



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월08일
(11) 등록번호 10-2664385
(24) 등록일자 2024년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/134 (2010.01) HO1M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/134 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0141173
(22) 출원일자 2016년10월27일
심사청구일자 2021년10월12일
(65) 공개번호 10-2018-0046204
(43) 공개일자 2018년05월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150032064 A*
KR1020150106253 A*
KR1020150145046 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
김찬수
서울특별시 강북구 오패산로30길 30, 107동 2004호 (미아동, 경남아너스빌)
김희탁
대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목록특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

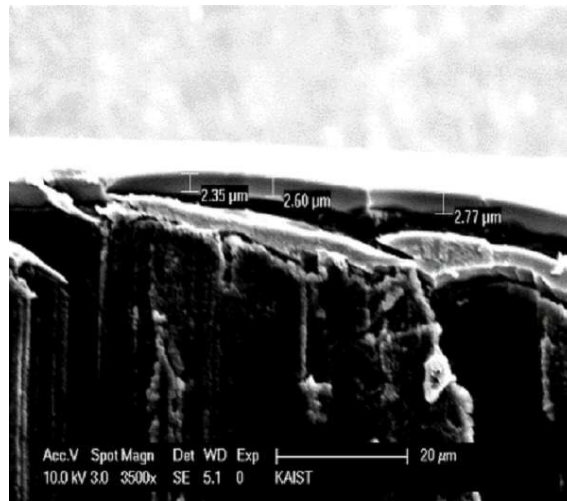
심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 보호 음극, 이를 포함하는 리튬전지, 및 보호 음극 제조 방법

(57) 요약

리튬 금속을 포함하는 음극; 및 상기 음극의 일면 상에 배치되는 보호층;을 포함하며, 상기 보호층이 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 고분자를 포함하며, 상기 보호층에서 리튬 이온 함량이 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.5 내지 0.99인 보호 음극, 이를 포함하는 리튬 전지 및 보호 음극 제조방법이 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

강효량

경기도 안양시 동안구 부림로 10, 504동 1304호 (평촌동, 꿈마을건영아파트)

김윤정

대전광역시 유성구 대학로 291 (구성동)

송정민

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 금속을 포함하는 음극; 및

상기 음극의 일면 상에 배치되는 보호층;을 포함하며,

상기 보호층이 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 고분자를 포함하며,

상기 보호층에서 리튬 이온 함량이 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.5 내지 0.99 이며,

상기 보호층이 제2 고분자 및 제3 고분자를 포함하며, 제2 고분자가 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지며, 제3 고분자가 음이온성 작용기 및 소듐, 칼륨 및 수소 이온 중에서 선택되는 하나 이상을 가지는 보호 음극.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 보호층이 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 제1 고분자를 더 포함하며, 상기 제1 고분자에서 리튬 이온 함량이 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.55 내지 0.95인 보호 음극.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 55:45 내지 95:5인 보호 음극.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 음이온성 작용기가 술포네이트기($-SO_3^-$), 포스페이트기($-PO_4^-$), 및 카르복실레이트기($-COO^-$)중에서 선택되는 하나 이상인 보호 음극.

청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 고분자의 분자량이 10,000 내지 1,000,000 Dalton인 보호 음극.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 고분자의 이온 당량(equivalent weight)이 300 내지 1,400 Dalton인 보호 음극.

청구항 8

제1 항에 있어서, 상기 고분자의 모듈러스(modulus)가 5 내지 400MPa인 보호 음극.

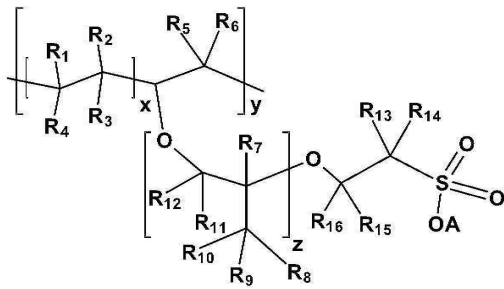
청구항 9

제4 항에 있어서, 상기 제2 고분자의 모듈러스가 제3 고분자의 모듈러스보다 더 큰 보호 음극.

청구항 10

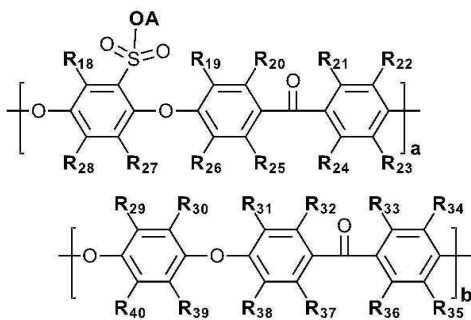
제2 항에 있어서, 상기 제1 고분자가 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 보호 음극:

<화학식 1>



상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆ 중 적어도 하나 이상이 불소를 포함하며, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, 단 A 중에서 Li 함량이 0.5 내지 0.99이며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

<화학식 2>

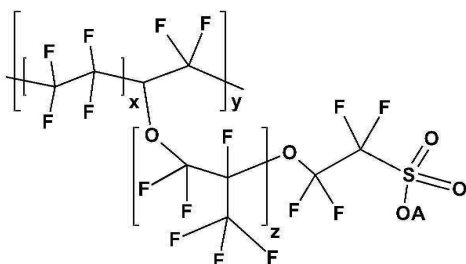


상기 식에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, 및 R₄₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, 단 A 중에서 Li 함량이 0.5 내지 0.99이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

청구항 11

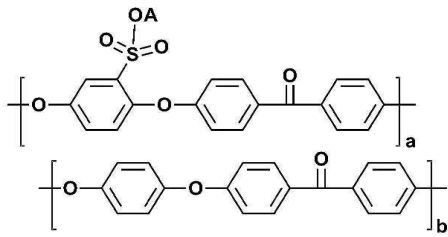
제2 항에 있어서, 상기 제1 고분자가 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 보호 음극:

<화학식 3>



상기 식에서, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

<화학식 4>

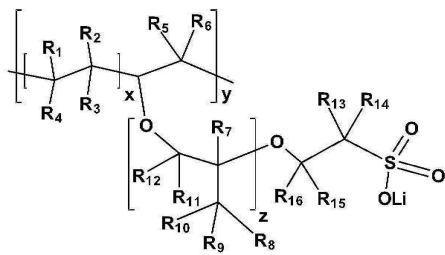


상기 식에서, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

청구항 12

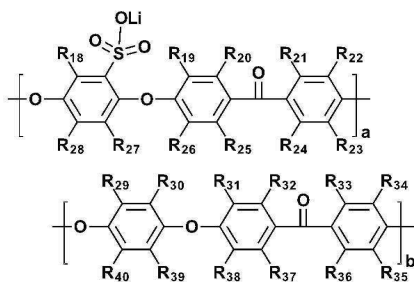
제1 항에 있어서, 상기 제2 고분자가 하기 화학식 5 또는 6으로 표시되는 보호 음극:

<화학식 5>



상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆ 중 적어도 하나 이상이 불소를 포함하며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

<화학식 6>

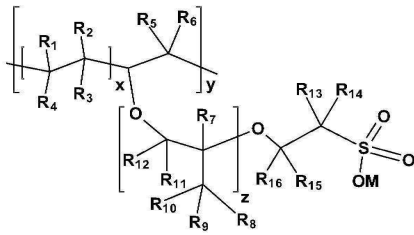


상기 식에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, 및 R₄₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

청구항 13

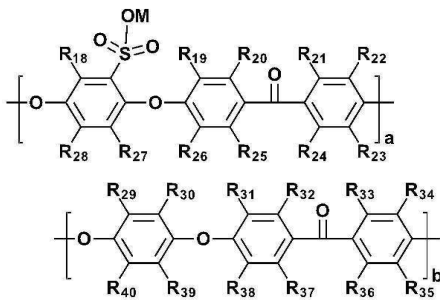
제1 항에 있어서, 상기 제3 고분자가 하기 화학식 7 또는 8로 표시되는 보호 음극:

<화학식 7>



상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, M은 H, Na, 또는 K 이며, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆ 중 적어도 하나 이상이 불소를 포함하며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

<화학식 8>

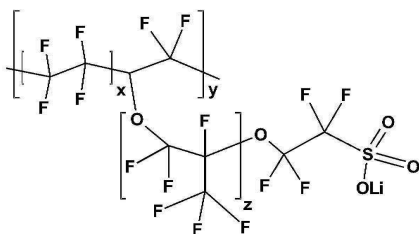


상기 식에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, 및 R₄₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, M은 H, Na, 또는 K 이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

청구항 14

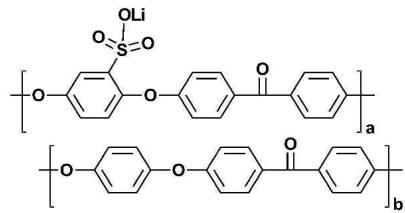
제1 항에 있어서, 상기 제2 고분자가 하기 화학식 9 또는 10으로 표시되는 보호 음극:

<화학식 9>



상기 식에서, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

<화학식 10>

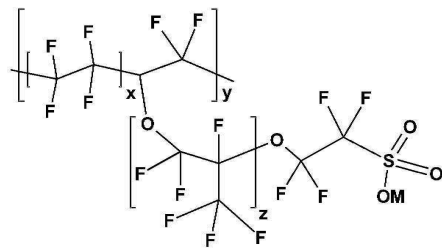


상기 식에서, $a+b=1$ 이며, $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ 이다.

청구항 15

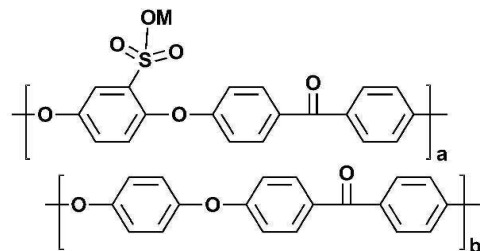
제1 항에 있어서, 상기 제3 고분자가 하기 화학식 11 또는 12로 표시되는 보호 음극:

<화학식 11>



상기 식에서, M은 H, Na, 또는 K 이며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

<화학식 12>



상기 식에서, M은 H, Na, 또는 K 이며, $a+b=1$ 이며, $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ 이다.

청구항 16

제1 항에 있어서, 상기 보호층의 두께가 20 μ m 이하인 보호 음극.

청구항 17

제1 항에 있어서, 상기 보호층이 무기 입자 및 바인더 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함하는 보호 음극.

청구항 18

제17 항에 있어서, 상기 무기 입자가 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , $BaTiO_3$, MOF(Metal Organic Framework), 흑연산화물(graphite oxide), 그래핀산화물(graphene oxide), POSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes), Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , Li_3N , Li_3S_4 , Li_2O , 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 보호 음극.

청구항 19

양극; 제1 항 내지 제2 항 및 제4 항 내지 제18 항 중 어느 한 항에 따른 보호 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 리튬 전지.

청구항 20

음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 제2 고분자 분말을 준비하는 단계;

음이온성 작용기 및 소듐, 칼륨 및 수소 이온 중에서 선택되는 하나 이상을 가지는 제3 고분자를 준비하는 단계;

유기 용매에서 제2 고분자 분말 및 제3 고분자를 첨가하여 고분자 조성물을 준비하는 단계;

상기 고분자 조성물을 리튬 음극의 일면 상에 도포 및 건조시켜 보호층을 배치하는 단계;를 포함하는 보호 음극 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 보호 음극, 이를 포함하는 리튬전지 및 보호 음극 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트폰, 노트북, 카메라와 같은 휴대용 전자 기기 시장뿐만 아니라 전기자동차 (Electric vehicle; EV) 및 에너지 저장 장치(Energy storage system; ESS)의 시장이 증가함에 따라 친환경 대용량 에너지 저장 기술 개발이 필요성이 증가하고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 1992년 일본 소니(Sony)사에 의해 상용화되었으며, 이는 충방전 효율 및 용량이 우수하고, 기억 효과가 없으며, 사용하지 않을 때에도 자연방전이 일어나는 정도가 적어 상용화 이후, 휴대용 전자기기의 핵심부품으로 사용되고 있다. 최근 리튬 이차 전지는 그 용도가 청소기, 전동공구와 같은 중소형 전지가 사용되는 분야에서 전기자동차, 에너지 저장 장치 및 각종 로봇과 같은 중대형 전지가 사용되는 분야까지 확장되고 있다.

[0004] 종래의 탄소계 음극 재료를 사용하는 리튬 이차 전지는 에너지 밀도 및 방전 용량이 낮다. 따라서, 향상된 에너지 밀도 및 용량을 제공하는 리튬 이차 전지용 음극이 시도되어 왔다.

[0005] 리튬 이차 전지에서 음극으로서 리튬 금속을 사용하는 경우 리튬의 낮은 밀도와 낮은 산화, 환원 전위(-3.045V vs. SHE)로 인해 리튬 이차 전지의 단위 중량 당 에너지 밀도 및 단위 부피당 에너지 밀도가 현 수준보다 3배 정도 증가될 수 있다.

[0006] 리튬 금속의 전기화학적 도금(deposition)/용출(stripping) 과정에서의 수지상 리튬의 성장에 의하여 음극의 비표면적이 증가하고, 리튬 금속과 전해액 및/또는 전해액 음이온 간의 부반응으로 인해 리튬 금속 음극의 충방전 특성이 부진하다.

[0007] 따라서, 충방전 특성이 향상된 리튬 음극이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 한 측면은 향상된 충방전 특성을 제공할 수 있는 보호 음극을 제공하는 것이다.

[0009] 다른 한 측면은 상기 보호 음극을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 또 다른 한 측면은 상기 보호 음극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 한 측면에 따라,

[0012] 리튬 금속을 포함하는 음극; 및

[0013] 상기 음극의 일면 상에 배치되는 보호층;을 포함하며,

[0014] 상기 보호층이 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 고분자를 포함하며,

- [0027] 일구현예에 따른 보호 음극은 리튬 금속을 포함하는 음극; 및 상기 음극의 일면 상에 배치되는 보호층;을 포함하며, 상기 보호층이 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 고분자를 포함하며, 상기 보호층에서 리튬 이온 함량이 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.5 내지 0.99이다.
- [0028] 보호 음극에서 보호층이 포함하는 전체 음이온성 작용기 중에서 일부, 예를 들어, 0.5 내지 0.99 당량의 음이온성 작용기의 상대 이온이 리튬 이온으로 치환됨에 의하여 보호 음극이 우수한 이온전도성과 탄성 계수 기계적 물성을 동시에 제공하며, 이에 의하여 보호 음극을 포함하는 리튬 전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.
- [0029] 또한, 보호 음극에서 보호층이 상술한 당량비 범위의 음이온성 작용기와 도핑된 리튬 이온을 포함하는 고분자를 포함함에 의하여 리튬 전지가 포함하는 전해질의 음이온이 리튬 금속에 직접 전달되는 것을 방지하여 리튬 금속과 음이온 사이의 부반응을 방지할 수 있다. 그리고, 보호층 내에 상술한 당량비 범위로 균일하게 분포되는 음이온성 작용기와 리튬 이온이 리튬 음극 표면에 균일한 전류 분포를 유도하여 리튬 전지의 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상술한 당량비 범위의 음이온성 작용기와 도핑된 리튬 이온을 가지는 고분자를 포함하는 보호층이 리튬 음극 표면에서의 국부적인 리튬 이온의 고갈을 방지하여 리튬 음극 표면에서 리튬 덴드라이트 및/또는 수지상 리튬의 성장을 억제할 수 있다.
- [0030] 상대 이온으로서 리튬 이온을 포함하지 않은 이온성 고분자로 이루어진 보호층을 포함하는 보호 음극에서는 초기 충방전시에 전해액의 리튬 이온이 보호층의 이온성 고분자로 초기에 치환됨에 의하여 초기 과전압이 발생할 수 있다. 또한, 상대 이온으로서 리튬 이온만을 포함하는 이온성 고분자는 유연성이 부족하여 부서지기 쉬워 (brittle), 리튬 음극의 충방전시에 수반되는 부피 변화를 견디지 못하고 균열이 발생하므로 리튬 음극을 전해액으로부터 효과적으로 보호하기 어렵다. 반면, 상대 이온으로서 리튬 이온을 포함하지 않은 이온성 고분자는 상대적으로 리튬 이온만을 포함하는 이온성 고분자에 비해 높은 유연성 및 인장 강도를 가지고 있어, 리튬의 부피 변화에도 쉽게 균열이 생기지 않는다. 다만, 두 경우 모두 리튬 금속의 수지상 성장을 기계적으로 막기에는 그 기계적 물성이 부족하다.
- [0031] 보호 음극에서 보호층이 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 제1 고분자를 포함하며, 제1 고분자에서 도핑된 리튬 이온 함량이 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.55 내지 0.95일 수 있다. 보호층이 리튬 이온으로 부분적으로 치환된 음이온성 작용기 함유 제1 고분자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자에서 치환된 리튬 이온의 함량은 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.6 내지 0.95일 수 있다. 제1 고분자가 포함하는 전체 음이온성 작용기 중에서 0.6 내지 0.9 당량의 음이온성 작용기의 상대 이온이 리튬 이온일 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자에서 치환된 리튬 이온의 함량은 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.65 내지 0.9일 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자에서 치환된 리튬 이온의 함량은 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.65 내지 0.85일 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자에서 치환된 리튬 이온의 함량은 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.65 내지 0.85일 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자에서 치환된 리튬 이온의 함량은 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.7 내지 0.85일 수 있다. 예를 들어, 제1 고분자에서 치환된 리튬 이온의 함량은 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.7 내지 0.8일 수 있다. 이러한 치환된 리튬 금속 함량 범위를 가지는 제1 고분자를 포함하는 보호층을 가짐에 의하여 보호 음극이 우수한 이온전도성과 기계적 물성을 동시에 제공할 수 있다.
- [0032] 다르게는, 보호 음극에서 보호층이 제2 고분자 및 제3 고분자를 포함하며, 제2 고분자가 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지며, 제3 고분자가 음이온성 작용기 및 소듐이온, 칼륨이온 및 수소이온 중에서 선택되는 하나 이상을 가질 수 있다. 즉, 보호층이 리튬 이온으로 치환된 음이온성 작용기 함유 제2 고분자 및 리튬 이온으로 치환되지 않은 음이온성 작용기 함유 제3 고분자의 혼합물을 포함할 수 있다. 제2 고분자는 모든 음이온성 작용기의 상대 이온이 리튬 이온으로 치환된다. 따라서, 제2 고분자에서 치환된 리튬 이온의 함량은 음이온성 작용기에 대한 당량비로 1 이다. 제3 고분자는 리튬이온 이외의 소듐이온, 포타슘이온 및 수소이온 중에서 선택된 하나 이상으로 치환된 음이온성 작용기를 포함하며, 리튬 이온을 포함하지 않는다.
- [0033] 보호 음극에서 보호층이 포함하는 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 55:45 내지 95:5일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층이 포함하는 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 60:40 내지 95:5일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층이 포함하는 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 60:40 내지 90:10일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층이 포함하는 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 65:35 내지 95:5일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층이 포함하는 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 65:35 내지 85:15일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층이 포함하는 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 70:30 내지 85:15일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층이 포함하는 제2 고분자와 제3 고분자의 함량이 중량비로 70:30 내지 80:20일 수 있다. 이러한 중량비로 혼합된 제2 고분자와 제3 고분자

를 포함하는 보호층을 가짐에 의하여 보호 음극이 우수한 이온전도성과 기계적 물성을 동시에 제공할 수 있다.

[0034] 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자가 포함하는 음이온성 작용기가 술포네이트기($-SO_3^-$), 포스페이트기($-PO_4^{2-}$), 및 카르복실레이트기($-COO^-$) 중에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 음이온성 작용기를 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0035] 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 10,000 내지 1,000,000 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 10,000 내지 500,000 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 10,000 내지 400,000 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 10,000 내지 300,000 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 10,000 내지 200,000 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 20,000 내지 150,000 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 25,000 내지 140,000 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 분자량이 30,000 내지 100,000 Dalton일 수 있다. 이러한 범위의 분자량을 가지는 음이온성 작용기 함유 고분자를 포함하는 보호 음극에서 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.

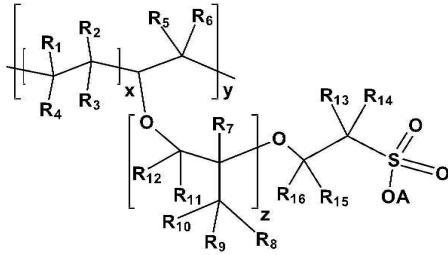
[0036] 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 이온 당량(equivalent weight)이 300 내지 1,400 Dalton일 수 있다. 이온 당량은 음이온성 작용기 당 고분자의 중량으로 정의된다. 즉, 이온 당량은 고분자의 분자량을 고분자가 포함하는 음이온성 작용기의 개수로 나눈 값이다. 예를 들어, 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 이온 당량(equivalent weight)이 400 내지 1,300 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 이온 당량(equivalent weight)이 500 내지 1,200 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 이온 당량(equivalent weight)이 600 내지 1,200 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 이온 당량(equivalent weight)이 700 내지 1,200 Dalton일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 이온 당량(equivalent weight)이 800 내지 1,200 Dalton일 수 있다. 이러한 범위의 이온 당량을 가지는 음이온성 작용기 함유 고분자를 포함하는 보호 음극에서 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0037] 보호 음극에서 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 모듈러스(modulus)가 5 내지 400MPa일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 모듈러스(modulus)가 10 내지 400 MPa 일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 모듈러스(modulus)가 20 내지 350 MPa 일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 모듈러스(modulus)가 30 내지 350 MPa 일 수 있다. 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자의 모듈러스(modulus)가 50 내지 350 MPa 일 수 있다. 상기 모듈러스는 압입 모듈러스(indentation modulus)일 수 있다. 이러한 범위의 모듈러스를 가지는 음이온성 작용기 함유 고분자를 포함하는 보호 음극에서 보호층의 강도가 향상되면서도 보호층의 균열이 억제될 수 있다. 따라서, 보호층이 리튬 음극의 부피 변화를 효과적으로 수용하여 리튬 전지의 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0038] 보호 음극에서 제2 고분자의 모듈러스(modulus)가 제3 고분자의 모듈러스보다 더 큰 값을 가질 수 있다. 제2 고분자는 제3 고분자에 비하여 모듈러스가 향상되나 유연성이 부족하여 균열이 발생하고 부서지기 쉽다(brittle). 제3 고분자는 제2 고분자에 비하여 유연성이 높아 리튬 음극의 부피 변화를 균열없이 수용할 수 있으나, 모듈러스가 지나치게 낮아 리튬 음극 표면에서 수지상 리튬의 성장을 억제하기 어렵다. 보호층에서 제2 고분자의 모듈러스(modulus)가 제3 고분자의 모듈러스보다 더 큰 값을 가지므로, 제2 고분자와 제1 고분자의 혼합 비율을 조절하여 혼합층의 모듈러스를 조절할 수 있다. 다르게는, 제1 고분자의 리튬 함량을 조절하여 제1 고분자를 포함하는 보호층의 모듈러스를 조절할 수 있다.

[0039] 예를 들어, 보호 음극에서 제1 고분자가 하기 화학식 1 내지 2로 표시될 수 있다:

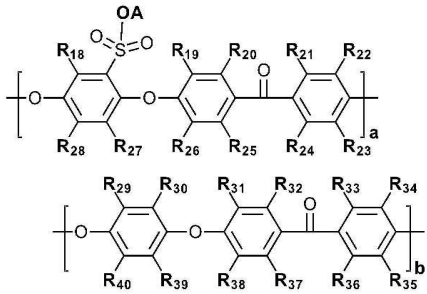
[0040] <화학식 1>



[0041]

[0042] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆ 중 적어도 하나 이상이 불소를 포함하며, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, 단 A 중에서 Li 함량이 0.5 내지 0.99이며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

[0043] <화학식 2>

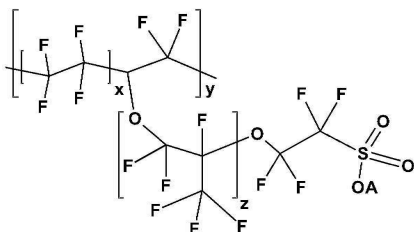


[0044]

[0045] 상기 식에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, 및 R₄₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, 단 A 중에서 Li 함량이 0.5 내지 0.99이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

[0046] 예를 들어, 보호 음극에서 제1 고분자가 하기 화학식 3 내지 4로 표시될 수 있다:

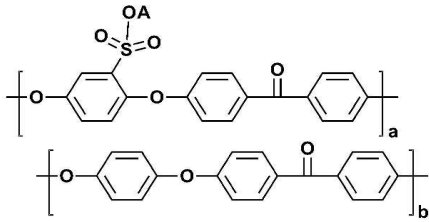
[0047] <화학식 3>



[0048]

[0049] 상기 식에서, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

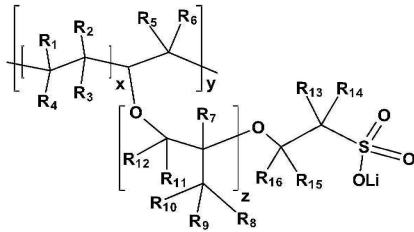
[0050] <화학식 4>



[0051] 상기 식에서, A는 Li, H, Na, 또는 K 이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

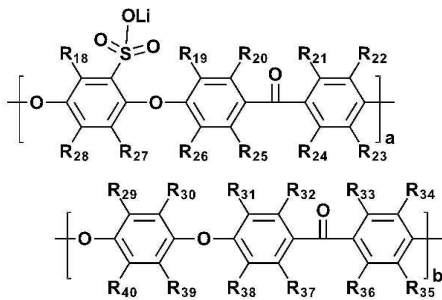
[0053] 예를 들어, 보호 음극에서 제2 고분자가 하기 화학식 5 내지 6으로 표시될 수 있다:

[0054] <화학식 5>



[0055] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆ 중 적어도 하나 이상이 불소를 포함하며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

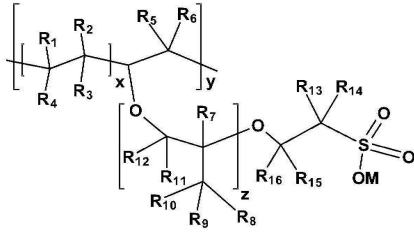
[0057] <화학식 6>



[0059] 상기 식에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, 및 R₄₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

[0060] 예를 들어, 보호 음극에서 제3 고분자가 하기 화학식 7 내지 8로 표시될 수 있다:

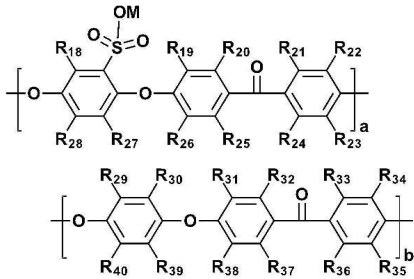
[0061] <화학식 7>



[0062]

[0063] 상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, M은 H, Na, 또는 K 이며, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃, R₁₄, R₁₅, 및 R₁₆ 중 적어도 하나 이상이 불소를 포함하며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

[0064] <화학식 8>

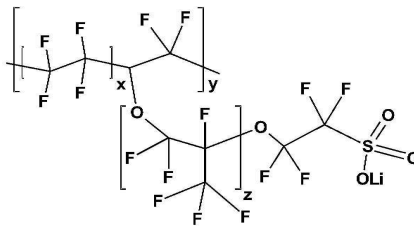


[0065]

[0066] 상기 식에서, R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁, R₂₂, R₂₃, R₂₄, R₂₅, R₂₆, R₂₇, R₂₈, R₂₉, R₃₀, R₃₁, R₃₂, R₃₃, R₃₄, R₃₅, R₃₆, R₃₇, R₃₈, R₃₉, 및 R₄₀은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알키닐기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 10의 사이클로 알킬기, 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의아릴기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기이며, M은 H, Na, 또는 K 이며, a+b=1이며, 0<a≤1, 0≤b<1이다.

[0067] 예를 들어, 보호 음극에서 제2 고분자가 하기 화학식 9 내지 10으로 표시될 수 있다:

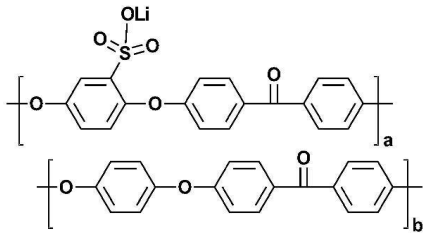
[0068] <화학식 9>



[0069]

[0070] 상기 식에서, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

[0071] <화학식 10>

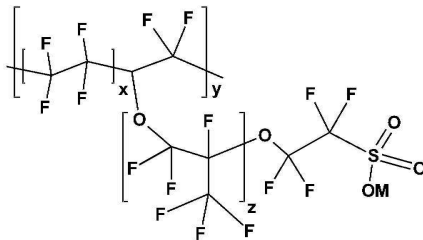


[0072]

[0073] 상기 식에서, $a+b=1$ 이며, $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ 이다.

[0074] 예를 들어, 보호 음극에서 제3 고분자가 하기 화학식 11 내지 12로 표시될 수 있다:

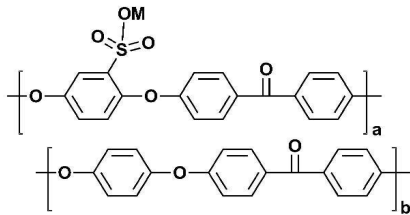
[0075] <화학식 11>



[0076]

[0077] 상기 식에서, M은 H, Na, 또는 K 이며, x는 1 내지 10, y는 1 내지 10, 및 z는 1 내지 1000의 정수이고,

[0078] <화학식 12>



[0079]

[0080] 상기 식에서, M은 H, Na, 또는 K 이며, $a+b=1$ 이며, $0 < a \leq 1$, $0 \leq b < 1$ 이다.

[0081] 보호 음극에서 보호층의 두께가 $20\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층의 두께가 0.1 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층의 두께가 0.5 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층의 두께가 1 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층의 두께가 1 내지 $15\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층의 두께가 1 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층의 두께가 1 내지 $8\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극에서 보호층의 두께가 1 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이러한 두께 범위의 보호층을 포함함에 의하여 보호 음극이 향상된 충방전 특성을 제공할 수 있다. 보호층의 두께가 지나치게 얇으면 전해액으로부터 리튬 음극을 효과적으로 보호하기 어려울 수 있다. 보호층의 두께가 지나치게 두꺼우면 보호 음극의 내부 저항이 증가하여 리튬 전지의 충방전 특성이 저하될 수 있다.

[0082] 보호 음극에서 보호층이 무기 입자 및 바인더 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 보호층이 무기 입자 및 바인더 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함함에 의하여 기계적 강도, 전도도, 접착력 등이 향상될 수 있다.

[0083] 무기 입자는 금속산화물, 탄소산화물, 탄소계 재료 및 유기무기복합체 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 전해질의 이온전도도를 향상시키고 기계적 강도를 증가시킬 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 무기입자는 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , BaTiO_3 , MOF(Metal Organic Framework), 흑연산화물(graphite oxide), 그래핀산화물(graphene oxide), POSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes), Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , Li_3N , Li_3S_4 , Li_2O , 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0084] 무기 입자의 입경은 500nm 미만일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 1nm 내지 500nm 일 수 있다. 예를

들어, 무기입자의 입경은 5nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 5nm 내지 400nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 5nm 내지 200nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 5nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 50nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 100nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 200nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 300nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 무기입자의 입경은 400nm 내지 500nm일 수 있다.

[0085] 보호 음극에서 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 1 내지 95중량% 일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 5중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 10중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 30중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 30중량% 초과 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 35중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 40중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 45중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 50중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 55중량% 내지 90중량%일 수 있다. 예를 들어, 무기 입자의 함량은 무기 입자와 음이온성 작용기 함유 고분자 총 중량에 대하여 60중량% 내지 90중량%일 수 있다. 이러한 무기 입자 함량 범위에서 보호층의 기계적 물성이 추가적으로 향상될 수 있다. 보호층이 포함하는 음이온성 작용기 함유 고분자는 무기 입자 표면에 부착될 수 있다.

[0086] 무기 입자는 다공성일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기 입자는 메조다공성 입자일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자는 상술한 Al_2O_3 , SiO_2 등의 구체적인 무기입자들이 다공성인 형태를 포함할 수 있다.

[0087] 바인더는 하기에서 설명하는 리튬 전지의 전극 제조에 사용되는 바인더와 동일한 바인더가 사용될 수 있다.

[0088] 보호층이 리튬염을 추가적으로 포함할 수 있다. 보호층이 리튬염을 추가적으로 포함함에 의하여 보호층의 이온 전도도가 추가적으로 향상될 수 있다. 보호층이 추가적으로 포함하는 리튬염은 후술하는 리튬 전지의 유기 전해액이 포함하는 리튬염과 동일한 것이 사용될 수 있다. 보호층이 추가적으로 포함하는 리튬염의 함량은 음이온성 작용기를 포함하는 고분자 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부일 수 있다. 보호층에 단순히 첨가되는 리튬염의 리튬은 고분자에 음이온성 작용기의 상대 이온으로 도핑된 리튬과 구분된다.

[0089] 다른 일구현예에 따른 리튬 전지는 양극; 상술한 보호 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.

[0090] 보호 음극을 포함하는 리튬 전지는 다음과 같이 만들어질 수 있다.

[0091] 먼저, 리튬 금속을 포함하는 음극 및 보호층을 포함하는 보호 음극이 준비된다.

[0092] 리튬 금속을 포함하는 음극으로서 리튬 금속 박막이 그대로 사용될 수 있다. 다르게는, 리튬 금속을 포함하는 음극은 집전체 및 상기 집전체 상에 배치되는 음극활물질층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬 금속을 포함하는 음극은 리튬 금속 박막이 집전체인 전도성 기판 상에 배치된 상태로 사용될 수 있다. 리튬 금속 박막이 집전체와 일체를 형성할 수 있다.

[0093] 리튬 금속을 포함하는 음극에서 집전체는 스테인레스 스틸, 구리, 니켈, 철 및 코발트로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 전도성이 우수한 금속성 기판이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 집전체는 전도성 산화물 기판, 전도성 고분자 기판 등일 수 있다. 또한, 집전체는 기판 전체가 전도성 재료로 이루어진 구조 외에 절연성 기판의 일 표면 상에 전도성 금속, 전도성 금속산화물, 전도성 고분자가 코팅된 형태 등 다양한 구조를 가질 수 있다. 상기 집전체는 유연성 기판일 수 있다. 따라서, 집전체는 쉽게 굽혀질 수 있다. 또한, 굽혀진 후에, 집전체는 원래 형태로 복원이 용이할 수 있다.

[0094] 또한, 리튬 금속을 포함하는 음극은 리튬 금속 외에 다른 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 리튬 금속을 포함하는 음극은 리튬 금속과 다른 음극활물질의 합금, 리튬 금속과 다른 음극활물질의 복합체 또는 리튬 금속과 다른 음극활물질의 혼합물일 수 있다.

- [0095] 리튬 금속을 포함하는 음극에 추가될 수 있는 다른 음극활물질로는 예를 들어, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이 금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0096] 예를 들어, 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 동일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0097] 예를 들어, 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 동일 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 비전이금속 산화물은 SnO₂, SiO_x(0<x<2) 동일 수 있다.
- [0099] 예를 들어, 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 동일 수 있다.
- [0100] 리튬 금속을 포함하는 음극 상에 보호층이 배치된다.
- [0101] 보호층은 음이온성 작용기를 가지는 고분자를 포함하는 조성물을 사용하여 제조될 수 있다.
- [0102] 예를 들어, 음이온성 작용기를 가지는 고분자를 포함하는 조성물이 제조된 후, 리튬 금속을 포함하는 음극 위에 직접 코팅되어 보호 음극이 얻어지거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅되고 상기 지지체로부터 박리시킨 음이온성 작용기 함유 고분자 필름이 리튬 금속을 포함하는 음극에 라미네이션되어 보호 음극이 얻어질 수 있다. 보호 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되지 않고 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 모든 다른 형태일 수 있다. 예를 들어, 보호 음극은 리튬 금속을 포함하는 음극 상에 음이온성 작용기 함유 고분자 조성물 잉크가 잉크젯 방식 등으로 인쇄되어 제조될 수 있다.
- [0103] 음이온성 작용기를 가지는 고분자를 포함하는 조성물은 음이온성 작용기 및 리튬 금속을 가지는 제2 고분자 분말과 음이온성 작용기 및 소듐이온, 칼륨이온 및 수소이온 중에서 선택되는 하나 이상을 가지는 제3 고분자를 별도로 준비한 후, 이들을 유기 용매에서 혼합하여 준비할 수 있다. 다르게는, 음이온성 작용기를 가지는 고분자를 포함하는 조성물은 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지며, 리튬 이온 함량이 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.55 내지 0.95인 제1 고분자 분말을 유기 용매에 용해시켜 준비할 수 있다. 음이온성 작용기 함유 고분자를 포함하는 조성물에 사용되는 유기 용매의 종류는 특별히 한정되지 않으며 디메틸아세트아미드, 디메틸술폰 등이 사용될 수 있다.
- [0104] 보호 음극의 제조방법에 대한 보다 구체적인 내용은 후술하는 보호 음극 제조방법 부분에서 설명한다.
- [0105] 다음으로, 양극이 준비된다.
- [0106] 양극활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비한다. 양극활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다.
- [0107] 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, Li_aA_{1-b}B_bD₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 및 0 ≤ b ≤ 0.5 이다); Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c(상기 식에서, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05,

$0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Ge}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

- [0108] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0109] 예를 들어, 양극활물질로서 LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFePO_4 등이 사용될 수 있다.
- [0110] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0111] 도전재로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0112] 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 추가적으로 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0113] 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0114] 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0115] 다음으로, 양극과 음극 사이에 배치될 세퍼레이터가 준비된다.
- [0116] 세퍼레이터는 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태일 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 폴리머 전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0117] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직

접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.

[0118] 세퍼레이터 제조에 사용될 수 있는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0119] 다음으로, 액체 전해질이 준비된다.

[0120] 예를 들어, 유기 전해액이 준비된다. 유기 전해액은 유기 용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[0121] 유기 용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸 카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 숙시노나이트릴, 디에틸글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸글리콜 디메틸에테르, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0122] 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0123] 예를 들어, 도 13에서 보여지는 바와 같이, 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 도면에는 도시되지 않으나, 상기 음극(2) 상에 복합전해질을 포함하는 전해질층이 형성되어 있다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.

[0124] 다르게는, 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성되고, 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0125] 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고효율이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량(EV) 등에 사용될 수 있다.

[0126] 리튬 전지는 반드시 리튬 이온 전지 또는 리튬 폴리머 전지로 한정되지 않으며, 리튬 공기 전지, 리튬 전고체 전지 등을 포함할 수 있다.

[0127] 다른 일 구현예에 따른 보호 음극 제조방법은 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 제2 고분자 분말을 준비하는 단계; 음이온성 작용기 및 소듐이온, 칼륨이온 및 수소이온 중에서 선택되는 하나 이상을 가지는 제3 고분자를 준비하는 단계; 유기 용매에서 제2 고분자 분말 및 제3 고분자를 첨가하여 고분자 조성물을 준비하는 단계; 상기 고분자 조성물을 리튬 음극의 일면 상에 도포 및 건조시켜 보호층을 배치하는 단계;를 포함한다.

[0128] 먼저, 음이온성 작용기 및 리튬 이온을 가지는 제2 고분자 분말을 준비하는 단계에서 음이온성 작용기를 포함하는 제3 고분자를 포함하는 알코올을 선택적으로 포함하는 수용액에 수산화리튬(LiOH) 등을 첨가하여 제3 고분자의 양성자 등을 리튬 금속 이온으로 치환하여 제2 고분자를 포함하는 용액을 준비할 수 있다. 제2 고분자를 포함하는 용액에서 용매를 제거하여 제2 고분자 분말을 준비할 수 있다.

[0129] 음이온성 작용기 및 소듐이온, 칼륨이온 및 수소이온 중에서 선택되는 하나 이상을 가지는 제3 고분자를 준비하는 단계에서 음이온성 작용기의 상대이온으로 수소이온, 소듐이온, 포타슘이온 등을 포함하는 제3 고분자를 상업적으로 입수하여 그대로 사용하거나 별도로 제조하여 준비할 수 있다.

[0130] 유기 용매에 제2 고분자 분말 및 제3 고분자를 첨가하여 고분자 조성물을 준비하는 단계에서 유기 용매에서 제 2, 3 고분자를 투입하여 고분자 조성물을 준비할 수 있다. 고분자 조성물에서 고분자의 함량은 10wt% 이하일 수 있다.

- [0131] 고분자 조성물을 리튬 음극의 일면 상에 도포 및 건조시켜 보호층을 배치하는 단계에서 고분자 조성물이 유기 용매를 포함함에 의하여 리튬 금속과의 부반응이 억제될 수 있다. 수용액을 포함하는 고분자 조성물은 리튬 금속에 적용할 수 없다.
- [0132] 한편, 고분자 조성물을 별도의 지지체 상에 도포 및 건조시켜 고분자 필름을 제조한 후, 제조된 고분자 필름을 리튬 음극 상에 배치하여 보호 음극을 제조할 수 있다.
- [0133] 또한, 음극의 일면 상에 보호층을 배치한 후에, 보호층과 음극을 압연하여 결합시키는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 압연은 열 및 압력을 가하여 수행될 수 있다.
- [0134] 다르게는, 보호 음극 제조방법은 음이온성 작용기 및 리튬 금속을 가지며, 리튬 금속 함량이 음이온성 작용기에 대한 당량비로 0.55 내지 0.95인 제1 고분자 분말을 준비하는 단계; 유기 용매에 제1 고분자 분말을 첨가하여 고분자 조성물을 준비하는 단계; 및 고분자 조성물을 리튬 음극의 일면 상에 도포 및 건조시켜 보호층을 배치하는 단계;를 포함할 수 있다. 또한, 음극의 일면 상에 보호층을 배치한 후에, 보호층과 음극을 압연하여 결합시키는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0135] 본 명세서에서, 치환기는 치환되지 않는 모그룹(mother group)에서 하나 이상의 수소 이온이 다른 원자이온이나 작용기를 교환됨에 의하여 유도된다. 다르게 기재하지 않으면, 어떠한 작용기가 "치환된"것으로 여겨질 때, 그것은 상기 작용기가 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알킬닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알케닐기, 탄소수 7 내지 40의 아릴기에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미한다. 작용기가 "선택적으로 치환된다"고 기재되는 경우에, 상기 작용기가 상술한 치환기로 치환될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0136] 본 명세서에서, "탄소수 a 내지 b"의 a 및 b는 특정 작용기(group)의 탄소수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 a 부터 b까지의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 4의 알킬기"는 1 내지 4의 탄소를 가지는 알킬기, 즉, CH_3- , CH_3CH_2- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ and $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 를 의미한다.
- [0137] 특정 라디칼에 대한 명명법은 문맥에 따라 모노라디칼(mon-radical) 또는 디라디칼(di-radical)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기가 나머지 분자에 대하여 두개의 연결지점을 요구하면, 상기 치환기는 디라디칼로 이해되어야 한다. 예를 들어, 2개의 연결지점을 요구하는 알킬기로 특정된 치환기는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, 등과 같은 디라디칼을 포함한다. "아킬렌"과 같은 다른 라디칼 명명법은 명확하게 상기 라디칼이 디라디칼임을 나타낸다.
- [0138] 본 명세서에서, "알킬기" 또는 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서 알킬기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 선택적으로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서 알킬기는 1 내지 6의 탄소원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, sec-부틸, 펜틸, 3-펜틸, 헥실 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.
- [0139] 본 명세서에서, "알케닐기"라는 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 2 내지 20의 탄소원자를 포함하는 탄화수소기로서 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 일 구현예에서, 알케닐기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서, 알케닐기는 2 내지 40의 탄소원자를 가질 수 있다.
- [0140] 본 명세서에서, "알킬닐기"라는 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 포함하는 2 내지 20의 탄소원자를 포함하는 탄화수소기로서 에티닐기, 1-프로피닐기, 1-부티닐기, 2-부티닐기 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 일 구현예에서, 알킬닐기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서, 알킬닐기는 2 내지 40의 탄소원자를 가질 수 있다.
- [0141] 본 명세서에서, "시클로알킬기"라는 용어는 완전히 포화된 카보사이클 고리 또는 고리시스템을 의미한다. 예를 들어, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실을 의미한다.
- [0142] 본 명세서에서, "방향족"이라는 용어는 공액(conjugated) 파이 전자 시스템을 가지는 고리 또는 고리 시스템을

의미하며, 탄소고리 방향족(예를 들어, 페닐기) 및 헤테로고리 방향족기(예를 들어, 피리딘)를 포함한다. 상기 용어는 전체 고리 시스템이 방향족이라면, 단일환고리 또는 융화된 다환고리(즉, 인접하는 원자쌍을 공유하는 고리)를 포함한다.

[0143] 본 명세서에서, "아릴기"라는 용어는 고리 골격이 오직 탄소만을 포함하는 방향족 고리, 고리 시스템(즉, 2개의 인접하는 탄소 원자들을 공유하는 2 이상의 융화된(fused) 고리), 또는 복수의 방향족 고리가 단일결합, -O-, -S-, -C(=O)-, -S(=O)₂-, -Si(Ra)(Rb)-(Ra 및 Rb는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기), 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 -C(=O)-NH-에 의하여 서로 연결된 고리를 의미한다. 상기 아릴기가 고리 시스템이면, 상기 시스템에서 각각의 고리는 방향족이다. 예를 들어, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페날트레닐기(phenanthrenyl), 나프타세닐기(naphthacenylyl) 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 상기 아릴기는 치환되거나 비치환되지 않을 수 있다.

[0144] 본 명세서에서 "아릴렌기"라는 용어는 2 이상의 연결지점을 요구하는 아릴기이다. 4가 아릴렌기는 4개의 연결지점을 요구하는 아릴기이며, 2가 아릴렌기는 2개의 연결지점을 요구하는 아릴기이다. 예를 들어, -C₆H₅-O-C₆H₅- 등이다.

[0145] 본 명세서에서, "헤테로아릴기"라는 용어는 하나의 고리, 복수의 융화된 고리, 또는 복수의 고리가 단일결합, -O-, -S-, -C(=O)-, -S(=O)₂-, -Si(Ra)(Rb)-(Ra 및 Rb는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기), 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 -C(=O)-NH-에 의하여 서로 연결된 고리를 가지며, 하나 이상의 고리 원자가 탄소가 아닌, 즉 헤테로원자인, 방향족 고리 시스템을 의미한다. 융화된 고리 시스템에서, 하나 이상의 헤테로원자는 오직 하나의 고리에 존재할 수 있다. 융화된 고리 시스템에서, 하나 이상의 헤테로원자는 오직 하나의 고리에 존재할 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 퓨라닐기(furanyl), 티에닐기(thienyl), 이미다졸릴기(imidazolyl), 퀴나졸리닐기(quinazolinylyl), 퀴놀리닐기(quinolinylyl), 이소퀴놀리닐기(isoquinolinylyl), 퀴녹살리닐기(quinoxalinylyl), 피리디닐기(pyridinylyl), 피롤릴기(pyrrolylyl), 옥사졸릴기(oxazolyl), 인돌릴기(indolylyl), 동일 수 있으나 이들로 한정되지 않는다.

[0146] 본 명세서에서 "헤테로아릴렌기"라는 용어는 2 이상의 연결지점을 요구하는 헤테로아릴기이다. 4가 헤테로아릴렌기는 4개의 연결지점을 요구하는 헤테로아릴기이며, 2가 헤테로아릴렌기는 2개의 연결지점을 요구하는 헤테로아릴기이다.

[0147] 본 명세서에서, "아랄킬기", "알킬아릴기"라는 용어는 탄소수 7 내지 14의 아랄킬기 등과 같이, 알킬렌기를 경유하여 치환기로서 연결된 아릴기를 의미하며, 벤질기, 2-페닐에틸기, 3-페닐프로필기, 나프틸알킬기를 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 일 구현예에서, 알킬렌기는 저급 알킬렌기(즉, 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기)이다.

[0148] 본 명세서에서, "시클로알케닐기"는 하나 이상의 이중결합을 가지는 카보사이틀 고리 또는 고리시스템으로서, 방향족 고리가 없는 고리 시스템이다. 예를 들어, 시클로헥세닐기이다.

[0149] 본 명세서에서 "헤테로사이클릴기"는 고리 골격에 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 비방향족 고리 또는 고리 시스템이다.

[0150] 본 명세서에서 "할로젠"은 원소주기율표의 17족에서 속하는 안정한 원소로서 예를 들어, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이며, 특히 불소 및/또는 염소이다.

[0151] 상기 제1 고분자 내지 제3 고분자의 중량평균분자량은 폴리스티렌 표준시료에 대하여 GPC(Gel Permeation Chromatography)에 의하여 측정된다.

[0152] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0153] (보호 음극의 제조)

[0154] 실시예 1: Li-Nafion:H-Nafion=80:20

[0155] 비치환 나피온(Nafion[®] solution, Aldrich, ~5% 물/알코올 혼합 용액, 이온 당량(equivalent weight) 1000~1100 g/equivalent mol)에 술포산에 대하여 당량비로 1.0 당량의 LiOH 수용액을 첨가하여, 나피온의 -SO₃H

중 1당량의 $-SO_3H$ 가 $-SO_3Li$ 로 치환된 리튬 이온 함유 나피온 용액을 준비하였다.

- [0156] 상기 리튬 이온 함유 나피온 용액에서 용매를 제거하고 리튬 이온 함유 나피온 분말을 수득하였다.
- [0157] DMAc(Dimethylacetamide)용매에 리튬 이온 함유 나피온 분말과 비치환 나피온(Nafion[®] solution, Aldrich, ~5% 물/알코올 혼합 용액)을 첨가하여 나피온 함량 5%의 혼합 용액을 준비하였다.
- [0158] 혼합 용액에서 비치환 나피온과 리튬 이온 함유 나피온의 중량비는 80:20 이었다.
- [0159] 상기 혼합 용액을 리튬 호일 상에 마이크로미터 블레이더를 사용하여 코팅한 후 진공 건조하여 리튬 금속 상에 두께 약 3 μ m 보호층이 코팅된 보호 음극을 제조하였다.
- [0160] 도 1 및 도 2 에 보호층이 코팅된 보호 음극의 단면 및 표면에 대한 주사전자현미경(SEM) 이미지가 보여진다.
- [0161] 실시예 2: Li-Nafion:H-Nafion=60:40
- [0162] 혼합 용액에서 비치환 나피온과 리튬 이온 함유 나피온의 중량비를 60:40으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 보호 음극을 제조하였다.
- [0163] 실시예 3: Li-Nafion:H-Nafion=40:60
- [0164] 혼합 용액에서 비치환 나피온과 리튬 이온 함유 나피온의 중량비를 40:60으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 보호 음극을 제조하였다.
- [0165] 실시예 4: Li-Nafion:H-Nafion=20:80
- [0166] 혼합 용액에서 비치환 나피온과 리튬 이온 함유 나피온의 중량비를 20:80으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 보호 음극을 제조하였다.
- [0167] 실시예 5: Li-Nafion:H-Nafion=80:20 및 무기 입자 추가
- [0168] 혼합 용액에서 나피온 100 중량부에 대하여 무기입자인 Al_2O_3 (입경 480nm)를 25 중량부를 추가적으로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 보호 음극을 제조하였다.
- [0169] 비교예 1: Li foil
- [0170] 리튬 호일을 그대로 음극으로 사용하였다.
- [0171] 비교예 2: Li-Nafion:H-Nafion= 0 : 100
- [0172] 혼합 용액에서 비치환 나피온만을 사용하고, 리튬 이온 함유 나피온을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 보호 음극을 제조하였다.
- [0173] 비교예 3: Li-Nafion:H-Nafion= 100 : 0
- [0174] 혼합 용액에서 리튬 이온 함유 나피온만을 사용하고 비치환 나피온을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 보호 음극을 제조하였다.
- [0175] (Li 대칭셀의 제조)
- [0176] 실시예 6
- [0177] 실시예 1에서 제조된 보호 음극 및 리튬 호일을 각각 제1 전극 및 제2 전극으로 사용하고, 상기 제1 전극 및 제2 전극 사이에 폴리프로필렌 격리막(separator, Celgard 3510)을 배치하고, 1.0M $LiPF_6$ 가 에틸렌카보네이트(EC):디에틸카보네이트(DEC)의 1:1 부피비 혼합 용매에 용해된 액체 전해질을 사용하여 대칭셀을 제조하였다.
- [0178] 실시예 7 내지 10
- [0179] 실시예 2 내지 5에서 제조된 보호 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 대칭셀을 제조하였다.
- [0180] 비교예 4 내지 6
- [0181] 비교예 1 내지 3에서 제조된 보호 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 대칭셀을 제조하

였다.

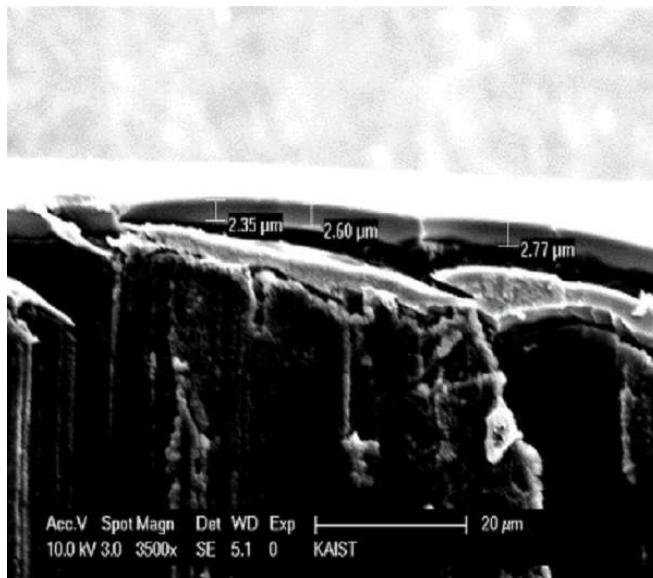
- [0182] (폴셀의 제조)
- [0183] 실시예 11
- [0184] LiCoO₂ 분말과 탄소도전재(Super-P; Timcal Ltd.)를 90:5의 무게비로 균일하게 혼합한 후 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더 용액을 첨가하여 활물질:탄소 도전재:바인더=90:5:5의 무게비가 되도록 양극활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0185] 제조된 슬러리를 알루미늄 기판 (두께: 15 μ m) 상에 닥터블레이드를 사용하여 코팅하고 이를 120 $^{\circ}$ C에서 감압 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 시트 형태로 만들어 양극을 제조하였다.
- [0186] 상기에서 제조된 양극과 상기 실시예 1에서 제조된 보호 음극 사이에 유리섬유 분리막(separator, Whatman, CAT No. 1823-047)을 배치하고, 액체 전해질을 주입하여 코인셀을 제조하였다. 상기 보호 음극은 보호층이 양극에 대향하도록 배치되었다.
- [0187] 액체 전해질은 1.0M LiPF₆가 에틸렌카보네이트(EC):디에틸카보네이트(DEC)의 1:1 부피비 혼합 용매에 용해된 용액이다.
- [0188] 실시예 12 내지 15
- [0189] 실시예 2 내지 5에서 제조된 보호 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 폴셀을 제조하였다.
- [0190] 비교예 7 내지 9
- [0191] 비교예 1 내지 3에서 제조된 보호 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 폴셀을 제조하였다.
- [0192] 평가예 1: 전기화학적 안정성 평가
- [0193] 실시예 6 내지 10 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 대칭셀에 대하여 1mA/cm²의 전류 밀도를 사용하여 도금/용출(deposition/stripping) 사이클을 반복적으로 수행하여 그 결과의 일부를 도 3 내지 9에 각각 나타내었다
- [0194] 비교예 4, 비교예 5 및 실시예 6 내지 10에서 제조된 대칭셀에 대하여 1mA/cm²의 전류 밀도를 사용하여 도금/용출(deposition/stripping) 사이클을 반복적으로 수행하는 동안 제1 전극의 전압 변화를 도 3 내지 9에 각각 나타내었다.
- [0195] 1회의 도금/용출 사이클 당 소요 시간은 2시간이었다.
- [0196] 도 3에서 보여지는 바와 같이 보호층이 없는 리튬 호일 음극을 포함하는 비교예 4의 대칭셀은 470시간 후 전압이 불안정해졌다.
- [0197] 도 4에서 보여지는 바와 같이 비치환된 나피온으로 이루어진 보호층이 배치된 보호 음극을 포함하는 비교예 5의 대칭셀은 약 250 시간 후 전압이 불안정해졌다. 비교예 5의 대칭셀은 비교예 4의 대칭셀보다 안정성이 저하되었다.
- [0198] 도 5 내지 8에서 보여지는 바와 같이 리튬 함유 나피온과 비치환된 나피온을 동시에 포함하는 보호층이 배치된 보호 음극을 포함하는 실시예 6 내지 9의 대칭셀은 비교예 4 및 5에 비해 모두 안정한 전압 거동과 낮은 과전압을 보였다. 특히, 도 5에서 보여지는 바와 같이 실시예 6의 대칭셀은 약 800 시간까지 전압이 안정하였고, 과전압도 낮았다.
- [0199] 도 9에서 보여지는 바와 같이 리튬 함유 나피온과 비치환된 나피온 및 Al₂O₃ 무기입자를 동시에 포함하는 보호층이 배치된 보호 음극을 포함하는 실시예 10의 대칭셀은 약 800시간 이상 전압이 안정하였고, 과전압도 낮았다.
- [0200] 평가예 2: 폴셀 충방전 실험
- [0201] 실시예 11 내지 15 및 비교예 7 내지 9에서 제조된 리튬전지(full cell)를 상온(25 $^{\circ}$ C)에서 리튬 금속 대비 3.0 ~ 4.2 V의 전압 범위에서 0.65 mA/cm²의 정전류로 800회 충방전시켰다. 충방전 실험 결과의 일부를 도 10에

나타내었다.

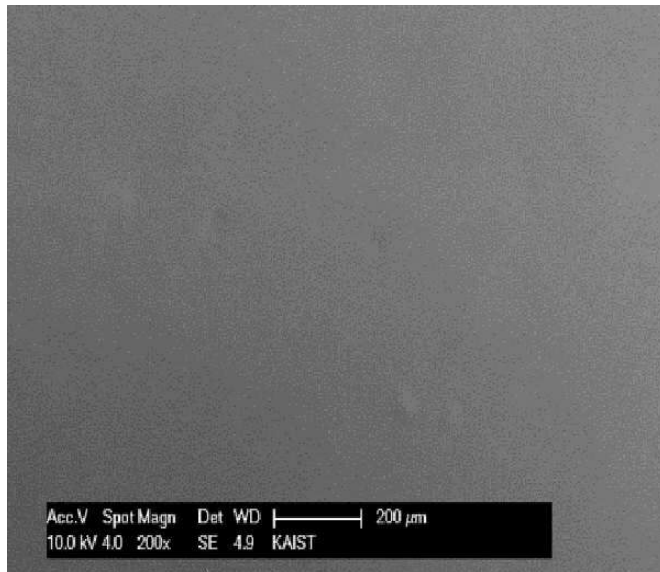
- [0202] 실시예 11 및 비교예 7에서 리튬전지에 대한 충방전 실험 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0203] 도 10에 충방전 사이클에 따른 리튬전지의 쿨롱 효율을 나타내었다. 쿨롱 효율은 하기 수학적 식 1로부터 계산된다.
- [0204] <수학적 식 1>
- [0205]
$$\text{쿨롱 효율(\%)} = [\text{n}^{\text{th}} \text{ 사이클 방전용량} / \text{n}^{\text{th}} \text{ 사이클 충전용량}] \times 100$$
- [0206] 도 10에서 보여지는 바와 같이, 보호 음극을 포함하는 실시예 11의 리튬전지는 800 사이클까지 충방전 효율의 큰 변화가 없었다.
- [0207] 이에 반해, 보호층이 없는 리튬 호일 음극을 포함하는 비교예 7의 리튬전지는 사이클이 증가함에 따라 지속적으로 충방전효율이 감소하였다.
- [0208] 또한, 도 11에 보여지는 바와 같이 비교예 7의 리튬 전지에서 리튬 금속 표면에 덴드라이드 및/또는 수지상 리튬의 성장을 확인하였다. 이에 반해, 도 12에서 보여지는 바와 같이 실시예 11의 리튬 전지에서는 비교적 균일한 음극 표면이 유지됨을 확인하였다.
- [0209] 따라서, 실시예 11의 리튬전지에서 보호 음극의 보호층이 리튬 금속 표면에서의 덴드라이트 또는 수지상 리튬의 성장을 억제함에 의하여, 이로 인한 음극 표면에서의 전해액의 분해가 억제되기 때문에 우수한 충방전 효율이 유지되는 것으로 판단된다.
- [0210] 이에 반해, 비교예 7의 리튬전지에서 리튬 금속 표면에서의 덴드라이트 또는 수지상 리튬이 지속적으로 성장함에 의하여, 이로 인한 음극 표면에서의 전해액의 분해가 촉진되기 때문에 충방전 효율이 지속적으로 저하되는 것으로 판단된다.

도면

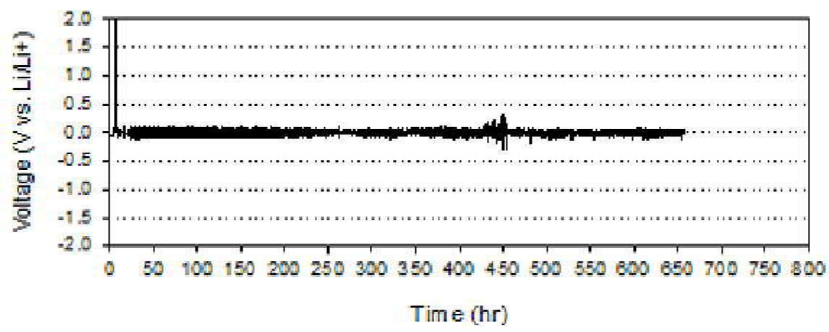
도면1



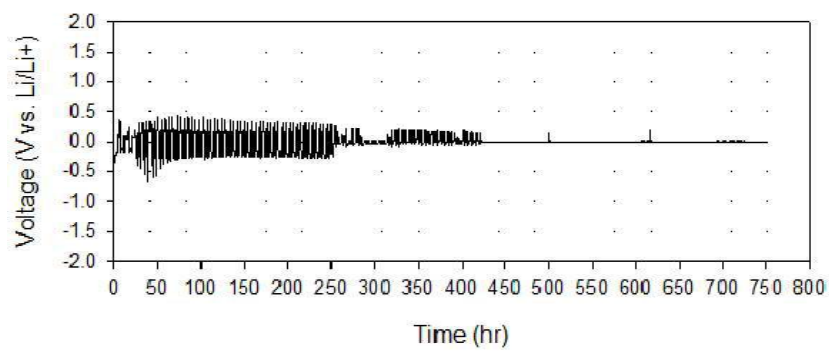
도면2



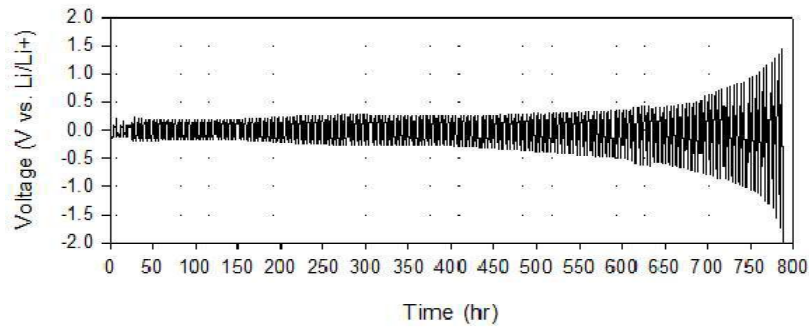
도면3



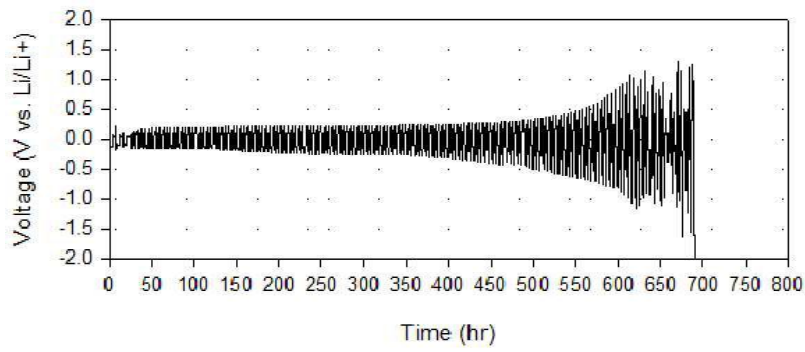
도면4



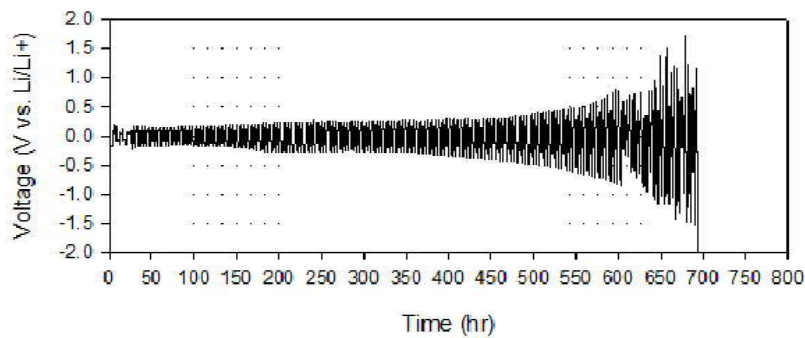
도면5



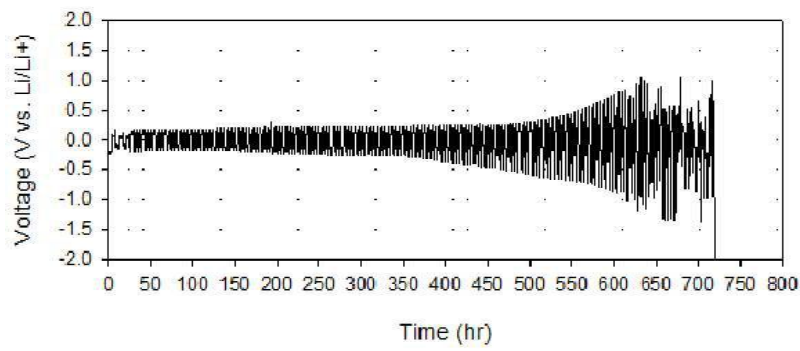
도면6



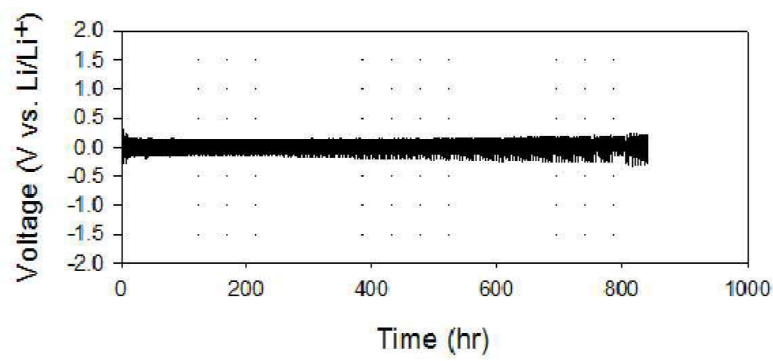
도면7



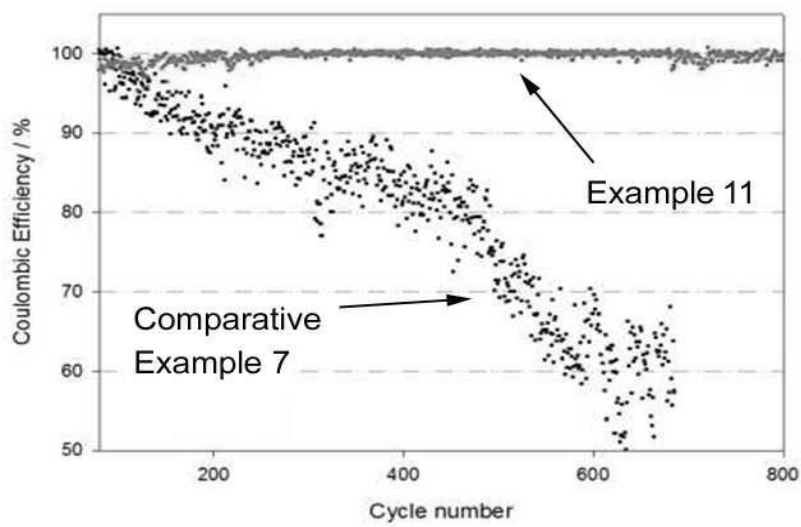
도면8



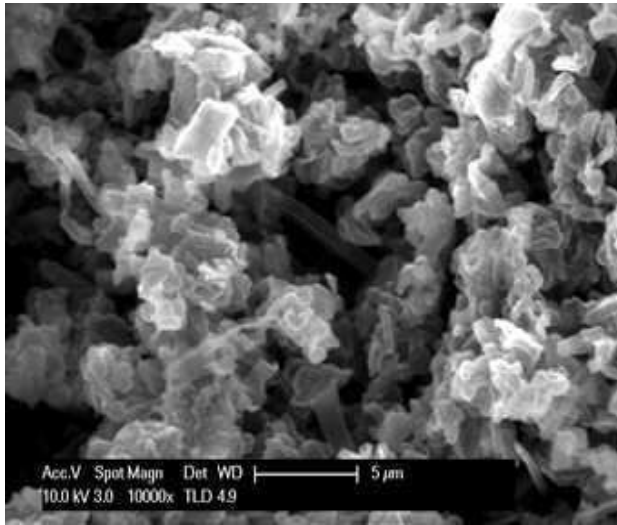
도면9



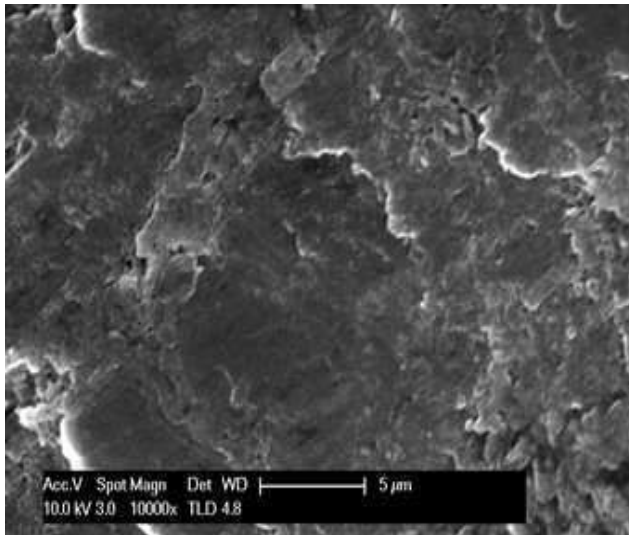
도면10



도면11



도면12



도면13

