



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0101807
(43) 공개일자 2019년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0022209
(22) 출원일자 2018년02월23일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
채오병
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
이상욱
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
김제영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
(74) 대리인
특허법인태평양

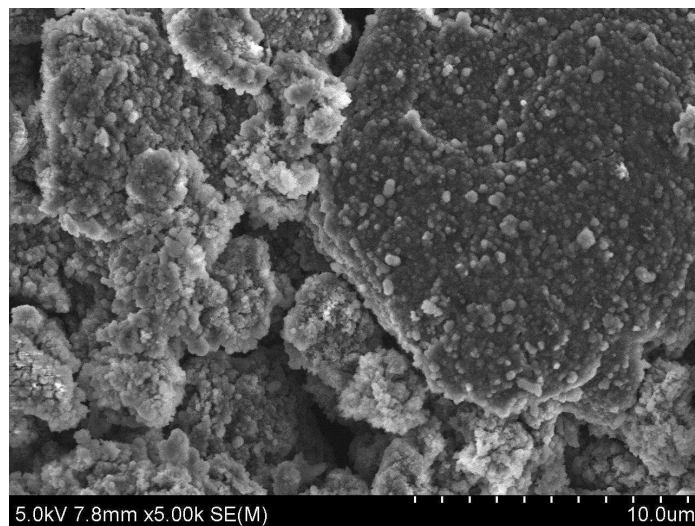
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극, 이의 제조방법 및 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성되고, 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질은 전리튬화에 의해 삽입된 리튬을 포함하며, 특정 수확식에 의해 계산되는 상기 음극 활물질의 전리튬화도는 5% 내지 50%인, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 10/446 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/043 (2013.01)

H01M 4/0459 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

음극 집전체; 및

상기 음극 집전체 상에 형성되고, 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고,

상기 음극 활물질은 전리튬화에 의해 삽입된 리튬을 포함하며,

상기 음극 활물질의 하기 수학적 1로 계산되는 전리튬화도는 5% 내지 50%인, 리튬 이차전지용 음극:

[수학적 1]

$$\text{전리튬화도}(\%) = (A_0 - A)/A_0 \times 100$$

상기 수학적 1 중, A_0 은 상기 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이고, A는 상기 전리튬화 후의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 실리콘계 물질은 $\text{SiO}_x(0 \leq x < 2)$ 로 표시되는 화합물을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 음극 활물질은 탄소계 물질을 더 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 탄소계 물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 슈퍼 P, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 음극 활물질은 상기 탄소계 물질 및 상기 실리콘계 물질을 50:50 내지 95:5의 중량비로 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 6

음극 집전체 상에 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하는 단계;

상기 음극 활물질층 상에 리튬 금속 파우더를 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포하는 단계;

상기 리튬 금속 파우더가 도포된 상기 음극 활물질층을 압착하는 단계;
 압착된 상기 음극 활물질층을 제1 전해액에 함침시키는 단계; 및
 함침시킨 상기 음극 활물질층을 건조시키는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 압착은 0.2kN/cm 내지 30kN/cm의 선압으로 수행되는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 리튬 금속 파우더의 평균 입경(D₅₀)은 5 μ m 내지 200 μ m인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 따른 리튬 이차전지용 음극;
 양극;
 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재된 분리막; 및
 제2 전해액을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극, 이의 제조방법 및 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 다양한 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지는 양극 활물질로서, 층상 결정구조의 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂), 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스핀넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)을 일반적으로 사용한다. 또한, 음극 활물질로서 탄소계 물질이 주로 사용되며, 최근에는 고용량 이차전지의 수요 증가로 탄소계 물질보다 10배 이상의 유효 용량을 가지는 금속 실리콘 또는 실리콘 산화물과 같은 실리콘계 음극 활물질을 사용하는 기술이 연구되고 있다.

[0005] 그러나, 리튬 이차전지는 다양한 문제점들을 내포하고 있는 바, 그 중의 일부는 음극의 제조 및 작동 특성과 관련한 문제점들이다.

[0006] 예를 들어, 탄소계 음극 활물질은 초기 충방전 과정(활성화 과정)에서 음극 활물질의 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 층(layer)이 형성되는 바, 그로 인해 초기 비가역 현상이 유발됨은 물론, 계속적인 충방전 과정에서 SEI 층의 붕괴 및 재생 과정에서 전해액이 고갈되어 전지 용량이 감소하는 문제점을 가지고 있다.

[0007] 한편, 금속 실리콘은 고용량을 나타내지만, 사이클이 진행됨에 따라 부피 팽창률이 300% 이상이 되어 저항 증가

및 전해액 부반응 증가로 이어질 수 있는 바 전극구조 손상 등 SEI 층의 형성에 따른 문제점이 심화될 수 있다.

[0008] 실리콘 산화물은 금속 실리콘에 비해 부피 팽창률이 낮고 내구수명 특성도 우수해서 사용을 고려할 수 있지만, 이 역시 충전 시에 SEI 층 형성과 활물질 내의 산소로 인한 Li_2O 발생으로 인해 초기 비가역이 크다는 문제점을 가지고 있다.

[0009] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 실리콘계 음극 활물질에 전리튬화(pre-lithiation)를 시도하여 큰 비가역 용량의 원인이 되는 실리콘계 음극 활물질에 있는 산소를 리튬 산화물로 변경시키는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0010] 종래에는 음극을 전리튬화하기 위해서, 리튬 금속박막과 같은 리튬 소스를 음극 활물질층 표면에 압착하여 리튬 이온을 음극 활물질로 삽입시키는 방법이 주로 사용되었다. 이러한 방법은 실리콘계 음극 활물질의 초기 비가역을 줄여서 수명을 향상시킬 수 있지만, 리튬 소스를 실리콘계 음극 활물질에 전리튬화를 시키는 과정에서 부산물이 많이 발생하고 리튬 산화물이 거의 실리콘계 음극 활물질의 표면에만 생성되기 때문에 비가역을 줄이는데 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0092529호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 일 과제는 음극의 충방전시 전해액과의 부반응을 방지하고 이에 따른 가스 발생을 효과적으로 저감시킴으로써, 우수한 용량 특성 및 저항 증가 방지 효과를 갖는 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 과제는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 또한, 본 발명의 또 다른 과제는 전술한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지 및 리튬 이차전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성되고, 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질은 전리튬화에 의해 삽입된 리튬을 포함하며, 상기 음극 활물질의 하기 수학적 1로 계산되는 전리튬화도는 5% 내지 50%인, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

[0016] [수학적 1]

[0017] 전리튬화도(%) = $(A_0 - A)/A_0 \times 100$

[0018] 상기 수학적 1 중, A_0 은 상기 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이고, A는 상기 전리튬화 후의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이다.

[0019] 또한, 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 음극 집전체 상에 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하는 단계; 상기 음극 활물질층 상에 리튬 금속 파우더를 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포하는 단계; 상기 리튬 금속 파우더가 도포된 상기 음극 활물질층을 압착하는 단계; 압착된 상기 음극 활물질층을 제1 전해액에 함침시키는 단계; 및 함침시킨 상기 음극 활물질층을 건조시키는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은 특정의 전리튬화도(extent of pre-lithiation)를 갖는 음극 활물질을 포함하며, 이에 따라 음극의 충방전시 전해액과의 부반응에 의해 발생하는 가스를 효과적으로 저감시킬 수 있다. 이에 따라 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은 우수한 용량 특성, 저항 증가 방지 효과, 사이클 특성 향상 효과를 가진다.
- [0022] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 음극 조립시 전해액 함침 공정을 수행한다. 이에 따라 음극 활물질에 대한 균일한 리튬화가 가능하고, 활물질층 표면에 안정적인 피막을 형성할 수 있어 전해액 부반응으로 인한 가스 발생을 효과적으로 감소시킬 수 있다.
- [0023] 이에 따라, 전술한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 용량 특성 및 사이클 특성을 가질 수 있고, 지속적인 충방전에 따른 저항 증가가 효과적으로 방지될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예 1에 따른 전지에 있어서 충방전 300 사이클 이후의 외관을 관찰한 사진이다.
- 도 2는 비교예 1에 따른 전지에 있어서 충방전 300 사이클 이후의 외관을 관찰한 사진이다.
- 도 3은 실시예 1에 따른 전지에 있어서 충방전 300 사이클 이후의 음극 활물질층 외관을 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM)으로 관찰한 사진이다.
- 도 4는 비교예 3에 따른 전지에 있어서 충방전 300 사이클 이후의 음극 활물질층의 외관을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0026] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0027] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0028] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0030] 리튬 이차전지용 음극

- [0031] 이하, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극에 대해 설명한다.
- [0032] 구체적으로 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성되고, 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질은 전리튬화에 의해 삽입된 리튬을 포함하며, 상기 음극 활물질의 하기 수학적 1로 계산되는 전리튬화도는 5% 내지 50%이다.
- [0033] [수학적 1]
- [0034] 전리튬화도(%) = $(A_0 - A)/A_0 \times 100$
- [0035] 상기 수학적 1 중, A_0 은 상기 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이고, A는 상기 전리튬화 후의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이다.

- [0036] 상기 음극 집전체로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로는, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0037] 상기 음극 집전체는 다양한 형태를 가질 수 있으며, 구체적으로는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등의 형태일 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 음극 집전체는 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$, 또는 $4\mu\text{m}$ 내지 $400\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $5\mu\text{m}$ 내지 $300\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 상기 음극집전체의 두께는 상기 범위에 반드시 한정되는 것은 아니고, 리튬 이차전지용 음극의 전체 용량 등에 따라서 그 범위가 달라질 수 있다.
- [0039] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체 상에 형성된다.
- [0040] 상기 음극 활물질층은 실리콘계 물질을 포함한다.
- [0041] 상기 실리콘계 물질은 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 또는 음극 활물질층에 우수한 용량 특성, 내구성을 부여할 수 있다. 또한, 상기 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질은 후술하는 전리튬화(pre-lithiation) 및 전리튬화도 범위에 의해 계속적인 충방전에 따른 사이클 특성 열화가 효과적으로 방지되므로 사이클 특성도 향상시킬 수 있다.
- [0042] 상기 실리콘계 물질은 SiO_x ($0 \leq x < 2$)로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. SiO_2 의 경우 리튬이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 상기 범위 내인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 실리콘계 산화물은 SiO 일 수 있다.
- [0043] 상기 음극 활물질은 전술한 실리콘계 물질 외에 사이클 특성 또는 전지 수명 성능을 더 향상시킨다는 측면에서 탄소계 물질을 더 포함할 수 있다.
- [0044] 구체적으로, 상기 탄소계 물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소계 물질인 것일 수 있으며, 바람직하게는, 인조 흑연, 천연 흑연 및 상기 인조 흑연 및 상기 천연 흑연의 혼합물일 수 있다.
- [0045] 구체적으로, 상기 음극 활물질은 용량 특성 및 사이클 특성을 동시에 개선시키는 측면에서 상기 실리콘계 물질과 상기 탄소계 물질을 모두 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로 상기 음극 활물질은 상기 탄소계 물질 및 상기 실리콘계 물질을 50:50 내지 95:5의 중량비, 바람직하게는 60:40 내지 80:20의 중량비로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 범위일 때 셀 용량 및 사이클 특성의 동시 향상 측면에서 바람직하다.
- [0046] 상기 음극 활물질은 전리튬화에 의해 삽입된 리튬을 포함한다.
- [0047] 상기 리튬은 전리튬화에 의해 음극 활물질 내부 및/또는 표면으로 삽입될 수 있다. 상기 리튬은 리튬 이온, 리튬 화합물 및/또는 금속 리튬 형태로 상기 음극 활물질에 삽입되거나, 삽입된 후 상기 음극 활물질과 반응하여 합금화될 수 있다.
- [0048] 본 명세서에서 전리튬화란 전지의 작동 전 또는 전지 제조 후 전해액 주액 또는 함침 전, 리튬을 음극 활물질 내로 삽입하여 미리 리튬화(lithiation)시키는 것을 의미할 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 음극 활물질은 전리튬화에 의해 리튬이 삽입되며, 상기 음극 활물질의 초기 비가역 문제를 효과적으로 방지할 수 있고, 전해액과의 부반응에 따른 가스 발생을 우수한 수준으로 저감할 수 있어, 이에 따라 사이클 특성 및 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0050] 상기 음극 활물질의 전리튬화도는 5% 내지 50%, 바람직하게는 10% 내지 30%, 보다 바람직하게는 10% 내지 25%일 수 있다.
- [0051] 본 명세서에서 전리튬화도는 음극 활물질에 리튬화(lithiation)시킬 수 있는 최대량 대비 실제 리튬화된 비율로 정의될 수 있다. 또는, 전리튬화도는 음극 활물질에 삽입될 수 있는 리튬 이온의 최대량 대비 실제로 음극 활물질에 삽입된 리튬 이온의 양으로 정의될 수 있다.
- [0052] 보다 구체적으로 상기 전리튬화도는 전기화학 충방전기를 이용하여 하기 수학적 1에 의해 계산될 수 있다.
- [0053] [수학적 1]

- [0054] 전리튬화도(%) = $(A_0 - A)/A_0 \times 100$
- [0055] 상기 수학식 1 중, A_0 은 상기 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이고, A는 상기 전리튬화 후의 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극과 대극인 리튬 금속으로 제조한 반쪽 셀에 있어서, CC 모드로 0.005V의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V를 유지하여 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전했을 때의 충전 용량이다.
- [0056] 본 발명은 전술한 범위의 전리튬화도를 가짐으로써, 음극의 표면 상에 부동태 막이 균일하고 안정적으로 형성될 수 있어 전지 가역 용량이 향상될 수 있으며, 이에 따라 전지의 사이클 특성이 개선될 수 있다. 또한, 실리콘계 물질을 음극 활물질로 사용함에 따라 발생할 수 있는 전해액 부반응에 의한 가스 발생이 현저하게 저감될 수 있어 지속적인 충방전에 따른 전지의 파괴 팽창이 방지될 수 있고, 이에 따라 전지의 수명 특성이 향상되며, 전극 구조의 손상이 방지될 수 있다. 또한, 상술한 범위의 전리튬화도를 갖는 전리튬화된 음극 활물질 및 이를 포함하는 음극은 이에 대한 대극(양극)과의 충전 및 방전 균형이 바람직하게 조절되어 용량 특성 및 사이클 특성이 우수하게 구현될 수 있다.
- [0057] 상기 음극 활물질의 전리튬화도가 5% 미만이면 음극의 표면 상에 부동태 막의 균일한 형성이 어려워 전지의 수명 성능 개선 효과가 미미할 수 있고, 50% 초과이면 과도한 리튬화에 의해 실제 셀의 전기화학적 충전시 리튬이 금속 형태로 석출될 우려가 있다.
- [0058] 상기 음극 활물질층은 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 및 상기 집전체와의 접착력을 향상시켜 전지의 성능을 향상시키기 위하여 사용되는 것으로서, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산(poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 음극 활물질층의 두께는 10 μ m 내지 100 μ m, 바람직하게는 50 μ m 내지 80 μ m일 수 있다.
- [0062] 전술한 리튬 이차전지용 음극은 실리콘계 물질을 포함하고 특정 전리튬화도를 갖는 음극 활물질을 포함함으로써, 우수한 사이클 특성을 가짐과 동시에 우수한 용량 특성을 구현할 수 있다.
- [0064] **리튬 이차전지용 음극의 제조방법**
- [0065] 또한, 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [0066] 구체적으로 본 발명의 전술한 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 음극 집전체 상에 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하는 단계; 상기 음극 활물질층 상에 리튬 금속 파우더를 0.05mg/cm² 내지 0.5mg/cm²의 로딩량으로 도포하는 단계; 상기 리튬 금속 파우더가 도포된 상기 음극 활물질층을 압착하는 단계; 압착된 상기 음극 활물질층을 제1 전해액에 함침시키는 단계; 및 함침시킨 상기 음극 활물질층을 건조시키는 단계를 포함한다.
- [0067] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 전극 조립체 제조 후 전해액을 주입함으로써 전리튬화를 수행하는 것이 아니라, 음극 제조 시에 압착된 음극 활물질층을 제1 전해액에 함침 및 건조함으로써 전리튬화를 수행한 이후에 전극 조립체를 제조하게 된다. 이에 따라 활물질층 표면에 안정적인 피막을 형성할 수 있어 전해액

부반응으로 인한 가스 발생을 효과적으로 감소시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 전극 조립체 제조 후 전해액 주액에 의해 리튬 금속 파우더가 이온화되어 없어지면서 생기는 전극 표면의 빈 공간 발생 및 셀의 뒤틀림 현상을 방지할 수 있으므로, 리튬 이차전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0068] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 리튬 금속 파우더를 특정 로딩량으로 음극 활물질층 상에 도포, 압착함으로써, 음극 활물질에 대한 균일한 리튬화가 가능하며, 상술한 본 발명에 따른 전리튬화도의 제어가 가능하여 상기 음극 활물질의 초기 비가역 문제를 효과적으로 방지할 수 있고, 전해액과의 부반응에 따른 가스 발생을 우수한 수준으로 저감할 수 있어, 이에 따라 전지의 사이클 특성 및 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 이하, 전술한 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 설명한다.
- [0070] 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 음극 집전체 상에 실리콘계 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0071] 상기 음극 집전체, 상기 음극 활물질 및 상기 음극 활물질층에 대한 설명은 전술하였다.
- [0072] 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 상기 음극 활물질층 상에 리튬 금속 파우더를 도포하는 단계를 포함한다.
- [0073] 상기 리튬 금속 파우더의 도포는 상기 음극 활물질층 상에 상기 리튬 금속 파우더를 뿌리거나, 로딩하거나 배치함으로써 상기 음극 활물질과 상기 리튬 금속 파우더를 접촉 또는 대면시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 금속 파우더는 스프레이 분사 등에 의해 상기 음극 활물질층 상에 도포될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 리튬 금속 파우더는 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량, 바람직하게는 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$, 보다 바람직하게는 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 내지 $0.3\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 상기 음극 활물질층 상에 도포되며, 이에 따라 전술한 본 발명에 따른 전리튬화도 구현이 가능할 수 있다. 만일 상기 리튬 금속 파우더가 $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ 미만의 로딩량으로 도포되면 음극 표면 상의 부동태막이 균일하게 형성되기 어려워 전지의 수명 성능 개선 효과가 미미하며, $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 초과로 로딩량으로 도포되면 과도한 리튬화로 인한 리튬 불순물 석출 발생 우려가 있다.
- [0075] 상기 리튬 금속 파우더의 평균 입경(D_{50})은 $5\mu\text{m}$ 내지 $200\mu\text{m}$, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $20\mu\text{m}$ 내지 $80\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 $30\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 리튬 금속 파우더가 상기 범위의 평균 입경을 가질 때 파우더 표면의 부반응의 방지, 전리튬화시 우수한 이온화 측면에서 좋고, 이에 따라 충방전 특성 및 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0076] 본 명세서에서 평균 입경(D_{50})은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 개수 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.
- [0077] 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 상기 리튬 금속 파우더가 배치된 상기 음극 활물질층을 압착하는 단계를 포함한다.
- [0078] 상기 압착 공정을 거쳐, 상기 리튬 금속 파우더가 음극 활물질과 합금화되거나, 상기 음극 활물질 내부에 리튬 이온, 리튬 화합물 및/또는 리튬 금속 형태로 삽입, 분포될 수 있다.
- [0079] 상기 압착 공정은 롤프레스 등을 통해 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0080] 상기 압착 공정에서 가해지는 압력은 선압으로 $0.2\text{kN}/\text{cm}$ 내지 $30\text{kN}/\text{cm}$, 바람직하게는 $0.5\text{kN}/\text{cm}$ 내지 $10\text{kN}/\text{cm}$ 일 수 있다. 상기 음극 활물질층이 상술한 압력 범위에서 압착될 경우, 상기 리튬 금속 파우더가 상기 음극 활물질층에 용이하게 고루 분포, 삽입될 수 있으면서도, 상기 음극 활물질층이 지나친 압력으로 손상되거나 공극률이 변화하는 등의 변형이 일어나지 않을 수 있다.
- [0081] 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 압착된 상기 음극 활물질층을 제1 전해액에 침지시켜 리튬 이차전지용 음극을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0082] 예를 들면, 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 압착된 음극, 양극 및 분리막을 조립하여 전극 조립체를

제조한 후에 전해액이 주입하여 리튬 이차전지를 제조하는 것이 아니라, 개별적으로 음극 제조 시에 압착된 음극 활물질층을 제1 전해액에 함침한다. 이에 따라 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 리튬 금속 파우더를 고르게 분포시키고, 전해액에 이온화, 확산시킬 수 있는 바 빈 공간의 발생을 효과적으로 방지할 수 있으므로, 리튬 이차전지의 급속 충방전 특성 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 실리콘계 물질을 음극 활물질로 사용함에 따라 발생될 수 있는 전해액 부반응에 의한 가스 발생이 현저하게 저감될 수 있어 계속적인 충방전에 따른 전지의 부피 팽창이 방지되며, 이에 따라 전지의 수명 특성이 향상되며, 전극 구조의 손상이 방지될 수 있다.

[0083] 상기 제1 전해액은 리튬 이차전지용 음극에 통상적으로 적용되는 제1 전해질 및 제1 비수계 유기 용매를 제한 없이 포함할 수 있다.

[0084] 본 발명에서 사용되는 제1 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예컨대 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0085] 상기 제1 전해액에 포함되는 제1 비수계 유기 용매로는 이차 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸 설펜옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0086] 선택적으로, 본 발명에 따라 사용되는 제1 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0087] 상기 제1 전해액 함침 시간에 특별한 제한은 없으나, 상기 제1 전해액 함침은 충분한 리튬 금속 파우더의 이온화, 전리튬화를 고려하는 측면에서 20 내지 80분 동안 수행될 수 있다.

[0088] 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 상기 함침시킨 상기 음극 활물질층을 건조시키는 단계를 포함한다.

[0089] 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 리튬 금속 파우더를 상기 음극 활물질층에 배치한 후 제1 전해액 함침 및 건조 공정을 수행함으로써 음극 활물질의 전리튬화가 이루어질 수 있다. 이에 따라 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 전극 조립체 제조 후 전해액을 주입함으로써 전리튬화를 하는 경우에 비해 리튬 금속 파우더가 용해됨으로써 발생될 수 있는 공극 발생을 줄이고 전극의 뒤틀림 현상을 감소시키며, 활물질층 내 리튬 금속 파우더의 이온화 정도를 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 전리튬화에 의한 안정적인 부동태 막 형성이 가능하여 전해액 부반응에 의한 가스 발생이 현저하게 방지될 수 있어 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0090] 건조 방법에 특별한 제한은 없으며, 예를 들면 미온 자연 건조 방법에 의할 수 있다. 상기 건조는 음극 활물질, 전해액 등의 함량에 대해 적절히 조절될 수 있으며, 예를 들면 25℃ 내지 60℃에서 10분 내지 180분 동안 수행될 수 있다.

[0092] 리튬 이차전지

[0093] 또한, 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 리튬 이차전지는 전술한 리튬 이차전지용 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 제2 전해액을 포함할 수

있다.

- [0094] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극 구조체에 본 발명의 제2 전해액을 주입하여 제조할 수 있다. 이때, 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 세퍼레이터는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [0095] 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극활물질 및 선택적으로 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극활물질 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.
- [0096] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2$, $q2$, $r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0098] 상기 양극 활물질은 각각의 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0099] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0100] 상기 도전재는 통상적으로 양극 합제의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [0101] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [0102] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질,

및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0103] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0104] 또, 본 발명에서 사용되는 제2 전해액은 제2 비수계 유기 용매 및 제2 전해질을 포함할 수 있다.

[0105] 상기 제2 전해질은 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0106] 구체적으로 상기 제2 전해질은 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0107] 상기 제2 비수계 유기 용매로는 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 제2 비수계 유기 용매로는, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 감마-부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르 또는 테트라히드로퓨란 등의 에테르계 용매; 시클로헥산 등의 케톤계 용매; 벤젠, 플루오로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중 결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0108] 상기와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 급속 충방전 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하며, 특히 중대형 전지모듈의 구성 전지로서 바람직하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 상기와 같은 이차전지를 단위 전지로 포함하는 중대형 전지모듈을 제공한다.

[0109] 이러한 중대형 전지모듈은 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전력저장장치 등과 같이 고출력, 대용량이 요구되는 동력원에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0111] 리튬 이차전지의 제조방법

[0112] 또한, 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극의 제조방법으로부터 제조된 리튬 이차전지용 음극을 준비하는 단계; 리튬 이차전지용 양극을 준비하는 단계; 및 상기 리튬 이차전지용 음극 및 상기 리튬 이차전지용 양극 사이

에 분리막을 개재하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법을 제공한다.

[0113] 상기 리튬 이차전지용 음극, 리튬 이차전지용 양극 및 분리막에 관한 설명은 전술하였다.

[0114] 상기 리튬 이차전지의 제조방법은 상기 리튬 이차전지용 음극 및 상기 리튬 이차전지용 양극에 상기 제2 전해액을 주입하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0115] 상기 제2 전해액에 관한 설명은 앞서 설명하였다.

[0116] 본 발명은 상기 제2 전해액 주입 공정에 의해 전리튬화가 수행되는 것이 아니라, 상기 제2 전해액 주입 전 미리 전리튬화를 수행함으로써 셀 뒤틀림이 방지되고 안정적인 부동태 막이 형성된 리튬 이차전지의 제조가 가능하다.

[0118] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0120] 실시예 및 비교예

[0121] 실시예 1

[0122] 1. 음극 활물질층의 형성

[0123] 음극 활물질로서 흑연 및 SiO를 중량비 70:30으로 혼합한 것을 준비하였다. 이후 음극 활물질, Denka black(도전재), SBR(결합제) 및 CMC(증점제)를 중량비 92:3:3.5:1.5로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고, 10cm X 20cm 크기의 구리 집전체 일면에 상기 음극 혼합물 슬러리를 코팅, 건조시켜 음극 활물질층을 형성하였다. 이때 순환되는 공기의 온도는 80℃였다. 이어서, 압연(roll press)하고 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하였다.

[0125] 2. 리튬 금속 파우더의 도포

[0126] 상기 음극 활물질층 상에 평균 입경(D₅₀) 40μm인 리튬 금속 파우더를 0.3mg/cm²의 로딩량으로 도포, 배치하였다.

[0128] 3. 압착, 제1 전해액 함침 및 건조(전리튬화)

[0129] 리튬 금속 파우더가 배치된 음극 활물질층을 선압 5kN/cm의 압력으로 압연(roll press)하였다.

[0130] 이후, 압착된 음극 활물질층 및 음극 집전체를 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(DEC)를 50:50의 부피비로 혼합한 1M LiPF₆ 용매(제1 전해액)에 함침시켰다.

[0131] 약 120분 후 전해액에서 음극을 꺼내 디메틸 카보네이트(DMC)로 세척후 40℃의 진공 오븐에서 1시간 동안 건조하여, 전리튬화에 의해 리튬이 삽입된 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.

[0133] 4. 코인형 반쪽셀의 제조

[0134] 상기에서 제조된 리튬 이차전지용 음극을 코인셀 크기로 타발 후 대극인 리튬 포일 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(DEC)를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해액을 주입하여 실시예 1의 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0136] 실시예 2

[0137] 리튬 금속 파우더를 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0139] **실시예 3**

[0140] 리튬 금속 파우더를 $0.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3의 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0142] **실시예 4**

[0143] 리튬 금속 파우더를 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4의 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0145] **비교예 1**

[0146] 음극 활물질층 형성 후에 리튬 금속 파우더의 도포, 압착, 제1 전해액 함침 및 건조 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전리튬화되지 않은 비교예 1의 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0148] **비교예 2**

[0149] 리튬 금속 파우더를 $0.04\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0151] **비교예 3**

[0152] 리튬 금속 파우더를 $0.6\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 3의 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0154] **비교예 4**

[0155] 음극 활물질로서 흑연만을 사용하여, 이후 음극 활물질, Denka black(도전재), SBR(결합제) 및 CMC(증점제)를 중량비 92:3:3.5:1.5로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 것과 리튬 금속 파우더를 $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 의 로딩량으로 도포한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 4의 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0157] **실험예**

[0158] **실험예 1: 전리튬화도의 측정**

[0159] (1) 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극 및 코인형 반쪽셀의 제조

[0160] 실시예 및 비교예 각각의 음극 활물질, Denka black(도전재), SBR(결합제) 및 CMC(증점제)를 중량비 92:3:3.5:1.5로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하고, 10cm X 20cm 크기의 구리 집전체 일면에 상기 음극 혼합물 슬러리를 코팅, 건조시켜 음극 활물질층을 형성하였다. 이때 순환되는 공기의 온도는 80°C 였다. 이어서, 압연(roll press)하고 130°C 의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하여 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극을 제조하였다. 상기 음극에 별도의 리튬 금속 파우더의 도포, 압착, 제1 전해액 함침 공정을 수행하지는 않

았다.

[0161] 이후 실시예 1과 동일한 방법에 의해, 상기에서 제조된 음극으로 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[0163] (2) 전리튬화도의 측정

[0164] 실시예 및 비교예 각각에 있어서, 상술한 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극으로 제조된 코인형 반쪽셀과 전리튬화된 음극 활물질을 포함하는 음극으로 제조된 코인형 반쪽셀을 준비하였다.

[0165] 이후, 전리튬화 전의 음극 활물질을 포함하는 음극으로 제조된 코인형 반쪽셀을 전기화학 충방전기를 이용하여 CC 모드로 0.005V(vs. Li/Li^+)의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V(vs. Li/Li^+)를 유지시켜 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전을 했을 때의 충전 용량(A_0)을 측정하였다.

[0166] 이후, 실시예 및 비교예들에 따른 리튬 이차전지용 음극으로 제조된 코인형 반쪽셀을 전기화학 충방전기를 이용하여 CC 모드로 0.005V(vs. Li/Li^+)의 전압까지 0.1C의 전류밀도로 충전한 후, CV 모드로 0.005V(vs. Li/Li^+)를 유지시켜 0.005C의 전류밀도가 될 때까지 충전을 했을 때의 충전 용량(A)을 측정하였다. 상기에서 측정된 A_0 , A를 상기 수학식 1에 대입하여 실시예 및 비교예에 따른 음극 활물질의 전리튬화도를 계산하여 표 1에 그 결과를 나타내었다.

표 1

[0168]

구분	$A_0(\text{mAh/g})$	$A(\text{mAh/g})$	전리튬화도(%)
실시예 1	952	714	25
실시예 2	952	752	21
실시예 3	952	619	35
실시예 4	952	876	8
비교예 1	952	952	0
비교예 2	952	914	4
비교예 3	952	428	55
비교예 4	355	266	25

[0170] 실험예 2: 가스 발생량 측정

[0171] 실시예 및 비교예의 리튬 이차전지용 음극과 대극으로 LiCoO_2 를 사용하고, 이들 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(DEC)를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF_6 가 용해된 전해액(제2 전해액)을 주입하여 파우치형 양쪽전지를 제조하였다.

[0172] 상기에서 제조한 실시예 및 비교예의 파우치형 양쪽전지를 전기화학 충전방기를 이용하여 충방전 사이클 실험을 수행하였다. 충전시 4.2V의 전압까지 0.5C-rate의 전류밀도로 전류를 가하여 충전을 주었고, 방전시 같은 전류밀도로 2.5V의 전압까지 방전을 실시해 주었다. 300사이클 이후 발생한 가스의 양을 측정하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0173]

구분	실시예				비교예			
	1	2	3	4	1	2	3	4

Gas 함량 ($\mu\ell$)	H ₂	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1	826	523	<0.1	<0.1
	CO	20.4	22.1	15.3	26.2	28.1	26.4	14.1	11.1
	CO ₂	8.2	8.4	7.4	8.5	8.7	8.7	7.1	7.2
	CH ₄	2340	2520	2130	2730	3900	3200	2110	1610
	C ₂ H ₂	38.9	33.8	31.4	41.5	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₂ H ₄	106	121	98	132	141	136	95	87
	C ₂ H ₆	544	650	530	710	912	872	512	452
	C ₃ H ₆	< 0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	< 0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	C ₃ H ₈	17.1	21.3	15.1	25.1	27.6	26.1	25.2	11.3
	총합	3075	3377	2827.2	3673.3	5843	4792.2	2763.4	2178.6

[0175] 실험예 3: 용량 특성 평가

[0176] 실험예 2에서 제조한 실시예 및 비교예의 파우치형 양쪽전지를 전기화학 충전방기를 이용하여 충방전 사이클 실험을 수행하였다. 충전시 4.2V의 전압까지 0.5C-rate의 전류밀도로 전류를 가하여 충전해 주었고, 방전시 같은 전류밀도로 2.5V의 전압까지 방전을 실시해 주었다. 초기 방전 용량 및 300 사이클 후의 방전용량을 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	초기 방전 용량 (mAh)	300 사이클 후의 방전용량 (mAh)	300 사이클 후의 방전용량/초기 방전 용량
실시예 1	951	791	0.83
실시예 2	947	773	0.82
실시예 3	936	751	0.80
실시예 4	902	721	0.79
비교예 1	786	341	0.43
비교예 2	821	524	0.64
비교예 3	893	621	0.70
비교예 4	576	482	0.83

[0179] 실험예 4: 파우치형 전지의 외관 관찰

[0180] 실험예 2에서 평가한 300 사이클 후의 실시예 1과 비교예 1의 파우치형 양쪽전지의 외관을 관찰하여, 그 결과를 도 1(실시예 1) 및 도 2(비교예 1)에 나타내었다.

[0182] 실험예 5: FE-SEM 관찰

[0183] 실험예 2에서 평가한 300 사이클 후의 실시예 1과 비교예 3의 파우치형 양쪽전지에서 음극 활물질층의 외관을 전계 방사형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, FE-SEM)관찰하여, 그 결과를 각각 도 3(실시예 1) 및 도 4(비교예 3)에 나타내었다.

[0185] 표 2, 3 및 도 1 내지 4를 참조하면, 실시예들의 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지는 가스 발생량이 적으며, 동시에 방전용량이 높고 사이클 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

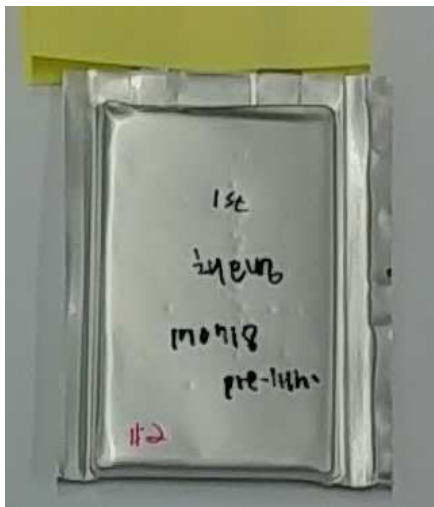
[0186] 전리튬화도가 다소 높은 실시예 3의 경우 실시예 1보다 가스 발생이 다소 적으나, 초기 방전 용량이 낮아지며, 사이클 특성도 다소 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 성능 저하는 음극과 양극의 충전 및 방전 균형이 다

소 저하된 것 때문으로 생각된다. 그러나, 실시예 3도 비교예들에 비해서는 성능이 현저히 우수한 것으로 평가되었다.

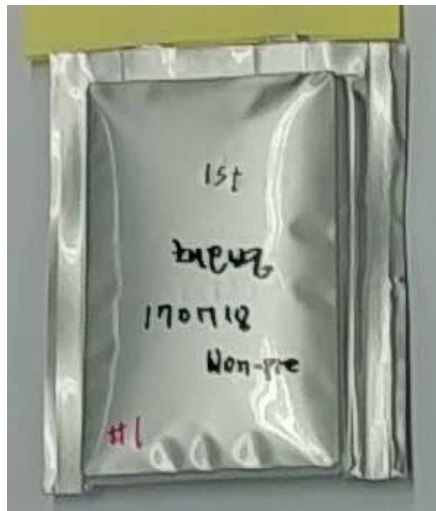
- [0187] 전리튬화도가 다소 낮은 실시예 4의 경우 실시예 1에 비해 가스 발생량, 초기 방전 용량, 사이클 특성에서 다소 좋지 않은 성능을 보이지만, 비교예 1, 2에 비해서는 용량 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [0188] 전리튬화 공정이 수행되지 않거나, 전리튬화도가 매우 낮은 비교예 1 및 2의 경우 가스 발생량이 매우 높고, 초기 방전 용량이 매우 낮으며, 사이클 특성도 매우 열화되었다. 특히 도 1 및 2를 참조하면 전리튬화를 수행하지 않은 비교예 1의 파우치형 전지는 실시예 1의 전지에 비해 가스가 많이 발생하게 되며, 이에 따라 파우치형 전지가 현저히 부풀어오른 것을 확인할 수 있다.
- [0189] 전리튬화도가 과도하게 높은 비교예 3의 경우 전리튬화에 의한 부반응을 미리 수행하여 가스 발생량이 감소하기는 하지만, 음극과 양극의 충전 및 방전 균형이 매우 좋지 않아 용량이 감소하는 것은 물론 리튬 금속 석출이 발생하여 사이클 특성도 매우 좋지 않은 것으로 평가되었다. 특히 도 3 및 4를 참조하면, 실시예 1의 음극 활물질층에는 리튬 금속 석출이 거의 발견되지 않는 것을 확인할 수 있으나, 비교예 3의 음극 활물질층에는 리튬 금속이 가느다란 모양으로 석출되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0190] 흑연만을 음극 활물질로 사용한 비교예 4의 경우 양극과 음극의 충전 및 방전 균형이 매우 좋지 않아 초기 방전 용량이 급격히 줄었으며, 300 사이클 이후에도 낮은 용량을 보이는 것을 알 수 있다. 다만 비교예 4의 경우 가스 발생은 적었으나 이는 흑연 자체의 표면 불순물이 적기 때문인 것으로 생각된다.

도면

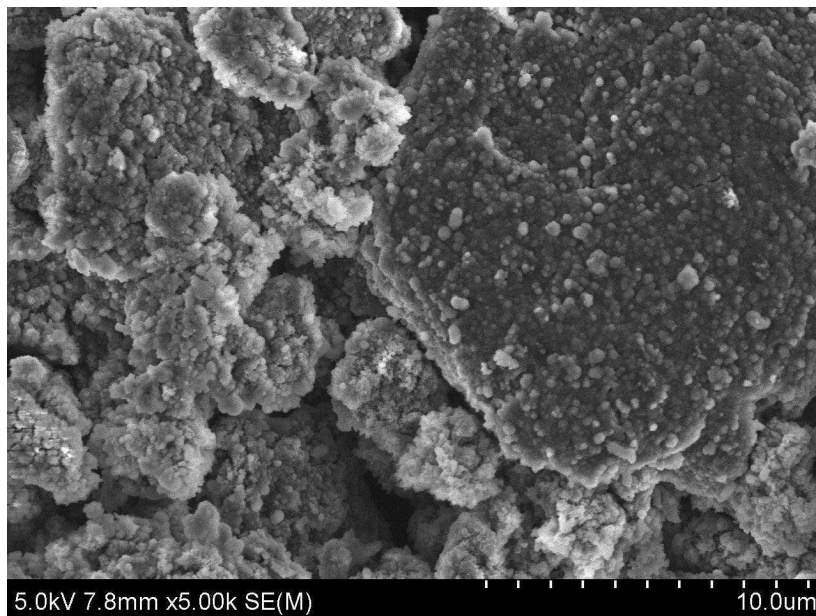
도면1



도면2



도면3



도면4

