^-$, AsF_6^-, $F_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(F_2SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 가소제와 리튬염의 중량비는 99 : 1 내지 40 : 60인 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 시트층의 두께는 5 내지 50 ㎛이고, 상기 다공성

고분자 시트 층의 기공도는 40 내지 60%인 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 고체 고분자 전해질층은 고체 고분자 전해질을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 고체 고분자 전해질층의 두께는 5 내지 300 ㎛이고, 상기 고체 고분자 전해질층의 기공도는 0 내지 30%인 것인, 리튬 금속 전지.

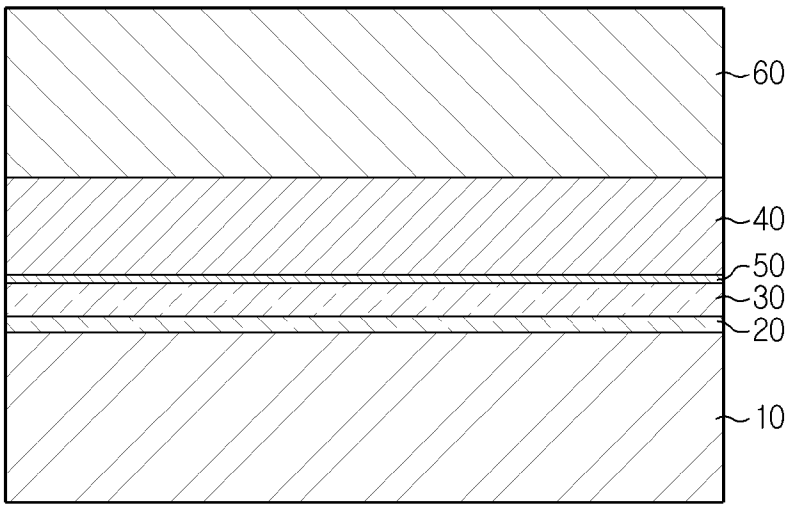
[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 상변환층은 30 ℃ 이상의 온도에서 액상화되며, 상기 액상화된 상변환층 내 가소제 및 리튬염은 상기 리튬 금속 음극과 상기 다공성 고분자 시트층 사이에 위치하여, 상기 리튬 금속 음극과 상기 다공성 고분자 시트층 사이의 계면 저항을 감소시키는 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 상변환층은 30 ℃ 이상의 온도에서 액상화되어 상기 다공성 고분자 시트층 내에 함침되며, 상기 다공성 고분자 시트층과 상기 고체 고분자 전해질층 사이의 계면 저항을 감소시키는 것인, 리튬 금속 전지.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 고체 고분자 전해질층과 상기 다공성 고분자 시트층 사이에 연화된 고체 고분자 전해질층을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.

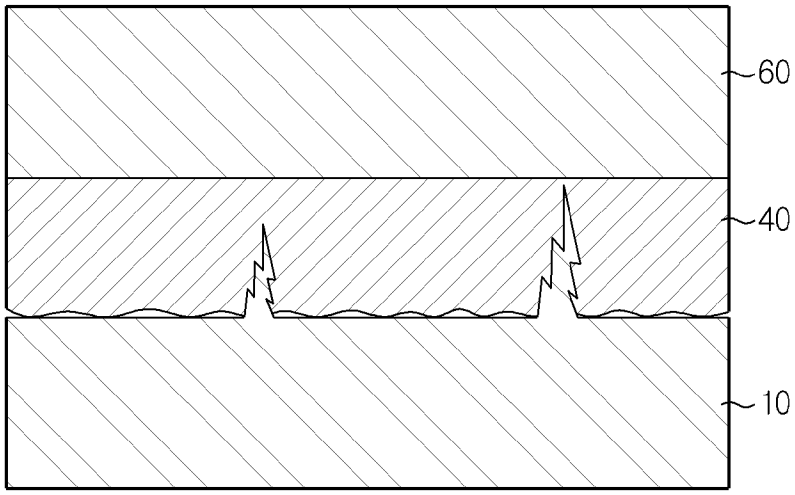
[도1]

100

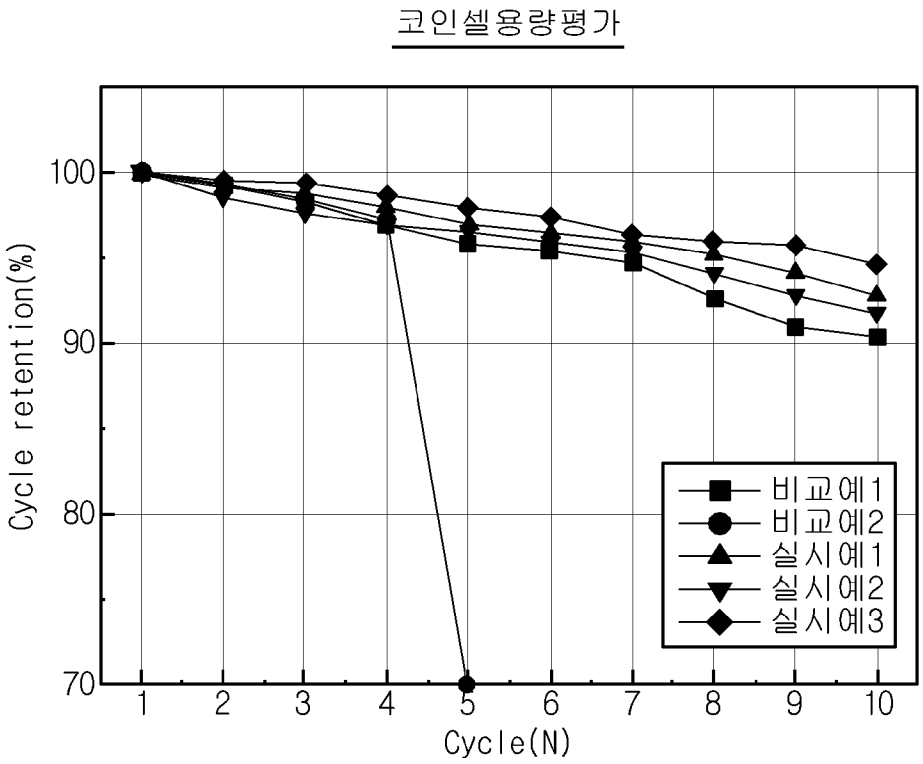


[도2]

200



[도3]


코인셀용량평가
Cycle retention(%)
100
90
80
70
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Cycle(N)
비교예1
비교예2
실시예1
실시예2
실시예3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/003402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 2/16(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 10/0565; B29C 55/02; B32B 5/32; C08J 9/00; H01B 1/20; H01M 10/0525; H01M 10/056; H01M 10/0562; H01M 2/16; H01M 6/18; H01M 10/42

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: plasticizer, lithium salt, solid polymer, electrolyte layer, lithium metal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 09-293518A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 11 November 1997 See paragraphs [0013]-[0015], [0020], [0022], [0025], [0028]-[0029] and claim 1.	1-13
Y	JP 2006-016550 A (MITSUBISHI PLASTICS IND. INC.) 19 January 2006 See paragraphs [0001], [0002], [0023]-[0025], [0027], [0047], [0051].	1-13
A	KR 10-2013-0111833 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 11 October 2013 See paragraphs [0022]-[0023], [0026]-[0028], claim 1 and example 1.	1-13
A	KR 10-2018-0015843 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 14 February 2018 See paragraphs [0021]-[0022], [0027]-[0030], [0041] and claims 1-3, 11, 12, 15.	1-13
A	JP 4624304 B2 (LG CHEMICAL LTD.) 02 February 2011 See claims 1, 13.	1-13

☐ 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

"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	Date of mailing of the international search report
03 JULY 2019 (03.07.2019)	**03 JULY 2019 (03.07.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/003402

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 09-293518A	11/11/1997	None	
JP 2006-016550 A	19/01/2006	JP 5311361 B2	09/10/2013
KR 10-2013-0111833 A	11/10/2013	CN 103367798 A	23/10/2013
		CN 103367798 B	03/02/2016
		EP 2648265 A1	09/10/2013
		EP 2648265 B1	12/10/2016
		JP 2013-214494 A	17/10/2013
		JP 6198380 B2	20/09/2017
		KR 10-1422908 B1	23/07/2014
		US 2013-0260257 A1	03/10/2013
		US 9029023 B2	12/05/2015
KR 10-2018-0015843 A	14/02/2018	KR 10-1876861 B1	10/07/2018
JP 4624304 B2	02/02/2011	CN 1258234 C	31/05/2006
		CN 1388993 A	01/01/2003
		EP 1310005 A1	14/05/2003
		EP 1310005 B1	16/03/2011
		EP 1310005 B9	22/06/2011
		JP 2004-506542 A	04/03/2004
		JP 2006-289985 A	26/10/2006
		JP 3885100 B2	21/02/2007
		KR 10-0373204 B1	25/02/2003
		KR 10-0406689 B1	21/11/2003
		KR 10-2002-0013634 A	21/02/2002
		KR 10-2002-0071203 A	12/09/2002
		US 2002-0187401 A1	12/12/2002
		US 2009-0042104 A1	12/02/2009
		US 2009-0263591 A1	22/10/2009
		US 7470488 B2	30/12/2008
		US 7709153 B2	04/05/2010
		US 8617645 B2	31/12/2013
		WO 02-15299 A1	21/02/2002

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2019/003402

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/0565; B29C 55/02; B32B 5/32; C08J 9/00; H01B 1/20; H01M 10/0525; H01M 10/056; H01M 10/0562; H01M 2/16; H01M 6/18; H01M 10/42

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: 가소제(plasticizer), 리튬염(lithium salt), 고체 고분자(solid polymer), 전해질층(electrolyte layer), 리튬 금속(lithium metal)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 09-293518A (ASAHI CHEM. IND. CO., LTD.) 1997.11.11 단락 [0013]-[0015], [0020], [0022], [0025], [0028]- [0029] 및 청구항 1 참조.	1-13
Y	JP 2006-016550 A (MITSUBISHI PLASTICS IND. INC.) 2006.01.19 단락 [0001], [0002], [0023]-[0025], [0027], [0047], [0051] 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0111833 A (삼성정밀화학 주식회사) 2013.10.11 단락 [0022]-[0023], [0026]-[0028], 청구항 1 및 실시예 1 참조.	1-13
A	KR 10-2018-0015843 A (한국생산기술연구원) 2018.02.14 단락 [0021]-[0022], [0027-[0030], 0041] 및 청구항 1-3, 11, 12, 15 참조.	1-13
A	JP 4624304 B2 (LG CHEMICAL LTD.) 2011.02.02 청구항 1, 13 참조.	1-13

☐ 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

"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	국제조사보고서 발송일
2019년 07월 03일 (03.07.2019)	2019년 07월 03일 (03.07.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-8150

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/003402

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 09-293518A	1997/11/11	없음	
JP 2006-016550 A	2006/01/19	JP 5311361 B2	2013/10/09
KR 10-2013-0111833 A	2013/10/11	CN 103367798 A	2013/10/23
		CN 103367798 B	2016/02/03
		EP 2648265 A1	2013/10/09
		EP 2648265 B1	2016/10/12
		JP 2013-214494 A	2013/10/17
		JP 6198380 B2	2017/09/20
		KR 10-1422908 B1	2014/07/23
		US 2013-0260257 A1	2013/10/03
		US 9029023 B2	2015/05/12
KR 10-2018-0015843 A	2018/02/14	KR 10-1876861 B1	2018/07/10
JP 4624304 B2	2011/02/02	CN 1258234 C	2006/05/31
		CN 1388993 A	2003/01/01
		EP 1310005 A1	2003/05/14
		EP 1310005 B1	2011/03/16
		EP 1310005 B9	2011/06/22
		JP 2004-506542 A	2004/03/04
		JP 2006-289985 A	2006/10/26
		JP 3885100 B2	2007/02/21
		KR 10-0373204 B1	2003/02/25
		KR 10-0406689 B1	2003/11/21
		KR 10-2002-0013634 A	2002/02/21
		KR 10-2002-0071203 A	2002/09/12
		US 2002-0187401 A1	2002/12/12
		US 2009-0042104 A1	2009/02/12
		US 2009-0263591 A1	2009/10/22
		US 7470488 B2	2008/12/30
		US 7709153 B2	2010/05/04
		US 8617645 B2	2013/12/31
		WO 02-15299 A1	2002/02/21