(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 5 월 6 일 (06.05.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/085809 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/010093

(22) 국제출원일: 2020 년 7 월 30 일 (30.07.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0138110 2019 년 10 월 31 일 (31.10.2019) KR

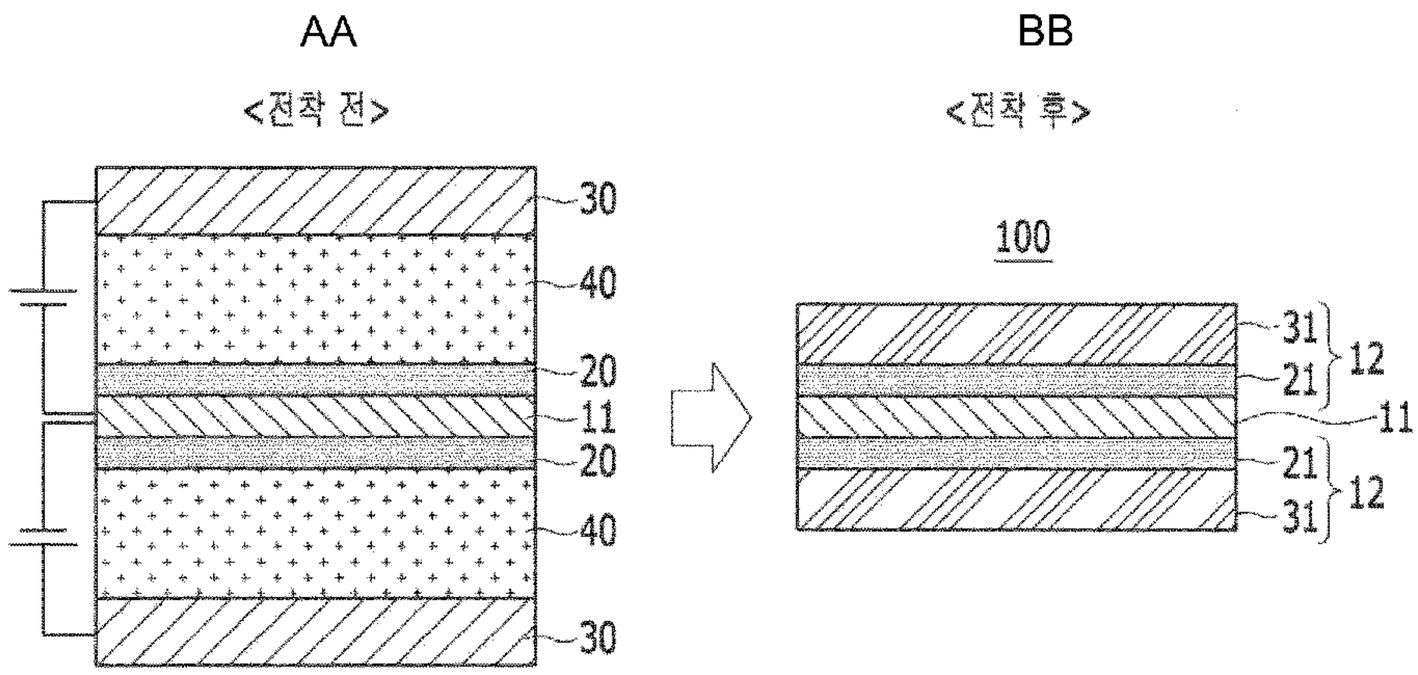
(71) 출원인: 주식회사 포스코 (**POSCO**) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeongsangbuk-do (KR). 재단법인 포항산업과학연구원 (**RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY**) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 배홍열 (**BAE, Hongyoul**); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 4동 1502호, Gyeongsangbuk-do (KR). 김진홍 (**KIM, Jin Hong**); 37660 경상북도 포항시 남구 희망대로 520,109동 403호, Gyeongsangbuk-do (KR). 이경황 (**LEE, Kyung Hwang**); 21994 인천시 연수구 신송로118번길 6, 110동 2101호, Incheon (KR). 양지훈 (**YANG, Ji Hoon**); 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 77, 5동 502호, Gyeongsangbuk-do (KR). 전재호 (**JUN, Jae Ho**); 37662 경상북도 포항시 남구 행복길 56, 2동 206호, Gyeongsangbuk-do (KR). 이상락 (**LEE, Sang Lag**); 37639 경상북도 포항시 북구 우창로 20, 205동 1403호, Gyeongsangbuk-do (KR). 배원수 (**BAE, Weon Soo**); 37677 경상북도 포항시 남구 포스코대로 159, 103동 1802호, Gyeongsangbuk-do (KR).

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 리튬 이차 전지

【도 1】



AA ... Before electrodeposition

BB ... After electrodeposition

(57) **Abstract:** The present embodiments relate to a negative electrode for a lithium secondary battery, a method for manufacturing same, and a lithium secondary battery including same. According to one embodiment, provided may be a negative electrode for a lithium secondary battery comprising: a current collector; and a negative electrode active material layer disposed on at least one surface of the current collector, and including a lithium metal layer, wherein the negative electrode active material layer including the lithium metal layer comprises: a coating layer disposed on the current collector and including a metal seed; and the lithium metal layer disposed on the coating layer.

(57) **요약서:** 본 실시예들은, 리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 일 실시예에 따르면, 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일 면에 위치하며, 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층은, 상기 집전체 상에 위치하며 금속 시드를 포함하는 코팅층, 그리고 상기 코팅층 상에 위치하는 리튬 금속층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2021/085809 A1

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, 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))

【발명의 설명】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 리튬 이차 전지

【기술분야】

본 실시예들은, 리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 리튬 이차 전지에 대한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

이차전지의 저가격화 및 고에너지밀도 향상을 위하여, 리튬 이차 전지의 음극으로 리튬 금속 음극을 사용하는 것이 제안되고 있다.

이러한 리튬 금속 음극을 형성하기 위하여 일반적으로 집전체에 리튬 호일(foil)을 압연하는 방법을 사용하고 있다. 그러나, 압연의 경우 20㎛ 이하의 두께를 갖는 리튬 금속 음극을 구현하기 어려운 문제점이 있다.

한편, 실질적으로 리튬 금속 음극을 이용하여 고에너지밀도를 갖는 이차 전지를 구현하기 위해서는 10~20㎛㎜ 두께를 갖는 박막의 리튬 금속 음극이 필요하다. 리튬 금속 음극의 두께가 너무 얇을 경우에는 충방전 초기 비가역 반응 및 부반응에 의해 수명이 급감하며, 너무 두꺼울 경우에는 전지의 에너지밀도가 저하될 뿐만 아니라, 리튬 금속의 사용량이 증가하여 경제성을 갖지 못하기 때문이다.

이에 적절한 두께의 리튬 금속 음극을 제조하기 위하여 전기화학적 방법, 즉, 전착법을 이용하여 리튬 금속 음극을 제조하는 방안이 제안되었다.

이와 같이 전착법에 의해 리튬 금속 음극을 제조하는 과정에서 저전류를 인가하여 전착하면 전착의 속도가 너무 느려서 상기와 같이 원하는 적절한 두께의 리튬 금속 음극을 얻는데 장시간이 소요되기 때문에 상용화에 어려움이 있다.

또한, 전착의 속도를 증가시키기 위하여 고전류를 인가하게 되면, 전착 초기의 과전압으로 인해 생기는 부반응이 증가하고, 고전류 및 이에 따른 높은 전압으로 인해 전착 공정에서 생성된 리튬 금속 음극 표면의 보호층이 파괴된다. 이에 따라 이러한 음극을 적용하는 경우 충방전 과정 중에 부반응이 더욱 심해져서 리튬 이차 전지의 성능이 저하된다.

따라서, 전착법에 의해 리튬 금속 음극을 제조하면서도 충방전 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극을 제조할 수 있는 기술의 개발이 시급하다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 실시예에서는 전착 공정에서 고전류를 인가하여 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층이 형성된 음극을 제조하더라도 우수한 충방전 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극은, 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일 면에 위치하며, 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층은, 상기 집전체 상에 위치하며 금속 시드를 포함하는 코팅층, 그리고 상기 코팅층 상에 위치하는 리튬 금속층을 포함할 수 있다.

다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극은, 집전체, 및 상기 집전체의 적어도 일 면에 위치하며, 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층은, 내부에 금속 시드를 포함하는 리튬 금속층일 수 있다.

또 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법은, 금속 시드를 포함하는 코팅 조성물을 이용하여 집전체의 적어도 일 면에 코팅층을 형성하는 단계, 도금액 내에 상기 코팅층이 형성된 집전체를 위치시킨 후 상기 코팅층과 소정의 간격을 두고 리튬 공급원을 위치시키는 단계, 그리고 상기 집전체 및 상기 리튬 공급원 사이에 전류를 인가하여, 리튬 금속층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 금속 시드는, 마그네슘, 은, 아연, 백금, 주석, 실리콘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 금, 비스무스, 인듐 및 게르마늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

【발명의 효과】

본 실시예에 따르면, 초기부터 고전류의 조건으로 전착 공정을 수행하여 음극 활물질층을 형성하여도 과량의 리튬 입자가 핵 생성되는 것을 방지할 수 있고, 조대한 구조의 리튬 입자로 성장시켜 이를 포함하는

리튬 금속층을 형성할 수 있으며, 결과적으로 균일한 표면을 갖는 음극 활물질층이 형성된 리튬 이차 전지용 음극을 제조할 수 있다.

또한, 상기와 같이 제조된 리튬 이차 전지용 음극은, 금속 시드를 포함하는 음극 활물질층을 포함함에 따라 이를 적용한 리튬 이차 전지의 충방전 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극을 제조하는 방법 및 이에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 음극을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 다른 실시예에 다른 리튬 이차 전지용 음극을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1에 따라 리튬 이차 전지용 음극을 제조하는 과정에서 코팅층이 형성된 집전체의 단면을 나타낸 SEM 사진이다.

도 4a 및 도 4b는 실시예 1에 따라 리튬 이차 전지용 음극을 제조하는 과정에서 코팅층이 형성된 집전체의 성분 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 전착 시간에 따라 형성된 리튬 이차 전지용 음극의 표면 미세 구조를 측정한 결과이다.

도 6은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지에 대한 충방전 특성을 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

도 1에는 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극을 제조하는 방법과 이에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 음극을 개략적으로 나타내었다.

도 1을 참고하면, 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극(100)은, 집전체(11) 및 상기 집전체(11)의 적어도 일 면에 위치하는 음극 활물질층(12)을 포함한다.

집전체(11)는 리튬 이차 전지 내에서 전기적 연결을 위한 것이다.

집전체(11)는, 박막 (Foil)의 형태를 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들면, 메쉬 (mesh), 폼 (Foam), 봉재(rod), 선재(wire), 및 선재(wire, fiber)를 직조한 박판 (sheet)의 형태를 가질 수도 있다.

집전체(11)의 소재로는 전기 전도성을 가지며 리튬과의 반응이 제한적인 소재를 사용할 수 있다. 집전체(11)의 소재로는, 예를 들면, 구리, 니켈, 티타늄, 스테인레스강, 금, 백금, 은, 탄탈륨, 루테늄, 및 이들의 합금, 탄소, 도전성 폴리머, 비 도전성 폴리머 상에 도전층이 코팅된 복합 섬유 중 어느 하나 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

집전체(11)의 두께가 두꺼우면 전지 중량이 증가되어 전지의 에너지밀도가 낮아지게 되며, 집전체(11)의 두께가 얇아지면 고전류 작동시 과열 파손의 위험이 있고, 전지 제조 공정 중 장력에 의해 파손될 수 있다. 따라서, 집전체(11)의 두께는 1 ㎛ 내지 50 ㎛ 범위일 수 있다.

상기 음극 활물질층(12)은 집전체(11) 상에 위치하며, 금속 시드를 포함하는 코팅층(21) 및 상기 코팅층(21) 상에 위치하는 리튬 금속층(31)을 포함한다.

전술한 바와 같이 음극 활물질층 형성시 이유로 전착의 속도를 증가시키기 위하여, 고전류를 인가하여 전착 공정을 진행하는 경우 리튬 이차 전지의 성능이 저하되는 문제점이 있었다.

그러나 본 실시예에서와 같이 금속 시드를 포함하는 코팅층(21)을 포함하는 구조로 음극 활물질층(12)을 형성하는 경우, 고전류를 인가하여 전착 공정을 수행하여도 미세한 리튬 입자가 과량 생성되거나 전착 공정에서 이미 생성된 리튬 금속층의 표면 보호층인 피막이 파괴되는 것을 방지할 수 있다.

보다 구체적으로, 본 실시예의 음극 활물질층은 금속 시드를 포함하는 코팅층을 포함하기 때문에 전착 공정에서 고전류를 인가하여 상기 코팅층 상에 리튬 금속층을 형성하는 경우, 초기에 생성된 리튬 입자가 잘 성장하도록 유도하여 조대한 구조의 입자가 형성되도록 함과 동시에 리튬 금속층, 결과적으로 음극 활물질층이 균일한 표면을 갖도록 할 수 있다.

따라서, 본 실시예에 따른 음극을 적용한 리튬 이차 전지의 성능, 구체적으로는 충방전 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한, 고전류를 인가하여 빠른 속도로 전착 공정을 수행하는 경우에도 고성능을 갖는 리튬

이차 전지용 음극을 제조할 수 있기 때문에 리튬 이차 전지용 음극의 생산성도 현저하게 향상시킬 수 있다.

상기 금속 시드는, 예를 들면, 마그네슘, 은, 아연, 백금, 주석, 실리콘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 금, 비스무스, 인듐 및 게르마늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 실시예에서 코팅층은 금속 시드를 포함한다. 이와 같이 코팅층이 금속 시드를 포함하는 경우 전자 전도도가 높은 금속 시드를 포함하기 때문에 집전체로부터 전자가 월활하게 공급되어 리튬 이온이 환원됨으로서 리튬 금속층의 전착이 용이하게 수행되는 장점이 있다.

그러나, 코팅층에 포함되는 입자가 금속 산화물 형태인 경우에는 본 실시예와 같이 금속 시드를 포함하는 경우와 비교할 때 전자 전도도가 낮아 집전체로부터 전자 공급이 원활하게 이루어지지 않아 전착 공정에서 금속 산화물을 포함하는 코팅층이 오히려 저항층으로 작용할 수 있다. 이 경우 리튬 금속층의 전착이 쉽게 이루어지지 않는 문제점이 있다.

아울러, 본 실시예와 같이 금속 시드를 포함하는 코팅층 상에 리튬 금속층을 형성하는 경우 전착 공정에서 리튬 입자의 핵 생성 초기에 핵 생성 자유 에너지를 낮출 수 있기 때문에 고전류 및 과전압 조건에서도 조대한 입자 구조를 갖는 리튬 금속층을 형성할 수 있다.

본 실시예의 음극에서 상기 코팅층의 두께는 0.01㎛ 내지 10㎛, 보다 구체적으로 100㎚ 내지 500㎚ 범위일 수 있다. 코팅층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 상술한 금속 시드를 포함하기 때문에 얻어지는 효과인 조대한 리튬 입자의 균일한 전착이 가능하다. 이에 반해 금속 시드를 포함하는 코팅층의 두께거 너무 얇은 경우 코팅 면적이 확대됨에 따라 국부적인 코팅 두께의 불균일이 발생하기 쉽고, 결과적으로 생성되는 리튬 입자의 크기가 불균일해지는 단점이 있다. 한편, 상기 코팅층의 두께가 너무 두꺼우면 중량 및 부피의 증가로 전지 에너지 밀도의 저하를 유발하는 문제가 있다. 다만, 이러한 코팅층의 두께는 리튬 이차 전지 구조의 설계에 따라 가변적으로 조절할 수 있다.

상기 음극 활물질층(12)의 두께는 1㎛ 내지 100㎛, 보다 구체적으로, 5㎛ 내지 30㎛ 범위일 수 있다.

음극 활물질층(12)의 두께가 너무 두꺼우면 본 실시예의 음극을 리튬 이차 전지에 적용하는 경우, 전지의 중량 및 무게가 증가되어 에너지 밀도가 낮아지는 문제점이 있다. 또한, 음극 활물질층(12) 형성시 두께에 비례하여 전착 공정의 시간과 비용이 증가되기 때문에 음극 활물질층(12)의 두께는 100㎛이하인 것이 바람직하다.

또한, 음극 활물질층(12)의 두께가 너무 얇으면 본 실시예의 음극을 리튬 이차 전지에 적용하는 경우, 전지의 충방전 수명이 저하되는 문제점이 있다. 구체적으로, 전지의 충방전 중에는 일반적으로 음극 활물질층에 포함된 리튬과 전해액과의 부반응 등으로 전지내의 리튬이 점차적으로 소모되어 전지 용량이 감소된다. 그런데 음극 활물질층(12)의 두께가 얇으면 충방전 중 소모된 리튬을 보충할 수 있는 리튬의 보유량이 적어지므로 전지의 충방전 수명이 저하된다. 따라서, 음극 활물질층(12)의 두께는 1 ㎛이상인 것이 바람직하다

한편, 도시하지는 않았으나, 본 실시예의 음극 활물질층은, 상기 음극 활물질층의 표면에 위치하는 피막을 더 포함할 수 있다.

상기 피막은 음극 활물질층(12) 제조 과정에서, 전착된 리튬 공급원의 리튬 금속과 도금액간의 반응 등으로 형성되는 것으로, 사용하는 도금액의 조성 및 전착 공정의 조건을 조절하여 피막의 두께 및 조성, 특성 등을 제어할 수 있다.

상기 피막의 두께는, 예를 들면, 2nm 내지 2㎛, 보다 구체적으로 10nm 내지 500nm 범위일 수 있다.

음극 활물질층(12) 표면에 위치하는 상기 피막의 두께가 너무 두꺼우면 리튬 이온 전도도가 낮아지고 계면 저항이 증가하여 전지 적용시 충방전 특성이 저하될 수 있다. 또한, 피막의 두께가 너무 얇으면 실시예에 따른 리튬 금속 음극을 전지에 적용하는 과정에서 피막이 쉽게 유실될 수 있다.

따라서, 상기 피막은, 상기 두께 범위를 만족하는 범위에서, 얇은 두께로, 음극 활물질층(12) 표면 전체에 균일하고 치밀하게 형성되는 것이 바람직하다.

이때, 상기 피막은, Li-N-C-H-O계 이온성 화합물, Li-P-C-H-O계 이온성 화합물 및 LiF로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 물질을

포함할 수 있다.

도 2에는 다른 실시예에 다른 리튬 이차 전지용 음극을 개략적으로 나타내었다.

도 2를 참고하면, 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극(100)은, 집전체(11), 및 상기 집전체(11)의 적어도 일 면에 위치하며, 리튬 금속층(31)을 포함하는 음극 활물질층(12)을 포함한다.

이때, 상기 리튬 금속층(31)을 포함하는 음극 활물질층(12)은, 내부에 금속 시드(22)를 포함하는 리튬 금속층(31)이다.

상기 금속 시드(22)는, 예를 들면, 마그네슘, 은, 아연, 백금, 주석, 실리콘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 금, 비스무스, 인듐 및 게르마늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

본 실시예에서는 음극 활물질층(12)이 금속 시드(22)를 포함하는 리튬 금속층(31)의 형태이다. 이와 같이 금속 시드(22)를 포함하는 리튬 금속층(31)의 형태로 음극 활물질층을 형성하는 경우, 전착 공정에서 리튬 입자의 핵 생성 초기에 핵 생성 자유 에너지를 낮출 수 있기 때문에 고전류 및 과전압 조건에서도 조대한 입자 구조를 갖는 리튬 금속층을 형성할 수 있다.

본 실시예에서, 상기 음극 활물질층의 두께는 1㎛ 내지 100㎛, 보다 구체적으로, 5㎛ 내지 30㎛ 범위일 수 있다. 본 실시예에서 음극 활물질층(12)이 상기 두께 범위를 만족하는 경우, 전지의 충방전 수명을 향상시키면서 전지의 에너지 밀도를 극대화할 수 있을 뿐만 아니라 음극 활물질층 형성 시 전착 공정의 시간과 비용을 최소화할 수 있는 장점이 있다.

본 실시예에서, 상기 리튬 금속층 내부에 포함되는 금속 시드는, 상기 리튬 금속층 내부의 리튬과 합금화된 형태일 수 있다.

이와 같이 음극 활물질층, 즉, 리튬 금속층 내부에 리튬과 합금화된 형태의 금속 시드를 포함하는 경우, 상기 합금은 방전 과정 중에 가역적으로 금속 시드의 형태로 바뀜으로써 다시 충전될 때 리튬 이온이 용이하게 합금화될 수 있다. 다시 말해, 충방전 과정 중에 시드의 역할을

반복할 수 있으므로 결과적으로 리튬의 수지상 생성을 방지하여 전지 수명을 향상 시키는 장점이 있다.

한편, 도 2에 도시하지는 않았으나, 본 실시예의 음극 활물질층은, 상기 음극 활물질층의 표면에 위치하는 피막을 더 포함할 수 있다.

이러한 피막에 대해서는 전술한 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극에서 설명한 것과 동일한 바, 여기서는 생략하기로 한다.

일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법은, 금속 시드를 포함하는 코팅 조성물을 이용하여 집전체의 적어도 일 면에 코팅층을 형성하는 단계, 도금액 내에 상기 코팅층이 형성된 집전체를 위치시킨 후 상기 코팅층과 소정의 간격을 두고 리튬 공급원을 위치시키는 단계, 그리고 상기 집전체 및 상기 리튬 공급원 사이에 전류를 인가하여, 리튬 금속층을 형성하는 단계를 포함한다.

먼저, 금속 시드를 포함하는 코팅 조성물을 이용하여 집전체의 적어도 일 면에 코팅층을 형성하는 단계를 수행한다.

이때, 상기 금속 시드는, 예를 들면, 마그네슘, 은, 아연, 백금, 주석, 실리콘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 금, 비스무스, 인듐 및 게르마늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 코팅층은, 예를 들면, 스퍼터링, 전해 및 무전해 도금, 전자 빔 및 열 기상 증착 중 적어도 하나의 방법을 이용하여 수행될 수 있다.

한편, 상기 코팅층을 형성하는 단계에서, 상기 집전체의 적어도 일 면에 형성된 코팅층의 두께는 0.01㎛ 내지 10㎛, 보다 구체적으로 100nm 내지 500nm 범위일 수 있다.

코팅층 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극, 보다 구체적으로 도 1에 도시된 것과 같은 리튬 이차 전지용 음극(100) 구조를 갖도록 제조할 수 있다.

따라서, 상기 코팅층 형성 단계 이후 진행되는 후속 공정에서, 상기 리튬 금속층을 형성하는 단계는, 상기 집전체의 적어도 일 면에 형성된 코팅층 상에 상기 리튬 금속층이 위치하도록 수행됨으로써 복수의 층을

갖는 음극 활물질층을 형성하도록 수행될 수 있다.

또는, 상기 코팅층을 형성하는 단계에서, 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 코팅층의 두께는 10㎚ 내지 100㎚ 범위일 수 있다.

코팅층 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극, 보다 구체적으로 도 2에 도시된 것과 같은 리튬 이차 전지용 음극(100) 구조를 갖도록 제조할 수 있다.

따라서, 상기 코팅층 형성 단계 이후 진행되는 후속 공정에서, 상기 리튬 금속층을 형성하는 단계는, 상기 집전체의 적어도 일 면에 형성된 코팅층에 포함되는 금속 시드가 상기 리튬 금속층 내부의 리튬과 합금화되어 내부로 확산됨으로써 단일의 음극 활물질층을 형성하도록 수행될 수 있다.

한편, 상기 코팅층 형성 단계 후에, 도금액 내에 상기 코팅층이 형성된 집전체를 위치시킨 후 상기 코팅층과 소정의 간격을 두고 리튬 공급원을 위치시키는 단계, 그리고 상기 집전체 및 상기 리튬 공급원 사이에 전류를 인가하여, 리튬 금속층을 형성하는 단계를 수행한다.

도 1을 참고하여, 리튬 금속층을 형성하는 단계를 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

먼저, 도금액(40) 내에 코팅층(20)이 형성된 집전체(11)를 위치시킨 후 코팅층(20)과 소정의 간격을 두고 리튬 공급원(30)을 위치시킨다.

상기 리튬 공급원(30)은, 예를 들면, 리튬 금속, 리튬 합금, 상기 리튬 금속 또는 리튬 합금을 집전체에 압착한 포일, 리튬 염이 용해된 도금액 등을 사용할 수 있다.

집전체(11)는 전술한 것과 동일한 바, 여기서는 생략하기로 한다.

상기 도금액(40)은 리튬염을 비수계 용매에 용해하여 제조할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, $LiCO_3$, $LiNO_3$, LiFSI, LiTFSI, $LiBF_4$, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, LiBOB, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 전체 전해액을 기준으로 0.1 내지 3.0M 일 수 있다.

보다 구체적으로, 본 실시예에서, 도금액은 상기 리튬염 및 비수계 용매 중 적어도 하나로 질소계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기 질소계 화합물은, 예를 들면, 질산 리튬 (Lithium nitrate),

리튬 비스 플루오로설포닐 이미드 (Lithium bis fluorosulfonyl imide), 리튬 비스 트리플루오로메탄 설폰이미드 (Lithium bis trifluoromethane sulfonimide), 카프로락탐 (e-Caprolactam), 메틸 카프로락탐 (N-methyl-e-caprolactam), 트리에틸아민 (Triethylamine) 및 트리부틸아민 (Tributylamin)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

상기 질소계 화합물 중, 질산 리튬 (Lithium nitrate), 리튬 비스 플루오로설포닐 이미드 (Lithium bis fluorosulfonyl imide) 및 리튬 비스 트리플루오로메탄 설폰이미드 (Lithium bis trifluoromethane sulfonimide) 중 적어도 하나는 리튬 염으로 사용될 수 있다.

상기 질소계 화합물 중, 카프로락탐 (e-Caprolactam), 메틸 카프로락탐 (N-methyl-e-caprolactam), 트리에틸아민 (Triethylamine) 및 트리부틸아민 (Tributylamin) 중 적어도 하나는 비수계 용매로 사용될 수 있다.

한편, 상기 도금액은 도금액의 점성 (Viscosity) 등을 고려하여 일반적인 비수계 용매를 용매로 추가할 수 있다. 도금액의 점성이 너무 높으면 리튬 이온의 이동도 (Mobility)가 저하되어 도금액의 이온전도도가 저하되므로, 전착 공정에 소요되는 시간이 증가되어 생산성이 감소되기 때문이다.

상기 용매는, 예를 들면, 에틸렌 카보네이트 (Ethylene carbonate), 프로필렌 카보넨이트 (Propylene carbonate), 디메틸 카보네이트 (Dimethyl carbonate), 에틸 메틸 카보네이트 (Ethyl methyl carbonate), 디에틸 카보네이트 (Diethyl carbonate), 1,2-디메톡시에탄 (1,2-Dimethoxyethane), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (Diethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (Tetraethylene glycol dimethyl ether), 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran), 1,3-디옥솔란 (1,3-Dioxolane), 1,4-디옥산 (1,4-Dioxane) 및 1,3,5-트리옥산 (1,3,5-Trioxane)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

상기 전류를 인가하여, 상기 집전체의 적어도 일 면에 리튬 금속층을 형성하는 단계에서 가하는 전류의 전류 밀도는 0.1mA/cm^2 내지 100mA/cm^2 범위, 보다 구체적으로 0.2mA/cm^2 내지 50mA/cm^2 범위, 5mA/cm^2 내지

$30mA/cm^2$ 범위 또는 $7mA/cm^2$ 내지 $25mA/cm^2$ 범위 일 수 있다.

또한, 상기 전류를 인가하는 시간은 0.05시간 내지 50시간 범위, 보다 구체적으로 0.25시간 내지 25시간 범위일 수 있다.

이와 같이 본 실시예에서는 고전류 조건 하에서도 미세한 리튬 입자가 과량 생성되는 것을 방지하고, 초기에 생성된 리튬 입자가 잘 성장하도록 유도하여 조대한 입자 구조를 갖는 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층이 형성된 음극을 제조할 수 있다. 또한, 이와 같이 제조된 음극 활물질층은 표면 균일도도 우수하다. 따라서, 본 실시예에 따라 제조된 음극을 적용하는 경우 리튬 이차 전지의 충방전 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는, 양극, 음극, 그리고 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함한다.

도 7에는 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 7을 참고하면, 본 실시예의 리튬 이차 전지(200)는 양극(70), 음극(100), 그리고 상기 양극(70)과 상기 음극(100) 사이에 배치된 분리막(90)를 포함하는 전극 조립체를 포함할 수 있다.

이러한 전극 조립체는 와인딩되거나 접혀서 전지 용기(95)에 수용된다.

이후, 상기 전지 용기(95)에 전해질(80)이 주입되고 밀봉되어 리튬 이차 전지(200)가 완성될 수 있다. 이때, 전지 용기(95)는 원통형, 각형, 파우치형, 코인형 등의 형태를 가질 수 있다.

도 7에는 편의상 상기 음극(100)으로 일 실시예에 따른 음극을 도시하였으나, 상기 음극으로는 전술한 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 음극을 모두 적용할 수 있다.

상기 양극(70)은 양극 활물질층 및 양극 집전체을 포함할 수 있다.

양극 활물질층은, 예를 들면, Ni, Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce 중 적어도 하나의 금속과 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 비금속 원소를 포함하는 Li 화합물을 포함할 수 있다. 양극 활물질층은 대략 0.01 ㎛ 내지 200 ㎛의 크기를 갖는 활물질

입자들을 포함할 수 있으며, 전지의 요구 특성에 따라 적절히 선택될 수 있다.

경우에 따라, 상기 양극 활물질층에는 도전재가 첨가될 수도 있다.

상기 도전재는, 예를 들면, 카본 블랙 및 초미세 그라파이트 입자, 아세틸렌 블랙과 같은 파인 카본(fine carbon), 나노 금속 입자 페이스트 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

양극 집전체는 상기 양극 활물질층을 지지하는 역할을 한다. 양극 집전체로는, 예를 들면, 알루미늄 박판 (Foil), 니켈 박판 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 리튬 이차 전지(200)에 충진되는 전해질(80)로는 비수계 전해액 또는 고체 전해질 등을 사용할 수 있다.

상기 비수계 전해액은, 예를 들면, 리튬 헥사플루오로 포스페이트, 리튬 퍼클로레이트 등의 리튬염과 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등의 용매를 포함할 수 있다. 또한 상기 고체 전해질은, 예를 들면, 폴리에틸렌옥시드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li_3N 등의 무기 고체 전해질을 사용할 수 있다.

상기 분리막(90)은 양극과 음극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 분리막은, 예를 들면, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것일 수 있으며, 부직포 또는 직포 형태일 수 있다. 한편, 상기 전해질(80)로 고체 전해질이 사용되는 경우, 고체 전해질이 분리막(90)을 겸할 수도 있다.

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

(실시예 1)

도 1과 같은 공정으로 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

먼저, 10㎛ 두께의 구리 집전체(11)의 일 면에 스퍼터링 방법을 이용하여 마그네슘이 포함된 코팅층(20)을 약 250nm 두께로 형성하였다.

도금액(40) 내에 상기와 같이 마그네슘을 포함하는 코팅층(20)이 형성된 집전체(11)를 위치시킨 후, 상기 코팅층과 소정의 간격을 두고 리튬 공급원(30)을 위치시킨다.

상기 도금액은 리튬 비스(플루오로설포닐)이미드 (Lithium bis(fluorosulfonyl)imide, LiFSI)와 질산 리튬(Lithium nitrate)을 도금액 100 중량%를 기준으로 각각 40 중량%와 10 중량%를 투입하고, 불소계 화합물인 플루오로에틸렌 카보네이트 (Fluoroethylene carbonate, FEC)를 도금액 100 중량%를 기준으로 약 19 중량%를 투입하여 제조하였다.

또한, 리튬 공급원(20)으로는 순도 99.9% 이상인, 두께 500㎛의 리튬 금속판을 구리 집전판 (Cu Plate)에 압착하여 사용하였다.

도금액(40) 내에 리튬 공급원(30)과 집전체(11)를 전기적으로 절연된 상태로 적층한 후, 전원공급장치를 사용하여 리튬 공급원(30)과 집전체(11)를 각각 (+)와 (-) 전극으로 하여 전류를 인가하는 방법으로 코팅층(21) 상에 위치하는 리튬 금속층(31)을 형성하였다.

이때, 공정의 평균 전류 밀도는 8 mA/cm^2, 공정 시간은 약 0.6시간으로 하여 약 20㎛ 두께의 음극 활물질층(12)이 형성된 음극(100)을 제조하였다.

(비교예 1)

마그네슘이 포함된 코팅층이 형성된 집전체 대신 별도의 코팅 없이 10㎛ 두께의 구리 집전체를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질층이 형성된 음극을 제조하였다.

(실험예 1)

실시예 1에서, 코팅층이 형성된 집전체의 단면 구조 및 성분을 측정하여 그 결과를 도 3 및 도 4a, 도 4b에 나타내었다.

즉, 도 3은 코팅층이 형성된 집전체의 단면의 SEM 사진이고, 도 4a

및 도 4b는 코팅층이 형성된 집전체에 대한 성분 분석 결과를 나타낸 것이다.

성분 분석은, 집속 이온 빔 (Focused Ion Beam)으로 단면을 가공하여 에너지 분산형 분광분석법(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)으로 수행하였다.

도 3, 도 4a, 도 4b를 참고하면, 집전체 표면에 마그네슘 코팅층이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있다.

(실험예 2)

실시예 1 및 비교예 1과 동일한 방법으로 음극 활물질층을 형성하되, 전착 공정 시간을 1분, 2분 및 3분으로 짧게 하여 전착 공정 초기 단계에서 형성된 음극 활물질층에 대한 표면 미세 구조를 측정하였다. 미세 구조는 집속 이온 빔 (Focused Ion Beam)으로 단면을 가공하여 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy) 방법으로 측정하였으며, 결과는 도 5에 나타내었다.

이는 전착 공정 초기 단계에서 리튬 입자의 미세 구조를 확인하기 위한 것이다.

도 5를 참고하면, 전착 공정 초기의 매우 짧은 시간 내에서도 초기 리튬 입자의 핵 생성 및 입자 성장의 거동이 큰 차이를 보임을 알 수 있다.

즉, 비교예 1과 같이 코팅층 없이 집전체 상에 고전류 조건하에서 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층을 형성하는 경우에는 음극 활물질층 표면 전 영역에 걸쳐 미세한 입자가 과량으로 생성되는 것을 확인할 수 있다. 시간이 지남에 다라 입자가 서서히 성장하기는 하지만 성장된 후에도 상대적으로 입자 크기가 매우 작다.

이에 반해 실시예 1과 같이 마그네슘을 포함하는 코팅층을 형성한 후 상기 코팅층 상에 리튬 금속층을 형성하여 음극 활물질층을 제조하는 경우, 생성된 입자의 수는 적지만 짧은 시간에도 리튬이 크게 성장하여 조대한 입자 구조를 갖는 것을 알 수 있다.

따라서, 본 실시예와 같이 음극 활물질층 형성을 위한 전착 공정 수행시 리튬과 합금이 용이한 금속 시드를 포함하도록 음극 활물질층을 제조하는 경우, 초기부터 고전류를 인가해야 하는 고속 전착 공정에서도

과량의 핵 생성을 방지하여 음극 활물질의 비표면적이 증가하는 것을 방지할 수 있다.

이에 따라 리튬 이차 전지의 충방전시 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있으며, 결과적으로 충방전 특성을 현저하게 증가시킬 수 있다.

(실험예 3)

실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 음극을 이용하여 도 7과 같은 구조의 리튬 이차 전지(2032 type coin full cell)를 제조한 후 충방전 특성을 평가하였다.

구체적으로, 양극은 $LiCoO_2$ (99 중량%) 활물질과 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 활물질 슬러리를 이용하여 집전체 (Al foil) 일면에 양극 활물질층이 적층되도록 제조하였다. 이때, 상기 양극의 단위 면적당 용량은, 현재 상용화된 리튬 이차 전지 (흑연 음극 사용)의 양극 용량 수준인 3.1 mAh/cm^2으로 제조하였다.

전해액으로는 1M의 $LiPF_6$가 용해된 에틸렌 카보네이트 (Ethylene carbonate) 및 에틸메틸 카보네이트 (Ethyl methyl carbonate)의 혼합 용매 (3:7 부피비)를 사용하였다.

분리막은 폴리프로필렌 (Polypropylene) 재질인 Celgard사의 모델 2400 제품을 사용하였으며, 전지 용기 등은 Hohsen사의 2032 타입 코인셀 제품을 사용하였다.

상기 방법으로 제조된 리튬 이차 전지의 충방전 성능 평가는 다음과 같이 수행하였다.

충전 단계는 0.2C로 4.25V까지 정전류로 충전한 후, 4.25V에서 0.05C까지 정전위로 충전하였으며, 방전 단계는 0.5C로 3.0V까지 정전류로 방전하였다.

리튬 이차 전지의 충방전 성능을 평가한 결과는 도 6 및 하기 표 1에 나타내었다.

【표 1】

구분	충방전 수명 (회)
비교예 1	6
실시예 1	33

도 6 및 표 1을 참고하면, 실시예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 음극을 적용한 리튬 이차 전지가 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 음극을 적용한 리튬 이차 전지에 비하여 충방전 수명이 현저하게 우수함을 확인할 수 있다.

이는 본 실시예와 같이 금속 시드를 포함하는 음극 활물질층을 형성된 음극을 적용함으로써 전해액과 접촉하는 음극의 표면적을 감소시킴으로써 충방전 과정 중 음극 표면과 전해액과의 부반응이 감소되고, 전착 공정에서 형성된 음극 활물질층 표면의 피막이 보호층 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다.

따라서, 본 실시예와 같은 방법으로 음극을 제조하는 경우 고전류 조건 하에서 전착 공정을 진행하여도 형성되는 음극 활물질층의 성능 열화 없이 고속으로 음극 활물질층을 형성할 수 있음을 확인할 수 있다. 이에 따라 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층이 형성된 음극 제조의 상용화 및 제조 경쟁력을 확보할 수 있다.

본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【청구범위】

【청구항 1】

집전체; 및

상기 집전체의 적어도 일 면에 위치하며, 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고,

상기 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층은,

상기 집전체 상에 위치하며 금속 시드를 포함하는 코팅층, 그리고

상기 코팅층 상에 위치하는 리튬 금속층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 금속 시드는, 마그네슘, 은, 아연, 백금, 주석, 실리콘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 금, 비스무스, 인듐 및 게르마늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 0.01㎛ 내지 10㎛인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질층의 두께는 1㎛ 내지 100㎛인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질층은,

상기 음극 활물질층의 표면에 위치하는 피막을 더 포함하고,

상기 피막은, Li-N-C-H-O계 이온성 화합물, Li-P-C-H-O계 이온성 화합물 및 LiF로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 6】

집전체; 및

상기 집전체의 적어도 일 면에 위치하며, 리튬 금속층을 포함하는

음극 활물질층을 포함하고,

상기 리튬 금속층을 포함하는 음극 활물질층은,

내부에 금속 시드를 포함하는 리튬 금속층인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 금속 시드는, 마그네슘, 은, 아연, 백금, 주석, 실리콘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 금, 비스무스, 인듐 및 게르마늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 8】

제6항에 있어서,

상기 음극 활물질층의 두께는 1㎛ 내지 100㎛인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 9】

제6항에 있어서,

상기 리튬 금속층 내부에 포함되는 금속 시드는,

상기 리튬 금속층 내부의 리튬과 합금화된 것인 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 10】

제6항에 있어서,

상기 음극 활물질층은,

상기 음극 활물질층의 표면에 위치하는 피막을 더 포함하고,

상기 피막은, Li-N-C-H-O계 이온성 화합물, Li-P-C-H-O계 이온성 화합물 및 LiF로 이루어진 그룹으로부터 선택된 1종 이상의 물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

【청구항 11】

금속 시드를 포함하는 코팅 조성물을 이용하여 집전체의 적어도 일면에 코팅층을 형성하는 단계;

도금액 내에 상기 코팅층이 형성된 집전체를 위치시킨 후 상기 코팅층과 소정의 간격을 두고 리튬 공급원을 위치시키는 단계; 그리고

상기 집전체 및 상기 리튬 공급원 사이에 전류를 인가하여, 리튬 금속층을 형성하는 단계

를 포함하고,

상기 금속 시드는, 마그네슘, 은, 아연, 백금, 주석, 실리콘, 알루미늄, 나트륨, 칼륨, 금, 비스무스, 인듐 및 게르마늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 코팅층을 형성하는 단계에서,

상기 집전체의 적어도 일 면에 형성된 코팅층의 두께는 100nm 내지 10㎛ 범위인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 13】

제12항에 있어서,

상기 리튬 금속층을 형성하는 단계는,

상기 집전체의 적어도 일 면에 형성된 코팅층 상에 상기 리튬 금속층이 위치하도록 수행됨으로써 복수의 층을 갖는 음극 활물질층을 형성하도록 수행되는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 14】

제11항에 있어서,

상기 코팅층을 형성하는 단계에서,

상기 집전체의 적어도 일 면에 형성된 코팅층의 두께는 10nm 내지 100nm 범위인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 15】

제14항에 있어서,

상기 리튬 금속층을 형성하는 단계는,

상기 집전체의 적어도 일 면에 형성된 코팅층에 포함되는 금속 시드가 상기 리튬 금속층 내부의 리튬과 합금화되어 내부로 확산됨으로써 단일의 음극 활물질층을 형성하도록 수행되는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 16】

제11항에 있어서,

상기 전류를 인가하여, 상기 집전체의 적어도 일 면에 리튬 금속층을 형성하는 단계에서 가하는 전류의 전류 밀도는 0.1mA/cm^2 내지 100mA/cm^2

범위인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 17】

제16항에 있어서,

상기 전류를 인가하여, 상기 집전체의 적어도 일 면에 리튬 금속층을 형성하는 단계에서 상기 전류를 인가하는 시간은 0.05시간 내지 50시간 범위인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 18】

제11항에 있어서,

금속 시드를 포함하는 코팅 조성물을 이용하여 집전체의 적어도 일 면에 코팅층을 형성하는 단계는,

스퍼터링, 전해 및 무전해 도금, 전자 빔 및 열 기상 증착 중 적어도 하나의 방법을 이용하여 수행되는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

【청구항 19】

음극;

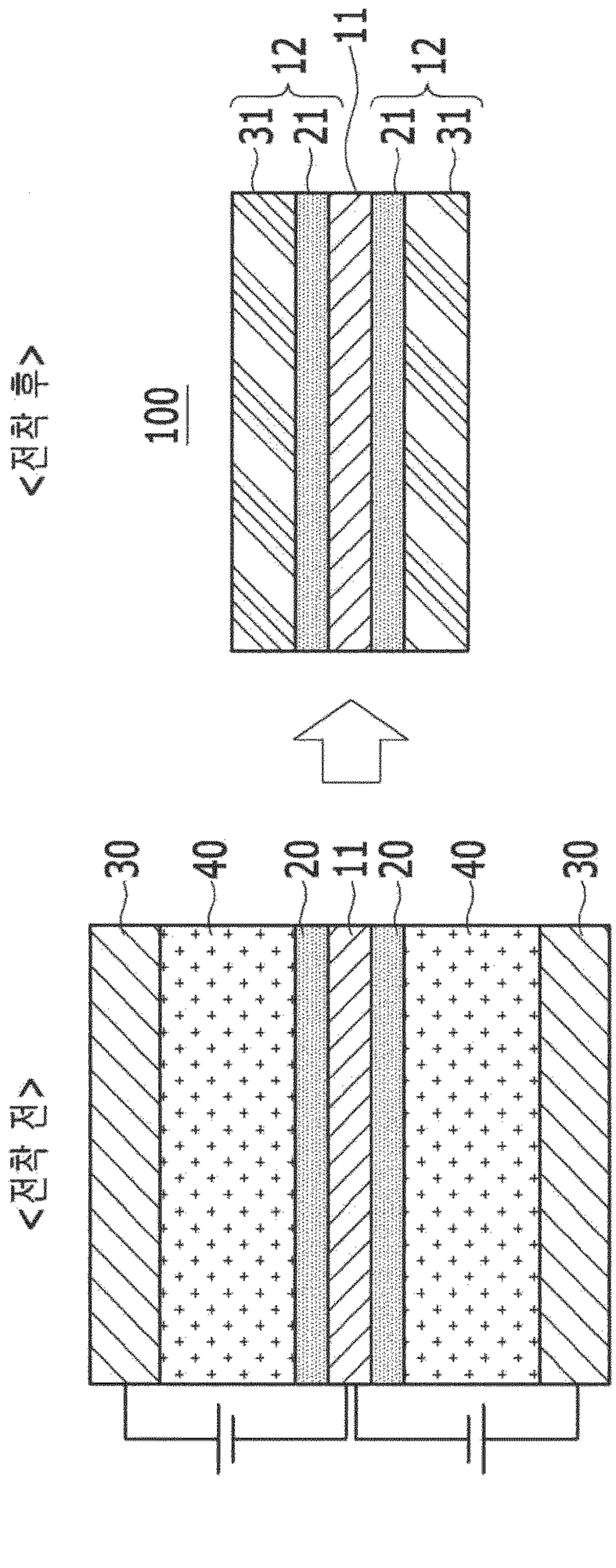
양극; 및

전해질을 포함하고,

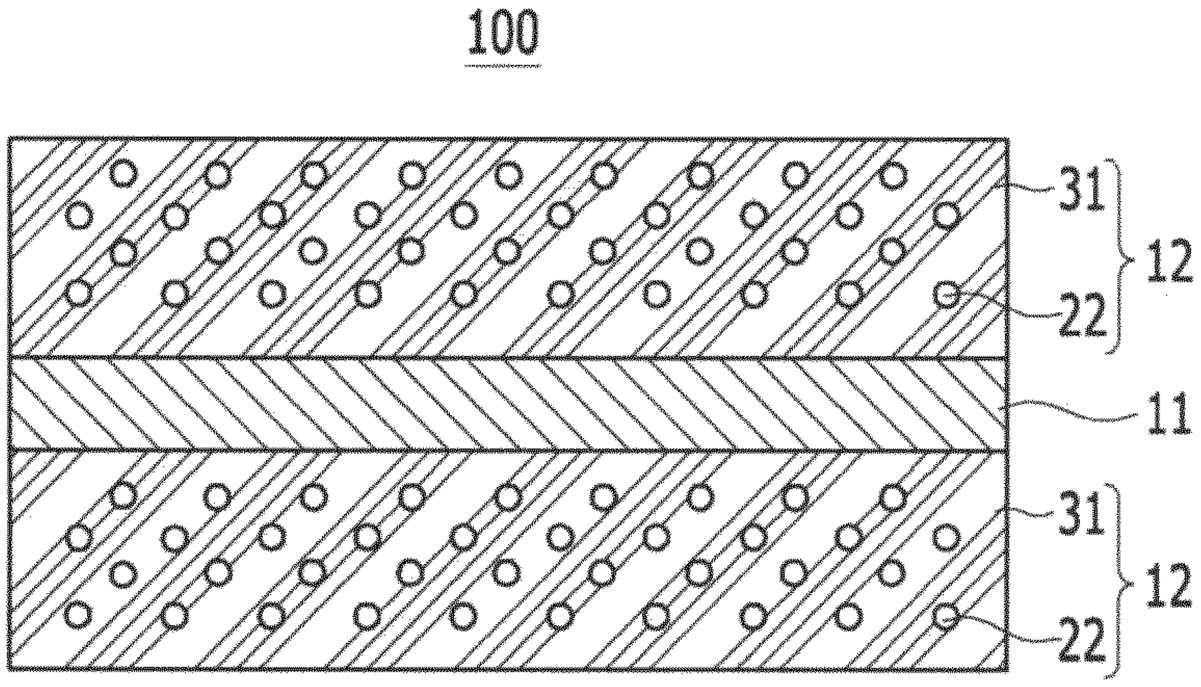
상기 음극은, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 이차 전지용 음극인 리튬 이차 전지.

【도면】

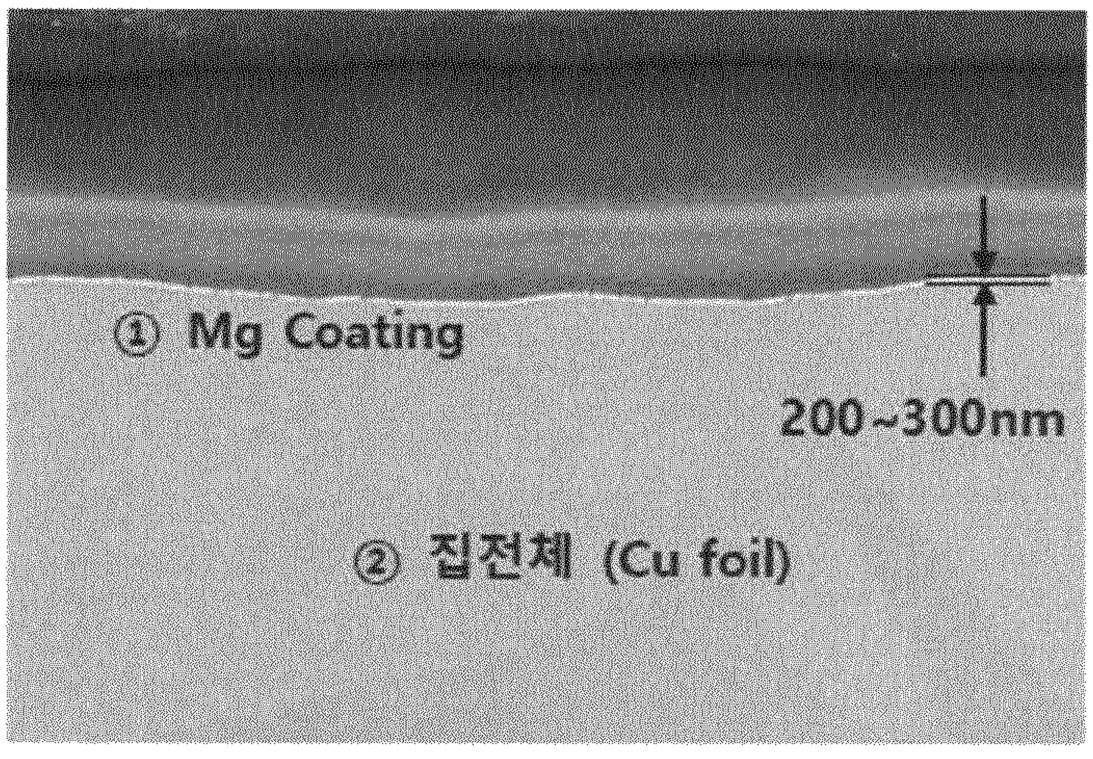
【도 1】



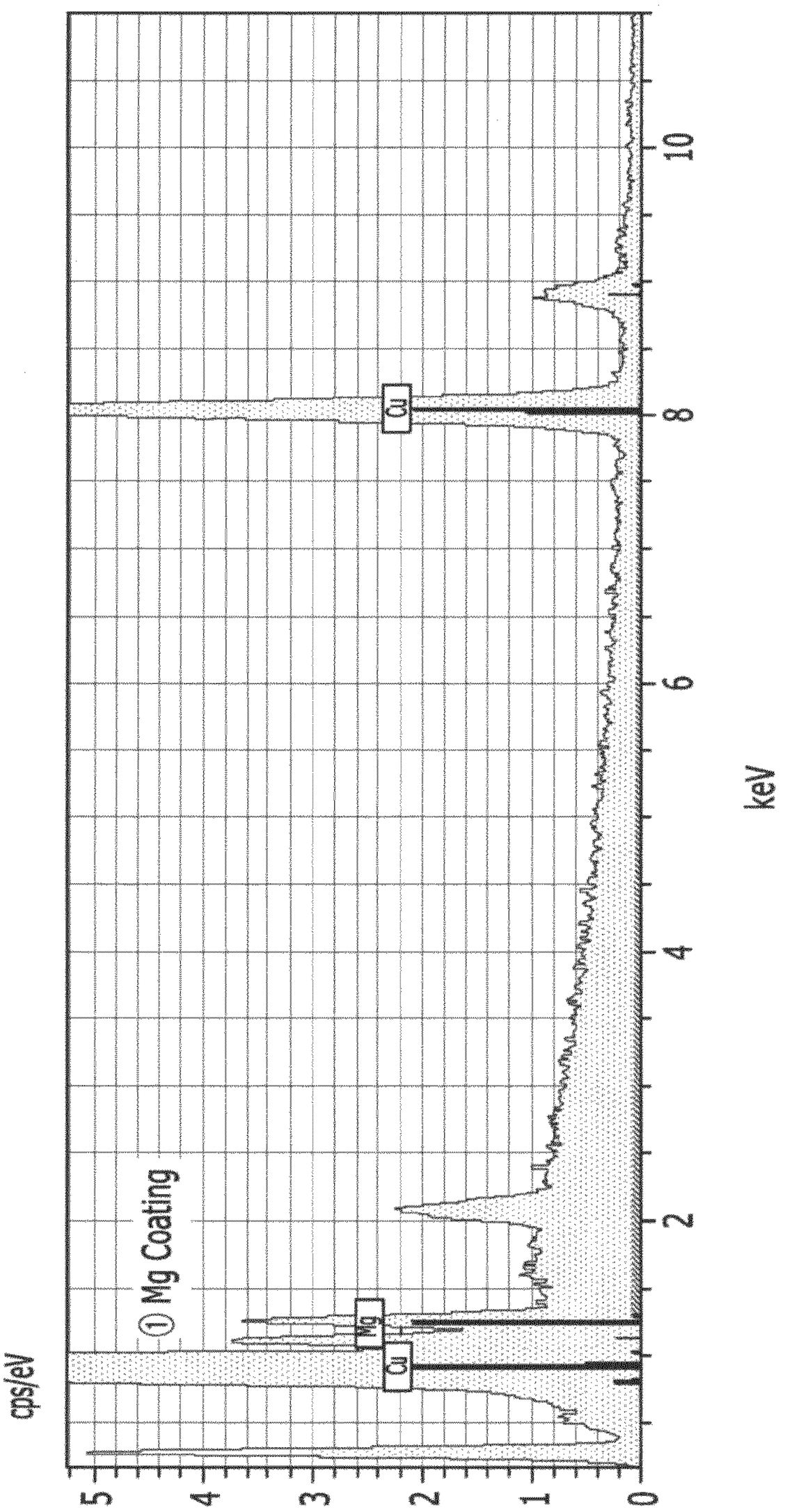
【도 2】



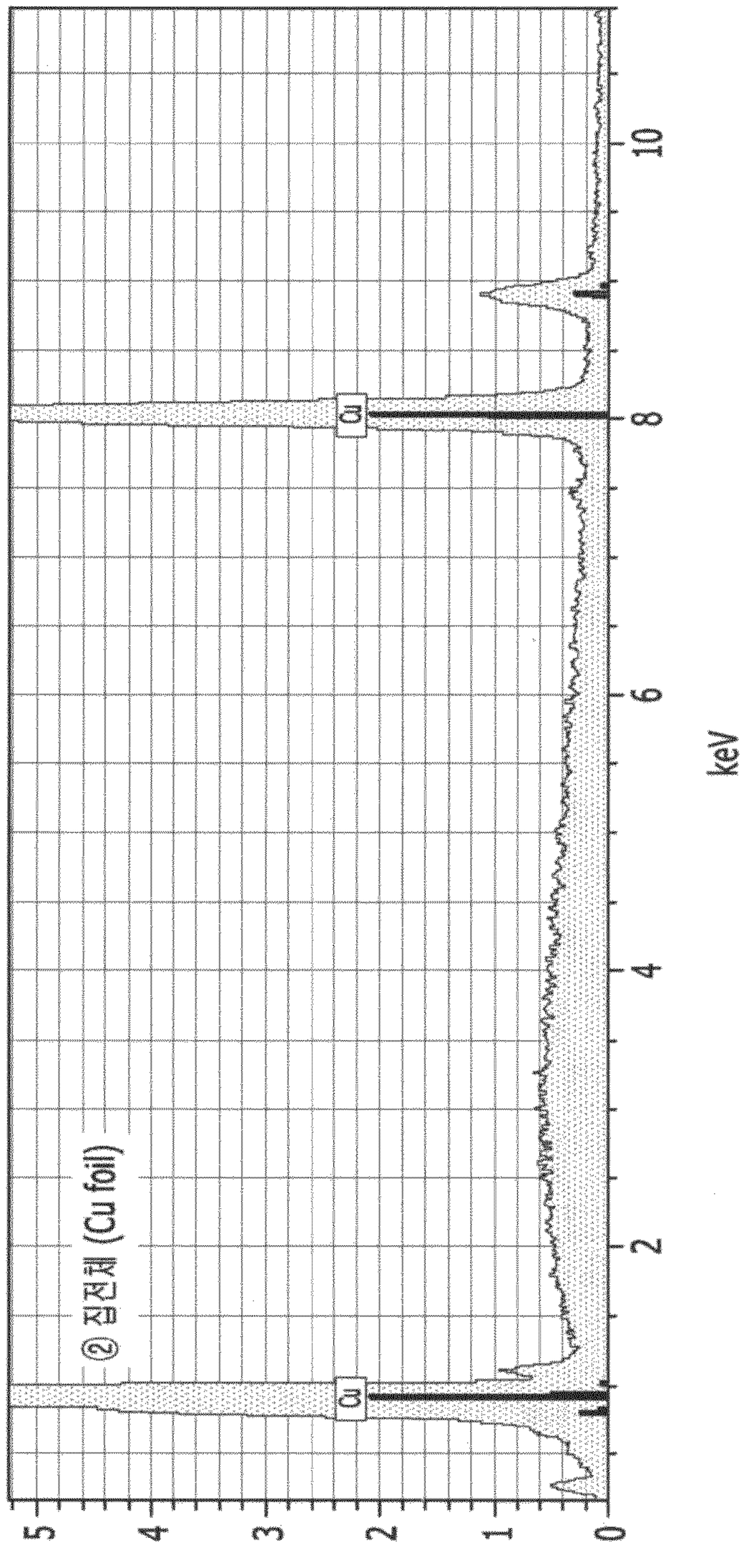
【도 3】



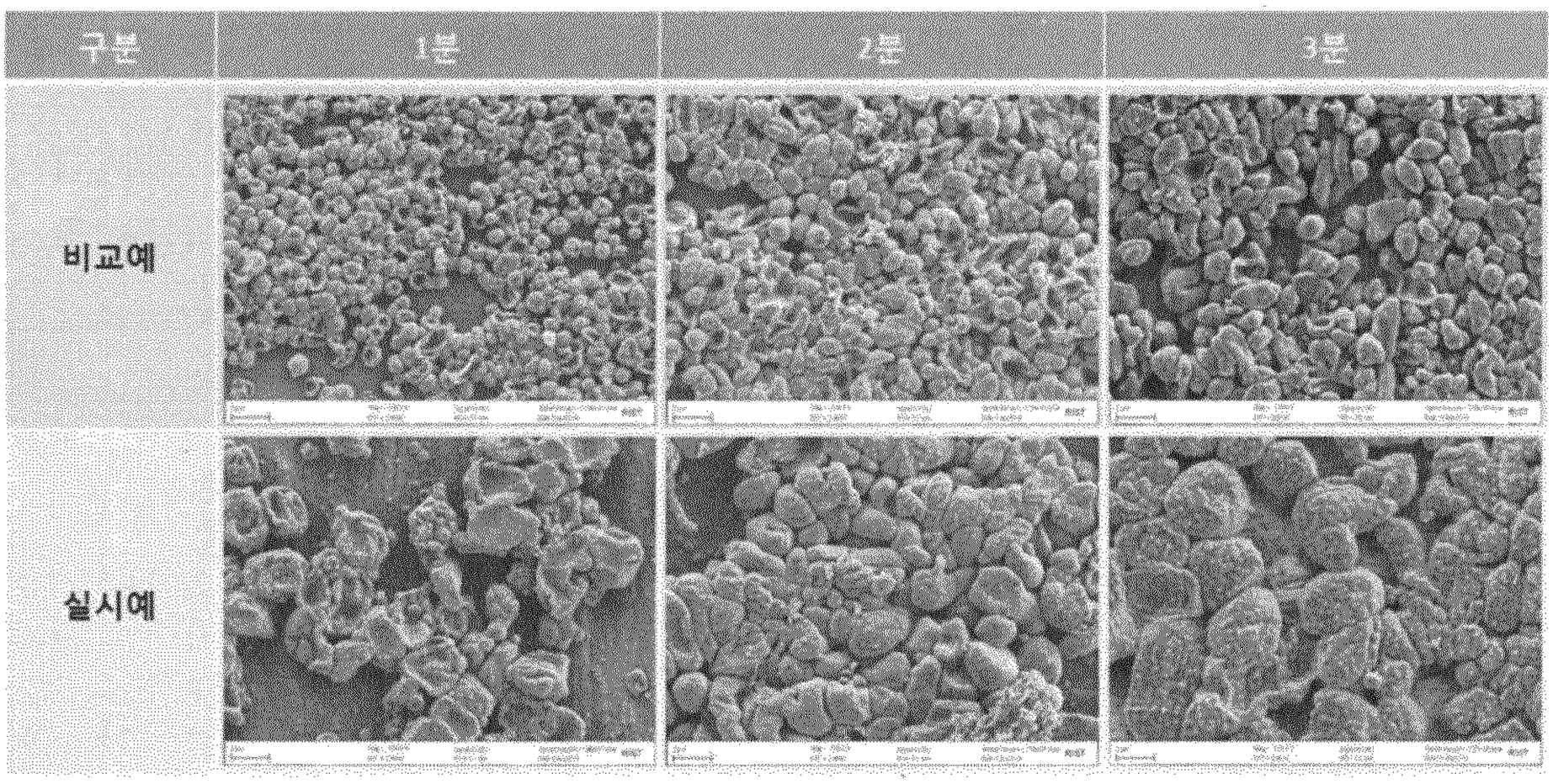
【도 4a】



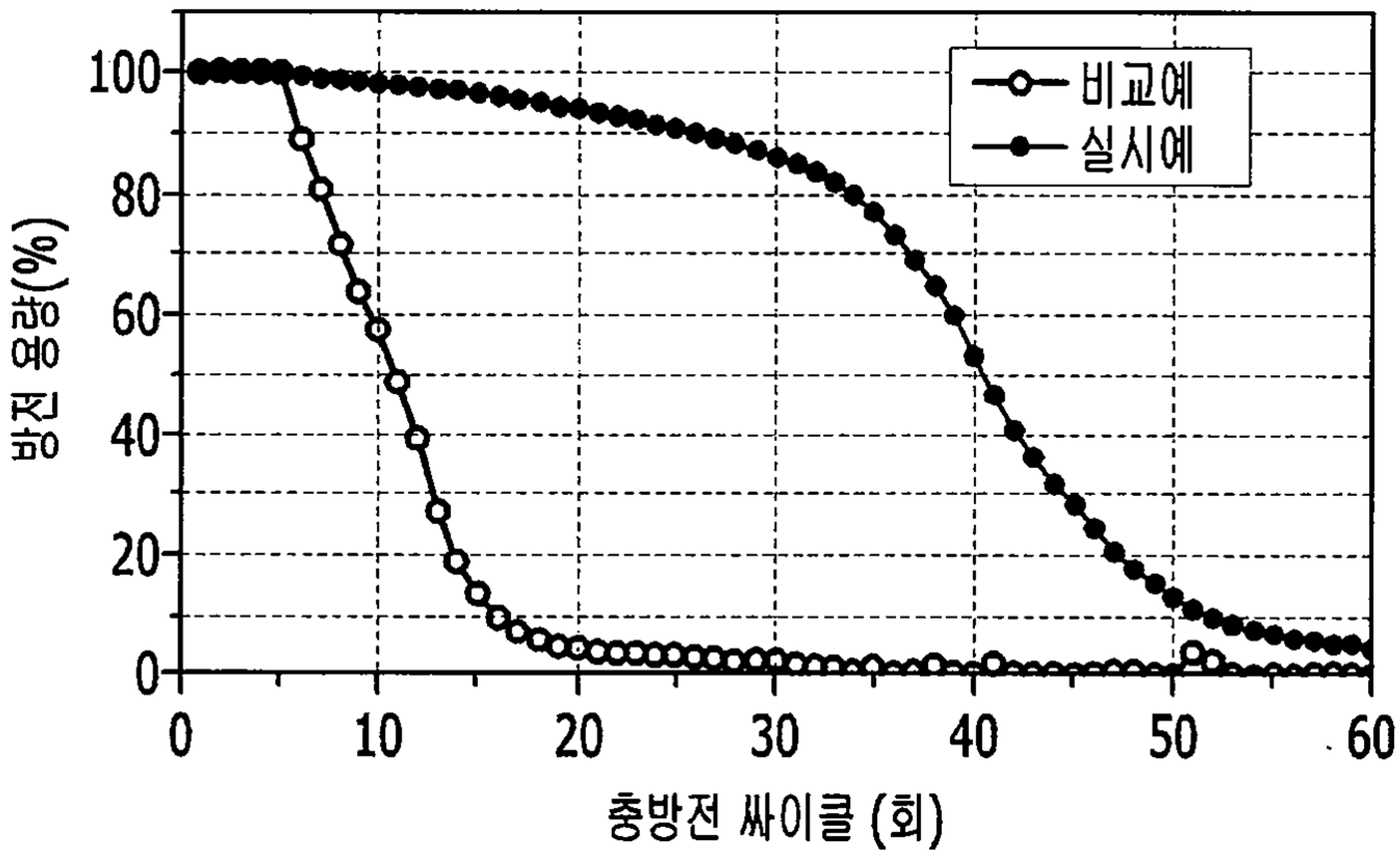
【도 4b】



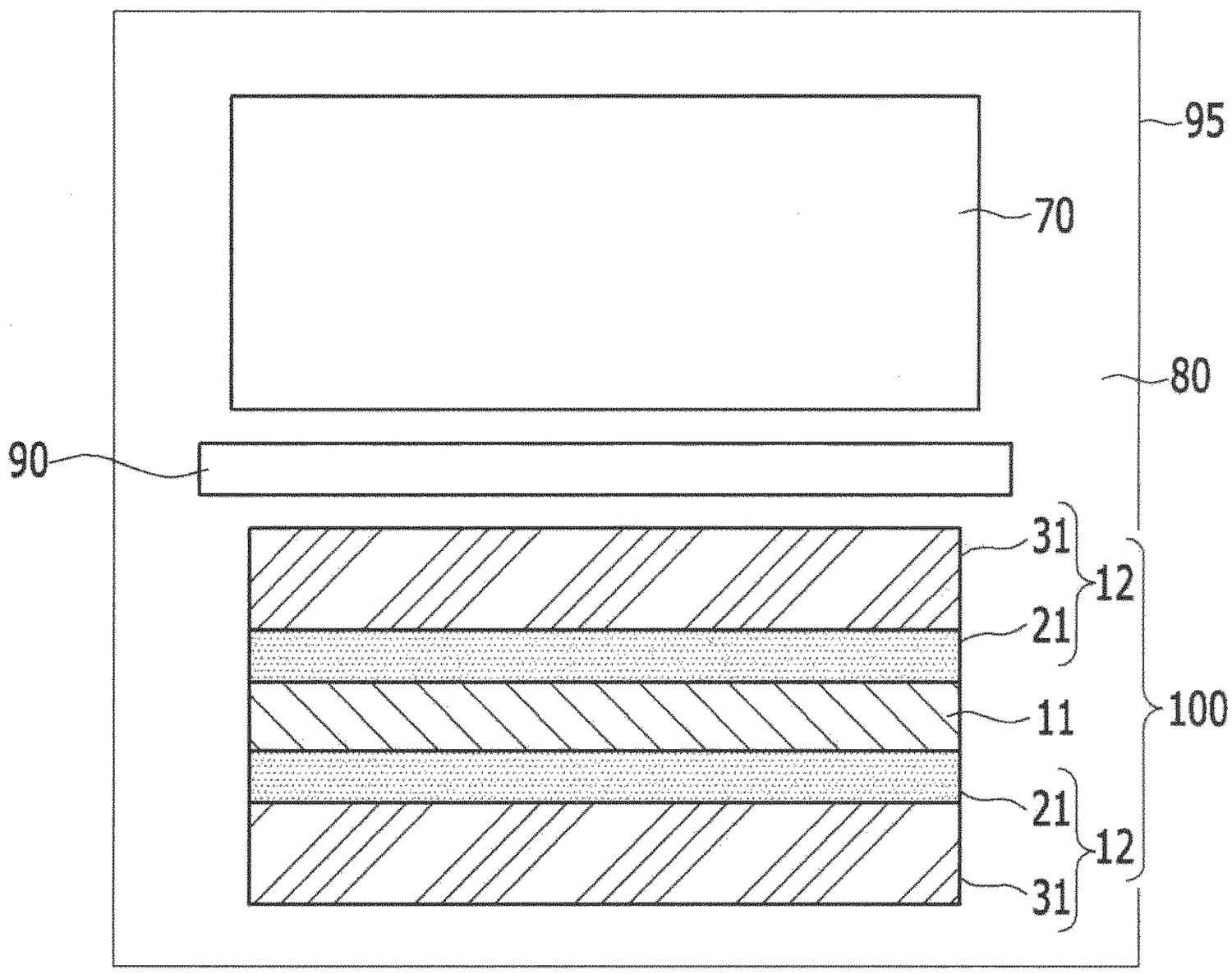
【도 5】



【도 6】



【도 7】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/010093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/134; H01M 10/052; H01M 4/02; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/38; H01M 4/1395; H01M 4/04; H01M 4/62

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: 집전체 (current collector), 리튬 금속 (lithium metal), 전착 (electroplating), 시드 (seed), 합금화 (alloying)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-054484 A (SEIKO EPSON CORP. et al.) 12 March 2009. See abstract; claims 1, 5, 6 and 12; and paragraphs [0013] and [0040].	1-4,6-9,19 5,10-18
Y	KR 10-2019-0048524 A (POSCO et al.) 09 May 2019. See abstract; and claim 11.	5,10-18
X Y	KR 10-2018-0037898 A (LG CHEM, LTD.) 13 April 2018. See abstract; claims 1, 4, 5, 7 and 8; paragraph [0053]; and figure 1.	1-4,6-9,19 5,10-18

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 November 2020	**16 November 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** Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2020/010093

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0004862 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 09 January 2007. See abstract; claims 1, 2 and 10-14; page 7, first paragraph; page 8, second paragraph; and figure 1.	1-4,6-9,19
Y		5,10-18
A	KR 10-2018-0138005 A (LG CHEM, LTD.) 28 December 2018. See entire document.	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2020/010093

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-054484 A	12 March 2009	None	
KR 10-2019-0048524 A	09 May 2019	CN 110291666 A	27 September 2019
		EP 3561915 A1	30 October 2019
		JP 2020-502761 A	23 January 2020
		KR 10-1908645 B1	16 October 2018
		KR 10-1982538 B1	27 May 2019
		KR 10-2018-0074248 A	03 July 2018
		US 2019-0348668 A1	14 November 2019
		WO 2018-117547 A1	28 June 2018
		KR 10-2043776 B1	02 December 2019
KR 10-2018-0037898 A	13 April 2018	CN 109478635 A	15 March 2019
		EP 3444873 A2	20 February 2019
		US 2019-0207224 A1	04 July 2019
		WO 2018-066931 A2	12 April 2018
		WO 2018-066931 A3	12 July 2018
		KR 10-2142552 B1	10 August 2020
KR 10-2007-0004862 A	09 January 2007	CN 1957489 A	02 May 2007
		CN 1957489 C	02 May 2007
		EP 1750314 B1	10 October 2012
		EP 1750314 A1	07 February 2007
		JP 3799049 B2	19 July 2006
		JP 3906342 B2	18 April 2007
		JP 2006-134894 A	25 May 2006
		JP 2005-353575 A	22 December 2005
		TW I294194 B	01 March 2008
		TW 200605426 A	01 February 2006
		US 2005-0266304 A1	01 December 2005
		US 7682739 B2	23 March 2010
		WO 2005-109548 B1	02 February 2006
		WO 2005-109548 A1	17 November 2005
		KR 10-0791746 B1	04 January 2008
KR 10-2018-0138005 A	28 December 2018	None	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2020/010093

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/1395(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/134; H01M 10/052; H01M 4/02; H01M 4/13; H01M 4/139; H01M 4/38; H01M 4/1395; H01M 4/04; H01M 4/62

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: 집전체 (current collector), 리튬 금속 (lithium metal), 전착 (electroplating), 시드 (seed), 합금화 (alloying)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2009-054484 A (SEIKO EPSON CORP. 등) 2009.03.12 요약; 청구항 1, 5, 6, 12; 단락 [0013], [0040]	1-4,6-9,19
Y		5,10-18
Y	KR 10-2019-0048524 A (주식회사 포스코 등) 2019.05.09 요약; 청구항 11	5,10-18
X	KR 10-2018-0037898 A (주식회사 엘지화학) 2018.04.13 요약; 청구항 1, 4, 5, 7, 8; 단락 [0053]; 도면 1	1-4,6-9,19
Y		5,10-18
X	KR 10-2007-0004862 A (미츠이 마이닝 & 스멜팅 콤파니 리미티드) 2007.01.09 요약; 청구항 1, 2, 10-14; 페이지 7, 첫 번째 단락; 페이지 8, 두 번째 단락; 도면 1	1-4,6-9,19
Y		5,10-18
A	KR 10-2018-0138005 A (주식회사 엘지화학) 2018.12.28 전체 문헌	1-19

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2020년 11월 16일 (16.11.2020)	2020년 11월 16일 (16.11.2020)

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

심사관
허주형
전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2020/010093

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2009-054484 A	2009/03/12	없음	
KR 10-2019-0048524 A	2019/05/09	CN 110291666 A	2019/09/27
		EP 3561915 A1	2019/10/30
		JP 2020-502761 A	2020/01/23
		KR 10-1908645 B1	2018/10/16
		KR 10-1982538 B1	2019/05/27
		KR 10-2018-0074248 A	2018/07/03
		KR 10-2043776 B1	2019/12/02
		US 2019-0348668 A1	2019/11/14
		WO 2018-117547 A1	2018/06/28
KR 10-2018-0037898 A	2018/04/13	CN 109478635 A	2019/03/15
		EP 3444873 A2	2019/02/20
		KR 10-2142552 B1	2020/08/10
		US 2019-0207224 A1	2019/07/04
		WO 2018-066931 A2	2018/04/12
		WO 2018-066931 A3	2018/07/12
KR 10-2007-0004862 A	2007/01/09	CN 1957489 A	2007/05/02
		CN 1957489 C	2007/05/02
		EP 1750314 A1	2007/02/07
		EP 1750314 B1	2012/10/10
		JP 2005-353575 A	2005/12/22
		JP 2006-134894 A	2006/05/25
		JP 3799049 B2	2006/07/19
		JP 3906342 B2	2007/04/18
		KR 10-0791746 B1	2008/01/04
		TW 200605426 A	2006/02/01
		TW I294194 B	2008/03/01
		US 2005-0266304 A1	2005/12/01
		US 7682739 B2	2010/03/23
		WO 2005-109548 A1	2005/11/17
		WO 2005-109548 B1	2006/02/02
KR 10-2018-0138005 A	2018/12/28	없음	