



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0005259
(43) 공개일자 2020년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0078766
(22) 출원일자 2018년07월06일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박은경
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박수진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 폴리비닐리덴 클로라이드와 폴리아크릴로니트릴의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 이용하여 리튬 전극의 보호층을 형성함으로써, 우수한 수분 차단성 및 리튬 이온 전도도 특성을 구현할 수 있고, 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

장민철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최정훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이정인

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

홍동기

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

류재건

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

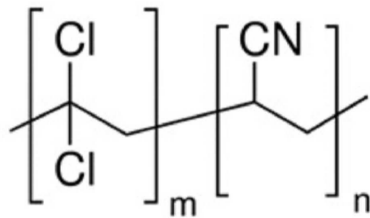
폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)와 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 포함하는 보호층이 형성된 리튬 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공중합체(PVDC-co-PAN)는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 전극:

[화학식 1]



상기 식에서, m은 PVDC의 몰분율로서 0.7 내지 0.9 이고, n은 PAN의 몰분율로서 0.1 내지 0.3임.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 보호층의 이온 전도도는 10^{-4} S/cm 이상인, 리튬 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 보호층의 두께는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인, 리튬 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 전극은 집전체, 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 리튬 금속층 및 상기 리튬 금속층 상에 형성된 상기 보호층을 포함하는, 리튬 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속층의 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$ 인, 리튬 전극.

청구항 7

(S1) 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)와 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 형성하는 단계;

(S2) 상기 공중합체를 용매에 용해시켜 공중합체 용액을 제조하는 단계; 및

(S3) 상기 공중합체 용액을 이용하여 리튬 금속층 상에 보호층을 형성하는 단계;

를 포함하는 리튬 전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 톨루엔(Toluene), 사이클로헥산(Cyclohexane), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라메틸 우레아(Tetramethyl Urea), 트리에틸 포스페이트(Triethyl Phosphate) 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 리튬 전극의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 공중합체 용액의 농도는 고형분 함량을 기준으로 0.1 내지 20%인, 리튬 전극의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 보호층은 딥코팅(dip coating), 분사코팅(spray coating), 스핀코팅(spin coating), 다이코팅(die coating), 롤코팅(roll coating), 슬롯다이 코팅(Slot-die coating), 바 코팅(Bar coating), 그라비아 코팅(Gravure coating), 콤마 코팅(Comma coating), 커튼 코팅(Curtain coating) 및 마이크로 그라비아 코팅(Micro-Gravure coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 코팅법에 의해 형성되는, 리튬 전극의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 리튬 전극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근까지, 음극으로 리튬을 사용하는 고에너지 밀도 전지를 개발하는데 있어 상당한 관심이 있어 왔다. 예를 들어, 비-전기 활성 재료의 존재로 음극의 중량 및 부피를 증가시켜서 전지의 에너지 밀도를 감소시키는 리튬 삽입된 탄소 음극, 및 니켈 또는 카드뮴 전극을 갖는 다른 전기화학 시스템과 비교하여, 리튬 금속은 저중량 및 고용량 특성을 갖기 때문에, 전기화학 전지의 음극 활물질로서 매우 관심을 끌고 있다. 리튬 금속 음극, 또는 리튬 금속을 주로 포함하는 음극은, 리튬-이온, 니켈 금속 수소화물 또는 니켈-카드뮴 전지와 같은 전지보다는 경량화되고 고에너지 밀도를 갖는 전지를 구성할 기회를 제공한다. 이러한 특징들은 프리미엄이 낮은 가중치로 지불되는, 휴대폰 및 랩-탑 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 디바이스용 전지에 대해 매우 바람직하다.

[0003] 종래의 리튬 이온전지는 음극에 그래파이트, 양극에 LCO(Lithium Cobalt Oxide)를 사용하여 700 wh/l 수준의 에너지 밀도를 가지고 있다. 하지만, 최근 높은 에너지 밀도를 필요로 하는 분야가 확대되고 있어, 리튬 이온전지의 에너지 밀도를 증가 시켜야 할 필요성이 지속적으로 제기되고 있다. 예를 들어, 전기자동차의 1회 충전 시 주행거리를 500 km 이상으로 늘리기 위해서도 에너지 밀도의 증가가 필요하다.

[0004] 리튬 이온전지의 에너지 밀도를 높이기 위하여 리튬 전극의 사용이 증가하고 있다. 그러나, 리튬 금속은 반응성이 크고 취급하기 어려운 금속으로서 공정에서 다루기가 어려운 문제가 있다.

[0005] 이에 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 리튬 금속을 이용한 전극을 제조하기 위한 다양한 시도들이 있어왔다.

[0006] 예를 들어, 리튬 전극용 보호층의 소재로 PVdF-HFP (polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene)이 사용되

는 경우가 있으나, 수분 차단성이 부족하여 리튬 금속이 외부 수분에 의해 손상되는 문제가 있었다.

[0007] 이와 같이, 종래 리튬 금속을 보호하기 위한 보호층은 수분 차단성이 부족하거나, 또는 수분차단은 가능하나 리튬 이온 전도성이 낮아 전지 내에서 저항으로 작용하는 문제점이 있었다.

[0008] 따라서, 리튬 전극 제조 시, 수분 및 외기로부터 리튬을 보호하는 동시에 리튬 이온 전도성도 우수하여, 전지 성능 향상에 유리한 보호층을 포함하는 리튬 전극에 대한 기술 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2012-0046091호

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2018-0035168호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 수분 차단성이 우수한 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)와 리튬 이온 전도성이 우수한 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 이용하여 형성된 보호층을 포함하는 리튬 전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 리튬 전극은 수분 차단성이 우수하여 수분 및 외기로부터 리튬 전극 내의 리튬 금속층을 효율적으로 보호하는 효과를 나타내고, 또한, 리튬 이온 전도성이 우수하여 전지 성능 향상에도 유리한 것을 확인하였다.

[0011] 따라서, 본 발명의 목적은 우수한 수분차단성을 가지는 PVDC와 리튬 이온 전도성이 우수한 PAN의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 이용하여 형성된 보호층을 포함하는 리튬 전극을 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상술한 바와 같이 우수한 수분 차단성 및 리튬 이온 전도성을 가지는 보호층을 포함하는 리튬 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

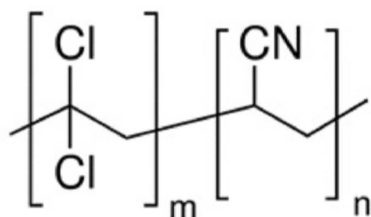
[0013] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상술한 바와 같이 우수한 수분 차단성 및 리튬 이온 전도성을 가지는 보호층을 포함하는 리튬 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)와 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 포함하는 보호층이 형성된 리튬 전극을 제공한다.

[0015] 상기 공중합체(PVDC-co-PAN)는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기 식에서, m은 PVDC의 몰분율로서 0.7 내지 0.9 이고, n은 PAN의 몰분율로서 0.1 내지 0.3임.

[0019] 상기 보호층의 이온 전도도는 10^{-4} S/cm 이상일 수 있다.

[0020] 상기 보호층의 두께는 0.01 μ m 내지 20 μ m 일 수 있다.

- [0021] 상기 리튬 전극은 집전체, 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 리튬 금속층 및 상기 리튬 금속층 상에 형성된 상기 보호층을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 리튬 금속층의 두께는 5 μm 내지 200 μm 일 수 있다.
- [0024] 본 발명은 또한, 리튬 전극의 제조방법을 제공하며, 상기 리튬 전극의 제조방법은 (S1) 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)와 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 형성하는 단계; (S2) 상기 공중합체를 용매에 용해시켜 공중합체 용액을 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 공중합체 용액을 이용하여 리튬 금속층 상에 보호층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 톨루엔(Toluene), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라메틸 우레아(Tetramethyl Urea), 트리에틸 포스페이트(Triethyl Phosphate) 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0026] 상기 공중합체 용액의 농도는 고형분 함량을 기준으로 0.1 내지 20 %일 수 있다.
- [0027] 상기 보호층은 딥코팅(dip coating), 분사코팅(spray coating), 스핀코팅(spin coating), 다이코팅(die coating), 롤코팅(roll coating), 슬롯다이 코팅(Slot-die coating), 바 코팅(Bar coating), 그라비아 코팅(Gravure coating), 콤마 코팅(Comma coating), 커튼 코팅(Curtain coating) 및 마이크로 그라비아 코팅(Micro-Gravure coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 코팅법에 의해 형성될 수 있다.
- [0028] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 리튬 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따르면, 리튬 전극에서 리튬 금속을 보호하기 위한 보호층의 재질로서 수분 차단성이 우수한 PVDC를 PAN와의 공중합체(PVDC-co-PAN)로 제조하여 사용함으로써, 리튬 금속에 대한 수분 차단성 및 리튬 이온 전도성을 강화할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따른 리튬 전극은 보호층으로 인하여 리튬 덴드라이트의 성장을 방지하여, 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 보호층에 의해 리튬 금속이 수분 또는 외기와 같은 외부 환경에 노출되는 것을 방지하여, 리튬 금속의 표면에 산화층(native layer)이 형성되는 것을 최소화함으로써 얇고 균일한 두께를 가지는 리튬 전극을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전극의 종단면을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0034] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.

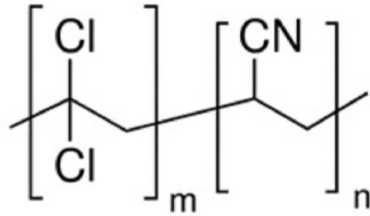
리튬 전극

- [0037] 본 발명은 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)와 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 포함하는 보호층이 형성된 리튬 전극에 관한 것이다.
- [0038] 리튬 금속은 수분과의 반응성이 높은 물질이므로 수분과 반응하여 리튬 전극에 포함된 리튬 금속층의 표면이 변질될 수 있다. 이에, 본 발명은 수분으로부터 리튬 전극을 보호하면서도 전지 성능을 높일 수 있는 보호층을 구비하는 리튬 전극을 제공한다.
- [0039] PVDC는 우수한 수분 차단성을 나타내고, PAN은 우수한 리튬 이온 전도성을 나타내므로, 본 발명에서는 PVDC와

PAN의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 사용하여 보호층을 형성함으로써, 수분 차단성과 리튬 이온 전도성을 동시에 가지는 보호층을 형성할 수 있다.

[0040] 상기 공중합체(PVDC-co-PAN)는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] 상기 식에서, m은 PVDC의 몰분율로서 0.7 내지 0.9 이고, n은 PAN의 몰분율로서 0.1 내지 0.3임.

[0044] 또한, 상기 식에서, PVDC의 몰분율을 나타내는 m은 0.7 내지 0.9, 바람직하게는, 0.75 내지 0.85 일 수 있다. 상기 범위 미만이면, 수분으로부터 리튬 금속을 보호하기 어려울 수 있고, 상기 범위 초과이면 이온전도도가 낮아 전지 내에서 큰 저항을 발생하여 전기구동이 어려울 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명에 따른 보호층은 상기 화학식 1로 표시되는 공중합체(PVDC-co-PAN)만으로 이루어져, 수분 차단성과 리튬 이온 전도성이 더욱 좋게 나타날 수 있고, 보호층 자체의 기계적 물성도 강화시킬 수 있다.

[0047] 본 발명에 있어서, 상기 보호층의 이온 전도도는 10^{-4} S/cm 이상, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-1} S/cm, 보다 바람직하게는 10^{-3} 내지 10^{-1} S/cm 일 수 있다. 상기 보호층의 이온 전도도가 상기 범위를 만족할 경우 전지가 구동하기 위한 율속 특성(rate performance)을 만족시킬 수 있는 장점이 있다.

[0048] 또한, 상기 보호층은 두께는 0.01 μ m 내지 20 μ m, 바람직하게는 0.05 μ m 내지 15 μ m, 보다 바람직하게는 0.1 μ m 내지 10 μ m 일 수 있으며, 상기 보호층의 두께가 상기 범위 미만이면 수분이나 외기로부터 리튬 금속층을 보호하는 기능이 저하되어 리튬 금속층이 손상되거나, 리튬 덴드라이트의 성장을 방지할 수 없고, 상기 범위 초과이면 전극이 두꺼워져 상용화에 불리할 수 있다.

[0050] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전극의 종단면을 나타낸 모식도이다.

[0051] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 리튬 전극은 집전체(10), 집전체(10)의 적어도 일면에 형성된 리튬 금속층(20) 및 리튬 금속층(20) 상에 형성된 상기 보호층(30)을 포함할 수 있다.

[0052] 본 발명에 따른 리튬 전극에 있어서, 상기 집전체는 전극 활물질을 포함하는 전극 활성층을 지지하며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 팔라듐, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬 전극을 음극으로 적용할 경우 구리 집전체를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0053] 또한, 상기 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 메쉬, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.

[0055] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 금속층은 두께는 5 μ m 내지 200 μ m, 바람직하게는 5 μ m 내지 100 μ m, 보다 바람직하게는 5 μ m 내지 50 μ m 일 수 있다. 상기 리튬 금속층의 두께가 상기 범위 미만이면 전지의 용량과 수명 특성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 제조되는 리튬 전극의 두께가 두꺼워져 상용화에 불리할 수 있다.

[0056] 또한, 상기 리튬 금속층은 집전체의 일면에 형성될 수 있고, 이 경우, 상기 리튬 금속층이 집전체와 접하는 표면을 제외하고, 상기 리튬 금속층의 전체 표면에 상기 보호층이 형성될 수 있다.

[0057] 또한, 상기 리튬 금속층은 압연 리튬으로 이루어질 수 있으며, 압연 리튬 금속이 집전체에 부착된 것일 수 있다

[0058] 또한, 상기 집전체가 다공성 집전체일 경우, 상기 다공성 집전체 내의 기공에 리튬 금속층이 포함될 수 있으며, 이 때, 상기 다공성 집전체와 연결되고 외부로 연장된 단자를 제외하고 상기 다공성 집전체의 전체 표면에 보호층이 구비될 수 있다.

[0060] 전술한 바와 같은 리튬 전극은 우수한 리튬 이온 전도도를 가지는 동시에 RH 40% 의 대기 중에서 1시간 이상 리튬 금속을 보호할 수 있을 정도의 수분 차단성을 나타낸다.

[0062] 리튬 전극의 제조방법

[0063] 본 발명은 또한, 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)과 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 포함하는 보호층이 형성된 리튬 전극의 제조방법에 관한 것이다.

[0064] 본 발명에 따른 리튬 전극의 제조방법은 (S1) 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)과 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 형성하는 단계; (S2) 상기 공중합체를 용매에 용해시켜 공중합체 용액을 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 공중합체 용액을 이용하여 리튬 금속층 상에 보호층을 형성하는 단계; 를 포함한다.

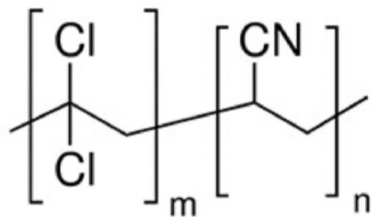
[0066] 이하, 각 단계별로 리튬 전극의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

[0068] (S1) 단계

[0069] (S1) 단계에서는, 폴리비닐리덴 클로라이드(Poly(vinylidene chloride), PVDC)와 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN)의 공중합체(PVDC-co-PAN)를 형성할 수 있다.

[0070] 상기 공중합체(PVDC-co-PAN)는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0071] [화학식 1]



[0072]

[0073] 상기 식에서, m은 PVDC의 몰분율로서 0.7 내지 0.9 이고, n은 PAN의 몰분율로서 0.1 내지 0.3임.

[0075] (S2) 단계

[0076] (S2) 단계에서는, 상기 공중합체를 용매에 용해시켜 공중합체 용액을 제조할 수 있다.

[0077] 상기 공중합체 용액은 보호층 형성 공정을 원활히 진행될 수 있을 정도의 농도로 제조될 수 있으며, 구체적으로, 상기 공중합체 용액의 농도는 고형분 함량을 기준으로 0.1% 내지 20%, 바람직하게는 1% 내지 15%, 보다 바람직하게는 2% 내지 10%일 수 있다. 상기 공중합체 용액의 농도가 상기 범위 미만이면 점도가 매우 낮아 보호층 형성 공정이 진행되기 어렵고, 상기 범위 초과이면, 점도가 높아 목표한 수준의 두께로 보호층을 형성하기 어려울 수 있다.

[0078] 이때, 상기 공중합체 용액을 형성하기 위한 용매로는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸아세트아미드(DMAC), 디메틸포름아마이드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 톨루엔(Toluene), 사이클로헥산(Cyclohexane), N-메틸-2-피

롤리돈(NMP), 테트라메틸 우레아(Tetramethyl Urea), 트리에틸 포스페이트(Triethyl Phosphate) 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나, 특히 THF 를 사용할 경우, 전술한 바와 같은 상기 공중합체의 용해도가 높고 코팅공정에 의해 보호층을 형성하기에 유리할 수 있다.

[S3] 단계

(S3) 단계에서는, 상기 공중합체 용액을 이용하여 리튬 금속층 상에 보호층을 형성할 수 있다.

상기 보호층은 코팅에 의해 형성될 수 있으며, 구체적으로, 딥코팅(dip coating), 분사코팅(spray coating), 스핀코팅(spin coating), 다이코팅(die coating), 롤코팅(roll coating), 슬롯다이 코팅(Slot-die coating), 바 코팅(Bar coating), 그라비아 코팅(Gravure coating), 콤마 코팅(Comma coating), 커튼 코팅(Curtain coating) 및 마이크로 그라비아 코팅(Micro-Gravure coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 코팅법에 의해 형성될 수 있다. 바람직하게는 그라비아 코팅에 의해서 상기 보호층이 형성될 수 있다.

이와 같이 형성되는 보호층의 두께의 특징은 앞서 설명한 바와 같다.

리튬 이차전지

본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 리튬 전극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 리튬 전극은 음극으로서 포함될 수 있으며, 상기 리튬 이차전지는 상기 음극과 양극 사이에 구비된 전해질을 포함할 수 있다.

상기 리튬 이차전지의 형태는 제한되지 않으며, 예를 들어, 코인형, 평판형, 원통형, 뿔형, 버튼형, 시트형 또는 적층형일 수 있다. 또한, 상기 리튬 이차전지는 양극 전해액 및 음극 전해액을 보관하는 각각의 탱크 및 각각의 전해액을 전극셀로 이동시키는 펌프를 더 포함하여, 플로우 배터리로 제조될 수도 있다.

상기 전해질은 상기 음극과 양극이 함침된 전해질액일 수 있다.

상기 리튬 이차전지는 상기 음극과 양극 사이에 구비된 분리막을 더 포함할 수 있다. 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막은 음극과 양극을 서로 분리 또는 절연시키고, 음극과 양극 사이에 이온 수송을 가능하게 하는 것이면, 어느 것이나 사용 가능하다. 예를 들어, 비전도성 다공성막 또는 절연성 다공성막일 수 있다. 더욱 구체적으로 폴리프로필렌 소재의 부직포나 폴리페닐렌 설파이드 소재의 부직포와 같은 고분자 부직포; 또는 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌과 같은 올레핀계 수지의 다공성 필름을 예시할 수 있으며, 이들을 2종 이상 병용하는 것도 가능하다.

상기 리튬 이차전지는 분리막에 의해 구분된 양극 측의 양극 전해액 및 음극 측의 음극 전해액을 더 포함할 수 있다. 상기 양극 전해액 및 음극 전해액은 각각 용매 및 전해염을 포함할 수 있다. 상기 양극 전해액 및 음극 전해액은 서로 동일하거나 서로 상이할 수 있다.

상기 전해액은 수계 전해액 또는 비수계 전해액일 수 있다. 상기 수계 전해액은 용매로서 물을 포함할 수 있으며, 상기 비수계 전해액은 용매로서 비수계 용매를 포함할 수 있다.

상기 비수계 용매는 당 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것을 선택할 수 있으며, 특별히 한정하지 않으나, 예를 들면, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 유기황(organosulfur)계, 유기인(organophosphorous)계, 비양성자성 용매 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

상기 전해염은 물 또는 비수계 유기용매에서 양이온 및 음이온으로 해리되는 것을 말하며, 리튬 이차전지에서 리튬 이온을 전달할 수 있다면 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용하는 것을 선택할 수 있다.

상기 전해액에서 전해염의 농도는 0.1 M 이상 3 M 이하일 수 있다. 이 경우 리튬 이차전지의 충방전 특성이 효과적으로 발현될 수 있다.

상기 전해질은 고체 전해질막 또는 고분자 전해질막일 수 있다.

상기 고체 전해질막 및 고분자 전해질막의 재질은 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용되는 것을 채용할 수 있다. 예를 들면, 상기 고체 전해질막은 복합금속산화물을 포함할 수 있으며, 상기 고분자

전해질막은 다공성 기재의 내부에 전도성 고분자가 구비된 막일 수 있다.

[0098] 상기 양극은 리튬 이차전지에서 전지가 방전될 때 전자를 받아들이며 리튬 함유 이온이 환원되는 전극을 의미한다. 반대로, 전지의 충전 시에는 음극(산화전극)의 역할을 수행하여 양극 활물질이 산화되어 전자를 내보내고 리튬 함유 이온을 잃게 된다.

[0099] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

[0100] 본 명세서에서, 상기 음극과 함께 리튬 이차전지에 적용되어 방전시 리튬 함유 이온이 환원하고 충전시에 산화될 수 있다면 상기 양극 활물질층의 양극 활물질의 재질은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 전이금속 산화물 또는 설퍼(S)를 기반으로 하는 복합재일 수 있으며, 구체적으로 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (여기서, $x+y+z=1$), $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 및 Li_2MnO_3 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0101] 또한, 상기 양극이 설퍼(S)를 기반으로 하는 복합재인 경우에는 상기 리튬 이차전지는 리튬 설퍼 전지일 수 있으며, 상기 설퍼(S)를 기반으로 하는 복합재는 특별히 한정하지 않으며, 당 기술분야에서 일반적으로 사용되는 양극 재료를 선택하여 적용할 수 있다.

[0102] 본 명세서는 상기 리튬 이차전지를 단위 전지로 포함하는 전지 모듈을 제공한다.

[0103] 상기 전지 모듈은 본 명세서의 하나의 실시 상태에 따른 2 이상의 리튬 이차전지 사이에 구비된 바이폴라(bipolar) 플레이트로 스택킹(stack)하여 형성될 수 있다.

[0104] 상기 리튬 이차전지가 리튬 공기 전지인 경우, 상기 바이폴라 플레이트는 외부에서 공급되는 공기를 리튬 공기 전지 각각에 포함된 양극에 공급할 수 있도록 다공성일 수 있다. 예를 들어, 다공성 스테인레스 스틸 또는 다공성 세라믹을 포함할 수 있다.

[0105] 상기 전지 모듈은 구체적으로 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.

[0107] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0109] 실시예 1

[0110] (1) 리튬 전극 제조

[0111] PVDC 90 mol%와 PAN 10 mol%를 공중합하여 공중합체(PVDC-co-PAN)를 제조하였다.

[0112] 상기 공중합체(PVDC-co-PAN)를 THF 용매에 고형분 농도 5%가 되도록 용해시키고 30 분간 교반하여, 공중합체(PVDC-co-PAN) 용액을 제조하였다.

[0113] 그 후, 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여, 상기 공중합체(PVDC-co-PAN) 용액을 리튬 금속층 상에 코팅하여, 두께 5 μm 인 보호층을 형성하여, 두께 20 μm 인 리튬 전극을 제조하였다. 이때, 상기 리튬 금속층은 Cu 집전체의 일면에 형성된 것이다.

[0115] (2) 리튬 이차전지 제조

[0116] 상기 리튬 전극과, 폴리에틸렌 분리막 및 전해액을 이용하여, 2032 코인셀(CR 2032)으로 대칭 셀을 제작하였다. 이때, 전해액은 DOL (Dioxolane)과 DME(Dimethoxyethane) (DOL: DME= 1:1 v/v)의 용매에 전해염으로서 LiTFSI(lithium bis-trifluoromethanesulfonimide)를 첨가하여 제조된 1M인 전해액이다.

[0118] 실시예 2

[0119] 실시예 1과 동일하게 실시하되, PVDC 80 mol%와 PAN 20 mol%를 공중합하여 제조된 공중합체(PVDC-co-PAN)를 이

용하여 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0121] **실시예 3**

[0122] 실시예 1과 동일하게 실시하되, PVDC 70 mol%와 PAN 30 mol%을 공중합하여 제조된 공중합체(PVDC-co-PAN)를 이용하여 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0124] **비교예 1**

[0125] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 공중합체(PVDC-co-PAN) 대신 PAN 100 mol%를 이용하여 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0127] **비교예 2**

[0128] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 공중합체(PVDC-co-PAN) 대신 PVDC 100 mol%를 이용하여 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0130] **실험예 1**

[0131] 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬 전극 및 대칭셀 형태의 리튬 이차전지에 대하여, 하기와 같은 방법으로 리튬 사이클 효율, 이온 전도도 및 수분 안정성을 측정하여, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0133] (1) 리튬 사이클 효율 (Li 효율)

[0134] 실시예 및 비교예에서 제조된 대칭셀 형태의 리튬 이차전지에 대하여, 1C DOD(Depth of Discharge) 83%로 리튬 사이클 효율(cyclic efficiency)를 측정하여, 하기 표 1에 기재하였다.

[0135] 상기 1C DOD 83%는 Li 20 μm 중 83%에 해당하는 16.6 μm 의 양을 충방전 시키는 것을 의미하며, 이 용량을 1시간 동안 충전 혹은 방전 시킬 수 있는 rate인 3.7 mA/cm²의 전류밀도를 의미한다.

[0137] (2) 이온 전도도

[0138] 실시예 및 비교예에서 제조된 대칭셀 형태의 리튬 이차전지에 대하여, 리튬 이온 전도도를 측정하여, 하기 표 1에 기재하였다.

[0139] 리튬 이온 전도도는 Impedance 측정법을 사용하여 리튬 이온 전도도를 측정하였다. 측정장비는 Bio Logic사의 VMP3 모델로 측정조건은 10,000 - 0.1Hz, 10mV의 amplitude 조건으로 상온(25℃)에서 진행 하였다.

[0141] (3) 수분 안정성

[0142] 실시예 및 비교예의 리튬 전극을 25℃, RH 40%의 공기 중에 방치한 후, 하기와 같은 기준에 따라 리튬 전극표면의 산화 정도를 판단하여, 수분 안정성을 측정하였고, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0143] X: 1시간 이내 산화

[0144] △: 3시간 이내 산화

[0145] ○: 6시간 이내 산화

[0146] ◎: 6시간 이상 안정

표 1

	PVDC 함량 (mol%)	PAN함량 (mol%)	Li 효율 (%)	이온 전도도 (S/cm)	수분 안정성
실시예1	90	10	92	8.5×10^{-4}	◎
실시예2	80	20	92	2.2×10^{-3}	○
실시예3	70	30	93	4.0×10^{-3}	△
비교예1	0	100	94	7.1×10^{-3}	X
비교예2	100	0	측정불가	측정불가	◎

상기 표 1을 참조하면, PVDC가 없는 비교예 1의 경우 수분 안정성이 좋지 않으며, PAN이 없는 비교예 2의 경우 Li 효율 및 이온전도도가 측정되지 않는 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 1 내지 3은 일정 이상의 Li 효율 및 이온전도도를 가지면서 수분 안정성을 가지는 것을 알 수 있으며, 실시예들 중에서도 실시예 2가 더 좋은 효과를 나타내는 것을 알 수 있다.

이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

부호의 설명

- 10: 집전체
- 20: 리튬 금속층
- 30: 보호층

도면

도면1

