



등록특허 10-2633552



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월06일

(11) 등록번호 10-2633552

(24) 등록일자 2024년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0159388

(22) 출원일자 2018년12월11일

심사청구일자 2021년01월28일

(65) 공개번호 10-2020-0071543

(43) 공개일자 2020년06월19일

(56) 선행기술조사문헌

JP2010170943 A*

KR1020170111746 A*

KR1020180028814 A*

WO2018097213 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지에너지솔루션

서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의
도동, 과크원)

(72) 발명자

신선영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김제영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이용주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 본 발명의 음극은 음극활물질에 Mg를 포함하는 규소산화물 (SiO_x , $0 < x < 2$) 복합체를 포함하고, 도전재의 종류 및 함량을 최적화함으로써 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지는 초반 사이클 용량 저하 및 고온 저장 성능을 개선할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서, 상기 음극활물질층은

Mg를 포함하는 규소산화물 (SiO_x , $0 < x < 2$) 복합체를 포함하는 음극활물질;

제1 도전재로 선형 도전재; 및

제2 도전재로 점형 도전재 및 인편상 흑연계 도전재 중 1종 이상을 포함하고,

상기 제1 도전재의 함량은 음극활물질층 총 중량에 대하여 0.5 중량% ~ 1.7 중량%이며,

상기 제2 도전재의 함량 (중량%)과 BET 비표면적 (m^2/g)의 곱이 100 이하의 값을 갖는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 도전재인 선형 도전재는 음극활물질층 총 중량에 대하여 0.5 중량% ~ 1.5 중량%로 포함되는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 음극활물질은 흑연을 추가로 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 Mg를 포함하는 규소산화물 복합체 : 흑연의 중량비가 1:99 내지 50:50인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 Mg를 포함하는 규소산화물 복합체는 Mg_2SiO_4 및 MgSiO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 실리케이트를 포함하는 규소산화물 복합체인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제2 도전재의 함량 (중량%)과 BET 비표면적 (m^2/g)의 곱이 30 ~ 100의 값을 갖는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 선형 도전재는 탄소나노튜브 (CNT) 및 탄소나노섬유 중에서 선택되는 적어도 하나인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 점형 도전재는 아세틸렌 블랙, 케瑱블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 및 서멀 블랙 중에서 선택되는 적어도 하나의 카본블랙인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 점형 도전재는 BET 비표면적이 $30 \sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 인편상 흑연계 도전재는 BET 비표면적이 $3 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 점형 도전재의 함량은 1.6 중량% 이하인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 인편상 흑연계 도전재의 함량은 5.8 중량% 이하인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 음극활물질층은 증점제 및 바인더를 추가로 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

Mg를 포함하는 규소산화물 복합체는 표면에 탄소 코팅층을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 15

청구항 1의 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 음극활물질에 Mg를 포함하는 규소산화물 (SiO_x , $0 < x < 2$) 복합체를 포함하고, 도전재의 종류 및 함량을 최적화함으로써 초반 사이클 용량 저하 및 고온 저장 성능을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 음극 및 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0003]

모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004]

리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 또는 LiCrO_2 와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극활물질로서는 금속 리튬 (metal lithium), 흑연 (graphite) 또는 활성탄 (activated carbon) 등의 탄소계 물질 (carbon based material), 또는 산화실리콘 (SiO_x) 등의 물질이 사용되고 있다. 상기 음극활물질 중에서도 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나 충전 및 방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 세페레이터를 손상시켜 전지를 파손시키는 현상이 발생하여 최근에는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 약 400 mAh/g에 불과하여 용량이 작다는 단점을 지니고 있어, 음극활물질로서 높은 이론 용량 (4,200 mAh/g)을 가지는 규소 (silicon, Si)계 물질을 이용하여 상기 탄소계 물질을 대체하려는 다양한 연구가 진행되어 왔다.

[0006]

리튬 이차전지의 에너지 밀도 향상을 위해서는 Ni 함량이 증가된 양극활물질과 규소계 소재의 음극활물질을 사용하고 있다. 그러나 규소계 소재의 물질 중 SiO는 스웰링이 적어 수명이 길다는 장점이 있지만 초반 사이클 용량 저하에 대한 이슈가 있어 이에 대한 개선이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008]

(특허문헌 0001) KR 1586816 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009]

본 발명은 초반 사이클 용량 저하 및 고온 저장 성능을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 음극 및 이 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011]

상기 목적을 달성하기 위해 본 발명은

[0012]

음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서, 상기 음극활물질층은

[0013]

Mg를 포함하는 규소산화물 (SiO_x , $0 < x < 2$) 복합체를 포함하는 음극활물질;

[0014]

제1 도전재로 선형 도전재; 및

[0015]

제2 도전재로 점형 도전재 및 인편상 흑연계 도전재 중 1종 이상을 포함하고,

[0016]

상기 제1 도전재의 함량은 음극활물질층 총 중량에 대하여 0.5 중량% ~ 1.7 중량%이며,

[0017] 상기 제2 도전재의 함량 (중량%)과 BET 비표면적 (m^2/g)의 곱이 100 이하의 값을 갖는, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.

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

발명의 효과

[0021] 본 발명의 음극은 음극활물질에 Mg를 포함하는 규소산화물 (SiO_x , $0 < x < 2$) 복합체를 포함하고, 도전재의 종류 및 함량을 최적화함으로써 본 발명의 음극을 포함하는 리튬 이차전지는 전지의 수명 특성 (특히 초반 사이클에서의 용량 저하 개선) 및 고온 저장 성능이 모두 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0024] 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.

[0025] 본 명세서에서의 "비표면적"은 BET법에 의해 측정한 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하 (77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

음극

[0028] 본 발명의 음극은

[0029] 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서, 상기 음극활물질층은

[0030] Mg를 포함하는 규소산화물 (SiO_x , $0 < x < 2$) 복합체를 포함하는 음극활물질;

[0031] 제1 도전재로 선형 도전재; 및

[0032] 제2 도전재로 점형 도전재 및 인편상 흑연계 도전재 중 1종 이상을 포함하고,

[0033] 상기 제1 도전재의 함량은 음극활물질층 총 중량에 대하여 0.5 중량% ~ 1.7 중량%이며,

[0034] 상기 제2 도전재의 함량 (중량%)과 BET 비표면적 (m^2/g)의 곱이 100 이하의 값을 갖는, 리튬 이차전지용 음극이다.

[0036] 상기 음극활물질은 흑연을 추가로 포함하여, Mg를 포함하는 규소산화물 (SiO_x , $0 < x < 2$) 복합체와 흑연의 혼합물일 수 있다. 이때 상기 Mg를 포함하는 규소산화물 복합체 : 흑연의 중량비는 1:99 내지 50:50, 바람직하게는 3:95 내지 20:80일 수 있다. 상기 규소산화물 복합체가 상기 범위 미만으로 포함되면 에너지 밀도의 증가가 어려워 전지의 고용량화를 달성하기 곤란할 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함되면 음극의 부피 팽창 정도가 커질 수 있다.

[0038] 상기 Mg를 포함하는 규소산화물 복합체는 Mg_2SiO_4 및 MgSiO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 실리케이트를 포함하는 규소산화물이고, Mg를 포함하는 규소산화물 복합체는 표면에 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.

[0039] 상기 제1 도전재인 선형 도전재는 탄소나노튜브 (CNT) 또는 탄소나노섬유일 수 있고, 상기 제2 도전재인 점형 도전재는 아세틸렌 블랙, 케친블랙, 챠널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 및 서멀 블랙 중에서 선택되는 적어도 하나의 카본블랙일 수 있다.

[0040] 상기 제1 도전재인 선형 도전재는 음극활물질 총 중량에 대하여 0.5 중량%~1.7 중량% 포함되고, 구체적으로는 0.5 중량%~1.5 중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[0041] 선형도전재가 0.5 중량% 미만으로 포함되는 경우 전극 내의 규소산화물 복합체가 리튬의 충방전 시 팽창/수축을 반복하면서 전기적 경로 (electric path)가 끊어지기 쉬운데 이를 방지하는 역할을 하기에 부족할 수 있고, 1.7 중량%를 초과하면 슬러리 점도 상승으로 전극 코팅이 어렵거나 선형 도전재의 분산이 잘 되지 않아 전극 상태가

불량해 질 수 있다.

[0043] 한편, 상기 제2 도전재의 함량과 BET 비표면적의 곱은 100 이하이고, 구체적으로 30~100의 값을 가질 수 있다.

[0044] 상기 값이 100을 초과할 경우 전지를 고온에서 저장할 때 전해액과의 부반응이 많아져 피막이 증가하고 전해액 소모가 가속화될 수 있다.

[0045] 상기 제2 도전재인 점형 도전재는 BET 비표면적이 $30 \sim 1300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 상기 인편상 흑연계 도전재는 BET 비표면적이 $3 \sim 40 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

[0046] 구체적으로, 상기 점형 도전재는 Super C65 ($\text{BET}=62\text{m}^2/\text{g}$)이고, 상기 인편상 흑연계 도전재는 SFG6L ($\text{BET}=17\text{m}^2/\text{g}$)일 수 있다.

[0047] 상기 제2 도전재가 점형 도전재일 경우 그 함량이 3.3 중량% 이하, 바람직하게는 1.6 중량% 이하이고, 제2 도전재가 인편상 흑연계 도전재일 경우 그 함량이 33.3 중량% 이하, 바람직하게는 5.8 중량% 이하일 수 있다.

[0048] 구체적으로, 상기 제2 도전재가 점형 도전재인 Super C65인 경우 Super C65의 함량은 1.6 중량% 이하, 구체적으로 0.5 중량%~1.6 중량%이고, 제2 도전재가 인편상 흑연계 도전재인 SFG6L인 경우 SFG6L의 함량은 5.8 중량% 이하, 구체적으로 1.8 중량%~5.8 중량%이며, 이 경우 제2 도전재의 함량 (중량%)과 BET 비표면적 (m^2/g)의 곱이 100 이하, 구체적으로 30~100의 값을 갖는다.

[0050] 또한, 상기 음극활물질총은 중점제 및 바인더를 추가로 포함하는 것이 일반적이다.

[0052] 본 발명의 음극은 일반적인 리튬 이차전지용 음극 제조 시와 마찬가지로 상기 음극활물질과, 도전재 및/또는 바인더 등을 용매에 용해 또는 분산시켜 음극 슬러리를 제조하고, 상기 음극 슬러리를 음극 집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압착시키는 방법으로 제조할 수 있다.

[0053] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 밤포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0055] 상기 음극활물질은 음극활물질총 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[0057] 한편, 상기 바인더는 음극활물질 입자들 간의 부착 및 음극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리텐플로라이드 (PVDF), 비닐리텐플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 (PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 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. 상기 바인더는 음극활물질총 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0058] 상기 중점제는 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 벤질셀룰로오스, 트리틸셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스 (CMC), 카복시에틸셀룰로오스, 아미노에틸셀룰로오스, 나이트로셀룰로오스, 셀룰로오스에테르 또는 카복시메틸셀룰로오스 나트륨염 (CMCNa) 등이 포함될 수 있다. 상기 중점제는 음극활물질총 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0059] 한편, 음극 슬러리 제조에 사용되는 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 예를 들면, 디메틸 살록사이드 (dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올 (isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈 (NMP), 아세톤 (acetone) 또는 물 등을 단독 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율, 점도 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있다.

[0061] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은 음극활물질이 Mg를 포함하는 규소산화물 복합체를 포함하고 (구성 1), 제1 도전재로 선형 도전재를 음극활물질총 총 중량에 대하여 0.5 중량%~1.7 중량% 포함하고 (구성 2), 제2 도전재로 점형 도전재 및 인편상 흑연계 도전재 중 1종 이상을 포함하되, 상기 제2 도전재의 함량 (중량%)과 BET 비표면

적 (m^2/g)의 곱이 100 이하의 값을 갖는 것 (구성 3)을 필수 구성 요소로 포함한다.

[0062] 즉, 상기 세 가지의 구성 요소가 모두 필수적으로 결합되었을 때 원하는 본 발명의 효과를 얻을 수 있다.

[0063] 예컨대 음극에 포함되는 도전재가 상기 제1 도전재 및 제2 도전재를 모두 포함하는 것이 아니라 이들 중 하나만 포함하였을 경우; 및 제1 도전재 및 제2 도전재를 모두 포함하더라도 제1 도전재의 함량이 상기 구성 2의 범위를 벗어나는 경우나 제2 도전재의 함량이 상기 구성 3의 값을 만족하지 못할 경우;에는 모두 원하는 수명 특성 및 고온 저장 성능을 만족하기 힘들 수 있다 (하기 표 1 참조).

[0065] 상기 수치 범위들은 각각의 개별적인 의의에 더하여 상기 세 가지 구성이 모두 결합되었을 때 최적의 효과를 나타낸다.

리튬 이차전지

[0068] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 대해 설명한다.

[0069] 본 발명에 따른 상기 음극은 리튬 이차전지 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[0070] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 음극, 상기 음극과 대향하여 위치하는 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 이때 상기 음극은 전술한 본 발명에 따른 음극이다.

[0071] 한편, 상기 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0072] 상기 리튬 이차전지는 본 발명에 따른 음극을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 이차전지 제조방법에 따라 제조될 수 있다.

[0073] 상기 이차전지에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 위치하는 양극활물질층을 포함한다.

[0074] 상기 양극은 당해 기술 분야에 일반적으로 알려져 있는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은 양극활물질층을 구성하는 성분들, 즉, 양극활물질과, 도전제 및/또는 바인더 등을 용매에 용해 또는 분산시켜 양극 슬러리를 제조하고, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압착시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 양극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[0075] 상기 양극 집전체는 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 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0076] 상기 양극 활물질로는, 예를 들면, 리튬 코발트 산화물 (LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물 (LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서, y 는 0~0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물 (Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $y = 0.01\sim0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $y = 0.01\sim0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등이 사용될 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0077] 또, 상기 바인더는 앞서 음극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있고, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것임에 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케周恩 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금

속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극활물질총 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0079] 한편, 상기 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 험습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 호모중합체, 프로필렌 호모중합체, 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 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0080] 한편, 상기 전해질로는 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 사용될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0081] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0082] 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 유기 용매로는, 메틸 아세테이트 (methyl acetate), 에틸 아세테이트 (ethyl acetate), γ -부티로락톤 (γ -butyrolactone), ε -카프로락톤 (ε -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르 (dibutyl ether) 또는 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논 (cyclohexanone) 등의 캐톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠 (fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트 (dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트 (diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트 (methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트 (ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트 (ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트 (propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; Ra-CN (Ra는 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸 포름아미드 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 9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0083] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiCl, LiI, 또는 LiB(C₂O₄)₂ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 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.

[0084] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로에틸렌 카보네이트 등과 같은 할로알킬렌 카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글리임 (glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[0086] 실시예

[0087] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0089] 하기 실시예 및 비교예에서 사용한 도전재인 Super C65의 BET 비표면적은 $62\text{m}^2/\text{g}$ 이고, SFG6L의 BET 비표면적은 $17\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 이 비표면적은 BET법에 의해 측정한 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하 (77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[0091] 실시예 1.

[0092] Mg_2SiO_4 및 MgSiO_3 중 적어도 1종 이상의 실리케이트를 포함하는 SiO_x ($0 < x < 2$)와 구형화 천연흑연을 15:85의 중량비로 혼합하여 음극활물질로 사용하고, 이 음극활물질 : CNT : Super C65 (점형 도전재) : CMC : SBR = 96 : 1 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이 음극슬러리를 구리 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0094] 실시예 2.

[0095] Mg_2SiO_4 및 MgSiO_3 중 적어도 1종 이상의 실리케이트를 포함하는 SiO_x ($0 < x < 2$)와 구형화 천연흑연을 15:85의 중량비로 혼합하여 음극활물질로 사용하고, 이 음극활물질 : CNT : SFG6L (인편상 흑연계 도전재) : CMC : SBR = 92 : 1 : 5 : 1 : 1의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이 음극슬러리를 구리 집전체에 코팅, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0097] 실시예 3.

[0098] 상기 실시예 1에서 CNT를 0.75 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : Super C65 (점형 도전재) : CMC : SBR = 96.25 : 0.75 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0100] 실시예 4.

[0101] 상기 실시예 2에서 CNT를 0.75 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : SFG6L (인편상 흑연계 도전재) : CMC : SBR = 92.25 : 0.75 : 5 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 음극을 제조하였다.

[0103] 실시예 5.

[0104] 상기 실시예 1에서 CNT를 1.5 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : Super C65 (점형 도전재) : CMC : SBR = 95.5 : 1.5 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0106] 실시예 6.

[0107] 상기 실시예 2에서 CNT를 1.5 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : SFG6L (인편상 흑연계 도전재) : CMC : SBR = 91.5 : 1.5 : 5 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 하여 음극을 제조하였다.

[0109] 비교예 1.

[0110] 상기 실시예 1에서 도전재로 CNT를 사용하지 않고 Super C65만 사용하여, 음극활물질 : Super C65 : CMC : SBR = 96 : 2 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0112] 비교예 2.

[0113] 상기 실시예 2에서 도전재로 CNT를 사용하지 않고 SFG6L만 사용하여, 음극활물질 : SFG6L : CMC : SBR = 88 : 10 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 음극을 제조하였다.

[0115] 비교예 3.

[0116] 상기 실시예 1에서 도전재로 CNT만 1 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : CMC : SBR = 97 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0118] 비교예 4.

[0119] 상기 실시예 1에서 CNT를 0.4 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : Super C65 : CMC : SBR = 96.6 : 0.4 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0121] 비교예 5.

[0122] 상기 실시예 1에서 도전재로 CNT만 2 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : CMC : SBR = 96 : 2 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0124] 비교예 6.

상기 실시예 1에서 Super C65를 2 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : Super C65 : CMC : SBR = 95 : 1 : 2 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0127] 비교예 7.

상기 실시예 2에서 SFG6L을 10 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : SFG6L : CMC : SBR = 87 : 1 : 10 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일하게 음극을 제조하였다.

[0130] 비교예 8.

상기 실시예 1에서 CNT를 2 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : Super C65 : CMC : SBR = 95 : 2 : 1 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0133] 비교예 9.

상기 실시예 2에서 CNT를 2 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : SFG6L : CMC : SBR = 91 : 2 : 5 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

[0136] 비교예 10.

상기 실시예 2에서 CNT를 0.4 중량% 사용하여, 음극활물질 : CNT : SFG6L : CMC : SBR = 92.6 : 0.4 : 5 : 1 : 1의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 음극을 제조하였다.

실험예 1. 25°C 100사이클 후 용량 유지율

NCM 811 양극과 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 음극을 사용하여 모노셀을 제작하였다.

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 음극을 사용하여 제조된 모노셀을 각각 25°C에서 1C/1C로 충방전을 진행하여 100사이클 후 용량 유지율을 확인하였다.

상기 용량 유지율은 하기 식 (1)에 따라 용량 유지율을 측정하였다.

식 (1) : 용량유지율(%) = {100 사이클 후의 방전 용량 / 1 사이클 후의 방전 용량}X100

측정된 용량 유지율은 하기 표 1에 나타내었다.

실험예 2. 60°C에서 2주 보관 후의 용량 유지율

NCM 811 양극과 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 음극을 사용하여 모노셀을 제작하였다.

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 음극을 사용하여 제조된 모노셀을 각각 25°C에서 CC/CV 조건으로 SOC 100까지 충전 (구체적으로는 4.2V까지 CC 충전 후 0.05C까지 CV 충전)한 후 고온 60°C에서 2주 보관한 뒤 다시 상온에서 용량 유지율을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0149]	모노셀에 사용된 음극	도전재 종류 및 함량 (음극활물질총 중량 대비%)	실험예 1. 25°C, 1C/1C 100사이클 후 용량 유지율 (%)	실험예 2. 60°C, SOC 100 2주 저장 후 용량유지율 (%)
실시예 1	CNT 1%, Super C65 1%	91.8	94.7	
실시예 2	CNT 1%, SFG6L 5%	92.3	94.1	
실시예 3	CNT 0.75%, Super C65 1%	91.6	95.3	
실시예 4	CNT 0.75%, SFG6L 5%	91.7	95.2	
실시예 5	CNT 1.5%, Super C65 1%	92.4	94.3	
실시예 6	CNT 1.5%, SFG6L 5%	92.2	93.9	
비교예 1	Super C65 2%	78.2	83.5	
비교예 2	SFG6L 10%	74.1	79.2	
비교예 3	CNT 1%	87.6	89.3	
비교예 4	CNT 0.4%, Super C65 1%	85.9	88.8	
비교예 5	CNT 2%	전극 상태 불량으로 셀 조립하지 않음		
비교예 6	CNT 1%, Super C65 2%	92.5	89.1	
비교예 7	CNT 1%, SFG6L 10%	90.4	87.6	

비교예 8	CNT 2%, Super C65 1%	전극 상태 불량으로 셀 조립하지 않음	
비교예 9	CNT 2%, SFG6L 5%	전극 상태 불량으로 셀 조립하지 않음	
비교예 10	CNT 0.4%, SFG6L 5%	85.4	88.1

- [0151] 상기 표 1의 결과로부터 실시예의 음극을 사용한 셀이 비교예의 음극을 사용한 셀보다 수명 특성 (특히 초반 사이클에서의 용량 저하 개선) 및 고온 저장 성능이 모두 우수하다는 점을 확인할 수 있다.
- [0153] 예컨대 음극에 포함되는 도전재가 상기 제1 도전재 및 제2 도전재를 모두 포함하는 것이 아니라 이들 중 하나만 포함하였을 경우 (비교예 1, 2, 3, 5); 및 제1 도전재 및 제2 도전재를 모두 포함하더라도 제1 도전재의 함량이 상기 구성 2의 범위를 벗어나는 경우 (비교예 4, 8, 9, 10)나 제2 도전재의 함량이 상기 구성 3의 값을 만족하지 못할 경우 (비교예 6, 7);에는 모두 원하는 수명 특성 및 고온 저장 성능을 만족하기 곤란하였다 (상기 표 1 참조).
- [0154] 구체적으로, 도전재로 제1 도전재를 포함하지 않고, 제2 도전재 (Super C65 또는 SFG6L)만 포함한 경우 (비교예 1, 2)는 실시예에 비하여 100사이클 후 용량 유지율 및 고온 저장 후 용량 유지율이 현저하게 저하되었음을 확인할 수 있었다.
- [0155] 또한, 제2 도전재를 포함하지 않고 제1 도전재인 CNT만 포함한 경우 (비교예 3, 5)는 그 함량이 본 발명의 범위 내 (1 중량%)일지라도 (비교예 3) 실시예에 비하여 100사이클 후 용량 유지율 및 고온 저장 후 용량 유지율이 현저하게 저하되었음을 확인할 수 있었고, CNT만 포함하면서도 과량 (2 중량%)으로 포함한 경우 (비교예 5)는 CNT가 잘 분산되지 않고 전극 표면 상태가 불량하여 셀을 조립하기 곤란하였다.
- [0156] 또한, 제1 도전재 (CNT) 및 제2 도전재 (Super C65 또는 SFG6L)를 모두 포함하더라도 제1 도전재 (CNT)의 함량이 본 발명의 범위에 못 미치는 0.4 중량%인 경우 (비교예 4, 10), 실시예에 비하여 100사이클 후 용량 유지율 및 고온 저장 후 용량 유지율이 현저하게 저하되었음을 확인할 수 있었으며, 제1 도전재 (CNT) 및 제2 도전재 (Super C65 또는 SFG6L)를 모두 포함하더라도 제1 도전재 (CNT)의 함량이 본 발명의 범위를 초과하는 2 중량%인 경우 (비교예 8, 9), CNT가 잘 분산되지 않고 전극 표면 상태가 불량하여 셀을 조립하기 곤란하였다.
- [0157] 또한, 제1 도전재 (CNT) 및 제2 도전재 (Super C65 또는 SFG6L)를 모두 포함하더라도 제2 도전재의 함량과 BET 비표면적의 합이 100을 초과하는 경우 (비교예 6, 7)에는 100사이클 후 용량 유지율은 실시예와 유사한 결과를 나타내었으나 고온 저장 후 용량 유지율이 현저하게 저하되었음을 확인할 수 있었다.