

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 5월 7일 (07.05.2020)

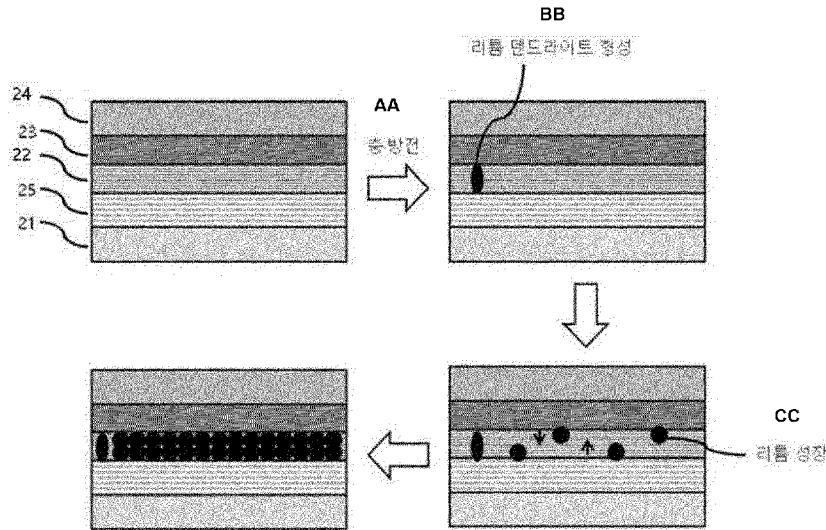


(10) 국제공개번호
WO 2020/091453 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/13* (2010.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/52* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014582
- (22) 국제출원일: 2019년 10월 31일 (31.10.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0131662 2018년 10월 31일 (31.10.2018)KR
10-2019-0137138 2019년 10월 31일 (31.10.2019)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박은경 (PARK, Eunkyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장민철 (JANG, Minchul); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정보라 (JUNG, Bo-ra); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 손병국 (SON, Byoungkuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비특허법률사무소), 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,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지



AA ... Charging/discharging
 BB ... Lithium dendrite formation
 CC ... Lithium development

(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode, and an electrolyte, wherein: the negative electrode includes a first protective layer formed on a negative electrode current collector, a second protective layer formed on the first protective layer, and third protective layers formed inside the second protective layer and on one surface thereof; and lithium ions are moved from the positive electrode by means of charging to form a lithium metal between a negative electrode current collector and the first protective layer inside the negative electrode.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/091453 A1

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 역
내 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), 유
럽 (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))

(57) 요약서: 본 발명은 양극, 음극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 상에 형성된 제1 보호층, 상기 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층 및 상기 제2 보호층의 내부 및 일면에 형성된 제3 보호층을 포함하며, 충전에 의해 상기 양극으로부터 리튬 이온이 이동되어 음극 내 음극 집전체 및 제1 보호층 사이에 리튬 금속을 형성하는, 리튬 이차전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2018년 10월 31일자 한국 특허출원 제10-2018-0131662호 및 2019년 10월 31일자 한국 특허출원 제10-2019-0137138호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 음극 보호층을 포함하는 음극 프리(negative electrode free) 구조의 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 최근 휴대 전화, 무선 가전 기기, 전기 자동차에 이르기까지 전지를 필요로 하는 다양한 기기들이 개발되고 있으며, 이러한 기기들의 개발에 따라 이차 전지에 대한 수요 역시 증가하고 있다. 특히, 전자 제품의 소형화 경향과 더불어 이차 전지도 경량화 및 소형화되고 있는 추세이다.
- [5] 이러한 추세에 부합하여 최근 리튬 금속을 활물질로 적용하는 리튬 이차전지가 각광을 받고 있다. 리튬 금속은 산화환원전위가 낮고 (표준수소전극에 대해 -3.045V) 중량 에너지 밀도가 크다는(3,860mAhg⁻¹) 특성을 가지고 있어 고용량 이차전지의 음극 재료로 기대되고 있다.
- [6] 그러나 리튬 금속을 전지 음극으로 이용하는 경우 일반적으로 평면상의 집전체 상에 리튬 호일을 부착시킴으로써 전지를 제조하는데, 리튬은 알칼리 금속으로서 반응성이 크기 때문에 물과 폭발적으로 반응하고, 대기 중의 산소와도 반응하므로 일반적인 환경에서 제조 및 이용이 어려운 단점이 있다. 특히, 리튬 금속이 대기에 노출될 때 산화의 결과로 LiOH, Li₂O, Li₂CO₃ 등의 산화막을 갖는다. 표면 산화막(native layer)이 표면에 존재할 때, 산화막이 절연막으로 작용하여 전기 전도도가 낮아지고, 리튬 이온의 원활한 이동을 저해하여 전기 저항이 증가하는 문제가 발생한다.
- [7] 이와 같은 이유로, 리튬 음극을 형성하는데 진공 증착 공정을 수행하여 리튬 금속의 반응성으로 인한 표면 산화막 형성 문제점이 일부 개선되었으나, 여전히 전지 조립 과정에서는 대기에 노출되며, 표면 산화막 형성의 원천적인 억제는 불가능한 실정이다. 이에, 리튬 금속을 사용하여 에너지 효율을 높이면서도 리튬의 반응성 문제를 해결할 수 있고 공정을 보다 더 간단하게 할 수 있는 리튬 금속 전극의 개발이 요구된다.

[8]

[9] [선행기술문헌]

[10] [특허문헌]

[11] 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0052323호 "리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 전지"

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 상기한 문제를 해결하기 위해 본 발명자들은 다각적으로 연구를 수행한 결과, 전지 조립시 리튬 금속의 대기와의 접촉을 원천적으로 차단할 수 있도록 전지 조립 이후 충전에 의해 양극 활물질로부터 이송된 리튬 이온에 의해 음극 집전체 상에 리튬 금속층을 형성할 수 있는 음극 프리(negative electrode free) 전지 구조를 설계하였으며, 상기 리튬 금속층을 안정적으로 형성할 수 있는 양극 활물질의 조성을 개발하였다. 또한, 음극 집전체 상에 제1 내지 제3 보호층을 차례로 형성하여 전지의 충·방전시 발생하는 리튬 덴드라이트로 인한 전지의 수명 저하를 방지할 수 있는 리튬 이차전지를 개발하였다.

[14] 이에 본 발명의 목적은 리튬 금속의 반응성에 의한 문제와 조립 과정에서 발생하는 문제점을 해결하여 성능 및 수명이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 데 있다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[17] 본 발명은 양극, 음극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

[18] 상기 음극은 음극 집전체 상에 형성된 제1 보호층,

[19] 상기 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층 및

[20] 상기 제2 보호층의 내부 및 일면에 형성된 제3 보호층을 포함하며,

[21] 충전에 의해 상기 양극으로부터 리튬 이온이 이동되어 음극 내 음극 집전체 및 제1 보호층 사이에 리튬 금속을 형성하는, 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[22]

발명의 효과

[23] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 음극 집전체 상에 리튬 금속층이 형성되는 과정을 통해 대기와 차단된 상태로 코팅되므로, 리튬 금속의 대기 중 산소 및 수분으로 인한 표면 산화막의 형성을 억제할 수 있으며, 결과적으로 사이클 수명 특성이 향상되는 효과가 있다.

[24] 또한, 음극 집전체 상에 제1 내지 제3 보호층을 포함하여 리튬 덴드라이트로 인한 전지의 수명 저하를 방지할 수 있다.

[25]

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명에서 제조된 리튬 이차전지의 모식도이다.

[27] 도 2는 본 발명에서 제조된 리튬 이차전지의 초기 충전시, 리튬 이온(Li⁺)의

이동을 나타내는 모식도이다.

[28] 도 3은 본 발명에서 제조된 리튬 이차전지의 초기 충전이 완료된 후의 모식도이다.

[29] 도 4는 본 발명에서 제조된 리튬 이차전지 충·방전에 따른 음극의 변화를 나타낸 흐름도이다.

[30]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[31] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.

[32] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한, 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 실제 축척과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.

[33]

[34] 본 발명은 양극, 음극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,

[35] 상기 음극은 음극 집전체 상에 형성된 제1 보호층,

[36] 상기 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층 및

[37] 상기 제2 보호층의 내부 및 일면에 형성된 제3 보호층을 포함하며,

[38] 충전에 의해 상기 양극으로부터 리튬 이온이 이동되어 음극 내 음극 집전체 및 제1 보호층 사이에 리튬 금속을 형성하는, 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[39]

[40] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 리튬 이차전지의 단면도로, 양극 집전체(11) 및 양극 합제(13)를 포함하는 양극; 음극 집전체(21) 및 제1 내지 제3 보호층(22, 23, 24)를 포함하는 음극; 및 이들 사이에 개재되는 분리막(30) 및 전해액(미도시)을 구비한다.

[41] 리튬 이차전지의 음극은 음극 집전체(21) 상에 음극이 형성되는 것이 통상적이거나, 본 발명에서는 음극 집전체(21) 및 제1 내지 제3 보호층(22, 23, 24)만을 사용하여 음극 프리(negative electrode free) 전지 구조로 조립한 후, 충전에 의해 양극 합제(13)로부터 방출되는 리튬 이온이 음극 집전체(21) 및 제1 보호층(22) 사이에 음극 합제로서 리튬 금속층(미도시)을 형성함에 따라 공지의 음극 집전체/음극 합제의 구성을 갖는 음극을 형성하여 통상의 리튬 이차전지의 구성을 이룬다.

[42] 즉, 본 발명에 있어서 음극 프리 전지는, 최초 조립 시에는 음극 집전체 상에 음극이 형성되지 않는 음극 프리인 전지일 수 있고, 사용에 따라서 음극 집전체 상에 음극이 형성되어 음극이 있을 수도 있는 전지를 모두 포함하는 개념일 수

있다.

- [43] 또한, 본 발명의 음극에 있어서, 음극 집전체 상에 음극 합제로서 형성되는 리튬 금속의 형태는, 리튬 금속이 층으로 형성된 형태와, 리튬 금속이 층으로 형성된 것이 아닌 다공성 구조(예를 들어 리튬 금속이 입자 형태로 뭉쳐진 구조)를 모두 포함한다.
- [44] 이하, 본 발명에서는 리튬 금속이 층으로 형성된 리튬 금속층(25)의 형태를 기준으로 설명하나, 이러한 설명이 리튬 금속이 층으로 형성된 것이 아닌 구조를 제외하는 것이 아니라는 것은 명확하다.
- [45] 도 2는 본 발명에 따라 제조된 리튬 이차전지의 초기 충전시, 리튬 이온(Li⁺)의 이동을 나타내는 모식도이고, 도 3은 본 발명에 따라 제조된 리튬 이차전지의 초기 충전이 완료된 후의 모식도이다.
- [46] 도 2와 도 3을 참고하여 설명하면, 음극 프리 전지 구조를 갖는 리튬 이차전지에 일정 수준 이상의 전압을 인가하여 충전을 진행하면, 양극(10) 내 양극 합제(13)로부터 리튬 이온이 탈리되고, 이는 분리막(30) 및 제1 내지 제3 보호층(22, 23, 24)을 통과하여 음극 집전체(21) 측으로 이동하고, 상기 음극 집전체(21) 상, 보다 자세하게는 음극 집전체(21) 및 제1 보호층(22) 사이에 순수하게 리튬으로만 이루어진 리튬 금속층(25)을 형성하여 음극(20)을 이룬다.
- [47] 이러한 충전을 통한 리튬 금속층(25)의 형성은 종래 음극 집전체(21) 상에 리튬 금속층(25)을 스퍼터링하거나 리튬 호일과 음극 집전체(21)를 합지하는 음극과 비교할 때, 박막의 층을 형성할 수 있으며, 계면 특성의 조절이 매우 용이하다는 이점이 있다. 또한, 음극 집전체(21)에 적층되는 리튬 금속층(25)의 결합 세기가 크고 안정하기 때문에 방전을 통해 이온화 상태로 인해 음극 집전체(21)로부터 제거되는 문제가 발생하지 않는다.
- [48] 특히, 음극 프리 전지 구조로 형성하여 전지 조립 과정 중 리튬 금속이 대기 중에 노출이 전혀 발생하지 않아, 종래 리튬 자체의 높은 반응성으로 인한 표면의 산화막 형성 및 이에 따른 리튬 이차전지의 수명 저하와 같은 문제를 원천적으로 차단할 수 있다.
- [49]
- [50] 본 발명의 음극 프리 전지 구조에서 음극을 구성하는 음극 집전체(21)는 일반적으로 3 내지 50 μm 의 두께로 만들어진다.
- [51] 충전에 의해 리튬 금속층(25)이 형성될 수 있는 음극 집전체(21)는 리튬 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 그 예시로서 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [52] 이때, 상기 음극 집전체(21)는 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등의 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [53]

- [54] 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 음극은 음극 집전체 상에 제1 내지 제3 보호층이 차례로 형성되어 있다. 구체적으로 음극 집전체 상에 제1 보호층이 형성되어 있으며, 제1 보호층 상에 제2 보호층이 형성되어 있으며, 제2 보호층의 내부 및 일면에 제3 보호층이 차례로 형성되어 있다.
- [55]
- [56] 상기 제1 보호층은 음극 집전체 상에 형성되며, 충전에 의해 음극 집전체 및 제1 보호층 사이에 리튬 금속이 형성된 이후에 상기 리튬 금속의 표면에서 리튬 이온이 고갈되는 현상을 방지하고, 충·방전시 리튬 금속의 부피 변화를 최소화할 수 있는 역할을 하며, 상기 역할을 수행하기 위하여 이온 전도도가 높은 탄성 중합체(elastomer)로 형성될 수 있다.
- [57] 상기 제1 보호층은 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) 고분자, 폴리우레탄계 고분자, 폴리아크릴계 고분자, 폴리에틸렌 고분자, 폴리에테르계 고분자, 폴리 실록산계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 및 이온성 해리기를 포함하는 중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 PVdF-HFP를 포함할 수 있다.
- [58] 상기 PVdF-HFP에서 HFP의 함량이 5중량% 이상일 수 있으며, 상기 폴리우레탄계 고분자의 쇼어(shore) 경도는 80A 이하일 수 있고, 상기 폴리아크릴계 고분자의 가교 밀도는 10^{-4} mol/g 이하일 수 있다. 상기 쇼어 경도가 지나치게 낮으면 전해액 함침량이 너무 많아 전지의 부피가 증가할 수 있으며, 상기 가교 밀도가 지나치게 높으면 이온전도도가 감소하여 저항이 증가할 수 있다.
- [59] 상기 제1 보호층의 이온 전도도는 10^{-5} 내지 10^{-2} S/cm, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-3} S/cm 일 수 있다. 상기 이온 전도도가 10^{-5} S/cm 미만이면 리튬 금속 표면에서 리튬 이온이 고갈되는 현상이 발생할 수도 있어 전지 성능이 저하될 수 있고, 10^{-2} S/cm를 초과할 경우 이온 전도도가 증가하더라도 전지 성능이 보다 향상되지 않는다.
- [60] 상기 제1 보호층의 두께는 충·방전시 상기 리튬 금속의 부피 변화를 최소화할 수 있는 기계적 물성을 가질 정도로만 도포되면 충분하며, 지나치게 두꺼우면 불필요한 전극의 두께 증가를 유발하므로, 상기 제1 보호층의 두께는 200nm 내지 $10\ \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [61] 상기 제1 보호층이 형성되지 않은 경우 제2 보호층과 리튬 금속이 직접 연결되어 상호간의 전기적인 연결이 이루어진다. 그에 따라 리튬 금속이 제2 보호층에서 제3 보호층 및 분리막 방향으로 성장하게 된다.
- [62] 또한, 상기 제1 보호층은 추가로 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 LiNO_3 , LiFSI , LiPF_6 , LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 ,

LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[63]

[64] 상기 제2 보호층은 제1 보호층 상에 형성되며, 리튬 덴드라이트가 성장하여 제1 보호층과 접촉할 경우 리튬 덴드라이트와 제2 보호층이 전기적으로 연결되어 제2 보호층과 리튬 금속의 전자가 쏠리는 현상을 방지하여 리튬 금속을 양방향으로 성장하는 역할을 한다.

[65] 이를 위하여 상기 제2 보호층은 내부 공간이 형성된 3차원 구조체 형태일 수 있으며, 상기 내부 공간을 기공이라 지칭할 수 있다. 즉, 제2 보호층은 기공이 형성된 전기 전도성 매트릭스일 수 있다.

[66] 상기 제3 보호층은 상기 제2 보호층의 내부 기공과 표면에 형성되며, 전기 전도성이 우수한 상기 제2 보호층의 전자(e)가 전면적으로 고르게 전달되고 제2 보호층 내부 기공에 포함된 제3 보호층의 이온 전도도보다 제1 보호층의 이온 전도도가 높기 때문에, 리튬 이온(Li⁺)이 풍부한 상기 제1 보호층에서 환원이 되어 리튬 덴드라이트는 상기 제1 보호층 내부에서만 형성되고 리튬 전극의 외부로 리튬 덴드라이트가 성장하는 것을 방지하는 역할을 한다.

[67] 또한, 상기 제2 보호층에 포함된 전기 전도성 매트릭스와 상기 제3 보호층에 포함된 이온 전도성 고분자의 부피비는 95:5 내지 50:50, 보다 바람직하게는 80:20 내지 60:40 일 수 있다. 상기 제2 보호층의 전기 전도성 매트릭스에 대한 상기 제3 보호층의 이온 전도성 고분자의 부피비가 상기 범위 미만이면 상기 보호층의 Li 이온 전도성이 매우 낮아 큰 저항으로 작용하여 전지 성능이 저하되고, 상기 범위를 초과하면 수직/수평적 전기 전도도가 저하되어 전극 표면에 균일한 전자 전달이 어렵다.

[68]

[69] 또한, 상기 제2 보호층의 면저항은 5×10^{-2} 내지 $1000 \Omega/\text{sq}$. 바람직하게는 10^{-2} 내지 $500 \Omega/\text{sq}$., 보다 바람직하게는 10^{-2} 내지 $300 \Omega/\text{sq}$.이다. 면저항은 클수록 전기 전도도가 낮으며 전기 수명이 좋지 않게 되므로, 상기 면저항이 $5 \times 10^{-2} \Omega/\text{sq}$. 미만이면 전기 전도도가 매우 높은 것을 의미하며 실버 페이스트(silver paste)로 형성한 막이 $3 \times 10^{-2} \Omega/\text{sq}$. 인 것을 감안하면 실제 구성되기 힘든 값일 수 있다. 또한, 면저항이 $1000 \Omega/\text{sq}$.를 초과하면 큰 저항층으로 작용하여 전지의 수명 특성이 저하될 수 있다.

[70]

본 발명에 있어서, 상기 제2 보호층의 수직 리튬 이온 전도도는 상온에서 1×10^{-6} 내지 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 바람직하게는 1×10^{-5} 내지 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, 보다 바람직하게는 1×10^{-4} 내지 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 일 수 있다. 상기 범위 미만이면 수직 이온 전도도가 좋지 않아 큰 저항으로 작용하여 전지 성능이 저하되고, 상기 범위 초과이면 제2, 제3 보호층을 뚫고 리튬 덴드라이트가 성장하여 전지 안정성에 문제를 야기할 수 있다.

[71]

본 발명에 있어서, 상기 전기 전도성 매트릭스는 전기 전도성 물질을 포함할 수

있으며, 바인더를 추가로 포함할 수 있다. 상기 전기 전도성 매트릭스가 상기 전기 전도성 물질 및 바인더를 모두 포함할 경우, 구체적으로는, 상기 전기 전도성 매트릭스는 상기 전기 전도성 물질 70 내지 90 중량% 및 상기 바인더 10 내지 30 중량%를 포함할 수 있다.

[72] 상기 전기 전도성 물질은 상기 전기 전도성 매트릭스 전체에 걸쳐 균일하게 분포되어 상기 보호층이 균일한 전기 전도도를 나타낼 수 있도록 할 수 있다.

[73] 상기 전기 전도성 매트릭스에 포함된 상기 전기 전도성 물질의 형태는 상기 전기 전도성 매트릭스를 형성하는 골격을 이루는 형태이거나, 상기 전기 전도성 물질과 바인더가 혼합되어 매트릭스를 이루는 형태이거나, 상기 매트릭스의 골격 상에 상기 전기 전도성 물질이 코팅된 형태이거나, 방사된 전기 전도성 물질의 형태이거나, 전기 전도성 고분자와 이온 전도성 고분자의 혼합 형태일 수 있다.

[74] 상기 전기 전도성 물질은 전기 전도성 금속, 반도체 및 전기 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 전기 전도성 금속은 금, 은, 알루미늄, 구리, 니켈, 아연, 탄소, 주석 및 인듐으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 반도체는 실리콘 및 게르마늄으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 상기 전기 전도성 고분자는

PEDOT(poly(3,4-ethylenedioxythiophene)), 폴리아닐린 (polyaniline), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리사이오펜 (polythiophene), 폴리아세틸렌, 폴리페닐렌 및 폴리시에닐렌 비닐렌으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[75] 상기 전기 전도성 물질은 상기 전기 전도성 매트릭스에서 70 내지 90 부피%, 바람직하게는 75 내지 90 부피%, 보다 바람직하게는 75 내지 85 부피% 일 수 있다. 상기 범위 미만이면 보호층의 전기 전도도가 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 바인더의 함량이 상대적으로 저하되어 보호층의 내구성이 저하될 수 있다.

[76] 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리부틸 아크릴레이트 (polybutyl acrylate), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose),

시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 스티렌부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드 (polyimide)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF)일 수 있다.

- [77] 상기 바인더는 상기 전기 전도성 매트릭스에서 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 0 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 10 중량% 일 수 있다. 상기 범위 미만이면 보호층의 전기 전도도가 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 바인더의 함량이 상대적으로 저하되어 보호층의 내구성이 저하될 수 있다.
- [78] 상기 제2 보호층의 두께는 리튬 덴드라이트의 성장을 물리적으로 억제할 수 있을 정도의 기계적 물성을 가질 정도로만 도포되면 충분하며, 지나치게 두꺼우면 불필요한 전극의 두께 증가를 유발하므로, 상기 제2 보호층의 두께는 1 내지 10 μ m 일 수 있다.
- [79]
- [80] 상기 제3 보호층은 상기 제2 보호층의 내부와 표면에 형성되며, 리튬 덴드라이트의 성장을 물리적으로 억제하는 역할을 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 제3 보호층은 상기 제2 보호층의 내부에 형성될 경우, 상기 제2 보호층의 내부 기공에 형성되는 것일 수 있다.
- [81] 이에, 상기 제3 보호층은 강도가 우수하고 이온 전도도가 낮은 물질로 형성될 수 있으며, 상기 제3 보호층은 이온 전도성 고분자를 포함할 수 있다.
- [82] 상기 이온 전도성 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌아디페이트, 폴리에틸렌이민, 폴리에피클로로히드린, 폴리 β -프로피오락톤, 폴리N-프로필아지리딘, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [83] 또한, 상기 제2 보호층 및 제3 보호층은 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함할 수 있다. 상기와 같이 규정된 중량 범위를 벗어나 제2 보호층의 전기 전도성 매트릭스가 적정 중량보다 많을 경우, 제3 보호층의 이온 전도성 고분자의 함량이 상대적으로 감소되므로 제3 보호층의 리튬 이온 전도성이 매우 낮아 제3 보호층 위에서 자라는 리튬이 더 많아서 리튬 덴드라이트 성장을 억제하기 어렵다. 반대로, 상기와 같이 규정된 중량 범위를 벗어나 제2 보호층의 전기 전도성 매트릭스가 적정 중량보다 적을 경우, 수직/수평적 전기 전도도가 저하되어 전극 표면에 균일한 전자 전달이 어려울 수 있다.
- [84] 상기 이온 전도성 고분자는 추가로 가교성 모노머를 포함할 수 있으며, 상기

가교성 모노머의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜)디(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 트리(프로필렌글리콜)디(메트)아크릴레이트, 트리스(2-(메트)아크릴로에틸)이소시아누레이트, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨펜타(메트)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메트)아크릴레이트, 아크릴산, 이소보닐 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 에틸렌글리콜 (메타) 아크릴레이트, 에틸헥실 (메타) 아크릴레이트 또는 메틸 (메타) 아크릴레이트, TMPTA (Trimethylpropane triacrylate) 및 ETPTA (Trimethylpropane ethoxylate triacrylate) 중 어느 하나가 사용될 수 있다.

[85]

[86] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지의 전해액은 비수계 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[87] 상기 리튬염은 LiFSI, LiPF₆, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[88] 또한, 상기 비수계 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 슬러리인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[89] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로젠화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리가 있다. 이들의 할로젠화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[90] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로

이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 이온 전도도를 갖는 전해액을 만들 수 있다.

[91] 또한, 상기 비수계 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[92] 또한, 상기 비수계 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[93]

[94] 도 4는 리튬 이차전지의 충전을 통하여 리튬 금속층(25)이 형성된 음극에서 리튬 덴드라이트의 성장이 방지되는 원리를 나타낸 모식도이다.

[95] 도 4를 참고하여 설명하면, 리튬 이차전지의 충·방전이 진행됨에 따라 리튬 금속층(25)에서 리튬 덴드라이트가 성장하며, 그에 따라 리튬 금속층(25)과 제2 보호층(23)이 전기적으로 접촉하게 된다. 이후 전기 전도성이 우수한 제2 보호층(23)의 전자가 전면적으로 고르게 전달되고, 제2 보호층 내부에 포함된 제3 보호층(24)의 이온 전도도 보다 제1 보호층(22)의 이온 전도도가 높기 때문에, 리튬 이온이 풍부한 제1 보호층(22)에서 환원이 되어 리튬 덴드라이트는 제1 보호층(22) 내부에서만 형성되고, 리튬 전극의 외부로 리튬 덴드라이트가 성장하는 것을 방지할 수 있다.

[96] 따라서, 음극 집전체 상에 제1 내지 제3 보호층을 포함하며, 상기 보호층들이 각각의 역할을 수행함에 따라, 수명 특성이 우수한 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[97]

[98] 한편, 양극 합제(13)는 전지 종류에 따라 다양한 양극 활물질을 사용할 수 있으며, 본 발명에서 사용되는 양극 활물질은 리튬 이온을 흡장, 방출할 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않으나, 현재 수명 특성 및 충·방전 효율이 우수한 전지를 구현할 수 있는 양극 활물질로 리튬 전이금속 산화물이 대표적으로 사용되고 있다.

[99] 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 하나

이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물; 하나 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간산화물, 리튬 니켈계산화물, 스피넬계 리튬 니켈 망간 복합산화물, 화학식의 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 스피넬계 리튬 망간산화물, 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 포함할 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [100] 리튬 함유 전이금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들면 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li₂NiO₂, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1), LiNi_{1-Y}Co_YO₂, LiCo_{1-Y}Mn_YO₂, LiNi_{1-Y}Mn_YO₂ (여기에서, 0 ≤ Y < 1), Li(Ni_aCo_bMn_c)O₄(0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2), LiMn_{2-z}Ni_zO₄, LiMn_{2-z}Co_zO₄ (여기에서, 0 < z < 2), Li_xM_yMn_{2-y}O_{4-z}A_z(여기에서, 0.9 ≤ x ≤ 1.2, 0 < y < 2, 0 ≤ z < 0.2, M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상, A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온), Li_{1+a}Ni_bM'_{1-b}O_{2-c}A'_c (여기에서, 0 ≤ a ≤ 0.1, 0 ≤ b ≤ 0.8, 0 ≤ c < 0.2이고, M'은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위의 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고 A'는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.), LiCoPO₄ 및 LiFePO₄ 로 이루어진 군으로부터 1종 이상 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게 LiCoO₂를 사용한다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등을 사용할 수 있다.
- [101] 상기한 리튬 전이금속 산화물은 양극 활물질로서 바인더 및 도전재 등과 함께 양극 합제(13)에 사용한다. 본 발명의 음극 프리 전지 구조에서 리튬 금속층(25)을 형성하기 위한 리튬 소스(source)는 상기 리튬 전이금속 산화물이 된다. 즉, 리튬 전이금속 산화물 내 리튬 이온은 특정 범위의 전압 범위에서 충전을 수행할 경우 리튬 이온이 탈리되어 음극 집전체(21) 상에 리튬 금속층(25)을 형성한다.
- [102] 그러나 실제로 리튬 전이금속 산화물에서의 리튬 이온은 자체적으로 탈리가 쉽게 발생하지 않거나 상기 작동 전압 수준에서는 충방전 외에 관련할 수 있는 리튬이 없어 리튬 금속층(25)의 형성이 매우 어렵고, 리튬 전이금속 산화물만을 사용할 경우 비가역 용량이 크게 저하되어, 리튬 이차전지의 용량 및 수명 특성이 저하되는 문제를 야기한다.
- [103] 이에 본 발명에서는 리튬 전이금속 산화물에 리튬 소스를 제공할 수 있는 첨가체로서, 4.5V 내지 2.5V의 전압 범위에서 0.01 내지 0.2C로 1회의 충전을 수행할 경우 초기 충전 용량이 200 mAh/g 이상이거나, 또는 초기 비가역이 30% 이상을 갖는 고비가역 물질인 리튬 금속 화합물을 함께 사용한다.
- [104] 본 발명에서 언급하는 '고가역 물질'은 다른 용어로 '대용량 비가역 물질'과 동일하게 사용될 수 있으며, 이는 충·방전 첫사이클의 비가역 용량 비, 즉 "(첫 사이클 충전용량 - 첫 사이클 방전용량) / 첫 사이클 충전용량"이 큰 물질을 의미한다. 즉, 고비가역 물질은 충·방전 첫사이클 시 리튬 이온을 비가역적으로

과량 제공해 줄 수 있다. 예컨대, 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 리튬 전이 금속 화합물 중 충·방전 첫사이클의 비가역 용량(첫 사이클 충전용량 - 첫 사이클 방전용량)이 큰 양극물질일 수 있다.

- [105] 일반적으로 사용되고 있는 양극 활물질의 비가역 용량은 초기 충전 용량 대비 2 내지 10% 가량이나, 본 발명에서는 고비가역 물질인 리튬 금속 화합물, 즉 초기 비가역이 초기 충전 용량의 30% 이상, 바람직하게는 50% 이상인 리튬 금속 화합물을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속 화합물로 초기 충전 용량이 200mAh/g 이상, 바람직하게는 230 mAh/g 이상인 것을 사용할 수 있다. 이러한 리튬 금속 화합물의 사용으로 인해 양극 활물질인 리튬 전이금속 산화물의 비가역 용량을 높이면서 리튬 금속층(25)을 형성할 수 있는 리튬 소스로서의 역할을 한다.
- [106] 본 발명에서 제시하는 리튬 금속 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 8로 표시되는 화합물이 가능하다.
- [107] [화학식 1]
- [108] $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-a}\text{M}'_a\text{O}_2$
- [109] (상기 식에서, a는 $0 \leq a < 1$ 이고, M'은 Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg 및 Cd로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.)
- [110] [화학식 2]
- [111] $\text{Li}_{2+2b}\text{Ni}_{1-c}\text{M}^2_c\text{O}_{2+d}$
- [112] (상기 식에서, $-0.5 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d < 0.3$, M²는 P, B, C, Al, Sc, Sr, Ti, V, Zr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cr, Mg, Nb, Mo 및 Cd로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.)
- [113] [화학식 3]
- [114] $\text{LiM}^3_c\text{Mn}_{1-c}\text{O}_2$
- [115] (상기 식에서, $0 \leq c < 0.5$ 이고, M³는 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.),
- [116] [화학식 4]
- [117] $\text{Li}_2\text{M}^4\text{O}_2$
- [118] (상기 식에서, M⁴는 Cu, Ni로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.)
- [119] [화학식 5]
- [120] $\text{Li}_{3+f}\text{Nb}_{1-g}\text{M}^5_g\text{S}_{4+h}$
- [121] (상기 식에서, $-0.1 \leq f \leq 1$, $0 \leq g \leq 0.5$, $-0.1 \leq h \leq 0.5$ 이고, M⁵는 Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg 및 Cd로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다)
- [122] [화학식 6]
- [123] $\text{LiM}^6_i\text{Mn}_{1-i}\text{O}_2$
- [124] (상기 식에서, i는 $0.05 \leq i < 0.5$ 이고, M⁶는 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이다.)
- [125] [화학식 7]

- [126] $\text{LiM}^{7j}_j\text{Mn}_{2-2j}\text{O}_4$
- [127] (상기 식에서, j 는 $0.05 \leq j < 0.5$ 이고, M^7 은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이다.)
- [128] [화학식 8]
- [129] $\text{Li}_k\text{-M}^8_m\text{-N}_n$
- [130] (상기 식에서, M^8 은 알칼리토류 금속을 나타내고, $k/(k+m+n)$ 은 0.10 내지 0.40이고, $m/(k+m+n)$ 은 0.20 내지 0.50이고, $n/(k+m+n)$ 은 0.20 내지 0.50이다.)
- [131]
- [132] 상기 화학식 1 내지 화학식 8의 리튬 금속 화합물은 그 구조에 따라 비가역 용량에 차이가 있으며, 이들은 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으며, 양극 활물질의 비가역 용량을 높이는 역할을 한다.
- [133] 일례로, 화학식 1 및 화학식 3으로 표시되는 고비가역 물질은 그 종류에 따라 비가역 용량이 다르며, 일례로 하기 표 1에 나타낸 바와 같은 수치를 갖는다.
- [134] [표1]

	초기 충전 용량(mAh/g)	초기 방전 용량(mAh/g)	초기 쿨롱 효율	초기 비가역 용량 비
[화학식 1] Li_2NiO_2	370	110	29.7%	70.3%
[화학식 3] LiMnO_2	230	100	43.5%	56.5%
[화학식 3] $\text{LiCr}_c\text{Mn}_{1-c}\text{O}_2$	230	80	34.8%	65.2%

- [135]
- [136] 또한, 화학식 2의 리튬 금속 화합물은 공간군 Immm에 속하는 것이 바람직하고, 그 중 Ni, M 복합 산화물(composite oxide)이 평면사베위(Ni, M) O_4 를 형성하며, 평면사베위 구조가 마주 대하는 변(O-O으로 형성된 변)을 공유하며 1차 쇄를 형성하고 있는 것이 더욱 바람직하다. 상기 화학식 2의 화합물의 결정 격자 상수는 $a = 3.7 \pm 0.5 \text{ \AA}$, $b = 2.8 \pm 0.5 \text{ \AA}$, $c = 9.2 \pm 0.5 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 인 것이 바람직하다.
- [137] 또한, 화학식 8의 리튬 금속 화합물은 알칼리토류 금속의 함량이 30 내지 45 원자%이고, 질소의 함량은 30 내지 45 원자%이다. 이때 상기 알칼리토류 금속의 함량 및 질소의 함량이 상기 범위일 때, 상기 화학식 8의 화합물의 열적 특성 및 리튬 이온 전도 특성이 우수하다. 그리고, 상기 화학식 8에서 $k/(k+m+n)$ 은 0.15 내지 0.35, 예를 들어 0.2 내지 0.33이고, $m/(k+m+n)$ 은 0.30 내지 0.45, 예를 들어 0.31 내지 0.33이고, $n/(k+m+n)$ 은 0.30 내지 0.45, 예를 들어 0.31 내지 0.33이다.
- [138] 상기 화학식 1의 전극 활물질은 일구현예에 따르면 a 는 0.5 내지 1, b 는 1, c 는 1이다.
- [139]

- [140] 상기 양극 활물질은 표면이 상기 화학식 1 내지 화학식 8 중 어느 하나의 화합물로 코팅된 코어-셸 구조일 수 있다.
- [141] 코어 활물질 표면에 상기 화학식 1 내지 화학식 8 중 어느 하나의 화합물로 된 코팅막을 형성하면, 전극 활물질은 리튬 이온이 지속적으로 삽입, 탈착되는 환경에서도 낮은 저항 특성을 유지하면서 안정적인 특성을 나타낸다.
- [142] 본 발명의 구현예에 따른 전극 활물질에서 코팅막의 두께는 1 내지 100nm이다. 상기 코팅막의 두께가 상기 범위일 때 전극 활물질의 이온 전도 특성이 우수하다.
- [143] 상기 전극 활물질의 평균 입경은 1 내지 30 μ m, 일 구현예에 따르면, 8 내지 12 μ m이다. 양극 활물질의 평균 입경이 상기 범위일 때, 전지의 용량 특성이 우수하다.
- [144] 상기 알칼리토류 금속이 도핑된 코어 활물질은 예를 들어 마그네슘이 도핑된 LiCoO₂를 들 수 있다. 상기 마그네슘의 함량은 코어 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 3 중량부이다.
- [145]
- [146] 상기한 리튬 전이금속 산화물은 양극 활물질로서 바인더 및 도전제 등과 함께 양극 합제(13)에 사용한다. 본 발명의 음극 프리 전지 구조에서 리튬 금속층(25)을 형성하기 위한 리튬 소스(source)는 상기 리튬 전이금속 산화물이 된다. 즉, 리튬 전이금속 산화물 내 리튬 이온은 특정 범위의 전압 범위에서 충전을 수행할 경우 리튬 이온이 탈리되어 음극 집전체(21) 상에 리튬 금속층(25)을 형성한다.
- [147] 본 발명에서 리튬 금속층(25)을 형성하기 위한 충전 범위는 4.5V 내지 2.5V의 전압 범위에서 0.01 내지 0.2C로 1회의 충전을 수행 한다. 만약, 충전을 상기 범위 이하에서 수행할 경우 리튬 금속층(25)의 형성이 어렵게 되며, 이와 반대로 상기 범위를 초과할 경우 전지(cell)의 손상(damage)이 일어나 과방전이 일어난 후에 충.방전이 제대로 진행되지 않는다.
- [148] 상기 형성된 리튬 금속층(25)은 음극 집전체(21) 상에 균일한 연속 또는 불연속적인 층을 형성한다. 일례로, 음극 집전체(21)가 호일 형태인 경우 연속적인 박막 형태를 가질 수 있으며, 음극 집전체(21)가 3차원 다공성 구조를 가질 경우 리튬 금속층(25)은 불연속적으로 형성될 수 있다. 즉, 불연속적인 층은 불연속적으로 분포하는 형태로, 특정 영역 내에 리튬 금속층(25)이 존재하는 영역과 존재하지 않는 영역이 존재하되, 리튬 금속층(25)이 존재하지 않는 영역이 리튬 화합물이 존재하는 영역을 아일랜드형(island type)과 같이 고립, 단절 또는 분리하도록 분포함으로써, 리튬 금속층(25)이 존재하는 영역이 연속성 없이 분포하는 것을 의미한다.
- [149] 이러한 충.방전을 통해 형성된 리튬 금속층(25)은 음극으로서의 기능을 위해 최소 50 nm 이상, 100 μ m 이하, 바람직하기로 1 μ m 내지 50 μ m의 두께를 갖는다. 만약 그 두께가 상기 범위 미만이면 전지 충.방전 효율이 급격히 감소하며, 이와

반대로 상기 범위를 초과할 경우 수명 특성 등은 안정하나, 전지의 에너지밀도가 낮아지는 문제가 있다.

[150] 특히, 본 발명에서 제시하는 리튬 금속층(25)은 전지 조립시에는 리튬 금속이 없는 음극 프리 전지로 제조함으로써, 종래 리튬 호일을 사용하여 조립된 리튬 이차전지와 비교하여 조립 과정에서 발생하는 리튬의 높은 반응성으로 인해 리튬 금속층(25) 상에 산화층이 전혀 또는 거의 형성되지 않는다. 이로 인해 상기 산화층에 의한 전지의 수명 퇴화 현상을 방지할 수 있다.

[151] 또한, 리튬 금속층(25)은 고비가역 물질의 충전에 의해 이동하고, 이는 양극상에 리튬 금속층(25)을 형성하는 것과 비교하여 보다 안정적인 리튬 금속층(25)을 형성할 수 있다. 양극 상에 리튬 금속을 부착할 경우, 양극과 리튬 금속의 화학 반응이 일어날 수 있다.

[152]

[153] 상기한 양극 활물질과 리튬 금속 화합물을 포함하여 양극 합제(13)를 구성하며, 이때 상기 양극 합제(13)는 추가로 리튬 이차전지에서 통상적으로 사용하는 도전제, 바인더 및 기타 첨가제를 더욱 포함할 수 있다.

[154] 도전제는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 펄니스 블랙, 램프 블랙, 써멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.

[155] 상기 양극 활물질, 리튬 금속 화합물 및 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위하여 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사 플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라 플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸비닐에테르-테트라플루오로 에틸렌 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

- [156] 기타 첨가제의 예로 충전제가 있다. 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체나 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [157]
- [158] 본 발명의 양극 합제(13)는 양극 집전체(11) 상에 형성된다.
- [159] 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체(11)는 리튬 이차전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 그 예시로서 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체(11)는 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등의 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [160] 양극 합제(13)를 집전체 상에 도포하는 방법은, 전극 합제 슬러리를 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 방법, 다이 캐스팅(die casting), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법 등을 들 수 있다. 또한, 별도의 기재(substrate) 위에 성형한 후 프레싱 또는 라미네이션 방법에 의해 전극 합제 슬러리를 집전체와 접합시킬 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [161]
- [162] 도 3의 구조에서 보여주는 바와 같이, 리튬 이차전지는 양극(10), 음극(20) 및 이들 사이에 개재된 분리막(30)을 포함하고, 전지의 종류에 따라 상기 분리막(30)은 제외될 수 있다.
- [163] 이때 분리막(30)은 다공성 기재로 이루어질 수 있는데, 상기 다공성 기재는, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [164] 본 발명에 따른 분리막(30)은 특별히 그 재질을 한정하지 않으며, 양극과 음극을 물리적으로 분리하고, 전해액 및 이온 투과능을 갖는 것으로서, 통상적으로 리튬 이차전지에서 분리막(30)으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하나, 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로서, 특히 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 예컨대 폴리올레핀계 다공성막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [165] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막을 들 수 있다.

- [166] 상기 부직포는 전술한 폴리올레핀계 부직포 외에 예컨대, 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에스테르(polyester) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포가 가능하며, 이러한 부직포는 다공성 웹(web)을 형성하는 섬유 형태로서, 장섬유로 구성된 스폰본드(spunbond) 또는 멜트블로운(meltblown) 형태를 포함한다.
- [167] 상기 분리막(30)의 두께는 특별히 제한되지는 않으나, 1 내지 50 μm 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 μm 범위이다. 상기 분리막(30)의 두께가 1 μm 미만인 경우에는 전지 충·방전 중 단락(short)이 발생할 확률이 높으며, 50 μm 를 초과하는 경우에는 분리막의 기공을 채우는 전해액이 과량으로 주액되어야 하고 전지 에너지 밀도가 저하되는 문제가 있다.
- [168] 상기 분리막(30)의 기공 크기 및 기공도는 특별히 제한되지는 않으나, 기공 크기는 0.1 내지 50 μm 이고, 기공도는 10 내지 95%인 것이 바람직하다. 상기 분리막(30)의 기공 크기가 0.1 μm 미만이거나 기공도가 10% 미만이면 분리막(30)이 저항층으로 작용하게 되며, 기공 크기가 50 μm 를 초과하거나 기공도가 95%를 초과하는 경우에는 기계적 물성을 유지할 수 없다.
- [169]
- [170] 전술한 바의 리튬 이차전지의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 젤리-롤형, 스택형, 스택-폴딩형(스택-Z-폴딩형 포함), 또는 라미네이션-스택형일 수 있으며, 바람직하기로 스택-폴딩형일 수 있다.
- [171] 이러한 상기 양극, 분리막, 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣은 다음, 케이스의 상부에 전해액을 주입하고 캡플레이트 및 가스켓으로 밀봉하여 조립하여 리튬 이차 전지를 제조한다.
- [172] 이때 리튬 이차 전지는 사용하는 양극 재질 및 분리막의 종류에 따라 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지, 리튬-산화물 전지, 리튬 전고체 전지 등 다양한 전지로 분류가 가능하고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [173] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 고용량 및 높은 레이트 특성 등이 요구되는 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차 (Electric

Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기 자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[174]

발명의 실시를 위한 형태

[175] 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 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[176]

[177] <음극 프리 리튬 이차전지의 제조>

[178] 실시예 1.

[179] N-메틸피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 LCO(LiCoO₂) 및 L₂N(Li₂NiO₂)을 9:1의 중량비로 혼합한 것을 양극 활물질로 사용하였고, 상기 양극 활물질:도전재(수퍼-P):바인더(PVdF)를 95:2.5:2.5의 중량비로 혼합한 후 페이스트 페이스 므서로 30분간 혼합하여 슬러리 조성물을 제조하였다.

[180] 상기에서 제조한 슬러리 조성물을 집전체(Al Foil, 두께 20μm) 상에 코팅하고 130°C에서 12시간 동안 건조하여 로딩량이 3mAh/cm²인 양극을 제조하였다.

[181] 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO) 및 LiFSI를 EO:Li의 몰비가 20:1이 되도록 혼합한 후, LiNO₃을 첨가하여 제1 보호층을 제조하였으며, 이를 구리 집전체(음극 집전체) 표면으로 전사하여 구리 집전체 상에 제1 보호층을 형성하였다.

[182] 이형필름(SKC Hass)의 일면에 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 200nm 두께로 코팅한 후, 그 위에 Cu를 진공 증착하였다. 상기 Cu를 PVDF 코팅층 위에 진공 증착하면, Cu 입자들이 PVDF 코팅층을 뚫고 내부로 들어가서 PVDF 코팅층 내부에서 상기 Cu 입자들이 삽입된 형태가 된다. 상기 PVDF 코팅층에 삽입되어 있는 Cu 입자들은 서로 전기적으로 연결되어, 내부에 공간이 형성된 3차원 구조체 형태의 Cu 매트릭스를 형성하게 된다.

[183] 따라서, 상기 이형필름 상에 PVDF 코팅층을 형성한 후, Cu를 진공 증착 시키면, Cu에 의해 형성된 3차원 구조체의 내부 공간에 PVDF가 채워진 형태의 층이 형성되며, 상기 구리를 제2 보호층 및 상기 PVDF를 제3 보호층이라 한다. 이때, 상기 제2 보호층 및 제3 보호층에서 Cu와 PVDF의 중량비는 50:50 이었다.

[184] 상기 이형필름 상에 형성된 제2 및 제3 보호층을 제1 보호층의 일 표면에 전사시켜 구리 집전체 상에 제1 내지 제3 보호층을 형성하였다.

[185] 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)), 디에틸렌 카보네이트(diethyl

carbonate, DEC) 및 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC)를 1:2:1의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 1M의 LiPF_6 와 2 중량%의 VC(Vinylene Carbonate)를 용해한 것을 전해액으로 사용하였다.

[186] 상기 음극 집전체, 제1 내지 제3 보호층, 전해액, 분리막 및 양극을 포함하는 실시예 1의 음극 프리 리튬 이차전지를 제조하였다.

[187] 이 때 상기 분리막의 기공도는 48.8% 이었다.

[188]

[189] **실시예 2.**

[190] 제2 보호층으로 게르마늄(Ge)를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 실시예 2의 음극 프리 리튬 이차전지를 제조하였다.

[191]

[192] **실시예 3.**

[193] 양극 활물질로 $\text{L}_2\text{N}(\text{Li}_2\text{NiO}_2)$ 을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 실시예 2의 음극 프리 리튬 이차전지를 제조하였다.

[194]

[195] **비교예 1.**

[196] 제2 및 제3 보호층을 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 1의 음극 프리 리튬 이차전지를 제조하였다. 즉, 비교예 1의 음극 프리 리튬 이차전지는 제1 보호층만을 포함한다.

[197]

[198] **비교예 2.**

[199] 제1 및 제2 보호층을 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 2의 음극 프리 리튬 이차전지를 제조하였다. 즉, 비교예 2의 음극 프리 리튬 이차전지는 제3 보호층만을 포함한다.

[200]

[201] **비교예 3.**

[202] 제2 보호층을 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 3의 음극 프리 리튬 이차전지를 제조하였다. 즉, 비교예 3의 음극 프리 리튬 이차전지는 제1 및 3 보호층만을 포함한다.

[203]

[204] **비교예 4.**

[205] 제1 내지 제3 보호층을 포함하지 않으며, 양극 활물질로 $\text{L}_2\text{N}(\text{Li}_2\text{NiO}_2)$ 을 사용하지 않은 것을 제외하고는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 비교예 4의 음극 프리 리튬 이차전지를 제조하였다. 즉, 비교예 4의 음극 프리 리튬 이차전지는 제1 내지 제3 보호층을 모두 포함하지 않는다.

[206]

[207] **실험예 1. 리튬 이차전지의 특성 분석**

[208] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 4에서 제조한 음극 프리 리튬 이차전지를

0.1C, 4.25V의 CC/CV(5% current cut at 1C)로 1회 충전하여 리튬 금속층이 형성된 리튬 이차전지를 제조하였다.

[209] 상기 리튬 이차전지를 방전 3mAh/cm² 기준 0.2C/0.5C의 조건으로 60°C의 온도에서 충·방전을 수행하여 리튬 금속층(23)이 형성된 리튬 이차전지의 초기 방전 용량 대비 용량 유지율이 50% 이상인 사이클 수를 측정하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[210] [표2]

	제1 보호층	제2 보호층	제3 보호층	L ₂ N 사용 유무	쇼트 발생	초기 방전 용량 대비 용량 유지율이 50% 이상인 사이클 수
실시예 1	O	O	O	O	X	27
실시예 2	O	O	O	O	X	22
실시예 3	O	O	O	X	X	9
비교예 1	O	X	X	O	O	5(쇼트발생시 중지)
비교예 2	X	X	O	O	O	4(쇼트발생시 중지)
비교예 3	O	X	O	O	O	6(쇼트발생시 중지)
비교예 4	X	X	X	X	O	3(쇼트발생시 중지)

[211]

[212] 상기 표 2의 결과에서, 제1 내지 제3 보호층을 모두 포함하며, 고비가역 물질인 L₂N을 사용한 실시예 1 및 2는 쇼트가 발생하지 않으며, 초기 방전 용량 대비 용량 유지율이 50% 이상인 사이클 수가 27 및 22 사이클로 높게 측정되었다. 실시예 3은 고비가역 물질인 L₂N을 사용하지 않은 것으로, 쇼트는 발생하지 않았으나 초기 방전 용량 대비 용량 유지율이 50% 이상인 사이클 수가 9 사이클로 낮게 측정되었다.

[213] 반면, 제1 내지 제3 보호층 중 하나 이상을 포함하지 않거나, 모두 포함하지 않은 비교예 1 내지 4는 모두 쇼트가 발생하였으며, 매우 불안정한 충·방전 특성을 보였다.

[214]

[215] [부호의 설명]

- [216] 10: 양극
- [217] 11: 양극 집전체
- [218] 13: 양극 합제
- [219] 20: 음극
- [220] 21: 음극 집전체
- [221] 22: 제1 보호층
- [222] 23: 제2 보호층
- [223] 24: 제3 보호층
- [224] 25: 리튬 금속층
- [225] 30: 분리막

청구범위

- [청구항 1] 양극, 음극, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 상에 형성된 제1 보호층, 상기 제1 보호층 상에 형성된 제2 보호층 및 상기 제2 보호층의 내부 및 일면에 형성된 제3 보호층을 포함하며, 충전에 의해 상기 양극으로부터 리튬 이온이 이동되어 음극 내 음극 집전체 및 제1 보호층 사이에 리튬 금속을 형성하는, 리튬 이차전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 리튬 금속은 4.5 내지 2.5V의 전압 범위에서 1회의 충전을 통해 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 리튬 이차전지의 충전 및 방전에 의해 제1 보호층에 리튬 금속이 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1 보호층의 이온 전도도는 10^{-5} 내지 10^{-2} S/cm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1 보호층은 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) 고분자, 폴리우레탄계 고분자, 폴리아크릴계 고분자, 폴리에틸렌 고분자, 폴리에테르계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신, 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴 및 이온성 해리기를 포함하는 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제2 보호층은 기공이 형성된 전기 전도성 매트릭스를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 전기 전도성 매트릭스는 전기 전도성 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 전기 전도성 물질은 전도성 금속, 반도체 및 전기 전도성 고분자로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 제6항에 있어서, 상기 전기 전도성 매트릭스는 바인더를 추가로 포함할 수 있으며, 상기

바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리부틸 아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리아릴레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복실 메틸셀룰로오스, 스티렌부타디엔 고무, 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 및 폴리이미드로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 10]

제1항에 있어서, 상기 제3 보호층은 상기 제2 보호층 내부의 기공 및 상기 제2 보호층의 일면에 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 11]

제1항에 있어서, 상기 제3 보호층은 이온 전도성 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 12]

제1항에 있어서, 상기 제3 보호층의 이온 전도도는 10^{-6} 내지 $10^{-3}S/cm$ 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 13]

제1항에 있어서, 상기 양극은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $LiNi_{1-y}Co_yO_2$, $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$, $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ (여기에서, $0 \leq y < 1$), $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$, $LiMn_{2-z}Co_zO_4$ (여기에서, $0 < z < 2$), $Li_xM_yMn_{2-y}O_{4+z}A_z$ (여기에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$, $M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti$ 및 Bi 중 하나 이상, A 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온), $Li_{1+a}Ni_bM'_{1-b}O_{2+c}A'_c$ (여기에서, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0 \leq c < 0.2$ 이고, M' 은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위의 안정한 원소로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상이고 A' 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.), $LiCoPO_4$ 및 $LiFePO_4$ 로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상의 양극 활물질들을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 14]

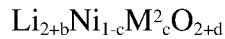
제1항에 있어서, 상기 양극은 하기 화학식 1 내지 8 중 어느 하나로 표시되는 리튬 금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지:

[화학식 1]



(상기 식에서, a 는 $0 \leq a < 1$ 이고, M^1 은 Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg 및 Cd로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.)

[화학식 2]



(상기 식에서, $-0.5 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq d < 0.3$, M^2 는 P, B, C, Al, Sc, Sr, Ti, V, Zr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Cr, Mg, Nb, Mo 및 Cd로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.)

[화학식 3]



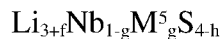
(상기 식에서, $0 \leq e < 0.5$ 이고, M^3 는 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.),

[화학식 4]



(상기 식에서, M^4 는 Cu, Ni로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다.)

[화학식 5]



(상기 식에서, $-0.1 \leq f \leq 1$, $0 \leq g \leq 0.5$, $-0.1 \leq h \leq 0.5$ 이고, M^5 는 Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mg 및 Cd로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이다)

[화학식 6]



(상기 식에서, i 는 $0.05 \leq i < 0.5$ 이고, M^6 는 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이다.)

[화학식 7]



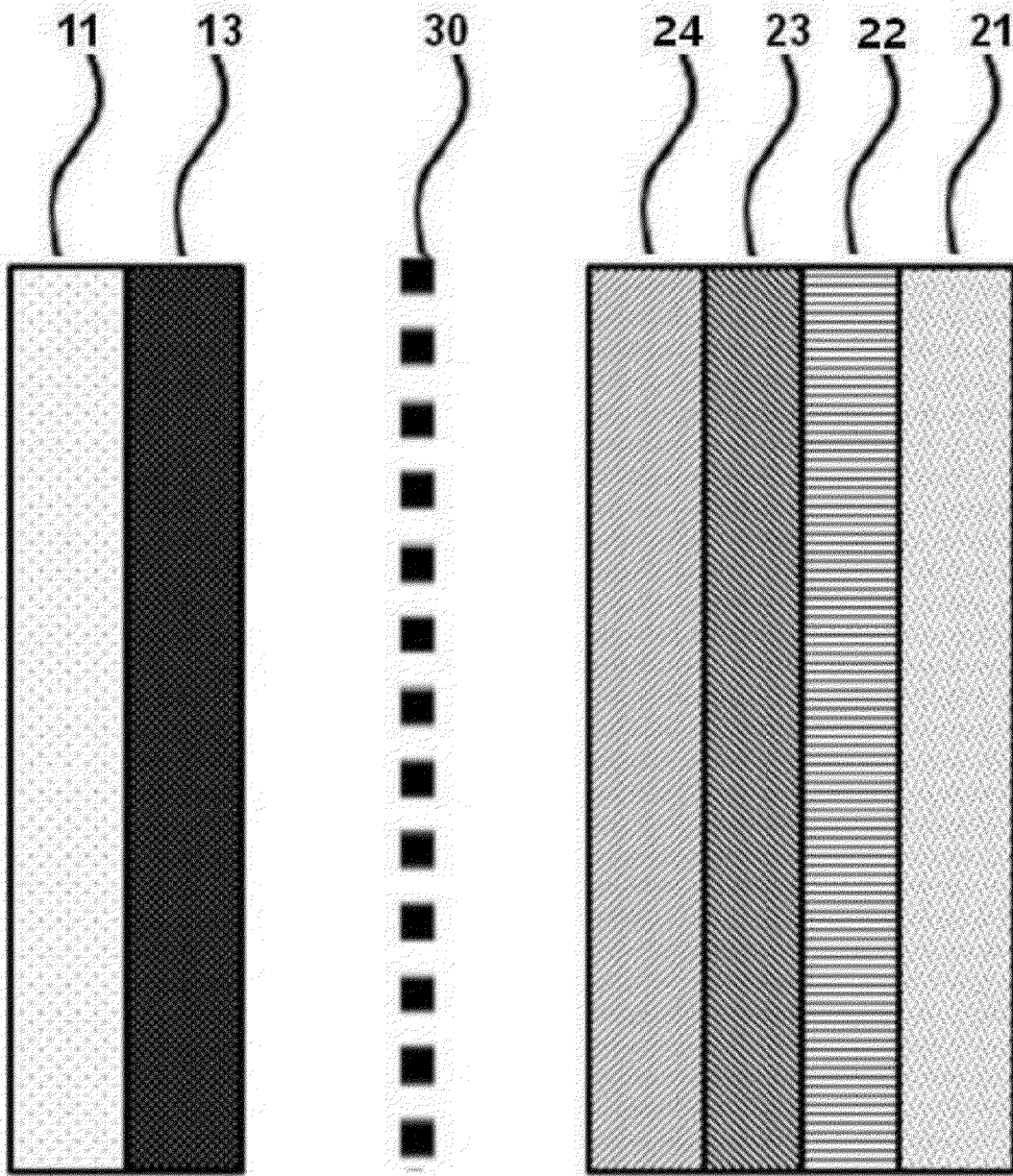
(상기 식에서, j 는 $0.05 \leq j < 0.5$ 이고, M^7 은 Cr, Al, Ni, Mn, 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이다.)

[화학식 8]

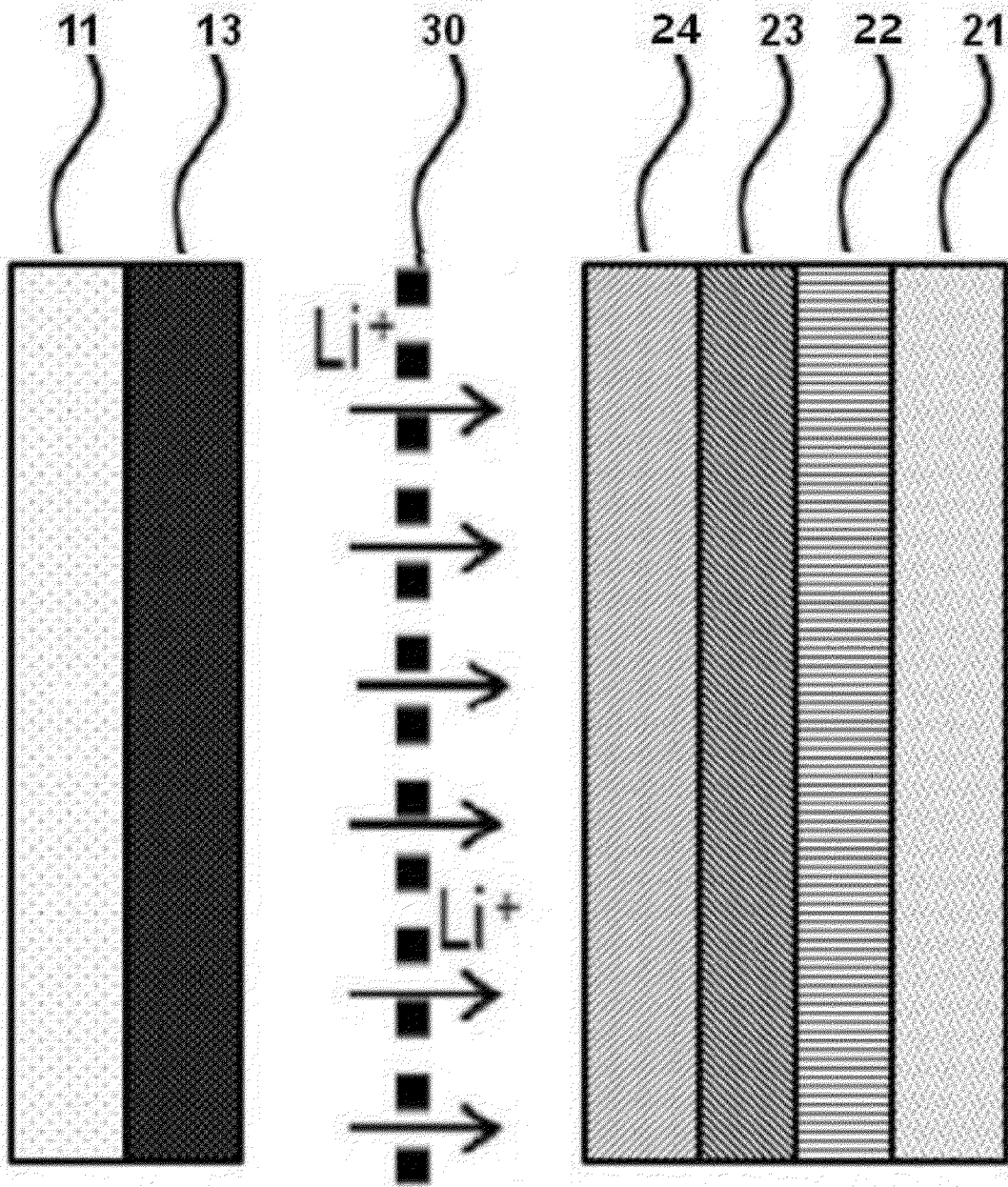


(상기 식에서, M^8 은 알칼리토류 금속을 나타내고, $k/(k+m+n)$ 은 0.10 내지 0.40이고, $m/(k+m+n)$ 은 0.20 내지 0.50이고, $n/(k+m+n)$ 은 0.20 내지 0.50이다.)

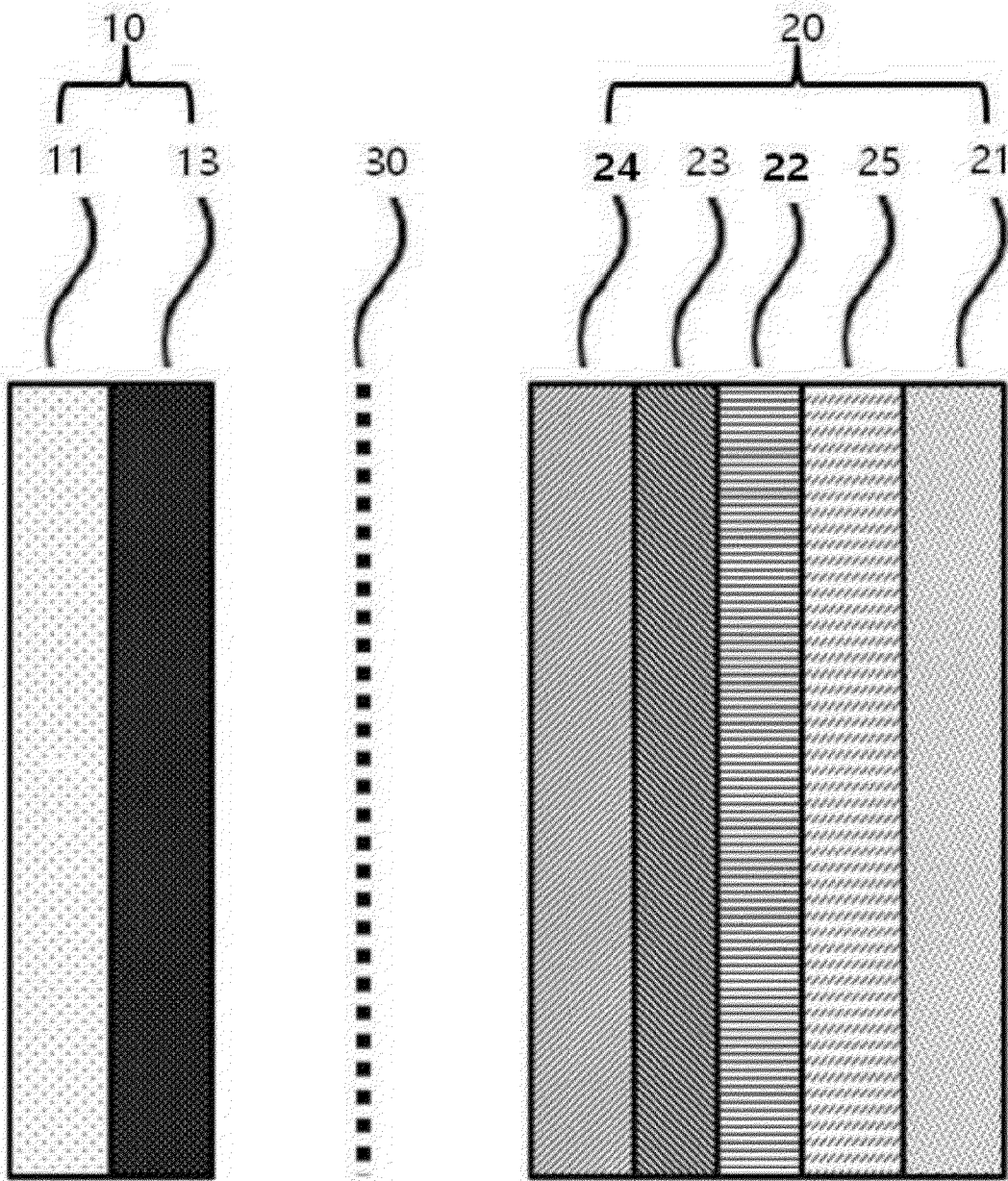
[도 1]



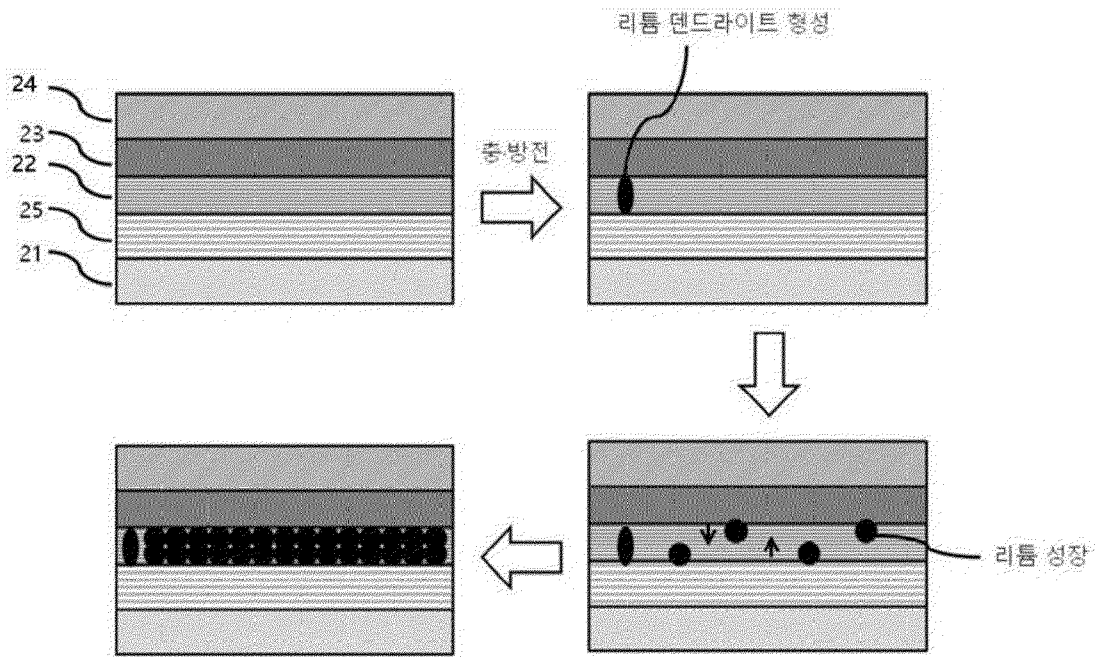
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014582

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/44(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/13; H01M 10/42; H01M 2/14; H01M 4/00; H01M 4/139; H01M 4/66; H01M 4/04; H01M 10/44; H01M 10/052

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: first protective layer, second protective layer, third protective layer, lithium metal, charge

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0007798 A (LG CHEM, LTD.) 24 January 2018 See claims 1, 2; paragraphs [0030], [0032], [0038], [0042], [0046], [0062], [0123]; figure 4.	1-14
Y	WO 2018-191025 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 18 October 2018 See claims 1, 35, 42, 43; page 7, lines 19-27; page 20, lines 8-10.	1-14
Y	KR 10-2018-0010423 A (LG CHEM, LTD.) 31 January 2018 See claims 1, 5-8; paragraphs [0032], [0050], [0052], [0056], [0060], [0062], [0064], [0132]; figure 3.	1-14
Y	KR 10-2005-0041661 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 May 2005 See claim 1; paragraphs [0035]-[0037], [0041]-[0043].	1-14
A	KR 10-2014-0082074 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 02 July 2014 See the entire document.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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

10 FEBRUARY 2020 (10.02.2020)

Date of mailing of the international search report

11 FEBRUARY 2020 (11.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/014582

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0007798 A	24/01/2018	CN 108780915 A	09/11/2018
		EP 3429014 A1	16/01/2019
		EP 3429014 A4	17/04/2019
		JP 2019-505971 A	28/02/2019
		KR 10-1984721 B1	31/05/2019
		US 2019-0067702 A1	28/02/2019
		WO 2018-012694 A1	18/01/2018
WO 2018-191025 A1	18/10/2018	KR 10-2019-0130170 A	21/11/2019
		US 2018-0294476 A1	11/10/2018
KR 10-2018-0010423 A	31/01/2018	CN 108028422 A	11/05/2018
		EP 3471193 A1	17/04/2019
		EP 3471193 A4	12/06/2019
		JP 2018-523890 A	23/08/2018
		JP 6609644 B2	20/11/2019
		KR 10-1984722 B1	31/05/2019
		US 2018-0323430 A1	08/11/2018
WO 2018-016737 A1	25/01/2018		
KR 10-2005-0041661 A	04/05/2005	CN 1327548 C	18/07/2007
		CN 1612377 A	04/05/2005
		JP 2005-142156 A	02/06/2005
		KR 10-0542213 B1	10/01/2006
		US 2005-0095504 A1	05/05/2005
KR 10-2014-0082074 A	02/07/2014	KR 10-2038624 B1	31/10/2019
		US 2014-0178777 A1	26/06/2014
		US 9917304 B2	13/03/2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/66(2006.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/44(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)j		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13; H01M 10/42; H01M 2/14; H01M 4/00; H01M 4/139; H01M 4/66; H01M 4/04; H01M 10/44; H01M 10/052 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: 제1 보호층(first protective layer), 제2 보호층(second protective layer), 제3 보호층(third protective layer), 리튬 금속(lithium metal), 충전(charge)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0007798 A (주식회사 엘지화학) 2018.01.24 청구항 1, 2; 단락 [0030], [0032], [0038], [0042], [0046], [0062], [0123]; 도면 4	1-14
Y	WO 2018-191025 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 2018.10.18 청구항 1, 35, 42, 43; 페이지 7, 라인 19-27; 페이지 20, 라인 8-10	1-14
Y	KR 10-2018-0010423 A (주식회사 엘지화학) 2018.01.31 청구항 1, 5-8; 단락 [0032], [0050], [0052], [0056], [0060], [0062], [0064], [0132]; 도면 3	1-14
Y	KR 10-2005-0041661 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.05.04 청구항 1; 단락 [0035]-[0037], [0041]-[0043]	1-14
A	KR 10-2014-0082074 A (삼성전자주식회사 등) 2014.07.02 전체 문헌	1-14
<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 이후 “X”에 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 2020년 02월 10일 (10.02.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 02월 11일 (11.02.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0007798 A	2018/01/24	CN 108780915 A EP 3429014 A1 EP 3429014 A4 JP 2019-505971 A KR 10-1984721 B1 US 2019-0067702 A1 WO 2018-012694 A1	2018/11/09 2019/01/16 2019/04/17 2019/02/28 2019/05/31 2019/02/28 2018/01/18
WO 2018-191025 A1	2018/10/18	KR 10-2019-0130170 A US 2018-0294476 A1	2019/11/21 2018/10/11
KR 10-2018-0010423 A	2018/01/31	CN 108028422 A EP 3471193 A1 EP 3471193 A4 JP 2018-523890 A JP 6609644 B2 KR 10-1984722 B1 US 2018-0323430 A1 WO 2018-016737 A1	2018/05/11 2019/04/17 2019/06/12 2018/08/23 2019/11/20 2019/05/31 2018/11/08 2018/01/25
KR 10-2005-0041661 A	2005/05/04	CN 1327548 C CN 1612377 A JP 2005-142156 A KR 10-0542213 B1 US 2005-0095504 A1	2007/07/18 2005/05/04 2005/06/02 2006/01/10 2005/05/05
KR 10-2014-0082074 A	2014/07/02	KR 10-2038624 B1 US 2014-0178777 A1 US 9917304 B2	2019/10/31 2014/06/26 2018/03/13