



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월05일
 (11) 등록번호 10-1196798
 (24) 등록일자 2012년10월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2009-0014999
 (22) 출원일자 2009년02월23일
 심사청구일자 2009년02월23일
 (65) 공개번호 10-2009-0091659
 (43) 공개일자 2009년08월28일
 (30) 우선권주장
 1020080016734 2008년02월25일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003263984 A*
 KR1020020091748 A*
 KR1020060071892 A
 JP04062764 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

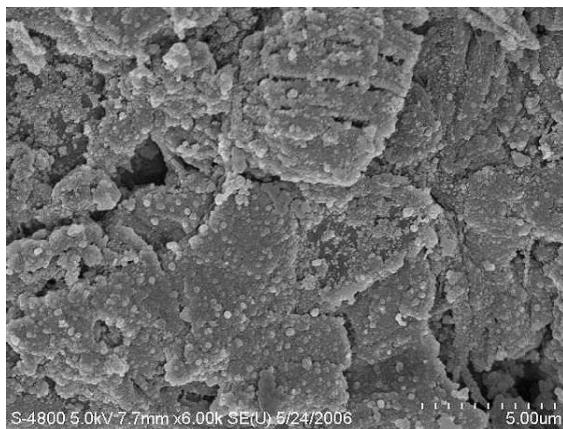
(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
배윤정
 대전광역시 서구 청사로 160, 1004호 (둔산동, 태산시그마빌)
이한호
 대전광역시 유성구 대덕대로541번길 68, 현대APT
 103-204 (도룡동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인필앤온지

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 조준배

(54) 발명의 명칭 **L i F 계 화합물로 코팅된 음극 및 그 제조방법과 상기 음극을 포함하는 리튬이온 이차전지****(57) 요 약**

본 발명은 리튬이온 이차전지용 음극 및 그 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 리튬이온 이차전지용 음극은 음극 및 상기 음극 표면에 LiF계 입자로 형성된 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 LiF계 코팅층을 구비한 리튬이온 이차전지용 음극은 전지의 충방전 과정에서 LiPF₆의 부반응에 의해 음극 표면에 생성되는 LiF계 코팅층이 비교적 균일하게 형성되도록 하므로, 전지의 수명을 연장시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

정종석

대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구 106동 406
호 (전민동, 나래아파트)

민진혁

대전광역시 유성구 배울2로 78, 대덕테크노밸리6단
지 604동 503호 (관평동)

이은주

대전광역시 서구 신갈마로195번길 12, 302호 (갈마
동)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

(S1) 카보네이트계 유기 용매에 LiPF₆를 용해시켜 제조한 전해액에 음극을 침지시켜 3전극 셀 또는 2전극 셀을 형성하는 단계; 및

(S2) 상기 셀에 전압 또는 전류를 인가하여 상기 음극 표면에 LiF계 입자로 형성된 코팅층을 형성하는 단계를 포함하며, 수분 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 카보네이트계 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 불소화 비닐 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 (S2)단계에서 형성된 LiF계 입자로 된 코팅층의 두께가 0.05 ~ 1 μm인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 (S2)단계에서 3전극 셀 또는 2전극 셀에 인가되는 전압은 0.1 ~ 3 V(vs. Li/Li⁺)인 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 수분 분위기는 50 ~ 2,000 중량ppm의 수분을 포함함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 리튬이온 이차전지용 음극 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 장기적으로 셀 수명이 향상되도록 별도의 코팅층을 구비한 리튬이온 이차전지용 음극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 박형화 및 휴대화됨에 따라, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬이온 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 리튬이온 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동 경로를 제공하는 전해질과 세퍼레이터로 구성되는 전지로서, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 삽입/탈삽입될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생성한다. 이러한 리튬이온 이차전지의 최초의 형태는 에너지 밀도가 높은 리튬 금속을 음극으로 하고, 액체 용매를 전해질로 하는 것이었는데, 이러한 리튬이온 이차전지는 덴드라이트(dendrite) 현상으로 인해서 수명이 떨어지는 단점이 있었다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 리튬 금속 대신에 리튬 이온을 다량 흡수 할 수 있는 탄소재를 음극으로 하고, 유기 액체 또는 고체 고분자를 전해질로 구성한 리튬이온 이차전지가 개발되었다.
- [0004] 하지만, 탄소재를 음극으로 한 리튬이온 이차전지도 전지의 충방전이 반복되면서, 전해질로 사용되는 LiPF₆의 부반응에 의해 생성되는 LiF가 음극 표면에 불규칙하게 형성되어 전지의 성능을 저하시키고, 결국에는 전지의 수명을 단축시키는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전술한 종래기술의 문제를 해결하여, 리튬이온 이차전지의 음극 표면에 LiF가 비교적 균일하게 형성되는 리튬이온 이차전지용 음극 및 그 제조방법과 이를 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

- [0007] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 리튬이온 이차전지용 음극은, 음극 및 상기 음극 표면에 LiF계 입자로 형성된 코팅층을 구비하는 것을 특징으로 한다. LiF계 입자로 미리 코팅된 음극을 갖는 본 발명의 리튬이온 이차전지는 초기 성능은 다소 저하되더라도, LiPF₆의 부반응에 의해 생성되는 LiF가 음극 표면에 균일하게 형성되도록 유도하여, 연장된 수명을 가질 수 있다.
- [0008] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 음극에 있어서, LiF계 코팅층은 0.05 ~ 1 μm의 두께를 갖는 것이 바람직하다.
- [0009] 전술한 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법은,
- [0010] (S1) 카보네이트계 유기 용매에 LiPF₆를 용해시켜 제조한 전해액에 음극을 침지시켜 3전극 셀 또는 2전극 셀을 형성하는 단계; 및
- [0011] (S2) 상기 셀에 전압 또는 전류를 인가하여 상기 음극 표면에 LiF계 입자로 된 코팅층을 형성하는 단계를 포함하며, 수분 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

효과

- [0012] 본 발명의 LiF계 코팅층을 구비한 리튬이온 이차전지 음극은, 초기 용량은 다소 저하될 수 있으나, 초기에 음극 표면에 LiF층이 비교적 균일하게 형성되도록 하여, 전지의 고온 퇴화 현상을 억제할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하에서는, 본 발명의 LiF층이 코팅된 리튬이온 이차전지용 음극을 상세히 설명하기로 한다. 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.

- [0014] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 음극은, 음극; 및 상기 음극 표면에 LiF계 입자로 형성된 코팅층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 리튬이온 이차전지는 충방전이 반복되면, 전해액 성분 중에서 전해질인 LiPF₆의 부반응으로 인해 음극 표면에 LiF가 형성되어 전지의 성능을 저하시킨다. 더구나 상기와 같은 부반응으로 인해 형성되는 LiF는 불균일하게 형성되므로 전지의 성능 저하 속도를 증가시키게 된다. 따라서, 본 발명은 전술한 바와 같이, 음극 표면에 미리 LiF계 코팅층을 구비함으로써 전지의 초기성능은 다소 저하되더라도, 전지의 충방전 과정에서 LiPF₆의 부반응에 의해 형성되는 LiF가 비교적 균일하게 형성되도록 유도하여, 전지의 성능 저하 속도를 늦출 수 있게 된다. 전지의 성능 저하 속도가 늦춰지면, 전지의 성능이 장기간 비교적 균일하게 유지되고 전지의 수명을 연장시킬 수 있게 된다.
- [0015] 전술한 LiF계 입자 코팅층은 두께가 0.05 ~ 1μm 인 것이 바람직하다. 상기 코팅층의 두께는 0.05 μm 이상이 되어야 균일한 코팅층을 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 상기 코팅층 두께 범위 내에서 가장 적절한 셀의 초기 저항을 얻을 수 있다.
- [0016] 본 발명의 리튬이온 이차전지용 음극에 있어서, 음극은 리튬이온 이차전지에 일반적으로 사용되는 것으로서 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 음극 활물질, 결합제, 도전제 및 용매를 포함하는 음극 활물질 조성물을 이용하여 집전체 상에 음극 활물질층을 형성하여 제조된다.
- [0017] 이 때, 음극 집전체로는 구리, 금, 니켈 또는 구리합금 또는 이들의 조합에 의해 제조되는 호일 등이 대표적이며, 음극 활물질층을 형성하는 방법은 음극 활물질 조성물을 집전체 상에 직접 코팅하는 방법이나 또는 음극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상부에 코팅하고 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 필름을 집전체 상에 라미네이션하는 방법이 있다. 여기에서 지지체는 활물질층을 지지할 수 있는 것이라면 모두 다 사용 가능하며, 구체적인 예로는 마일라 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 등이 있다.
- [0018] 상기 음극 활물질, 결합제, 도전제 및 용매는 리튬이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다. 구체적인 예로, 음극 활물질로는 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소재 등과 같은 리튬 흡착물질이 대표적이다. 이 중 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0019] 상기 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 및 그 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제로는 카본블랙 또는 아세틸렌 블랙이, 상기 용매로는 아세톤, N-메틸피롤리돈이 대표적이다.
- [0020] 이하에서는, 본 발명의 LiF계 입자층이 코팅된 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법을 상세히 설명하기로 한다.
- [0021] 먼저, 카보네이트계 유기 용매에 LiPF₆를 용해시켜 제조한 전해액에 전술한 음극을 침지시켜 3전극 셀 또는 2전극 셀을 형성한다(S1).
- [0022] 여기에서 카보네이트계 유기용매는 리튬이온 이차전지에 사용되는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate) 및 불소화 비닐 카보네이트 (fluorinated vinyl carbonate) 중 적어도 하나가 사용될 수 있다.
- [0023] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate)는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate) 및 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate)와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

- [0024] 이어서, 상기 셀에 전압 또는 전류를 인가하여 상기 음극 표면에 LiF계 입자로 된 코팅층을 형성한다(S2).
- [0025] 전술한 3전극 셀 또는 2전극 셀에 전압 또는 전류를 인가하면, 상기 음극 표면에 LiF계 입자로된 코팅층이 형성된다. 이 때, 전압 또는 전류를 가하는 조건에 따라 LiF계 코팅층의 두께와 밀도가 조절 가능하다. 전해액의 분해 반응을 매우 효율적으로 유도하기 위한 3전극 셀 또는 2전극 셀에 인가되는 전압은 바람직하게는 0.1 ~ 3 V(vs. Li/Li⁺)이며, 더 바람직하게는 0.5 ~ 2.5 V이다. 전술한 바와 같이, 셀의 초기 저항에 더 유리하기 위한 바람직한 LiF계 코팅층의 두께는 0.05 ~ 1 μm이다.
- [0026] 통상적으로 유기용매를 사용하는 전해액에 있어서, 유기용매라 하더라도 미량의 수분이 포함되는 것은 피할 수 없다. 본 발명에 있어서는 전해액에 원래 포함된 수분 외에, 추가적으로 수분 분위기 하에서 음극의 제조가 수행되는 것이 음극 표면의 코팅층 형성에 더 효과적이다. 코팅층이 가장 잘 형성될 수 있는 수분 분위기는 수분의 농도가 50 ~ 2,000 중량ppm인 것이지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 본 발명은, 전술한 본 발명에 따른 LiF계 코팅층을 구비한 음극을 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공한다.
- [0028] 본 발명의 리튬이온 이차전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 전술한 음극과 양극 사이에 세퍼레이터를 개재(介在)시켜 조립한 후 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 양극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 양극활물질을 양극 집전체에 결착된 형태로 제조할 수 있다.
- [0030] 상기 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 리튬이온 이차전지의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물 등이 바람직하다.
- [0031] 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0032] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A⁺B⁻와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B⁻는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설포사이드, 아세토니트릴, 디에톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-페롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마-부티로락톤(γ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 세퍼레이터는 양(兩) 전극의 내부 단락을 차단하고 전해액을 함침하는 역할을 하는 다공성 물질이라면 특별히 제한되지 않으며, 이의 비제한적인 예를 들면 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막 또는 상기 다공성 분리막에 무기물 재료가 첨가된 복합 다공성 분리막 등이 있다.
- [0034] 본 발명의 리튬이온 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0035] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0036] 실시예 1**
- [0037] 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸 카보네이트가 1:2의 부피비로 혼합된 유기용매 혼합액에 1M 농도가 되도록 LiPF₆를 첨가하고, 작업전극으로 탄소재 음극, 기준전극과 상대전극으로 각각 리튬 금속을 사용하여 3전극 비아케셀을 구성하였다. 여기에 cyclic voltammetry 방법으로 0.1V(vs. Li/Li⁺)까지 전압을 인가하여(scan rate: 0.5 mV/s) 음극에 코팅층을 형성시켰다. 상기 실시예의 수행은 공기중의 직접적인 노출을 막기 위해서 드라이 박스(수분(H₂O) 약 50 중량ppm) 안에서 진행되었다. 도 1 및 도 2에 실시예에 따라 제조된 음극 표면의 SEM 사진을

나타내었으며, 그 표면에 $0.3\sim0.5\mu\text{m}$ 정도 크기의 입자들이 관찰된다.

[0038] 또한, XPS 분석을 한 결과 그래프를 도 4에 나타내었다. 도 4에 나타난 바와 같이, 표면에 과량의 Li, F 성분이 존재함을 알 수 있으며, 이는 상기 도 1 및 도 2에 나타난 표면의 입자들이 Li_xF_y 계열의 화합물임을 예측할 수 있다.

실시예 2

[0040] 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸 카보네이트가 1:2의 부피비로 혼합된 유기용매 혼합액에 1M 농도가 되도록 LiPF_6 를 첨가하고, 상기 전해액에 1000 중량ppm의 수분(H_2O)을 첨가하여 주액하였다. 흑연 음극재, $\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{Li}(\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2 = 7:3$ 양극재, 다공성 분리막을 사용하여 코인셀을 제조하였다.

비교예 1

[0042] 비이커셀을 구성 후, 전압을 인가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다. 도 3에 비교예1에 따라 제조된 음극의 SEM 사진을 나타내었으며, XPS 분석 결과 그래프를 도 5에 나타내었다.

비교예 2

[0044] 전해액에 수분을 주액하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

고온 저장 셀의 c-rate 특성 실험

[0046] 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 코인셀을 사용하여 Li_xF_y 음극 표면층이 셀 성능에 미치는 영향을 평가하였다.

[0047] 고온 저장에 대한 셀 성능을 비교하기 위해서 각 코인셀을 50°C에서 1주간 저장 후, 용량 퇴화 정도와 c-rate 특성을 각각 비교하였다. 용량 퇴화는 실시예 18%, 비교예 14%이었으며, 이는 수분 첨가로 인한 용량 퇴화 증가를 보여준다.

[0048] 반면에, 50°C 저장 후 c-rate 특성을 그래프로 도 6에 나타내었다. 도 6을 살펴보면, 실시예 2의 코인셀에서 크게 향상된 c-rate 특성을 볼 수 있다. 즉 실시예 2의 코인셀에서, 음극 피막의 고온 안전성이 향상되어서 피막 저항의 증가를 억제한 것을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극의 표면을 나타내는 SEM 사진(6,000배)이다.

[0050] 도 2는 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극의 표면을 나타내는 SEM 사진(10,000배)이다.

[0051] 도 3은 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 음극의 표면을 나타내는 SEM 사진(6,000배)이다.

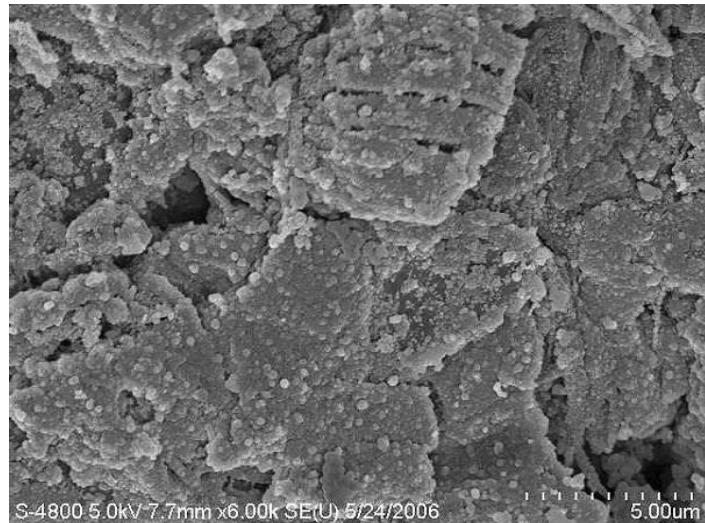
[0052] 도 4는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 음극을 XPS 분석한 결과를 도시한 그래프이다.

[0053] 도 5는 본 발명의 비교예 1에 따라 제조된 음극을 XPS 분석한 결과를 도시한 그래프이다.

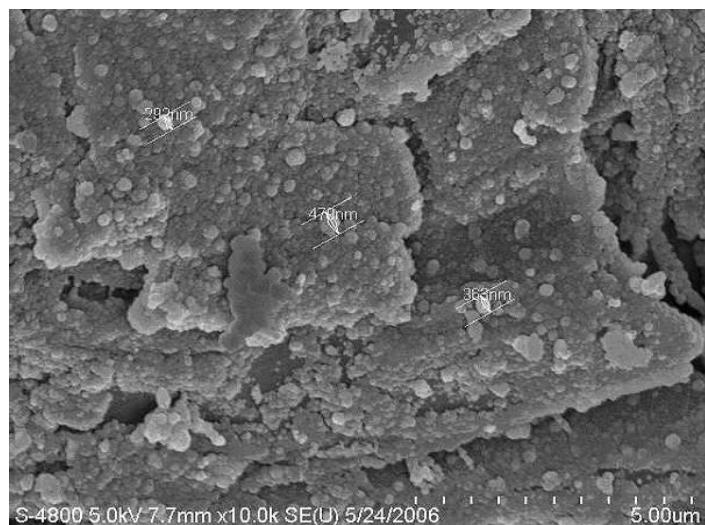
[0054] 도 6은 실시예 2 및 비교예 2에 따라 제조된 코인셀의 c-rate 특성을 분석한 결과를 도시한 그래프이다.

도면

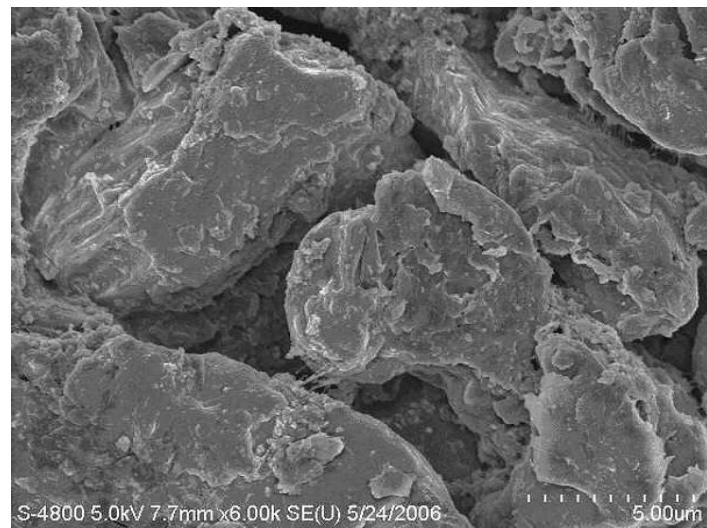
도면1



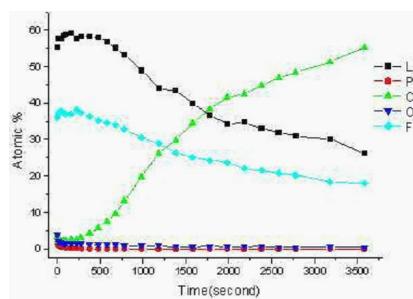
도면2



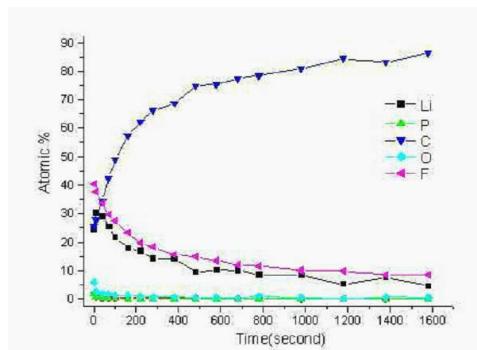
도면3



도면4



도면5



도면6

