

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 6월 1일 (01.06.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/096307 A1

- (51) 국제특허분류:  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/42 (2006.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/52 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/018510

(22) 국제출원일: 2022년 11월 22일 (22.11.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2021-0167502 2021년 11월 29일 (29.11.2021)KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 전서영 (JEON, Seoyoung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 김사라 (KIM, Sarah); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 이일하 (LEE, Ilha); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 주문규 (JOO, Mun Kyu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 권요한 (KWON, Yohan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 채종현 (CHAE, Jonghyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR).

(74) 대리인: 최희경 (CHOI, Hee-Kyeong); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.

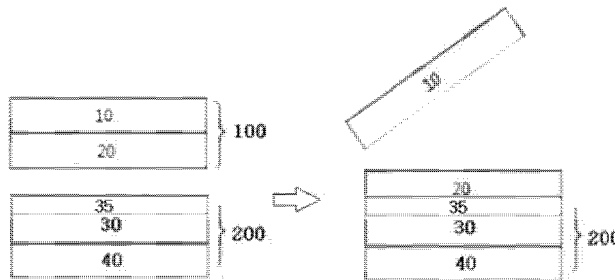
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 음극, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지



(57) Abstract: The present application relates to an anode for a lithium secondary battery, a method for manufacturing a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery.

(57) 요약서: 본 출원은 전사 공정을 포함하는 전리튬화 공정에 있어, 리튬 금속을 안전하고 용이하게 전사할 수 있으며, 또한 전사 후 리튬 금속과 음극 활물질층이 바로 반응을 시작하는 것을 방지하기 위해, 특정 조성 및 두께를 갖는 층을 음극 활물질층 상부에 적층하는 것을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.



WO 2023/096307 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 음극, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 11월 29일 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2021-0167502호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 리튬 이차 전지용 음극, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [4] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또, 이 같은 고용량 리튬 이차 전지용 전극으로서, 단위 체적 당 에너지 밀도가 더 높은 고밀도 전극을 제조하기 위한 방법에 대해 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [6] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해액 및 분리막으로 구성된다. 음극은 양극으로부터 나온 리튬 이온을 삽입하고 탈리시키는 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질로는 방전 용량이 큰 실리콘계 입자가 사용될 수 있다.
- [7] 일반적으로 리튬 이차 전지의 음극은 흑연 등의 탄소재료가 사용되나, 탄소의 이론 용량 밀도는  $372\text{mAh/g}$ ( $833\text{mAh/cm}^3$ )이다. 따라서 음극의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 리튬과 합금화하는 규소(Si), 주석(Sn)이나 이들의 산화물 및 합금 등이 음극재료로 검토된다. 그 중에서도 실리콘계 재료는 저렴한 가격 및 높은 용량( $4200\text{mAh/g}$ )으로 인하여 주목받아 왔다.
- [8] 그러나, 상기 실리콘은 리튬이온의 삽입/탈리 과정에서 부피 변화(수축 또는 팽창)가 발생되어 기계적 안정성이 떨어지고, 그 결과 사이클 특성이 저해되는 문제점이 있다. 따라서, 구조적인 안정성을 가짐으로 전기화학소자의 활물질로 사용시 안정성이 우수하고, 사이클 특성을 확보할 수 있는 재료의 개발이 필요하다.
- [9] 또한 실리콘계 음극 활물질을 이용하는 경우 초기 비가역 용량이 큰 문제가 발생한다. 리튬 이차 전지의 충방전 반응에 있어서 충전시에는 양극으로부터

방출된 리튬이 음극에 삽입되고, 방전시에는 음극으로부터 탈리되어 다시 양극으로 돌아가는데, 실리콘계 음극활물질의 경우 부피변화와 표면 부반응이 심하여 초기 충전시 음극에 삽입된 리튬 중 많은 양이 다시 양극으로 돌아가지 못하고, 따라서 초기 비가역 용량이 커지는 문제가 발생한다. 초기 비가역 용량이 커지면 전지 용량과 사이클이 급격히 감소하는 문제가 발생한다.

- [10] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 실리콘 음극을 전리튬화 하는 방법이 알려져 있다. 전리튬화 방법으로는 전해 도금, 리튬 금속 전사, 리튬 금속 증착 등 물리/화학적 방법에 의해 리튬화 시킨 후 전극을 제조하는 방법 및 음극을 전기화학적으로 전리튬화 시키는 방법 등이 알려져 있다.
- [11] 기존의 물리화학적 방법은 고온에서 실시해야 하는 환경적 요인으로 인하여 화재 및 폭발 등의 위험성을 내포하고 있었고, 기존의 전기화학적 방법은 균일하게 초기 비가역 용량을 제어할 수 없고 생산 비용이 증가하는 문제가 있었다.
- [12] 특히, 리튬 금속 전사 공정에 있어, 리튬 금속을 안전하고 용이하게 전사하기 어렵고, 전사된다고 하더라도 반응성이 좋은 리튬 금속이 음극 활물질과 바로 반응을 시작하여 음극 활물질층 표면에서의 입자 깨짐 현상 등의 문제가 발생하고 있다.
- [13] 따라서, 음극을 전리튬화함에 있어, 보다 안전하고 효율적이며, 리튬을 음극 활물질층 내 균일하게 전리튬화 할 수 있는 공정 및 재료에 대한 연구가 필요하다.

[14] <선행기술문헌>

[15] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 제2009-080971호

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [16] 전술한 문제가 있음을 확인하고, 전사 공정을 포함하는 전리튬화 공정에 있어, 리튬 금속을 안전하고 용이하게 전사할 수 있으며, 또한 전사 후 리튬 금속과 음극 활물질층이 바로 반응을 시작하는 것을 방지하기 위해, 특정 조성 및 두께를 갖는 층을 음극 활물질층 상부에 적층하는 경우 상기의 문제를 해결할 수 있음을 알게 되었다.
- [17] 이에 따라 본 출원은 리튬 이차 전지용 음극, 리튬 이차 전지의 제조 방법 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

### 과제 해결 수단

- [18] 본 명세서의 일 실시상태는 음극 집전체층; 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 형성된 음극 활물질층; 및 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에 구비된 전해액 용해층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극으로, 상기 전해액 용해층의 두께는 0.1 $\mu\text{m}$  이상 5 $\mu\text{m}$  이하이고, 상기 전해액

용해층은 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함하며, 상기 바인더 공중합체 100 중량부 기준 상기 단량체를 5 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공하고자 한다.

- [19] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 음극 집전체층 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 음극 활물질층을 형성하는 단계; 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에 전해액 용해층 조성물을 코팅하여 전해액 용해층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 형성하는 단계; 상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 리튬 금속을 전사하는 단계; 양극 집전체층 및 상기 양극 집전체층의 일면 또는 양면에 양극 활물질층을 형성하여 리튬 이차 전지용 양극을 형성하는 단계; 상기 음극 및 양극 사이에 분리막을 포함하여 라미네이션하고, 전지 파우치 내에 포함시키는 단계; 및 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공하고자 한다.

- [20] 마지막으로, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 본 출원에 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

### 발명의 효과

- [21] 본 발명의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지용 음극은 음극 활물질층의 상부에 두께는 0.1 $\mu\text{m}$  이상 5 $\mu\text{m}$  이하이고, 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함하며, 상기 바인더 공중합체 100 중량부 기준 상기 단량체를 5 중량부 이상 20 중량부 이하인 전해액 용해층을 포함한다. 상기와 같은 전해액 용해층을 포함하여, 음극 활물질층의 상부에 리튬 금속을 전사하여도 전리튬화가 일어나지 않으며, 추후 전지 조립후 전해액을 주액하고 실링(sealing)한 상태에서 상기 전해액 용해층이 전해액에 용해되며 전리튬화되는 특징을 갖게 된다.
- [22] 상기와 같이 전해액 용해층이 전해액에 용해되며 전리튬화됨에 따라, 음극 제조와 동시에 전리튬화가 일어나는 경우에 비하여 리튬과의 부반응 생성물이 줄어 리튬 금속의 손실(loss)가 감소할 수 있으며, 또한 상기 전해액 용해층이 전리튬화의 속도 또한 조절할 수 있어, 리튬의 손실을 방지하고 음극 활물질층 전체에 균일하게 전리튬화할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [23] 즉, 본원 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극은 전리튬화 공정시 전리튬화를 보다 효율적이고 리튬의 손실없이 음극 활물질층 전체에 균일하게 전리튬화할 수 있도록 특정의 조성 및 두께를 갖는 전해질 용해층을 음극 활물질층 상부에 구비하는 것을 주된 특징으로 한다.

### 도면의 간단한 설명

- [24] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지용 음극에 리튬 금속을 전사하는 공정을 나타낸 도이다.
- [25] 도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지의 적층 구조를 나타낸

도이다.

- [26] <도면 부호의 설명>
- [27] 10: 기재층
- [28] 20: 리튬 금속
- [29] 30: 음극 활물질층
- [30] 35: 전해질 용해층
- [31] 40: 음극 집전체층
- [32] 50: 분리막
- [33] 60: 양극 집전체층
- [34] 70: 양극 활물질층
- [35] 100: 전사 적층체
- [36] 200: 리튬 이차 전지용 음극
- [37] 300: 리튬 이차 전지용 양극

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [38] 본 발명을 설명하기에 앞서, 우선 몇몇 용어를 정의한다.
- [39] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [40] 본 명세서에 있어서, 'p 내지 q'는 'p 이상 q 이하'의 범위를 의미한다.
- [41] 본 명세서에 있어서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출된 것이다. 즉 본 출원에 있어서 BET 비표면적은 상기 측정 방법으로 측정된 비표면적을 의미할 수 있다.
- [42] 본 명세서에 있어서, "Dn"은 평균 입경을 의미하며, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 n% 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D50은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경이며, D90은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D10은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다. 한편, 평균 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다.
- [43] 본 명세서에 있어서, 중합체가 어떤 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 의미는 그 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 반복 단위로서 포함되는 것을 의미한다. 본 명세서에 있어서, 중합체가 단량체를 포함한다고 할 때, 이는 중합체가 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 것과 동일하게 해석되는 것이다.

- [44] 본 명세서에 있어서, '중합체'라 함은 '단독 중합체'라고 명시되지 않는 한 공중합체를 포함한 광의의 의미로 사용된 것으로 이해한다.
- [45] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 분자량 측정용으로 시판되고 있는 다양한 중합도의 단분산 폴리스티렌 중합체(표준 시료)를 표준물질로 하고, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 분자량이다. 본 명세서에 있어서, 분자량이란 특별한 기제가 없는 한 중량 평균 분자량을 의미한다.
- [46] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 이하의 설명에 한정되지 않는다.
- [47] 본 명세서의 일 실시상태는 음극 집전체층; 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 형성된 음극 활물질층; 및 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에 구비된 전해액 용해층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극으로, 상기 전해액 용해층의 두께는 0.1 $\mu\text{m}$  이상 5 $\mu\text{m}$  이하이고, 상기 전해액 용해층은 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함하며, 상기 바인더 공중합체 100 중량부 기준 상기 단량체를 5 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- [48] 본원 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극은 전리튬화 공정시 전리튬화를 보다 효율적이고 리튬의 손실없이 음극 활물질층 전체에 균일하게 전리튬화할 수 있도록 특정의 조성 및 두께를 갖는 전해질 용해층을 음극 활물질층 상부에 구비하는 것을 주된 특징으로 한다.
- [49] 이하에서는 본원 발명의 리튬 이차 전지용 음극에 대한 구체적인 내용을 서술한다.
- [50] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체층은 일반적으로 1 $\mu\text{m}$  내지 100 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체층은, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [51] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체층의 두께는 1 $\mu\text{m}$  이상 100 $\mu\text{m}$  이하이며, 상기 음극 활물질층의 두께는 20 $\mu\text{m}$  이상 500 $\mu\text{m}$  이하일 수 있다.
- [52] 다만, 두께는 사용되는 음극의 종류 및 용도에 따라 다양하게 변형할 수 있으며 이에 한정되지 않는다.
- [53] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 실리콘계 활물질; 음극

- 도전재; 및 음극 바인더를 포함할 수 있다.
- [54] 상기 음극 활물질층이 실리콘계 활물질; 음극 도전재; 및 음극 바인더를 포함한다는 것은 실리콘계 활물질; 음극 도전재; 및 음극 바인더를 포함하는 음극 활물질층 조성물을 포함할 수 있다.
- [55] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ),  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SiC}$ , 금속 불순물 및  $\text{Si}$  합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [56] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) 및  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 70 중량부 이상 포함할 수 있다.
- [57] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 70 중량부 이상, 바람직하게는 80 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량부 이상을 포함할 수 있으며, 100 중량부 이하, 바람직하게는 99 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 95 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [58] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 금속 불순물을 포함할 수 있으며, 실리콘계 활물질 정제 과정에서 발생할 수 있는 불순물로, 그 함량은 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 0.1 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [59] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 특히 순수 실리콘( $\text{Si}$ )을 실리콘계 활물질로서 사용할 수 있다. 순수 실리콘( $\text{Si}$ )을 실리콘계 활물질로 사용한다는 것은 상기와 같이 실리콘계 활물질을 전체 100 중량부를 기준으로 하였을 때, 다른 입자 또는 원소와 결합되지 않은 순수의  $\text{Si}$  입자( $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ))를 상기 범위로 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [60] 실리콘계 활물질의 경우, 기존에 사용되는 흑연계 활물질과 비교할 때, 용량이 현저히 높아 이를 적용하려는 시도가 높아지고 있지만, 충방전 과정에서 부피 팽창율이 높아, 흑연계 활물질에 미량을 혼합하여 사용하는 경우 등에 그치고 있다.
- [61] 따라서, 본 발명의 경우, 용량성능 향상을 위하여 실리콘계 활물질만을 음극 활물질로서 사용하면서도, 상기와 같은 문제점을 해소하기 위하여, 도전재 및 바인더의 역할을 강화하여 기존의 문제점을 해결하였다.
- [62] 한편, 본원 발명의 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D50)은  $5\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로  $5.5\mu\text{m}$  내지  $8\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 구체적으로  $6\mu\text{m}$  내지  $7\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 입자의 비표면적이 적합한 범위로 포함하여, 음극 슬러리의 점도가 적정 범위로 형성 된다. 이에 따라, 음극 슬러리를 구성하는 입자들의 분산이 원활하게 된다. 또한, 실리콘계 활물질의 크기가 상기 하한값의 범위 이상의 값을 갖는 것으로, 음극 슬러리 내에서 도전재와 바인더로 이루어진 복합체에 의해 실리콘 입자, 도전재들의 접촉 면적이 우수하여, 도전 네트워크가 지속될 가능성이 높아져서 용량 유지율이 증가된다. 한편, 상기 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우,

지나치게 큰 실리콘 입자들이 배제되어 음극의 표면이 매끄럽게 형성되며, 이에 따라 충방전 시 전류 밀도 불균일 현상을 방지할 수 있다.

- [63] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 일반적으로 특징적인 BET 표면적을 갖는다. 실리콘계 활물질의 BET 표면적은 바람직하게는 0.01 내지 150.0 m<sup>2</sup>/g, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 100.0 m<sup>2</sup>/g, 특히 바람직하게는 0.2 내지 80.0 m<sup>2</sup>/g, 가장 바람직하게는 0.2 내지 18.0 m<sup>2</sup>/g이다. BET 표면적은 (질소를 사용하여) DIN 66131에 따라 측정된다.
- [64] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 실리콘계 활물질은 예컨대 결정 또는 비정질 형태로 존재할 수 있으며, 바람직하게는 다공성이 아니다. 규소 입자는 바람직하게는 구형 또는 파편형 입자이다. 대안으로서 그러나 덜 바람직하게는, 규소 입자는 또한 섬유 구조를 가지거나 또는 규소 포함 필름 또는 코팅의 형태로 존재할 수 있다.
- [65] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상일 수 있다.
- [66] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상, 바람직하게는 65 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량부 이상을 포함할 수 있으며, 95 중량부 이하, 바람직하게는 90 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 80 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [67] 본 출원에 따른 상기 음극 활물질층 조성물은 용량이 현저히 높은 실리콘계 활물질을 상기 범위로 사용하여도 충방전 과정에서 부피 팽창율을 잡아줄 수 있는 도전재 및 바인더를 사용하여, 상기 범위를 포함하여도 음극의 성능을 저하시키지 않으며 충전 및 방전에서의 출력 특성이 우수한 특징을 갖게 된다.
- [68] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 비구형 형태를 가질 수 있고 그 구형도는 예를 들어 0.9 이하, 예를 들어 0.7 내지 0.9, 예를 들어 0.8 내지 0.9, 예를 들어 0.85 내지 0.9이다.
- [69] 본 출원에 있어서, 상기 구형도(circularity)는 하기 식 1로 결정되며, A는 면적이고, P는 경계선이다.
- [70] [식 1]
- [71]  $4\pi A/P^2$
- [72] 종래에는 음극 활물질로서 흑연계 화합물만을 사용하는 것이 일반적이었으나, 최근에는 고용량 전지에 대한 수요가 높아짐에 따라, 용량을 높이기 위하여 실리콘계 화합물을 혼합하여 사용하려는 시도가 늘어나고 있다. 다만, 실리콘계 화합물의 경우, 충/방전 과정에서 부피가 급격하게 팽창하여, 음극 활물질 층 내에 형성된 도전 경로를 훼손시켜 전지의 성능을 되려 저하시킨다는 한계가 존재한다.
- [73] 이에 따라 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 점형 도전재; 선형 도전재; 및 면형 도전재로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수

있다.

- [74] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 음극에 도전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이 좋다. 구체적으로 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성 섬유, 플루오로카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있으며, 바람직하게는 높은 도전성을 구현하며, 분산성이 우수하다는 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.
- [75] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 BET 비표면적이  $40\text{m}^2/\text{g}$  이상  $70\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있으며, 바람직하게는  $45\text{m}^2/\text{g}$  이상  $65\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $50\text{m}^2/\text{g}$  이상  $60\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다.
- [76] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재의 입경은  $10\text{nm}$  내지  $100\text{nm}$ 일 수 있으며, 바람직하게는  $20\text{nm}$  내지  $90\text{nm}$ , 더욱 바람직하게는  $20\text{nm}$  내지  $60\text{nm}$ 일 수 있다.
- [77] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 면형 도전재를 포함할 수 있다.
- [78] 상기 면형 도전재는 음극 내에서 실리콘 입자들 간의 면 접촉을 증가시켜 도전성을 개선하고, 동시에 부피 팽창에 따른 도전성 경로의 단절을 억제하는 역할을 할 수 있는 것으로 판상형 도전재 또는 bulk형 도전재로 표현될 수 있다.
- [79] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 판상형 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 및 흑연 플레이크로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 판상형 흑연일 수 있다.
- [80] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재의 평균 입경(D50)은  $2\mu\text{m}$  내지  $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로  $3\mu\text{m}$  내지  $6\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 구체적으로  $4\mu\text{m}$  내지  $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 입자 크기에 기하여, 음극 슬러리의 지나친 점도 상승을 야기하지 않으면서도 분산이 용이하다. 따라서, 동일한 장비와 시간을 사용하여 분산시킬 때 분산 효과가 뛰어나다.
- [81] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 D10이  $0.5\mu\text{m}$  이상  $1.5\mu\text{m}$  이하이고, D50이  $2.5\mu\text{m}$  이상  $3.5\mu\text{m}$  이하이며, D90이  $7.0\mu\text{m}$  이상  $15.0\mu\text{m}$  이하인 것인 음극 조성물을 제공한다.
- [82] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 높은 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 사용할 수 있다.
- [83] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재로 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 제한없이 사용할 수 있으나, 특히 본 출원에 따른 면형 도전재는 분산 영향을 전극 성능에서 어느 정도 영향을 받을 수 있어, 분산에 문제가 발생하지 않는 저비표면적 면형 도전재를 사용하는 것이 특히 바람직할 수 있다.
- [84] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$

- 이상일 수 있다.
- [85] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $500\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있으며, 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $250\text{m}^2/\text{g}$  이하일 수 있다.
- [86] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 고비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이  $50\text{m}^2/\text{g}$  이상  $500\text{m}^2/\text{g}$  이하, 바람직하게는  $80\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $100\text{m}^2/\text{g}$  이상  $300\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [87] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 저비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이  $1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $40\text{m}^2/\text{g}$  이하, 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $30\text{m}^2/\text{g}$  이하, 더욱 바람직하게는  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상  $25\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [88] 그 외 도전재로는 탄소나노튜브 등의 선형 도전재가 있을 수 있다. 탄소나노튜브는 번들형 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 복수의 탄소나노튜브 단위체들을 포함할 수 있다. 구체적으로, 여기서 '번들형(bundle type)'이란, 달리 언급되지 않는 한, 복수 개의 탄소나노튜브 단위체가 탄소나노튜브 단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 배향으로 나란하게 배열되거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. 상기 탄소나노튜브 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며,  $\text{sp}^2$  결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 인탱글형(entangled type) 탄소나노튜브에 비해 음극 제조 시 균일하게 분산될 수 있으며, 음극 내 도전성 네트워크를 원활하게 형성하여, 음극의 도전성이 개선될 수 있다.
- [89] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 10 중량부 이상 40 중량부 이하일 수 있다.
- [90] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 10 중량부 이상 40 중량부 이하, 바람직하게는 10 중량부 이상 30 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [91] 본 출원에 따른 음극 도전재는 양극에 적용되는 양극 도전재와는 전혀 별개의 구성을 갖는다. 즉 본 출원에 따른 음극 도전재의 경우 충전 및 방전에 의해서 전극의 부피 팽창이 매우 큰 실리콘계 활물질들 사이의 접점을 잡아주는 역할을 하는 것으로, 양극 도전재는 압연될 때 완충 역할의 버퍼 역할을 하면서 일부 도전성을 부여하는 역할로, 본원 발명의 음극 도전재와는 그 구성 및 역할이 전혀 상이하다.
- [92] 또한, 본 출원에 따른 음극 도전재는 실리콘계 활물질에 적용되는 것으로, 흑연계 활물질에 적용되는 도전재와는 전혀 상이한 구성을 갖는다. 즉 흑연계

활물질을 갖는 전극에 사용되는 도전재는 단순히 활물질 대비 작은 입자를 갖기 때문에 출력 특성 향상과 일부의 도전성을 부여하는 특성을 갖는 것으로, 본원 발명과 같이 실리콘계 활물질과 함께 적용되는 음극 도전재와는 구성 및 역할이 전혀 상이하다.

- [93] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전술한 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 일반적으로 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질과 상이한 구조 및 역할을 갖는다. 구체적으로, 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질은 인조 흑연 또는 천연 흑연일 수 있으며, 리튬 이온의 저장 및 방출을 용이하게 하기 위하여 구형 또는 점형의 형태로 가공하여 사용하는 물질을 의미한다.
- [94] 반면, 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 면 또는 판상의 형태를 갖는 물질로, 판상형 흑연으로 표현될 수 있다. 즉, 음극 활물질층 내에서 도전성 경로를 유지하기 위하여 포함되는 물질로 리튬의 저장 및 방출의 역할이 아닌 음극 활물질층 내부에서 면형태로 도전성 경로를 확보하기 위한 물질을 의미한다.
- [95] 즉, 본 출원에 있어서, 판상형 흑연이 도전재로 사용되었다는 것은 면형 또는 판상형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할이 아닌 도전성 경로를 확보하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다. 이 때, 함께 포함되는 음극 활물질은 리튬 저장 및 방출에 대한 용량 특성이 높으며, 양극으로부터 전달되는 모든 리튬 이온을 저장 및 방출할 수 있는 역할을 하게 된다.
- [96] 반면, 본 출원에 있어서, 탄소계 활물질이 활물질로 사용되었다는 것은 점형 또는 구형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할을 하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다.
- [97] 즉, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 탄소계 활물질인 인조 흑연 또는 천연 흑연은 점형 형태로, BET 비표면적이  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  이상  $4.5\text{m}^2/\text{g}$  이하의 범위를 만족할 수 있다. 또한 면형 도전재인 판상형 흑연은 면 형태로 BET 비표면적이  $5\text{m}^2/\text{g}$  이상일 수 있다.
- [98] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 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.

- [99] 본 출원의 일 실시상태에 따른 음극 바인더는 실리콘계 활물질의 부피 팽창 및 완화에 있어, 음극 구조의 뒤틀림, 구조 변형을 방지하기 위해 활물질 및 도전체를 잡아주는 역할을 하는 것으로, 상기 역할을 만족하면 일반적인 바인더 모두를 적용할 수 있으며, 구체적으로 수계 바인더를 사용할 수 있고 더욱 구체적으로는 PAM계 바인더를 사용할 수 있다. 상기 바인더와 함께 증점제가 포함될 수 있으며, 증점제는 구체적으로 CMC를 사용할 수 있다.
- [100] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층은 전해액에 녹는 성질을 갖는 코팅층을 의미하는 것으로, 전해액 용해층 조성물을 포함하는 코팅층으로 표현될 수 있다.
- [101] 상기 전해액 용해층은 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 음극을 전리튬화함에 있어, 음극 제조 공정에서 음극 상부에 리튬 금속을 전사하여도 바로 전리튬화가 진행되지 않고, 추후 전지 조립후 전해액 주액 이후 음극의 전리튬화 공정을 진행하여 리튬의 손실을 줄일 수 있다.
- [102] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층의 두께는 0.1 $\mu\text{m}$  이상 5 $\mu\text{m}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [103] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층의 두께는 0.1 $\mu\text{m}$  이상 5 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 0.2 $\mu\text{m}$  이상 3 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 0.2 $\mu\text{m}$  이상 2 $\mu\text{m}$  이하, 더욱 바람직하게는 0.2 $\mu\text{m}$  이상 1 $\mu\text{m}$  이하, 가장 바람직하게는 0.2 $\mu\text{m}$  이상 0.5 $\mu\text{m}$  이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [104] 본 출원에 따른 전해액 용해층이 상기 두께 범위를 갖는 것으로 리튬의 손실을 최소화할 수 있으며, 리튬이 음극 활물질층 내에 균일하게 전리튬화될 수 있는 특징을 갖게 된다. 즉, 전해액 용해층의 두께가 상기 범위를 초과하는 경우 전해액 용해층이 전해액에 녹아 없어지는 속도가 현저히 감소함에 따라 그 시간 동안 리튬 금속이 균일하게 음극 활물질층 내에 전리튬화되지 않고, 오히려 리튬 금속이 전해액에 녹게되어 리튬 손실이 많아지게 된다. 또한 상기 범위 미만인 경우, 전해액 용해층이 전해액에 함침되기 전, 음극 활물질층 상부에서 전리튬화가 이루어지게 되어, 리튬 금속과 음극의 급격한 반응으로 인한 부산물 생성 및 음극 활물질층 표면의 음극 활물질의 깨짐 등의 현상이 발생할 수 있다.
- [105] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층은 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함할 수 있다.
- [106] 상기 전해액 용해층이 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함한다는 것은, 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함하는 전해액 용해층 조성물을 포함하는 것과 동일한 의미일 수 있다.
- [107] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더 공중합체의 중량 평균 분자량은 1,000g/mol 이상 10,000,000g/mol 이하의 범위를 만족할 수 있다. 구체적으로 10,000g/mol 이상 5,000,000g/mol 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [108] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더 공중합체는

폴리비닐리덴플루오라이드, 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 및 폴리아크릴산 (poly acrylic acid)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.

- [109] 이 때, 본 출원의 일 실시상태는 상기 바인더 공중합체가 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [110] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더 공중합체가 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함한다는 것은, 상기 플루오로기를 포함하는 단량체 단위가 상기 공중합체 내에 랜덤, 교대 또는 블록 형태로 단량체 단위로 포함될 수 있음을 의미할 수 있다.
- [111] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 단량체는 퍼플루오로 올레핀을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- [112] 상기 플루오로기를 포함하는 단량체는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 펜타플루오로프로필렌 및 헥사플루오로이소부틸렌과 같은 C2-C8 플루오로올레핀 또는 퍼플루오로올레핀을 포함할 수 있다.
- [113] 구체적으로 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 플루오로기를 포함하는 단량체는 헥사플루오로프로필렌(HFP)일 수 있다.
- [114] 특히, 본 출원에 따른 바인더 공중합체는 상기 바인더 공중합체 100 중량부 기준 상기 단량체를 5 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [115] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더 공중합체 100 중량부 기준 상기 단량체를 5 중량부 이상 20 중량부 이하, 바람직하게는 8 중량부 이상 15 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [116] 상기 바인더 공중합체 기준 상기 단량체를 상기 함량 포함한다는 것은 2개 이상의 단량체가 서로 반응하여 형성된 전체 바인더 공중합체를 기준으로 하였을 때, 상기 단량체의 함량부를 의미할 수 있다.
- [117] 본 출원에 따른 전해액 용해층이 상기 조성을 가짐에 따라, 추후 전리튬화시 리튬 금속의 전리튬화 속도가 적절하여 부반응 생성 억제 및 음극 활물질 입자 깨짐을 방지할 수 있는 특징을 갖게 된다. 즉 상기 단량체가 상기 함량 미만의 범위를 갖는 경우, 전리튬화 속도가 현저히 빨라지면서 활물질층 표면에 부반응이 많이 생겨 리튬 손실(loss)이 증가하고, 상기 함량을 초과하는 경우 전해액 용해층의 표면이 불안정한 상태(brittle)가 되며 이에 따라 전리튬화시 리튬의 이동속도가 저하되고 이에 따라 리튬의 손실이 증가할 수 있다.
- [118] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더 공중합체는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-co-HFP)일

수 있다.

- [119] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층은 상기 전해액 용해층은 아크릴계 고분자를 더 포함하며, 상기 전해액 용해층 100 중량부 기준 상기 바인더 공중합체를 1 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- [120] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 아크릴계 고분자는 전해액에 용해될 수 있는 아크릴계 고분자로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA); 폴리카보네이트(Polycarbonate); 및 폴리스티렌(polystyrene)으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 고분자를 포함할 수 있다.
- [121] 특히, 본 출원에 따른 아크릴계 고분자는 물에는 녹지 않고, 포함되는 전해액에는 쉽게 녹는 성질을 갖는 고분자를 포함할 수 있다.
- [122] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 집전체층 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 음극 활물질층을 형성하는 단계; 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에 전해액 용해층 조성물을 코팅하여 전해액 용해층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 형성하는 단계; 상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 리튬 금속을 전사하는 단계; 양극 집전체층 및 상기 양극 집전체층의 일면 또는 양면에 양극 활물질층을 형성하여 리튬 이차 전지용 양극을 형성하는 단계; 상기 음극 및 양극 사이에 분리막을 포함하여 라미네이션하고, 전지 파우치 내에 포함시키는 단계; 및 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.
- [123] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 집전체층 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 음극 활물질층을 형성하는 단계를 제공한다.
- [124] 상기 단계는 리튬 이차 전지를 적층하는 공정으로 음극 집전체층 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 음극 활물질층을 형성하는 단계는 음극 활물질층 조성물을 포함하는 음극 슬러리를 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 코팅하는 단계를 포함하며, 상기 음극 활물질층 조성물은 실리콘계 활물질; 음극 도전제; 및 음극 바인더;로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [125] 이 때, 실리콘계 활물질, 음극 도전제 및 음극 바인더에 대한 내용은 전술한 내용이 적용될 수 있다.
- [126] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리는 음극 활물질층 조성물; 및 슬러리 용매;를 포함할 수 있다.
- [127] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 5% 이상 40% 이하를 만족할 수 있다.
- [128] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 5% 이상 40% 이하, 바람직하게는 7% 이상 35%이하, 더욱 바람직하게는 10% 이상 30% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [129] 상기 음극 슬러리의 고형분 함량이라는 것은 상기 음극 슬러리 내에 포함되는

- 음극 활물질층 조성물의 함량을 의미할 수 있으며, 음극 슬러리 100 중량부를 기준으로 상기 음극 활물질 조성물의 함량을 의미할 수 있다.
- [130] 상기 음극 슬러리의 고형분 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 활물질층 형성시 점도가 적당하여 음극 활물질층 조성물의 입자 뭉침 현상을 최소화하여 음극 활물질층을 효율적으로 형성할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [131] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 슬러리 용매는 상기 음극 활물질층 조성물을 용해할 수 있으면 이에 제한되지 않으나, 구체적으로 증류수를 사용할 수 있다.
- [132] 본 출원의 일 실시상태에 따른 음극은 음극 집전체층 상에 상기 음극 슬러리를 코팅 및 건조하여 형성할 수 있다.
- [133] 상기 건조단계를 통하여 상기 음극 슬러리 내의 슬러리 용매가 건조될 수 있다.
- [134] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에 전해액 용해층 조성물을 코팅하여 전해액 용해층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [135] 상기 전해액 용해층의 코팅은 일반적으로 당업계에 사용될 수 있는 코팅방법이 사용될 수 있으며, 예컨대, 상기 코팅법은 딥코팅(dip coating), 분사코팅(spray coating), 스펀코팅(spin coating), 다이코팅(die coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 마이크로-그라비어 코팅(Micro-Gravure coating), 콤마 코팅(Comma coating) 및 롤코팅(roll coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 방법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [136] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층 조성물을 코팅한 후 100°C 내지 150°C 온도에서 5시간 내지 10시간 진공 건조하는 공정을 포함할 수 있으며, 상기 공정에 따라 전해액 용해층이 형성된다.
- [137] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 리튬 금속을 전사하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [138] 일반적으로, 전리튬화 공정은 화학적 또는 물리적으로 리튬 금속을 음극에 전리튬화 하는 것으로, 구체적으로 리튬 금속 전사 공정, 리튬 금속 파우더 증착, 전기/화학적 공정, 또는 리튬 금속 증착 공정으로 진행될 수 있으며, 본 출원에 따른 전리튬화 공정은 리튬 금속 전사 공정을 포함할 수 있다.
- [139] 리튬 금속 전사 공정의 경우 반응성이 매우 큰 리튬 금속을 보다 안정하게 음극 활물질층 상부에 전사할 수 있는 특징을 갖는다. 이 때, 전사 적층체로부터 리튬 금속을 용이하게 음극 활물질층 상부로 전사할 수 있는 공정이 필요하며, 본 출원에 따른 음극 활물질층 상부에 상기 전해액 용해층을 형성함에 따라 전사 공정의 효율 또한 높일 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [140] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 리튬 금속을 전사하는 단계는 기재층 및 상기 기재층 상에 구비된 리튬 금속을 포함하는 전사 적층체를 준비하는 단계; 상기 리튬 금속의 상기 기재층과 접하는 면의 반대면을 상기 전해액 용해층의 상기 음극

활물질층과 접하는 면의 반대면에 접하도록 상기 전사 적층체를 상기 전해액 용해층 상에 적층하는 단계; 및 상기 기재층을 제거하는 단계를 포함하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.

- [141] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속을 상기 기재층에 증착하기 위한 증착 방법으로는 진공 증착법(evaporation deposition), 화학 증착법(chemical vapor deposition) 화학기상증착 (CVD, chemical vapor deposition), 및 물리 증착법(physical vapor depositio) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당업계에서 사용되는 증착법을 다양하게 사용할 수 있다.
- [142] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 전리튬화 방법을 나타낸 도이다. 구체적으로 기재층(10); 및 리튬 금속(20)을 포함하는 전사 적층체(100)를 준비하고, 음극 집전체층(40) 상에 음극 활물질층(30)이 형성되며, 상기 음극 활물질층(30)상에 전해액 용해층(35)이 형성된 리튬 이차 전지용 음극(200)의 상기 전해액 용해층(35)과 리튬 금속(20)이 접하도록 적층하고, 이후 기재층(10)을 제거하여, 리튬 금속(20)만을 전해액 용해층(35) 상부에 전사하는 공정을 나타낸다.
- [143] 이 때 상기 전사 적층체가 적층된 리튬 이차 전지용 음극을 10kgf 내지 500kgf의 하중을 인가하여 롤프레싱(Roll Pressing)을 통하여 전사 공정을 진행할 수 있다. 이 후 기재층을 제거하는 공정이 포함되며, 제거시 본 출원에 따른 전해액 용해층을 포함함에 따라 실리콘계 활물질과 직접 접촉을 방지할 수 있어 리튬 금속의 전사가 용이하게 일어날 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [144] 이와 같은 이유는 기존과 같이 전해액 용해층이 없는 경우에는 음극 활물질층 상부에 직접 리튬 금속이 접촉하여 Li 질화물과 같은 부산물이 다수 생성되어 음극 활물질층으로의 전사가 용이하지 않으며 이에 따라 리튬 금속의 탈리가 발생하였으나, 본 출원에 따른 두께 및 조성을 만족하는 금속층을 포함하여 상기 문제를 해결하였다.
- [145] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 기재층은 리튬 금속을 증착시키는 단계에서의 높은 온도와 같은 공정 조건을 견뎌낼 수 있고, 증착된 리튬 금속을 전사하기 위한 권취 공정 중 리튬 금속이 기재층 상으로 전사되는 역박리 문제를 방지할 수 있는 특징을 가지는 것이면 제한없이 사용할 수 있다.
- [146] 구체적으로 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드(polyimide, PI), 폴리메틸메타크릴산(poly(methylmethacrylate), PMMA), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에틸렌(Polyethylene) 및 폴리카보네이트(Polycarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [147] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 기재층의 두께는 1 $\mu$ m 이상 300  $\mu$ m 이하일 수 있고, 5 $\mu$ m 이상 200  $\mu$ m 이하, 10 $\mu$ m 이상 100  $\mu$ m 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [148] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속의 두께는 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m

- 이하일 수 있으며, 바람직하게는 3 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하를 만족할 수 있다.
- [149] 상기 기재층 및 리튬 금속의 두께가 상기 범위를 만족함에 따라, 리튬 금속의 음극 활물질층 측으로의 전사가 효율적으로 일어날 수 있으며, 역 전사를 방지할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [150] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 리튬 금속의 박리성을 향상시키고 음극 활물질층으로의 전사성을 확보하기 위하여 상기 전사 적층체의 기재층 및 리튬 금속이 접하는 면에 이형층을 더 포함할 수 있다.
- [151] 즉, 상기 기재층은 적어도 일면에 이형층이 형성된 것일 수 있으며, 양면에 이형층이 형성된 것일 수 있다. 상기 이형층으로 인하여 증착된 리튬 금속을 음극으로 전사하기 위한 권취 공정 중 리튬 금속이 기재층 상으로 전사되는 역박리 문제를 방지할 수 있고, 또한, 리튬 금속을 음극 활물질층 상에 전사시킨 후 기재층을 용이하게 분리시킬 수 있다.
- [152] 상기 이형층은, 폴리에스터 주사슬에 실리콘 사슬이 그래프트 결합된 실리콘 변성 폴리에스터, Si, 멜라민 및 불소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [153] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 이형층은 코팅법에 의해 형성될 수 있으며, 예컨대, 상기 코팅법은 딥코팅(dip coating), 분사코팅(spray coating), 스펀코팅(spin coating), 다이코팅(die coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 마이크로-그라비어 코팅(Micro-Gravure coating), 콤마 코팅(Comma coating) 및 롤코팅(roll coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 방법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당업계에서 코팅층을 형성하기 위해 사용할 수 있는 코팅법을 다양하게 사용할 수 있다.
- [154] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속을 상기 금속층 상에 적층하여 전사하는 단계 후에도, 전해액 용해층이 음극 활물질층과 직접 접촉을 방지하여, 전리튬화 공정 진행을 지연시킬 수 있다.
- [155] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 양극 집전체층 및 상기 양극 집전체층의 일면 또는 양면에 양극 활물질층을 형성하여 리튬 이차 전지용 양극을 형성하는 단계; 상기 음극 및 양극 사이에 분리막을 포함하여 라미네이션하고, 전지 파우치 내에 포함시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [156] 상기 양극은 양극 집전체층 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [157] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체층은 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체층은 통상적으로 3 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체층 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체,

부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [158] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 철 산화물; 화학식 Li<sub>1+c1</sub>Mn<sub>2-c1</sub>O<sub>4</sub> (0≤c1≤0.33), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-c2</sub>M<sub>c2</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01≤c2≤0.6를 만족한다)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn<sub>2-c3</sub>M<sub>c3</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01≤c3≤0.6를 만족한다) 또는 Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.
- [159] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 화합물을 포함하고, 상기 리튬 복합 전이금속 화합물은 단입자 또는 이차 입자를 포함하고, 상기 단입자의 평균 입경(D50)은 1 $\mu$ m 이상일 수 있다.
- [160] 예컨대, 상기 단입자의 평균입경(D50)은 1 $\mu$ m 이상 12 $\mu$ m 이하, 1 $\mu$ m 이상 8 $\mu$ m 이하, 1 $\mu$ m 이상 6 $\mu$ m 이하, 1 $\mu$ m 초과 12 $\mu$ m 이하, 1 $\mu$ m 초과 8 $\mu$ m 이하, 또는 1 $\mu$ m 초과 6 $\mu$ m 이하일 수 있다.
- [161] 상기 단입자는 평균 입경(D50)이 1 $\mu$ m 이상 12 $\mu$ m 이하의 소입경으로 형성되더라도, 그 입자 강도가 우수할 수 있다. 예를 들면, 상기 단입자는 650 kgf/cm<sup>2</sup>의 힘으로 압연시 100 내지 300MPa의 입자강도를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 단입자를 650 kgf/cm<sup>2</sup>의 강한 힘으로 압연하더라도, 입자의 깨짐에 의한 전극 내 미립자 증가 현상이 완화되며, 이에 의해 전지의 수명 특성이 개선된다.
- [162] 상기 단입자는 전이금속 전구체와 리튬 원료 물질을 혼합하고 소성하여 제조될 수 있다. 상기 이차 입자는 상기 단입자와 다른 방법으로 제조될 수 있으며, 그 조성은 단입자의 조성과 같을 수도 있고 다를 수도 있다.
- [163] 상기 단입자를 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않으나, 일반적으로 소성 온도를 높여 과소성하여 형성할 수 있으며, 과소성에 도움이 되는 입성장 촉진제 등의 첨가제를 사용하거나, 시작 물질을 변경하는 방법 등으로 제조할 수 있다.
- [164] 예컨대, 상기 소성은 단입자를 형성할 수 있는 온도로 수행된다. 이를 형성하기 위해서는 이차 입자 제조 시보다 높은 온도에서 소성이 수행되어야 하며, 예를 들면, 전구체 조성이 동일한 경우에 이차 입자 제조 시보다 30°C 내지 100°C 정도 높은 온도에서 소성이 되어야 한다. 상기 단입자 형성을 위한 소성 온도는

전구체 내 금속 조성에 따라 달라질 수 있으며, 예를 들면, 니켈(Ni)의 함량이 80몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni) NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물을 단입자로 형성하고자 경우, 소성 온도는 700°C 내지 1000°C, 바람직하게는 800°C 내지 950°C 정도일 수 있다. 소성 온도가 상기 범위를 만족할 때, 전기화학적 특성이 우수한 단입자를 포함하는 양극 활물질이 제조될 수 있다. 소성 온도가 790°C 미만인 경우에는 이차 입자 형태인 리튬 복합전이금속 화합물을 포함하는 양극 활물질이 제조될 수 있으며, 950°C를 초과할 경우, 소성이 과도하게 일어나 층상 결정 구조가 제대로 형성되지 않아 전기화학적 특성이 저하될 수 있다.

- [165] 본 명세서에 있어서, 상기 단입자라는 것은 종래의 수십 내지 수백개의 일차 입자들이 응집하여 형성되는 이차 입자와 구별하기 위해 사용되는 용어로, 1개의 일차 입자로 이루어진 단일 입자와 30개 이하의 일차 입자들의 응집체인 유사-단입자 형태를 포함하는 개념이다.
- [166] 구체적으로, 본 발명에서 단입자는 1개의 일차 입자로 이루어진 단일 입자 또는 30개 이하의 일차 입자들의 응집체인 유사-단입자 형태일 수도 있고, 이차 입자는 수백개의 일차 입자들이 응집된 형태일 수도 있다.
- [167] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 활물질인 리튬 복합 전이금속 화합물은 이차 입자를 더 포함하고, 상기 단입자의 평균 입경(D50)은 상기 이차 입자의 평균 입경(D50) 보다 작다.
- [168] 본 발명에서 단입자는 1개의 일차 입자로 이루어진 단일 입자 또는 30개 이하의 일차 입자들의 응집체인 유사-단입자 형태일 수 있고, 이차 입자는 수백개의 일차 입자들이 응집된 형태일 수 있다.
- [169] 전술한 리튬 복합 전이금속 화합물은 이차 입자를 더 포함할 수 있다. 이차 입자란 일차 입자들이 응집하여 형성된 형태를 의미하며, 1개의 일차 입자, 1개의 단일 입자 또는 30개 이하의 일차 입자들의 응집체인 유사-단입자 형태를 포함하는 단입자의 개념과 구별될 수 있다.
- [170] 상기 이차 입자의 입경(D50)은 1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$  내지 17  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 3  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 이차 입자의 비표면적(BET)은 0.05 m<sup>2</sup>/g 내지 10 m<sup>2</sup>/g 일 수 있고, 바람직하게는 0.1 m<sup>2</sup>/g 내지 1 m<sup>2</sup>/g 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.3 m<sup>2</sup>/g 내지 0.8 m<sup>2</sup>/g 일 수 있다.
- [171] 본 출원의 추가의 실시상태에 있어서, 상기 이차 입자는 일차 입자의 응집체이고, 상기 일차 입자의 평균 입경(D50)은 0.5  $\mu\text{m}$  내지 3  $\mu\text{m}$ 이다. 구체적으로, 상기 이차 입자는 수백 개의 일차 입자들이 응집된 형태일 수 있고, 상기 일차 입자의 평균 입경(D50)이 0.6  $\mu\text{m}$  내지 2.8  $\mu\text{m}$ , 0.8  $\mu\text{m}$  내지 2.5  $\mu\text{m}$ , 또는 0.8  $\mu\text{m}$  내지 1.5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [172] 일차 입자의 평균 입경(D50)이 상기 범위를 만족할 경우, 전기 화학적 특성이 우수한 단입자 양극 활물질을 형성할 수 있다. 일차 입자의 평균 입경(D50)이 너무 작으면, 리튬 니켈계 산화물 입자를 형성하는 일차 입자의 응집 개수가 많아져 압연 시에 입자 깨짐 발생 억제 효과가 떨어지고, 일차 입자의 평균

입경(D50)이 너무 크면 이차 입자 내부에서의 리튬 확산 경로가 길어져 저항이 증가하고 출력 특성이 떨어질 수 있다.

- [173] 본 출원의 추가의 실시상태에 따르면, 상기 단입자의 평균 입경(D50)은 상기 이차 입자의 평균 입경(D50) 보다 작은 것을 특징으로 한다. 이로써, 상기 단입자는 소입경으로 형성되더라도 그 입자 강도가 우수할 수 있고, 이로 인하여 입자의 깨짐에 의한 전극 내 미립자 증가 현상이 완화되며, 이에 의해 전지의 수명특성이 개선될 수 있다.
- [174] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 단입자의 평균 입경(D50)은 상기 이차 입자의 평균 입경(D50) 보다  $1\ \mu\text{m}$  내지  $18\ \mu\text{m}$  작다.
- [175] 예컨대, 상기 단입자의 평균 입경(D50)은 상기 이차 입자의 평균 입경(D50) 보다  $1\ \mu\text{m}$  내지  $16\ \mu\text{m}$  작을 수 있고,  $1.5\ \mu\text{m}$  내지  $15\ \mu\text{m}$  작을 수 있고, 또는  $2\ \mu\text{m}$  내지  $14\ \mu\text{m}$  작을 수 있다.
- [176] 단입자의 평균 입경(D50)이 이차 입자의 평균 입경(D50) 보다 작은 경우, 예컨대 상기 범위를 만족할 때, 상기 단입자는 소입경으로 형성되더라도 그 입자 강도가 우수할 수 있고, 이로 인하여 입자의 깨짐에 의한 전극 내 미립자 증가 현상이 완화되어, 전지의 수명특성 개선 및 에너지 밀도 개선 효과가 있다.
- [177] 본 출원의 추가의 실시상태에 따르면, 상기 단입자는 상기 양극 활물질 100 중량부 대비 15 중량부 내지 100 중량부로 포함된다. 상기 단입자는 상기 양극 활물질 100 중량부 대비 20 중량부 내지 100 중량부, 또는 30 중량부 내지 100 중량부 포함될 수 있다.
- [178] 예컨대, 상기 단입자는 상기 양극 활물질 100 중량부 대비 15 중량부 이상, 20 중량부 이상, 25 중량부 이상, 30 중량부 이상, 35 중량부 이상, 40 중량부 이상, 또는 45 중량부 이상 포함될 수 있다. 상기 단입자는 상기 양극 활물질 100 중량부 대비 100 중량부 이하 포함될 수 있다.
- [179] 상기 범위의 단입자를 포함할 때, 전술한 음극 재료와 조합되어 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다. 특히, 상기 단입자가 15 중량부 이상인 경우, 전극 제작 후 압연 과정에서 입자 깨짐에 의한 전극 내 미립자 증가 현상이 완화될 수 있으며, 이에 의해 전지의 수명특성이 개선될 수 있다.
- [180] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 화합물은 이차 입자를 더 포함할 수 있고, 상기 이차 입자는 상기 양극 활물질 100 중량부 대비 85 중량부 이하일 수 있다. 상기 이차 입자는 상기 양극 활물질 100 중량부 대비 80 중량부 이하, 75 중량부 이하, 또는 70 중량부 이하일 수 있다. 상기 이차 입자는 상기 양극 활물질 100 중량부 대비 0 중량부 이상일 수 있다.
- [181] 상기 범위를 만족할 때, 단입자의 양극 활물질의 존재에 의한 전술한 효과를 극대화할 수 있다. 이차 입자의 양극 활물질을 포함하는 경우, 그 성분은 전술한 단입자 양극 활물질로 예시된 것과 같은 성분일 수 있고, 다른 성분일 수 있으며, 단입자 형태가 응집된 형태를 의미할 수 있다.
- [182] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 양극 활물질층 100 중량부 중의 양극

활물질은 80 중량부 이상 99.9 중량부 이하, 바람직하게는 90 중량부 이상 99.9 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 95 중량부 이상 99.9 중량부 이하, 더더욱 바람직하게는 98 중량부 이상 99.9 중량부 이하로 포함될 수 있다.

[183] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전제 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.

[184] 이때, 상기 양극 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[185] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는

폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),

비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP),

폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생

셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌

부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수

있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[186] 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 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, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[187] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.

[188] 상기와 같이 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 전해액 용해층이 전해액에

용해되기 시작하며, 이에 따라 전리튬화가 진행될 수 있다.

- [189] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계는 60°C 내지 80°C의 온도 조건에서 5kgf/cm<sup>2</sup> 내지 20kgf/cm<sup>2</sup>의 가압 조건에서 전리튬화하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.
- [190] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계에서의 전리튬화 완료시간은 6시간 이상 24시간 이하인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.
- [191] 즉, 본 출원에 따른 전리튬화는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 및 리튬 금속 전사와 동시에 전리튬화가 공기중에서 진행되는 것이 아닌, 밀봉된 이차 전지 내에서 진행되는 것으로, 전리튬화 속도가 공기중 보다 느려 부산물 생성을 억제할 수 있고, 좀 더 균일하게 전리튬화할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [192] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 이차 전지의 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [193] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이차 전지용 양극; 본 출원에 따른 리튬 이차 전지용 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 구비된 분리막; 및 전해질;을 포함할 수 있다.
- [194] 도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지의 적층 구조를 나타낸 도이다. 구체적으로, 음극 집전체층(40)의 일면에 음극 활물질층(30)을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극(200)을 확인할 수 있으며, 양극 집전체층(60)의 일면에 양극 활물질층(70)을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극(300)을 확인할 수 있으며, 상기 리튬 이차 전지용 음극(200)과 리튬 이차 전지용 양극(100)이 분리막(50)을 사이에 두고 적층되는 구조로 형성됨을 나타낸다.
- [195] 이 때, 전리튬화시 사용된 전해액 용해층은 사용된 전해액에 따라 모두 제거될 수 있으며, 이에 따라 음극 상부에 남지 않아 필요없는 저항의 증가를 방지할 수 있다.
- [196] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액으로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해액, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해액, 고체 무기 전해액, 용융형 무기 전해액 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [197] 구체적으로, 상기 전해액은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [198] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체,

테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

- [199] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [200] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [201] 상기 전해액에는 상기 전해액 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.
- [202] 본 발명의 일 실시상태는 상기 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [203] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.
- [204] <실시예 1>
- [205] 음극의 제조
- [206] 음극 활물질로서 Si 81 중량%, 도전재로서 Denka Black 9.1 중량%, 바인더로서 SBR 9.3 중량% 및 증점제로서 CMC 0.6중량%를 물에 첨가하여 음극 슬러리를

제조하였다.

- [207] 구리 집전체(두께:15 $\mu$ m) 위의 양면에 상기 음극 슬러리를 코팅하고, 130°C의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하고, 압연(roll press)하여 음극 활물질층이 양면에 코팅된 음극을 제조하였다. 상기 음극은 별도의 롤 형태로 권취하였다. 코팅하여 제조된 음극 활물질층 상에 바인더 공중합체로 PVDF-HFP15%(바인더 공중합체 100 중량부 대비 플루오로기를 포함하는 단량체를 15 중량부 포함) 조성의 전해액 용해층을 0.5  $\mu$ m 두께로 코팅하고 80°C 건조를 진행하였다.
- [208] 상기에서 제조된 음극에 대하여, 전리튬화 장치를 준비하였다. 구체적으로 롤프레스기 압력을 100kgf로 설정하고 80°C 롤 온도를 설정한 뒤 1m/min의 속도로 압연하였다. 이 때 압연은 PET 기재/Li 금속/음극/Li 금속/PET 기재 순서로 놓고 음극 양면에 Li 금속이 마주보도록 하여 압연하였다.
- [209] 이후 곧바로 PET 기재를 제거하였다.
- [210] 리튬 이차 전지의 제조
- [211] 양극 활물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (평균 입경(D50): 15 $\mu$ m), 도전재로서 카본블랙 (제품명: Super C65, 제조사: Timcal), 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 97:1.5:1.5의 중량비로 양극 슬러리 형성용 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 78중량%).
- [212] 양극 집전체로서 알루미늄 집전체(두께: 12 $\mu$ m)의 양면에 상기 양극 슬러리를 537mg/25cm<sup>2</sup>의 로딩량으로 코팅하고, 압연(roll press)하고, 130°C의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 양극 활물질층(두께: 65 $\mu$ m)을 형성하여, 양극을 제조하였다 (양극의 두께: 77 $\mu$ m, 공극률 26%).
- [213] 상기 양극과 상기 실시예 1의 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하고 전해질을 주입하여 실시예 1의 이차전지를 제조하였다.
- [214] 음극의 전리튬화
- [215] 전해액 주입 후, -50°C dew point dry room에서 Li 금속이 모두 사라질 때까지 전리튬화를 진행하였다.
- [216] <실시예 2>
- [217] 상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층 제조시 바인더 공중합체로 PVDF-HFP8%(바인더 공중합체 100 중량부 대비 플루오로기를 포함하는 단량체를 8중량부 포함) 조성의 전해액 용해층을 0.5  $\mu$ m 두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.
- [218] <실시예 3>
- [219] 상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층을 0.2  $\mu$ m 두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.
- [220] <실시예 4>
- [221] 상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층 제조시 바인더 공중합체로 PMMA:PVDF-HFP8%(바인더 공중합체 100 중량부 대비 플루오로기를 포함하는

단량체를 8중량부 포함)=15:85 조성의 전해액 용해층을 0.5  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.

[222] <실시예 5>

[223] 상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층을 2.5  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.

[224] <실시예 6>

[225] 상기 실시예 2에 있어서, 전해액 용해층을 2.5  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.

[226] <비교예 1>

[227] 상기 실시예 1에 있어서, 음극의 제조시 전해액 용해층을 형성하지 않은 음극을 제조 및 압연시 상온(25°C)으로 하여 압연한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 같이 동일하게 음극을 제조 후 전리튬화 공정을 진행하였다.

[228] <비교예 2>

[229]

[230] \*상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층을 10  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.

[231] <비교예 3>

[232] 상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층 제조시 바인더 공중합체로 PVDF-HFP30%(바인더 공중합체 100 중량부 대비 플루오로기를 포함하는 단량체를 30중량부 포함) 조성의 전해액 용해층을 0.5  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.

[233] <비교예 4>

[234] 상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층 제조시 바인더 공중합체로 PVDF-HFP3%(바인더 공중합체 100 중량부 대비 플루오로기를 포함하는 단량체를 3중량부 포함) 조성의 전해액 용해층을 0.5  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.

[235] <비교예 5>

[236] 상기 실시예 1에 있어서, 전해액 용해층 제조시 바인더 공중합체로 PMMA 조성의 전해액 용해층을 0.5  $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하고, 전리튬화 공정을 진행하였다.

[237] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 5의 전해액 용해층의 구성, 전해액 용해층의 두께, 압연 온도, 전극 ICE 편차(%) 및 Li 금속 손실(%)을 각각 하기 표 1에 나타내었다.

[238] [표1]

	전해액 용해층 구성	전해액 용해층 두께( $\mu\text{m}$ )	압연 온도( $^{\circ}\text{C}$ )	전극 ICE 편차(%)	Li 금속 손실(%)
실시예 1	PVDF-HFP1 5%	0.5	80	2	18
실시예 2	PVDF-HFP8 %	0.5	80	2.6	20
실시예 3	PVDF-HFP1 5%	0.2	80	2	22
실시예 4	PMMA:PVD F-HFP8% (15:85)	0.5	80	2.3	21
실시예 5	PVDF-HFP1 5%	2.5	80	2.6	25
실시예 6	PVDF-HFP8 %	2.5	80	2.8	27
비교예 1	-	0	25	3.3	30
비교예 2	PVDF-HFP1 5%	10	80	3	35
비교예 3	PVDF-HFP3 0%	1	80	3	40
비교예 4	PVDF-HFP3 %	0.5	80	3.1	37
비교예 5	PMMA	0.5	80	3	38

[239] 상기 표 1에서 전극 ICE 편차(%)는 초기방전용량/초기충전용량 $\times 100$ (%)로 계산할 수 있으며, Li 금속 손실(%)는 1-(측정된 초기충전용량/전리튬화시 사용한 리튬 용량) $\times 100$ (%)의 값으로 계산할 수 있다.

[240] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯, 상기 실시예 1 내지 6의 리튬 이차 전지용 음극은 음극 활물질층의 상부에 두께는 0.1 $\mu\text{m}$  이상 5 $\mu\text{m}$  이하이고, 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함하며, 상기 바인더 공중합체 100 중량부 기준 상기 단량체를 5 중량부 이상 20 중량부 이하인 전해액 용해층을 포함한다. 상기와 같은 전해액 용해층을 포함하여, 음극 활물질층의 상부에 리튬 금속을 전사하여도 전리튬화가 일어나지 않으며, 추후

전지 조립후 전해액을 주액하고 실링(sealing)한 상태에서 상기 전해액 용해층이 전해액에 용해되며 전리튬화되는 특징을 갖게 됨을 확인할 수 있었다.

- [241] 상기와 같이 전해액 용해층이 전해액에 용해되며 전리튬화됨에 따라, 음극 제조와 동시에 전리튬화가 일어나는 경우에 비하여 리튬과의 부반응 생성물이 줄어 리튬 금속의 손실(loss)가 감소할 수 있으며, 또한 상기 전해액 용해층이 전리튬화의 속도 또한 조절할 수 있어, 리튬의 손실을 방지하고 음극 활물질층 전체에 균일하게 전리튬화할 수 있는 특징을 갖게 됨을 확인할 수 있었다.
- [242] 구체적으로, 상기 표 1의 비교예 1은 전해액 용해층이 포함되지 않은 경우로, 음극 상부에 반응을 지연시켜주는 매개체가 없어 Li 금속이 리튬 이차 전지 조립전 전리튬화가 진행됨을 확인할 수 있었다. 이에 따라 전리튬화 속도가 빠르고 공기중에서 전리튬화가 진행되어 열이 많이 발생하고, 부산물이 형성되어 전극 ICE 편차 및 Li 금속의 손실량이 많은 것을 확인할 수 있었다.
- [243] 상기 표 1의 비교예 2는 전해액 용해층을 포함하나 그 두께가 상한의 범위를 초과(10 $\mu$ m)하는 경우로, 전해액 용해층이 너무 두꺼워 코팅층이 전해액에 녹아 없어지는 속도가 현저히 감소하여, 그 시간동안 균일하게 전리튬되지 않고, 또한 전해액에 오히려 리튬 금속이 녹아 전극 ICE 편차 및 Li 금속의 손실량이 많은 것을 확인할 수 있었다.
- [244] 또한, 상기 비교예 3의 경우 전해액 용해층 제조시 바인더 공중합체로 PVDF-HFP30%(바인더 공중합체 100 중량부 대비 플루오로기를 포함하는 단량체를 30중량부 포함) 조성으로, 플루오로기를 포함하는 단량체가 많이 포함되어 전해액 용해층 표면이 불안정하고, 전리튬화시 리튬의 이동속도가 저하되어 리튬 손실량이 매우 큰 것을 확인할 수 있었다.
- [245] 상기 비교예 4의 경우 전해액 용해층 제조시 바인더 공중합체로 PVDF-HFP3%(바인더 공중합체 100 중량부 대비 플루오로기를 포함하는 단량체를 3중량부 포함) 조성을 가지는 것으로, 플루오로기를 포함하는 단량체가 적어 상기 비교예 3과 마찬가지로 리튬 손실량이 큰 것을 확인할 수 있었다.
- [246] 마지막으로, 상기 표 1의 비교예 5는 본원 발명과 같은 전해액 용해층의 조성이 아닌 아크릴계 폴리머 단독으로 포함하는 것으로, 전해액 투입시 용해가 되긴 하나 고르게 용해되지 않아 리튬이 전체적으로 고르게 전리튬화되지 않아 리튬 손실량이 많아짐을 확인할 수 있었다.
- [247] 참고로, 실시예 5 및 실시예 6은 실시예 1 내지 4에 비하여 전해액 용해층의 두께가 두꺼운 경우에 해당한다. 상기와 같은 경우 비교예 1 내지 5에 비하여 리튬 손실량이 적은 것을 확인할 수 있으나, 실시예 1 내지 4와 비교 하였을 때는 전극 ICE 편차 및 Li 금속 손실율이 더 높은 것을 알 수 있다. 이는 전해액 용해층의 두께가 두꺼워 질수록, 전해액에 녹아 없어지는 속도가 감소함에 따라 그 시간 동안 리튬 금속이 균일하게 음극 활물질층 내에 전리튬화되지 않고, 오히려 리튬 금속이 전해액에 녹게되어 리튬 손실이 늘어난 결과에 해당하는

것이다. 즉 본 출원에 따른 전해액 용해층의 두께는  $0.2\mu\text{m}$  이상  $2\mu\text{m}$  이하에서 가장 효과가 좋은 것을 확인할 수 있었다.

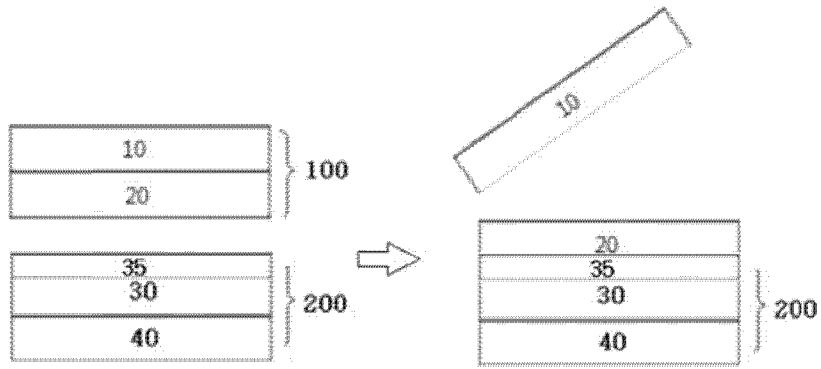
## 청구범위

- [청구항 1] 음극 집전체층;  
 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 형성된 음극 활물질층; 및  
 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에  
 구비된 전해액 용해층;  
 을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극으로,  
 상기 전해액 용해층의 두께는  $0.1\mu\text{m}$  이상  $5\mu\text{m}$  이하이고,  
 상기 전해액 용해층은 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더  
 공중합체를 포함하며,  
 상기 바인더 공중합체 100 중량부 기준 상기 단량체를 5 중량부 이상 20  
 중량부 이하를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
 상기 단량체는 퍼플루오로 올레핀을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용  
 음극.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,  
 상기 전해액 용해층은 아크릴계 고분자를 더 포함하며,  
 상기 전해액 용해층 100 중량부 기준 상기 바인더 공중합체를 1 중량부  
 이상 20 중량부 이하를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,  
 상기 음극 활물질층은 실리콘계 활물질; 음극 도전재; 및 음극 바인더를  
 포함하며,  
 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ),  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $\text{SiC}$ , 금속 불순물, 및  $\text{Si}$   
 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 리튬 이차 전지용  
 음극.
- [청구항 5] 청구항 4에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ ) 및  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ )로  
 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100  
 중량부 기준 상기  $\text{SiO}_x$  ( $x=0$ )를 70 중량부 이상 포함하는 리튬 이차  
 전지용 음극.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,  
 상기 음극 집전체층의 두께는  $1\mu\text{m}$  이상  $100\mu\text{m}$  이하이며,  
 상기 음극 활물질층의 두께는  $20\mu\text{m}$  이상  $500\mu\text{m}$  이하인 것인 리튬 이차  
 전지용 음극.
- [청구항 7] 음극 집전체층 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 음극  
 활물질층을 형성하는 단계;  
 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에  
 전해액 용해층 조성물을 코팅하여 전해액 용해층을 포함하는 리튬 이차  
 전지용 음극을 형성하는 단계;

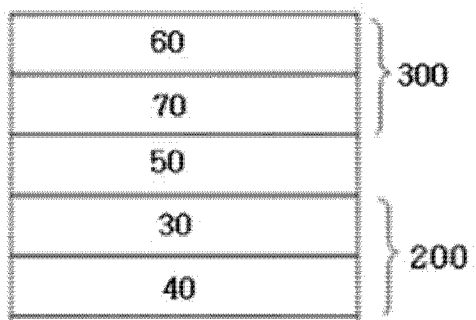
상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 리튬 금속을 전사하는 단계;  
 양극 집전체층 및 상기 양극 집전체층의 일면 또는 양면에 양극 활물질층을 형성하여 리튬 이차 전지용 양극을 형성하는 단계;  
 상기 음극 및 양극 사이에 분리막을 포함하여 라미네이션하고, 전지 파우치 내에 포함시키는 단계; 및  
 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계;  
 를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법.

- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,  
 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계는 60°C 내지 80°C의 온도 조건에서 5kgf/cm<sup>2</sup> 내지 20kgf/cm<sup>2</sup>의 가압 조건에서 전리튬화하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 9] 청구항 7에 있어서,  
 상기 전지 파우치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계에서의 전리튬화 완료시간은 6시간 이상 24시간 이하인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 10] 청구항 7에 있어서,  
 상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 리튬 금속을 전사하는 단계는 기재층 및 상기 기재층 상에 구비된 리튬 금속을 포함하는 전사 적층체를 준비하는 단계;  
 상기 리튬 금속의 상기 기재층과 접하는 면의 반대면을 상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 접하도록 상기 전사 적층체를 상기 전해액 용해층 상에 적층하는 단계; 및  
 상기 기재층을 제거하는 단계;  
 를 포함하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,  
 상기 전사 적층체의 기재층 및 리튬 금속이 접하는 면에 이형층을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 12] 청구항 7에 있어서,  
 상기 리튬 금속의 두께는 1 $\mu$ m 이상 10 $\mu$ m 이하인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 13] 청구항 7 내지 청구항 12 중 어느 한 항 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차 전지.

[도1]



[도2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2022/018510**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/13(2010.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/531(2021.01)		
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: 음극 (anode), 전해액 (electrolyte), 용해 (soluble, dissolve), 전리튬화 (prelithiation), 불소 (fluorine), 단량체 (monomer)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2019-192642 A (MURATA MFG CO., LTD.) 31 October 2019 (2019-10-31) See claims 1, 2 and 8; paragraphs [0025], [0026], [0035], [0043], [0044] and [0090]-[0096]; and figures 1-5.	7,9,12,13
Y		8,10,11
A		1-6
Y	JP 2007-305596 A (UBE IND. LTD.) 22 November 2007 (2007-11-22) See paragraphs [0032] and [0033].	8,10,11
A	CN 109546150 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED.) 29 March 2019 (2019-03-29) See entire document.	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>16 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 March 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2022/018510**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0137291 A (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) 17 November 2021 (2021-11-17) See entire document.	1-13
A	KR 10-2021-0080030 A (POSCO et al.) 30 June 2021 (2021-06-30) See entire document.	1-13

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of group 1: claims 1-6 pertain to an anode for a lithium secondary battery, comprising an anode current collector layer, an anode active material layer and an electrolyte dissolution layer comprising a binder copolymer comprising monomers including a fluoro group,

The invention of group 2: claims 7-13 pertain to a method for preparing a lithium secondary battery, comprising the steps of: forming an anode current collector layer and an anode active material layer on one surface or both surfaces of the anode current collector layer; forming an anode for a lithium secondary battery, comprising an electrolyte dissolution layer by coating, with an electrolyte dissolution layer composition, the surface opposite to a surface of the anode active material layer, coming in contact with the anode current collector layer; transferring a lithium metal onto the opposite surface of a surface of the electrolyte dissolution layer, coming in contact with the anode active material layer; forming a cathode for a lithium secondary battery by forming a cathode current collector layer and a cathode active material on one surface and both surfaces of the cathode current collector layer; performing lamination by including a separator between the anode and the cathode, and including same in a battery pouch; and prelithiating the anode by injecting an electrolyte into the battery pouch.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/018510**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019-192642	A	31 October 2019	CN	110416493	A	05 November 2019
				JP	6900970	B2	14 July 2021
				US	2019-0334165	A1	31 October 2019
JP	2007-305596	A	22 November 2007	AU	4845596	A	23 September 1996
				CA	2210459	A1	12 September 1996
				CN	1169250	C	29 September 2004
				CN	1177417	A	25 March 1998
				DE	69636385	T2	27 September 2007
				DE	69637513	T2	04 June 2009
				EP	0817294	A1	07 January 1998
				EP	0817294	B1	26 July 2006
				EP	1679756	A1	12 July 2006
				EP	1679756	B1	30 April 2008
				JP	4016427	B2	05 December 2007
				JP	4893495	B2	07 March 2012
				KR	10-1998-0702606	A	05 August 1998
				WO	96-27910	A1	12 September 1996
CN	109546150	A	29 March 2019	CN	109546150	B	21 September 2021
KR	10-2021-0137291	A	17 November 2021		None		
KR	10-2021-0080030	A	30 June 2021	KR	10-2406390	B1	07 June 2022

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b>		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13(2010.01); H01M 10/36(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/531(2021.01)		
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: 음극 (anode), 전해액 (electrolyte), 용해 (soluble,dissolve), 전리튬화 (prelithiation), 불소 (fluorine), 단량체 (monomer)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2019-192642 A (MURATA MFG CO., LTD.) 2019.10.31 청구항 1, 2, 8; 단락 [0025], [0026], [0035], [0043], [0044], [0090]-[0096]; 도면 1-5	7,9,12,13
Y		8,10,11
A		1-6
Y	JP 2007-305596 A (UBE IND. LTD.) 2007.11.22 단락 [0032], [0033]	8,10,11
A	CN 109546150 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED.) 2019.03.29 전체 문헌	1-13
A	KR 10-2021-0137291 A (재단법인 포항산업과학연구원) 2021.11.17 전체 문헌	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 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		
국제조사의 실제 완료일 <b>2023년03월16일(16.03.2023)</b>		국제조사보고서 발송일 <b>2023년03월17일(17.03.2023)</b>
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0080030 A (주식회사 포스코 등) 2021.06.30 전체 문헌	1-13

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

제1군 발명: 청구항 1-6은 음극 집전체층, 음극 활물질층, 플루오로기를 포함하는 단량체를 포함하는 바인더 공중합체를 포함하는 전해액 용해층을 포함하는 리튬 이차 전지의 음극에 관한 것이고,

제2군 발명: 청구항 7-13은 음극 집전체층 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 음극 활물질층을 형성하는 단계, 상기 음극 활물질층의 상기 음극 집전체층과 접하는 면의 반대면에 전해액 용해층 조성물을 코팅하여 전해액 용해층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 형성하는 단계, 상기 전해액 용해층의 상기 음극 활물질층과 접하는 면의 반대면에 리튬 금속을 전사하는 단계, 양극 집전체층 및 상기 양극 집전체층의 일면 또는 양면에 양극 활물질을 형성하여 리튬 이차 전지용 양극을 형성하는 단계, 상기 음극 및 양극 사이에 분리막을 포함하여 라미네이션하고, 전지 파워치 내에 포함시키는 단계 및 상기 전지 파워치 내 전해액을 투입하여 상기 음극을 전리튬화하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법에 관한 것입니다.

- 1.  출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
- 2.  추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
- 3.  출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
- 4.  출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

- 이의신청에 관한 기재  출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2019-192642 A	2019/10/31	CN 110416493 A	2019/11/05
		JP 6900970 B2	2021/07/14
		US 2019-0334165 A1	2019/10/31
JP 2007-305596 A	2007/11/22	AU 4845596 A	1996/09/23
		CA 2210459 A1	1996/09/12
		CN 1169250 C	2004/09/29
		CN 1177417 A	1998/03/25
		DE 69636385 T2	2007/09/27
		DE 69637513 T2	2009/06/04
		EP 0817294 A1	1998/01/07
		EP 0817294 B1	2006/07/26
		EP 1679756 A1	2006/07/12
		EP 1679756 B1	2008/04/30
		JP 4016427 B2	2007/12/05
		JP 4893495 B2	2012/03/07
		KR 10-1998-0702606 A	1998/08/05
WO 96-27910 A1	1996/09/12		
CN 109546150 A	2019/03/29	CN 109546150 B	2021/09/21
KR 10-2021-0137291 A	2021/11/17	없음	
KR 10-2021-0080030 A	2021/06/30	KR 10-2406390 B1	2022/06/07