



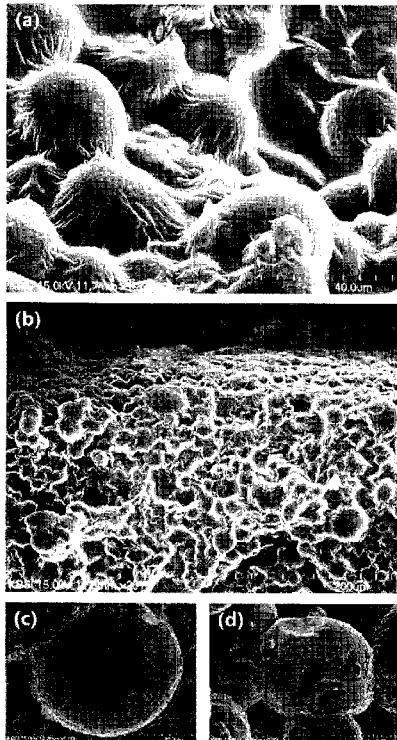
- (51) 국제특허분류: *H01M 10/052* (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/04* (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003937
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 18일 (18.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2011-0047777 2011년 5월 20일 (20.05.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 서울 성북구 안암동 고려대학교 자연계캠퍼스 산학관 1층, 136-713 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 윤우영 (YOON, Woo Young) [KR/KR]; 서울 서초구 반포 1동 724번지 서초그린빌라 401호, 137-809 Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이동건 (LEE, Dong Gun); 서울 강남구 논현동 216-11 원일빌딩 402호, 135-829 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LITHIUM POWDER, LITHIUM VANADIUM OXIDE, LITHIUM SECONDARY BATTERY USING A GEL-POLYMER ELECTROLYTE, AND METHOD FOR PREPARING AN ELECTRODE THEREOF

(54) 발명의 명칭: 리튬분말, 리튬바나듐산화물, 젤-고분자 전해질을 사용한 리튬 이차 전지 및 그 전극 제조 방법

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery, and to a method for preparing an electrode thereof. The lithium secondary battery can suppress dendrite growth, which is often a problem for lithium metal electrodes, by using a lithium powder for an anode, can increase the effective surface area of an electrode involved in a battery reaction, and can further suppress the dendrite growth using a gel-polymer electrode, thereby contributing to stability, and can achieve a high capacity and long service life by using a non-lithiated cathode instead of a conventional lithiated cathode. During injection, the gel-polymer electrolyte can deeply permeate into a lithium-powder electrode having pores, to thereby introduce the lithium powder into the electrode as well as onto the surface of the electrode so as to participate in the battery reaction, and can securely cover the powder after gelation to thereby suppress the dendrite growth. Thus, it is possible to overcome typical problems regarding the stability and service life of lithium metal electrodes.

(57) 요약서: 본 발명은 음극부재 리튬 분말을 사용함으로써 리튬 금속 전극의 문제인 덴드라이트(dendrite) 성장을 억제하고, 젤-고분자 전해질(gel-polymer electrolyte)을 사용함으로써 전지반응에 참여하는 전극의 유효표면적을 증대시킴과 동시에 덴드라이트 성장을 한층 더 억제하도록 하여 안전성에

[다음 쪽 계속]



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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

기여할 수 있도록 하였고, 기존의 리튬계 양극(lithiated cathode) 대신 비-리튬계 양극(non-lithiated cathode)을 사용함으로써 고용량 장수명화를 가능하게 하는 리튬 이차 전지 및 그 전극 제조 방법에 관한 것이다. 상기 젤-고분자 전해질은 주입 상태에서는 기공이 존재하는 리튬분말전극에 깊숙이 스며들어 전극 표면뿐만 아니라, 내부의 리튬분말도 전지반응에 참여하도록 유도할 수 있으며, 젤화 후에는 분말을 단단히 감싸줌으로써 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다. 이를 통해 종래에 문제시되었던 리튬 메탈 전극의 안전성과 수명안정성에 대한 문제를 극복할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬분말, 리튬바나듐산화물, 젤-고분자 전해질을 사용한 리튬 이차 전지 및 그 전극 제조 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차 전지(Lithium secondary battery)에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 음극부에 리튬 분말을 사용함으로써 리튬 메탈 전극의 문제인 덴드라이트(dendrite)성장을 억제하고, 젤-고분자 전해질(gel-polymer electrolyte)을 사용함으로써 전지반응에 참여하는 전극의 유효표면적을 증대시킴과 동시에 덴드라이트성장을 한층 더 억제하도록 하여 안전성에 기여할 수 있도록 하였고, 기존의 리튬계 양극(lithiated cathode) 대신 비-리튬계 양극(non-lithiated cathode)을 사용함으로써 고용량 장수명화를 가능하게 하는 리튬 이차 전지 및 그 전극 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차 전지(Lithium secondary battery)는 전지 내에서 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 의하여 충전과 방전이 이루어지는 이차 전지의 일종으로, 충전 시에는 양극(cathode)에서 음극(anode) 쪽으로 리튬 이온이 이동하여 음극의 활물질에 삽입되며, 반대로 방전 시에는 음극에 삽입된 리튬 이온이 양극 쪽으로 이동하여 양극의 활물질에 삽입된다. 이러한 리튬 이차 전지는 에너지 밀도가 높고, 기전력이 크며, 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지고 있어, 휴대전화, 노트북 등의 전원으로 많이 이용된다.
- [3] 리튬 이차 전지는 통상 음극, 양극, 분리판 및 전해질로 구성된다. 음극과 양극은 상기와 같이 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질 및 양극 활물질을 포함한다. 분리판(separator)은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전지 접촉을 방지한다. 대신 분리판을 통한 이온의 이동은 자유롭다. 전해액은 양극과 음극 사이에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로 역할을 한다.
- [4] 한편, 리튬 이차 전지의 양극에 포함되는 양극 활물질(positive active material)은 주로 리튬계 양극(lithiated cathode) 계열인 LiCoO_2 , LiMnO_2 와 같이 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물이 이용되고 있다. 반면 리튬을 음극에 포함할 경우에는 반응에 참여하는 리튬이 포함되지 않은 비-리튬계(non-lithiated) 양극 산화물인 LiV_3O_8 , V_2O_5 등이나, Polypyrrole- LiV_3O_8 composite 등의 고분자 양극 활물질을 대체하여 사용한다.
- [5] 반면, 리튬 이차 전지의 음극에 포함되는 음극 활물질(negative active material)은 초기 효율 및 사이클 수명 특성이 우수한 탄소계 물질이 주로 사용되고 있으나, 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 작은 문제점이 있다. 리튬 메탈은 높은 이론 용량(3852mAh/g)으로 인해 연구 가치가 높은 활물질로 평가받고 있다.
- [6] 그러나, 리튬메탈은 충전 시 덴드라이트 성장에 따른 안전성 문제와 리튬처리

양극과 조합할 경우, 적은 용량으로 인해 그동안 활용이 없었다. 이를 극복하기 위하여 리튬을 직접 음극으로 사용할 경우에는, 비-리튬계 양극(non-lithiated cathode)을 사용하여 전지를 구성하거나, 또 리튬에서 발생하는 덴드라이트 성장을 억제하기 위한 여러 방안들이 연구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 이러한 배경 하에서 본 발명자들은 안전성의 확보 및 용량과 수명안정성을 증대된 리튬 이차전지 및 이의 제조방법을 개발하기 위하여 예의 노력한 결과 본발명을 완성하기에 이르렀다.
- [8] 결국 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 리튬 메탈(lithium metal)을 분말화하여 음극 활물질로 이용하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 그러한 리튬 이차 전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 분말을 포함하는 음극부, 비-리튬계(non-lithiated) 활물질을 포함하는 양극부 및 젤-고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [11] 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 분말은 크기가 100nm~40μm 일 수 있다.
- [12] 일 실시예에 따르면, 상기 음극부는 다공성일 수 있다.
- [13] 일 실시예에 따르면, 상기 양극부는 비-리튬계 활물질을 양극 집전체인 알루미늄 기판에 부착한 것일 수 있다.
- [14] 일 실시예에 따르면, 상기 양극부는 비-리튬계 활물질을 그라인딩하거나, 또는 그라파이트(graphite) 코팅한 것일 수 있다.
- [15] 일 실시예에 따르면, 상기 비-리튬계 활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , 및 LiV_3O_8 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [16] 일 실시예에 따르면, 상기 비-리튬계 활물질은 LiV_3O_8 일 수 있다.
- [17] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 리튬 분말을 준비하는 단계; 상기 리튬 분말을 부착하여 다공성의 음극을 제조하는 단계; 액체 상태의 젤-고분자 전해질을 상기 음극에 골고루 스며들도록 주입하는 단계; 및 상기 젤-고분자 전해질의 젤화 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법이 제공된다. 이 때, 상기 젤화 단계시 고분자 전해질이 리튬 분말 각각을 둘러싸도록 할 수 있다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는 덴드라이트 성장을 막기 위해 제작된 리튬 분말로 형성된 음극 구조와, 안전성 확보를 위한 젤-고분자 전해질과 용량과 수명 안정성을 높이기 위하여 사용된 비-리튬계 양극인 LiV_3O_8 을 사용함으로써 인하여, 덴드라이트 성장을 억제하고 전지의 용량과 수명안정성을 높일 수 있다. 젤-고분자 전해질은 주입 상태에서는 기공이

존재하는 리튬분말전극에 깊숙이 스며들어 전극 표면뿐만 아니라, 내부의 리튬분말도 전지반응에 참여하도록 유도할 수 있으며, 젤화 후에는 분말을 단단히 감싸줌으로써 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다. 이를 통해 종래에 문제시되었던 리튬 메탈 전극의 안전성과 수명안정성에 대한 문제를 극복할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지 구성의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [20] 도 2는 도 1에서의 젤-고분자 전해질로 코팅된 리튬 분말 전극의 SEM 이미지로 각각 (a) 단면, (b) 측면, (c) 10회 충전 후 분말의 모양과 (c) 10회 방전 후의 분말의 모양을 나타낸다.
- [21] 도 3은 Li-분말/젤-고분자 전해질(GPE)/리튬바나듐산화물(LVO)의 충방전 특성의 결과를 나타낸 것으로 본 구조로 이차전지가 가능함을 보이고 있다. 그림에서의 결과는 전류밀도 (C-rate) 0.1 이며, 30회 이상 사이클이 지속되고 있음을 보인다. 30사이클 후는 초기 용량 (189mAh/g) 대비 약 69% (130mAh/g)의 용량을 유지하고 있다.
- [22] 도 4는 Li-포일(foil)을 대극으로 한 LVO와 LVO-C(LVO를 그래파이트와 함께 그라인딩하여 LVO의 미세화와 카본 코팅을 시행한 시편) 전지의 사이클 특성을 나타낸다. 본 결과는 음극으로 Li-포일을 전해질은 일반적인 액체전해질을 사용하여, 단순히 LVO의 그라인딩을 통한 전기전도도 향상 효과만을 보는 것을 목표로 하였다. 50회 충방전 후 LVO전극 전지는 초기용량 대비 76%의 용량을 보이나, LVO-C전극 전지는 90%의 용량을 보이고 있다. 그러므로 그림 3의 결과도 LVO 대신 LVO-C를 채택하면 사이클에 따른 용량이 크게 개선될 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 본 발명은 리튬메탈분말(lithium metal powder)을 음극 소재(활물질)로 이용하고 젤-고분자(GPE) 전해질 및 비-리튬계 소재인 리튬바나듐산화물(LiV_3O_8)을 양극 활물질로 이용하여 이차전지를 구성함으로써 전지의 안전성과 용량, 수명안정성을 증대할 수 있는 방법 및 이를 응용한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.
- [24] 본 발명은 벌크 리튬(Bulk Lithium)을 실리콘 오일에 녹여 교반하는 방법을 이용하여 제작한 리튬 분말을 직접 음극소재로 활용하였고 이를 비리튬계 양극물질인 LiV_3O_8 를 사용하여 전지를 구성함으로써 전지의 용량과 수명을 증대하였으며, 또한 리튬금속 사용에 따르는 위험성을 방지하기 위해 젤-고분자를 전해질로 사용하였다.
- [25] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 리튬금속분말을 사용하여 제작한 음극부, 리튬 이온이 삽입할 수 있는 비-리튬계 양극 활물질을 포함하는 양극부, 상기

음극부와 양극부를 분리하는 분리판 (Separator) 및 리튬 이온이 이동할 수 있게 하는 젤-고분자를 전해질로 사용하며, 상기 음극부, 양극부 및 분리판을 수용하는 케이스를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 분말을 포함하는 음극부, 비-리튬계(non-lithiated) 활물질을 포함하는 양극부 및 젤-고분자 전해질(electrolyte)을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [27] 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 분말은 크기가 100nm~40μm 일 수 있다.
- [28] 본 발명에서는 안정성은 높으나, 상대적으로 낮은 이온전도도가 낮은 액체고분자전해질(젤-고분자 전해질)이 다공성 리튬분말 음극과 반응할 수 있는 유효면적을 최대한 증가시키고, 리튬전극 주위의 액체고분자 전해질의 젤화를 통해 리튬의 덴드라이트 성장을 억제하는 것을 특징으로 하고 있다. 이때, 상기 리튬 분말의 크기가 100nm미만인 경우에는 음극판에 대한 리튬 분말의 부착성이 감소하며, 젤-고분자 전해질이 분말 사이사이로 충분히 스며들지 못해 반응에 필요한 유효면적이 감소하게 되어 바람직하지 않고, 40μm를 초과하는 경우에는 역시 반응에 필요한 유효면적이 충분히 확보되지 않아 바람직하지 않다.
- [29] 일 실시예에 따르면, 상기 양극부는 비-리튬계 활물질을 양극 집전체인 알루미늄 기판에 부착한 것일 수 있다.
- [30] 일 실시예에 따르면, 상기 양극부는 비-리튬계 활물질을 그라인딩하거나, 또는 그라파이트(graphite) 코팅한 것일 수 있다. 이 때 상기 그라인딩 또는 그라파이트 코팅은 당업계에 알려진 일반적으로 방법으로 수행될 수 있으며, 특별한 제한은 없다.
- [31] 일 실시예에 따르면, 상기 양극부는 비-리튬계 활물질을 탄소(carbon) 코팅, 디엘씨(diamond like carbon; DLC) 코팅하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [32] 일 실시예에 따르면, 상기 비-리튬계 활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , 및 LiV_3O_8 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [33] 일 실시예에 따르면, 상기 비-리튬계 활물질은 LiV_3O_8 일 수 있다.
- [34] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 리튬 분말을 준비하는 단계; 상기 리튬 분말을 부착하여 다공성의 음극을 제조하는 단계; 액체 상태의 젤-고분자 전해질을 상기 음극에 골고루 스며들도록 주입하는 단계; 및 상기 젤-고분자 전해질의 젤화 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법이 제공된다.
- [35] 이 때, 상기 젤화 단계시 고분자 전해질이 리튬 분말 각각을 둘러싸도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [36] 상기 하나의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에서는 리튬 분말을 사용하여 형성시킨 음극부; 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극부; 상기 음극부와 양극부를 분리하는 분리판(separator); 및 리튬 이온이 이동할 수 있게 하는 전해액을 저장하며, 상기 음극부, 양극부 및 분리판을 수용하는 케이스를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

- [37] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 젤-고분자 전해질을 이용한 리튬 이차 전지 및 그 전극 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [38] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [39] 도 1을 참조하면, 도시된 리튬 이차 전지(100)는 음극부(110), 양극부(120) 및 분리판(130)을 포함한다.
- [40] 음극부(110)는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질을 포함한다. 음극 활물질로는 3862mAh/g의 이론용량을 가지는 리튬 메탈을 실리콘 오일에 녹여교반하여 얻은 리튬분말이 이용된다.
- [41] 리튬 금속을 음극소재로 사용하는 이차전지의 경우, 충전 시에 리튬에 형성되는 덴드라이트의 성장으로 인해 전지의 수명과 안전성에 문제를 가지게 된다. 그러나 본 발명에서는 리튬 포일(Li foil) 전극을 사용하는 대신 리튬분말을 전극으로 사용함으로써 덴드라이트의 성장을 억제하였다.
- [42] 다시 도 1을 참조하면, 음극부(110)는 집전체(111), 리튬분말(112)을 포함한다.
- [43] 집전체(111)로 얇은 금속 포일을 사용한다. 집전체는 음극을 전기적으로 전지의 음극 단자(미도시)와 연결하는 역할을 한다. 본 발명에 따른 일 실시예는 집전체에 구리 포일을 사용하였다.
- [44] 양극부(120)는 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함한다. 이러한 양극 활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 등과 같은 전지 반응에 사용되는 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물(lithiated cathode)이 될 수 있다. 또한 양극부(120)에 포함되는 양극 활물질은 환경 친화적이고, 코발트(Co)와 같은 희귀 금속을 사용하지 않고, 대신에 매장량이 풍부한 철을 함유하여 원료의 가격도 매우 저렴하고, 전지 용량에도 크게 기여하는 장점이 있는 리튬 철인산화물(Lithium Iron Phosphate, LiFePO_4)이 될 수 있다.
- [45] 이러한 리튬계 산화물들을 양극으로 사용할 때는 음극에는 리튬을 포함하지 않는 소재인 C, Si, SiO 등을 사용한다. 만약 리튬계 양극 사용 시에도 음극에 리튬금속을 사용하면, 용량과 수명안정성 같은 능력에서 비-리튬계 양극을 사용하는 것에 비해 낮은 성능을 보이고 있다.
- [46] 본 발명의 일 실시예에서는 음극으로 리튬분말을 사용하므로, 양극에는 전지 반응에 참여하는 리튬이 포함되지 않은 비-리튬 양극 계열의 LiV_3O_8 을 양극 활물질로 사용하였다. 이외에 V_2O_5 와 같은 산화물이 이 그룹에 속한다. 특히 본 발명에서는, 리튬마나뉼 산화물(LVO)의 낮은 전기전도도로 인해 사이클 특성이 나빠지는 것을 개선하기 위해 LVO를 그래파이트(graphite)와 함께 그라인딩(grinding)하여줌으로써 성능이 크게 개선된 LVO를 채택하는 것을 또 다른 특징으로 한다.
- [47] 일 실시예에 따르면, 비-리튬 양극 계열의 양극 활물질을 탄소(carbon) 코팅, 더엘씨(diamond like carbon; DLC) 코팅하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

- [48] 분리판(separator, 130)은 음극부(110)와 양극부(120)를 분리하는데, 분리판(130)은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전극의 접촉을 방지하고, 다공성 막의 형태로서 이온의 이동은 자유롭게 한다.
- [49] 이러한 분리판(130)은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 재질로 이루어진 단일 혹은 다중막이 될 수 있으며, 또한 미세다공성 필름, 부직포 등도 이용될 수 있다.
- [50] 이외에도 리튬 이차 전지는 리튬 이온이 이동할 수 있게 해주는 전해액(미도시)과 상기 전해액을 저장하는 케이스(미도시)를 포함한다.
- [51] 전해액은 비수성 유기 용매가 될 수 있으며, 여기에 리튬염이 포함될 수 있다. 비수성 유기 용매는 환상 또는 비환상 카보네이트, 지방족 카르복실산 에스테르 등이 단독 또는 2종 이상이 혼합되어 있는 것을 이용할 수 있다.
- [52] 본 발명에서 전해액은 리튬금속 전극의 덴드라이트 성장을 억제하고 전지 안정성을 높이기 위해서 젤-고분자를 사용하였다.
- [53] 전해액이 저장된 케이스는 음극부(110), 양극부(120) 및 분리판(130)을 수용한다.
- [54] 도 1은 젤-고분자 전해질에 리튬분말을 음극소재로, LiV_3O_8 를 양극소재로 채택한 리튬 이차 전지 제조 예를 개략적으로 도시한 것이다.
- [55] 도 2는 도 1에서의 음극부의 젤-고분자 전해질로 코팅된 리튬 분말의 SEM 사진이다. 리튬분말 전극의 표면뿐만 아니라 내부 층에도 전해질이 스며들어 분말을 감싸고 있는 것을 알 수 있다. 액체고분자 전해질은 주입시에는 액체로, 다공성 리튬분말 전극의 사이사이로 스며든다. 그러므로 젤화 후 전지를 작동할 경우에, 표면의 리튬 외에 전극 내부의 리튬분말들도 전지 반응에 참여하게 된다. 젤화된 전해질은 리튬분말을 하나씩 감싸줌으로써 충전 시 분말에서 일어날 수 있는 덴드라이트 성장을 억제한다. 즉, 액체고분자전해질(젤-고분자 전해질)은 다공성 리튬분말 음극과 조합함으로써 자신의 상대적으로 낮은 이온 전도도를 분말전극의 반응에 참여하는 유효면적을 증가시킴으로써 향상시킬 수 있고, 리튬전극은 액체고분자 전해질의 젤화를 통해 리튬의 덴드라이트 성장을 억제할 수 있어 두 활물질의 단점을 상호 보완하는 역할을 기대한다.
- [56] 도 3은 도 1에서 제작한 리튬 이온 전지(Li powder/GPE/LVO)의 충방전 특성의 결과를 나타낸 것이다. 도 3을 참조하면 본 발명에서 제시하는 전지의 구조로 장수명이 가능한 이차전지가 구성될 수 있음을 보인다. 그림 3에서 보듯이 30회 이상 전지가 작동되고 있으며, 30회 충방전 후 초기 용량 (189mAh/g) 대비 약 69%(130mAh/g)의 용량을 유지 하고 있는 것을 볼 수 있다.
- [57] 도 4는 LVO와 그라파이트를 함께 그라인딩하여 준 양극과 LVO 양극 전지의 특성 비교이다. C와 함께 그라인딩하여 줌으로써 LVO의 전기전도도 증대가 가능하였고, 이는 전지 사이클 특성의 개선으로 이어짐을 알 수 있다. LVO소재를 미세화하고 전기전도도를 향상시켜 양극소재로 사용하는 것 또한 본 발명의 중요한 특징중 하나이다.

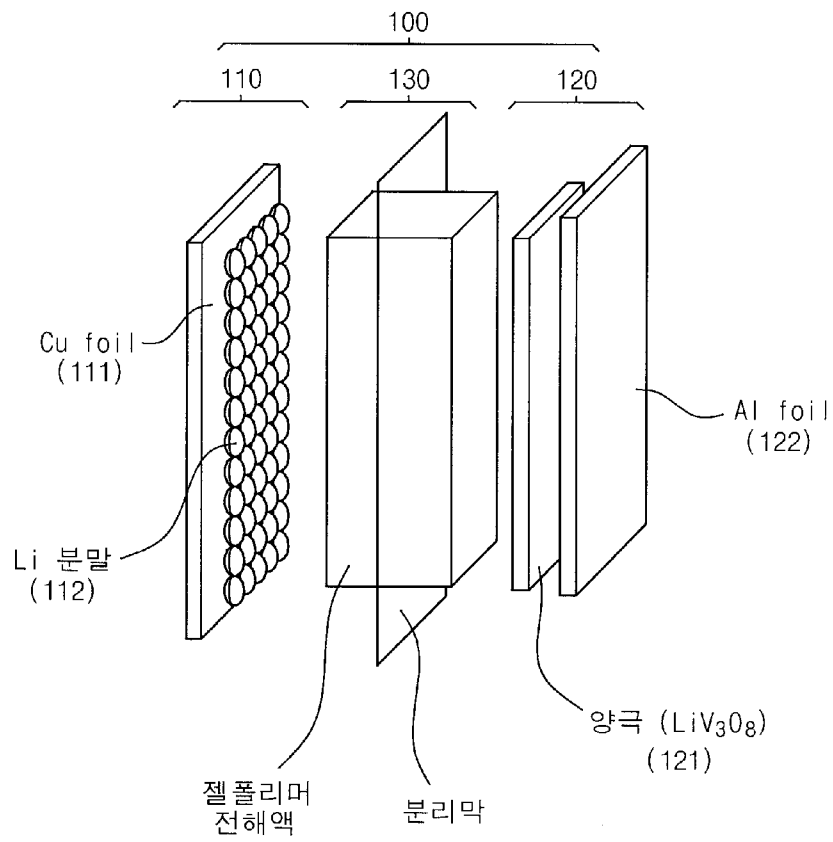
산업상 이용가능성

- [58] 본 발명의 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는 덴드라이트 성장을 막기 위해 제작된 리튬 분말로 형성된 음극 구조와, 안전성 확보를 위한 젤-고분자 전해질과 용량과 수명 안정성을 높이기 위하여 사용된 비-리튬계 양극인 LiV_3O_8 을 사용함으로써 인하여, 덴드라이트 성장을 억제하고 전지의 용량과 수명안정성을 높일 수 있다. 젤-고분자 전해질은 주입 상태에서는 기공이 존재하는 리튬분말전극에 깊숙이 스며들어 전극 표면뿐만 아니라, 내부의 리튬분말도 전지반응에 참여하도록 유도할 수 있으며, 젤화 후에는 분말을 단단히 감싸줌으로써 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다. 이를 통해 종래에 문제시되었던 리튬 메탈 전극의 안전성과 수명 안정성에 대한 문제를 극복할 수 있다.
- [59] 이상에서는 본 발명의 일 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

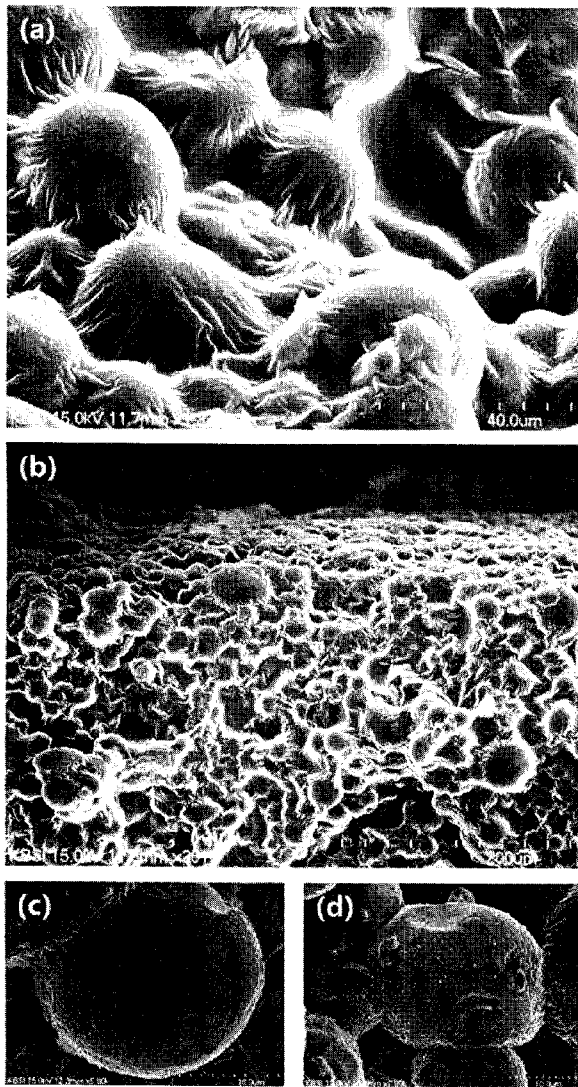
청구범위

- [청구항 1] 리튬 분말을 포함하는 음극부;
비-리튬계(non-lithiated) 활물질을 포함하는 양극부; 및
젤-고분자 전해질(GPE)을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 리튬 분말은 크기가 100nm~40μm인 리튬 이차 전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 양극부는 비-리튬계 활물질을 양극 집전체인 알루미늄 기판에 부착한 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 양극부는 비-리튬계 활물질을
그라인딩하거나, 또는 그래파이트(graphite) 코팅한 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 비-리튬계 활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , 및 LiV_3O_8 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 리튬 이차 전지.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 비-리튬계 활물질은 LiV_3O_8 인 리튬 이차 전지.
- [청구항 7] 리튬 분말을 준비하는 단계;
상기 리튬 분말을 부착하여 음극을 제조하는 단계;
액체 상태의 젤-고분자 전해질을 상기 음극에 골고루 스며들도록 주입하는 단계; 및
상기 젤-고분자 전해질의 젤화 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법. 이 때, 상기 젤화 단계시 고분자 전해질이 리튬 분말 각각을 둘러싸도록 하는 것을 특징으로 한다.

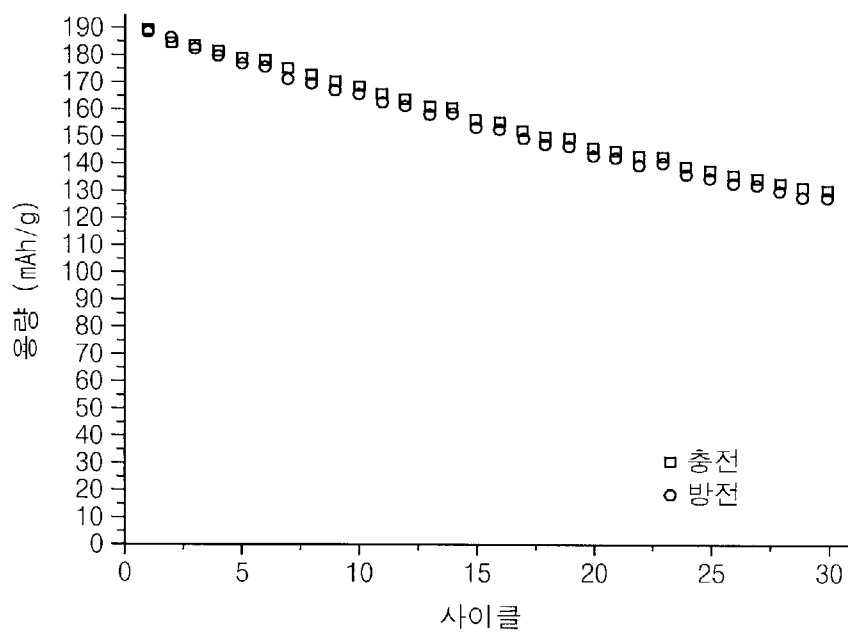
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

