(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 3 월 3 일 (03.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/045809 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/011473

(22) 국제출원일: 2021 년 8 월 26 일 (26.08.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0109040 2020 년 8 월 28 일 (28.08.2020) KR

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

(72) 발명자: **황승혜 (HWANG, Seung Hae)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). **김예리 (KIM, Ye Ri)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). **이수연 (LEE, Su Yeon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). **채오병 (CHAE, Oh Byong)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). **전서영 (JEON, Seo Young)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **김홍균 (KIM, Hong Gyun)**; 05854 서울시 송파구 법원로 114 엠스테이트 B동 309호, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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.

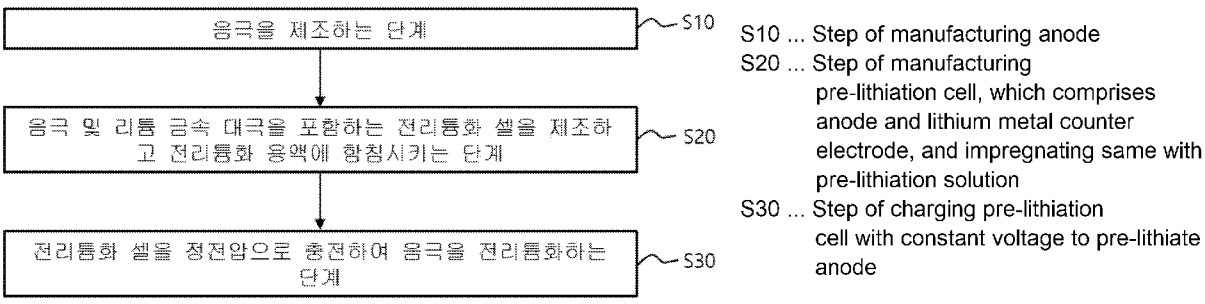
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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))

(54) Title: ANODE PRE-LITHIATION METHOD

(54) 발명의 명칭: 음극의 전리튬화 방법



(57) Abstract: The present invention relates to an anode pre-lithiation method comprising the steps of: manufacturing an anode by forming, on an anode current collector, an anode active material layer comprising an anode active material; manufacturing a pre-lithiation cell, which comprises the anode and a lithium metal counter electrode, and impregnating the pre-lithiation cell with a pre-lithiation solution; and charging the pre-lithiation cell with a constant voltage to pre-lithiate the anode, wherein the pre-lithiation solution comprises 3-30 vol% of an organic carbonate compound substituted with a halogen atom.

(57) 요약서: 본 발명은 음극의 전리튬화 방법에 관한 것으로, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하는 단계; 상기 음극 및 리튬 금속 대극을 포함하는 전리튬화 셀을 제조하고, 상기 전리튬화 셀을 전리튬화 용액에 함침시키는 단계; 및 상기 전리튬화 셀을 정전압으로 충전하여 음극을 전리튬화하는 단계를 포함하며, 상기 전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 3 내지 30부피% 포함한다.

WO 2022/045809 A1

명세서

발명의 명칭: 음극의 전리튬화 방법

기술분야

[1] 본 출원은 2020.08.28.자 한국 특허 출원 제10-2020-0109040호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[2] 본 발명은 음극의 전리튬화 방법에 관한 것이다. 또한 본 발명은 음극의 전리튬화 방법에 의해 전리튬화된 음극에 관한 것이다.

배경기술

[3] 최근, 충방전이 가능한 이차전지는 와이어리스 모바일 기기의 에너지원으로 광범위하게 사용되고 있다. 또한, 이차전지는, 화석 연료를 사용하는 기존의 가솔린 차량, 디젤 차량 등의 대기오염 등을 해결하기 위한 방안으로 제시되고 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 에너지원으로서도 주목받고 있다. 따라서, 이차전지를 사용하는 애플리케이션의 종류는 이차전지의 장점으로 인해 매우 다양화되고 있으며, 향후에는 지금보다는 많은 분야와 제품들에 이차전지가 적용될 것으로 예상된다.

[4] 이러한 이차전지는 전극과 전해액의 구성에 따라 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지, 리튬 폴리머 전지 등으로 분류되기도 하며, 그 중 전해액의 누액 가능성이 적으며, 제조가 용이한 리튬이온 폴리머 전지의 사용량이 늘어나고 있다. 일반적으로, 이차전지는 전지케이스의 형상에 따라, 전극조립체가 원통형 또는 각형의 금속 캔에 내장되어 있는 원통형 전지 및 각형 전지와, 전극조립체가 알루미늄 라미네이트 시트의 파우치형 케이스에 내장되어 있는 파우치형 전지로 분류되며, 전지케이스에 내장되는 전극조립체는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막 구조로 이루어져 충방전이 가능한 발전소자로서, 활물질이 도포된 긴 시트형의 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 권취한 젤리-롤형과, 소정 크기의 다수의 양극과 음극을 분리막에 개재된 상태에서 순차적으로 적층한 스택형으로 분류된다.

[5] 상기 양극 및 음극은 각각 양극 집전체 및 음극 집전체에 양극 활물질을 포함하는 양극 슬러리 및 음극 활물질을 포함하는 음극 슬러리를 도포하여 양극 활물질층 및 음극 활물질층을 형성한 후, 이를 건조 및 압연하여 형성된다.

[6] 이러한 음극의 경우 초기 충전 시에 음극 표면에 고체 전해질 계면층(solid electrolyte interface layer, SEI layer)과 같은 부동태 피막이 형성되는데, 상기 부동태 피막은 유기 용매가 음극 내로 삽입되는 것을 방해하고 유기 용매의 분해 반응을 억제하므로, 음극 구조의 안정화, 음극의 가역성을 향상시키며 음극으로서의 사용을 가능케 한다. 그러나, 부동태 피막의 형성 반응은 비가역적 반응이므로 리튬 이온의 소모를 초래하여 전지의 용량을 감소시키는 문제가

있고, 전지의 사이클이 반복됨에 따라 리튬 이온의 소모가 발생하여 용량 감소, 사이클 수명의 저하가 발생하는 문제가 있다.

[7] 이에, 상기 음극에 리튬을 미리 삽입시키는 방법 등에 의해 전리튬화(pre-lithiation)함으로써, 음극 표면에 미리 부동태 피막을 형성시키고, 용량 저하 방지, 사이클 수명 향상을 도모하는 방법이 개발되고 있다. 이러한 전리튬화 방법에는 리튬 금속을 음극 표면에 직접 접촉시키는 물리적인 방법과 리튬 금속과 음극을 연결 후 전기화학적으로 충전하는 방법이 있다.

[8] 이와 같이 전리튬화된 음극의 경우 환원된 상태이므로 공기 중의 산화제로서 산소 또는 이산화탄소와 접촉할 경우 열역학적으로 자발적인 산화 환원 반응이 발생하는데, 이 경우 전리튬화를 통해 도입되었던 전자와 리튬 이온을 소모하게 된다. 즉 전리튬화를 통해 미리 도입된 리튬 이온과 전자의 일부를 산소 또는 이산화탄소와의 산화-환원 반응으로 소모한 전극의 경우 목표했던 용량 및 쿨롱 효율을 달성할 수 없고, 전지의 수명 특성 또한 원래 기대했던 만큼 개선되지 못한다.

[9] 따라서 전리튬화 과정에서 내산화성이 증대된 전극을 생산할 수 있는 기술 개발이 필요한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 본 발명은 상기와 같은 과제 해결을 위해 안출된 것으로, 전리튬화 과정에서 음극의 내산화성을 증대시킴으로써 음극과 산소 또는 이산화탄소가 반응하여 쿨롱 효율이 감소하는 것을 방지하고, 사이클 성능이 감소하는 것을 방지할 수 있는 음극의 전리튬화 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

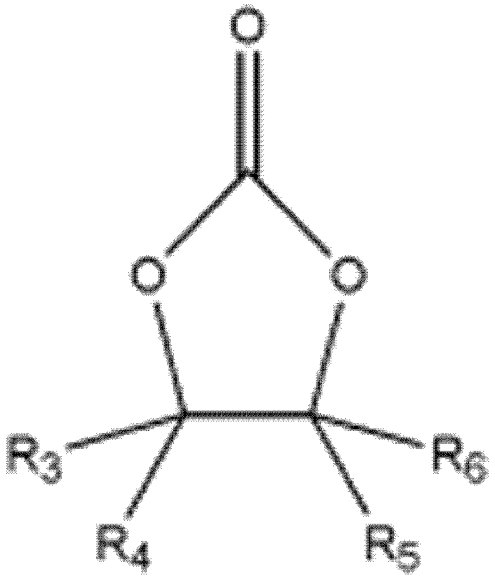
[11] 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법은, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하는 단계; 상기 음극 및 리튬 금속 대극을 포함하는 전리튬화 셀을 제조하고, 상기 전리튬화 셀을 전리튬화 용액에 함침시키는 단계; 및 상기 전리튬화 셀을 정전압으로 충전하여 음극을 전리튬화하는 단계를 포함하며, 상기 전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 3 내지 30부피% 포함한다.

[12] 구체적인 예에서, 상기 음극 활물질은 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함한다.

[13] 구체적인 예에서, 상기 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물은 하기 화학식 1으로 표현되는 환형 카보네이트이다.

[14] [화학식 1]

[15]



[16] R_3, R_4, R_5, 및 R_6는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 이때, R_3, R_4, R_5, 및 R_6 중 적어도 하나는 할로겐으로 치환된다.

[17] 더욱 구체적으로, 상기 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트이다.

[18] 또한, 구체적인 예에서, 상기 전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 5 내지 20부피% 포함할 수 있다.

[19] 구체적인 예에서, 상기 음극을 전리튬화하는 단계에서, 상기 음극은 0.1 내지 -1V(vs. Li/Li^+)으로 충전된다.

[20] 한편, 상기 음극을 전리튬화하는 단계는 상기 전리튬화 셀을 이론 충전 용량의 5 내지 30%가 되도록 충전시켜 수행된다.

[21] 또한, 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법은 전리튬화된 음극을 에이징하는 단계를 더 포함한다.

[22] 또한, 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법은 에이징된 음극을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함한다.

[23] 이 때, 전리튬화된 음극은 표면에 SEI 피막이 형성된다.

[24] 여기서, 상기 SEI 피막은 LiF 및 Li_2CO_3를 포함한다.

[25] 구체적으로, 상기 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 10 내지 20중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 20 내지 40중량%이다.

[26] 또한, 본 발명은 앞서 설명한 바와 같은 음극의 전리튬화 방법을 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.

[27] 또한 본 발명은 앞서 설명한 전리튬화 방법에 따라 전리튬화되며, 표면에 SEI 막이 형성되어 있고,

[28] 상기 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 10 내지 20중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 20 내지 40중량%인 음극을 제공한다.

발명의 효과

[29] 본 발명은 전리튬화 용액에 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 첨가하여 전리튬화시 전극에 전자 전달이 되지 않는 SEI를 형성시킬 수 있다. 즉 전자 전달 능력이 없는 무기 피막을 형성함으로써 내산화성이 증대된 음극을 제조할 수 있다. 또한 전리튬화 과정에서 음극을 정전압으로 일정 용량까지 충전함으로써 전자 전달 능력이 없는 SEI 형성을 극대화할 수 있다.

[30] 이를 통해 음극이 산소 또는 이산화탄소와 전자를 주고 받는 산화 환원 반응을 방지할 수 있으며, 전지의 초기 쿨롱 효율 및 사이클 특성이 감소하는 것을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[31] 도 1은 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법의 순서를 나타낸 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[32] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[33] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 “상에” 배치된다고 하는 것은 상부뿐 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.

[34]

[35] 이하 본 발명에 대해 자세히 설명한다.

[36] 도 1은 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법의 순서를 나타낸 흐름도이다.

[37] 도 1을 참조하면, 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법은, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하는 단계(S10); 상기 음극 및 리튬 금속 대극을 포함하는 전리튬화 셀을 제조하고, 상기 전리튬화 셀을 전리튬화 용액에 함침시키는 단계(S20); 및 상기 전리튬화 셀을 정전압으로 충전하여 음극을 전리튬화하는 단계(S30)를 포함하며, 상기

전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 3 내지 30부피% 포함한다.

[38] 전술한 바와 같이, 전리튬화된 음극의 경우 환원된 상태이므로 공기 중의 산화제로서 산소 또는 이산화탄소와 접촉할 경우 열역학적으로 자발적인 산화 환원 반응이 발생하는데, 이로 인해 전리튬화를 통해 도입되었던 전자와 리튬 이온을 소모하게 된다. 이 경우 목표했던 용량 및 쿨롱 효율을 달성할 수 없고, 전지의 수명 특성 또한 개선되지 못한다.

[39] 본 발명은 전리튬화 용액에 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 첨가하여 전리튬화시 전극에 전자 전달이 되지 않는 SEI를 형성시킬 수 있다. 즉 전자 전달 능력이 없는 LiF 및 Li_2CO_3를 포함하는 무기 피막을 형성함으로써 내산화성이 증대된 음극을 제조할 수 있다. 또한 전리튬화 과정에서 음극을 정전압으로 일정 용량까지 충전함으로써 전자 전달 능력이 없는 SEI 형성을 극대화할 수 있다.

[40] 이를 통해 음극의 표면에서 산소 또는 이산화탄소와 산화-환원 반응이 진행되는 것을 방지할 수 있으며, 전지의 초기 쿨롱 효율 및 사이클 특성이 감소하는 것을 방지할 수 있다.

[41]

[42] 이하 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법의 각 단계에 대해 자세히 설명한다.

[43] <음극의 제조>

[44] 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법에서, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 슬러리를 도포하여 음극 활물질층을 형성함으로써 제조될 수 있다. 이 때 음극 슬러리는 도전재 및 바인더 등을 더 포함할 수 있다. 이 때 음극 활물질층은 음극 집전체의 양면에 형성될 수 있다.

[45] 음극 집전체용 시트의 경우, 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[46] 음극 활물질은 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[47] 상기 실리콘계 활물질은 본 발명의 음극 또는 이차전지에 우수한 용량 특성을 부여할 수 있으며, $SiO_x(0\leq x<2)$로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. SiO_2의 경우 리튬 이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 상기 범위 내인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 실리콘계 산화물은 SiO일 수 있다. 상기 실리콘계 산화물의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시 구조적 안정성을 기하면서

전해액과의 부반응을 감소시키는 측면에서 1 내지 30㎛, 바람직하게는 3 내지 15㎛일 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다.

[48] 상기 탄소계 활물질은 본 발명의 이차전지용 음극 또는 이차전지에 우수한 사이클 특성 또는 전지 수명 성능을 부여할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소계 활물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 인조 흑연 및 천연 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 상기 탄소계 산화물의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시에 구조적 안정성을 기하고 전해액과의 부반응을 줄이는 측면에서 10 내지 30㎛, 바람직하게는 15 내지 25㎛일 수 있다.

[49] 구체적으로, 상기 음극 활물질은 용량 특성 및 사이클 특성을 동시에 개선시키는 측면에서 상기 실리콘계 활물질과 상기 탄소계 활물질을 모두 사용할 수 있으며, 구체적으로 상기 음극 활물질은 상기 탄소계 활물질 및 상기 실리콘계 활물질을 50:50 내지 95:5의 중량비, 바람직하게는 60:40 내지 90:10의 중량비로 포함할 수 있다.

[50] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[51] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[52] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 용매에 분산시켜 제조된 음극 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다. 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 성분들의 분산을 용이하게 하는 측면에서, 증류수, 에탄올, 메탄올 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 증류수를 포함할 수 있다.

[53] 한편, 상기 음극 활물질층의 두께는 10㎛ 내지 250㎛, 바람직하게는 80㎛ 내지

200㎛일 수 있다.

[54]

[55] <전리튬화>

[56] 음극이 제조되면, 이를 전리튬화한다. 구체적으로 음극 및 리튬 금속 대극을 포함하는 전리튬화 셀을 제조하고, 상기 전리튬화 셀을 전리튬화 용액에 함침시킨 후에, 상기 전리튬화 셀을 전기화학 충전하여 음극을 전리튬화한다. 이 때 전리튬화 셀이란, 음극과 리튬 금속 대극이 한 쌍이 되어 전지셀 기능을 하는 하나의 단위를 의미한다.

[57] 한편, 상기 전리튬화 셀은 전기화학 충전이 가능하면 그 형태에 큰 상관이 없으며, 예를 들어 음극과 리튬 금속 사이에 분리막을 개재한 상태로 코인셀 등 실제의 전지셀 형상과 동일하게 제조될 수도 있다. 이 경우 제조된 전리튬화 셀 내에 전리튬화 용액이 주액된다. 또한, 전리튬화 용액이 수용된 전리튬화 반응조에 음극을 리튬 금속과 이격된 상태로 수용하여 제조할 수도 있다. 이 때 상기 음극은 롤 형태로 권취된 음극 롤이 권출되면서 전리튬화 용액 내로 수용되는 형상이거나, 또는 이송 컨베이어 상에 탑재된 음극이 이송 컨베이어의 이동에 의해 전리튬화 반응조에 투입되어 리튬 금속 대극과 이격된 상태로 고정될 수 있다.

[58] 상기 전리튬화 용액은 리튬염 및 유기 용매를 포함할 수 있다.

[59] 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(FSO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 또는 이들 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[60] 상기 유기 용매는 당업계에서 통상적으로 사용되는 유기용매라면 특별한 제한없이 사용될 수 있으나, 전리튬화 동안 증발에 의한 전리튬화용 전해액 소모가 최소화되도록 고비점 유기용매가 바람직하게 사용될 수 있다

[61] 예를 들어, 상기 유기 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다. 상기 비수계 용매의 예로는, 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(g-부티로락톤), 에틸 프로피오네이트, 메틸 브로피오네이트 등을 단독 또는 2 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 여기에 제한되지 않는다.

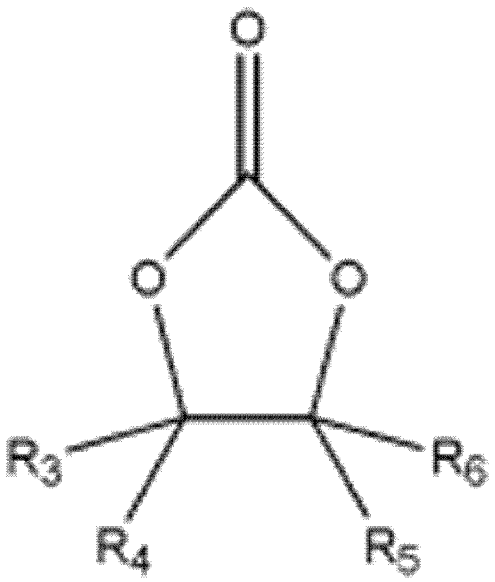
[62] 한편, 상기 전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 할로겐 원자로 치환된 카보네이트 화합물은 전리튬화시 음극의 표면에 LiF 및 Li_2CO_3가 풍부한 SEI를 형성시켜, 음극을 전자 절연(electronic insulation)시킬 수 있다. 즉 음극의 내산화성을 증대시킬 수 있다.

[63] 구체적으로, 상기 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물은 하기

화학식 1으로 표현되는 환형 카보네이트이다.

[64] [화학식 1]

[65]



[66] R_3, R_4, R_5, 및 R_6는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 이때, R_3, R_4, R_5, 및 R_6 중 적어도 하나는 할로겐으로 치환된다.

[67] 더욱 구체적으로, 상기 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)일 수 있다. 플루오로에틸렌 카보네이트를 사용하였을 경우, 전리튬화를 위한 전기화학 충전 시 리튬과 반응하여 음극의 표면에 LiF를 포함하는 SEI 피막을 용이하게 형성시킬 수 있다. 상기 유기 카보네이트 화합물은 전기화학 충전 시 다른 전리튬화 용액 성분보다 먼저 소모되어 안정적인 SEI 피막을 형성한다.

[68] 이 때, 상기 전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 3 내지 30부피% 포함할 수 있으며, 상세하게는 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 5 내지 20부피% 포함할 수 있고, 더욱 상세하게는 10 내지 20부피% 포함할 수 있다. 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물의 함량이 상기 범위일 때 SEI 피막 내에서 LiF 및 Li_2CO_3 화합물이 안정적으로 형성될 수 있다.

[69] 또한, 상기 전리튬화 용액은 다른 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 상기 첨가제로는 상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 비닐 에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate), 살리실릭산(salicylic acid), LiBF4, LITFSI(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), LiBOB(Lithium bis(oxalato)borate), LiODFB(Lithium difluoro(oxalato)borate), 또는 이들 중 1 이상을 포함할 수 있다.

[70] 또한, 상기 전리튬화 용액의 온도는 10 내지 80℃, 상세하게는 20 내지 60℃, 더욱 상세하게는 25 내지 40℃일 수 있다. 상기 온도 범위에서 전리튬화시 리튬의

확산이 원활하게 이루어질 수 있다.

[71] 상기 음극은 상기 리튬 금속 대극과 연결된 후 충방전부에 의해 충방전됨으로써 전리튬화될 수 있다.

[72] 본 발명은 리튬 이온을 음극 내로 전달하는 리튬 공급원으로서 리튬 금속 대극을 포함한다. 리튬 금속 대극은 상기 전리튬화 용액 내로 투입되는 적어도 한 개의 음극과 소정 간격 이격된 상태로 대면하도록 배치됨으로써, 전리튬화를 위한 전기화학 충전 시 음극에 대한 대극으로 기능할 수 있다. 상기 리튬 금속 대극은 상기 음극과 대향하도록 배치된 시트 형태일 수 있다.

[73] 상기 리튬 금속 대극의 두께는 전리튬화 정도를 고려하여 적절히 설정될 수 있으며, 구체적으로 10㎛ 내지 500㎛, 바람직하게는 40㎛ 내지 200㎛일 수 있다.

[74] 상기 리튬 금속 대극은 음극과 이격됨으로써 전기화학 충전 시 음극과 리튬 금속 대극이 직접 접촉하여 발생할 수 있는 쇼트 현상을 방지할 수 있다.

[75] 이 때 상기 리튬 금속 대극과 음극 사이의 이격 거리는 1 내지 20mm일 수 있다. 상세하게는 상기 리튬 금속 대극과 음극 사이의 이격 거리가 3 내지 15mm일 수 있고, 더욱 상세하게는 6 내지 12mm일 수 있다. 리튬 금속 대극과 음극 사이의 이격 거리가 상기 범위일 때, 상기 음극과 리튬 금속 대극이 직접 접촉됨에 의해 발생할 수 있는 전극 쇼트 현상을 충분히 방지하면서, 전리튬화 시에 리튬이 음극 내에 원활히 삽입될 수 있다.

[76] 한편, 음극과 리튬 금속이 하나의 전지 셀 형태로 제조될 경우, 상기 음극과 리튬 금속 사이에는 분리막이 개재될 수 있다. 상기 분리막은 상기 음극의 전기화학적 충전 시에 상기 음극과 리튬 금속이 직접적으로 접촉됨에 따라 발생할 수 있는 전극 쇼트 현상을 방지하며, 상기 음극과 리튬 금속이 직접 접촉될 때 음극으로의 리튬 삽입 속도가 조절되지 않는 문제를 방지할 수 있다.

[77] 상기 분리막은 리튬 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하며, 구체적으로 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 및 폴리올레핀계 중합체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 다공성 고분자 필름; 고융점의 유리 섬유 및 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유로 이루어진 군에 서 선택된 적어도 1종을 포함하는 다공성 부직포; 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함할 수 있다. 상기 분리막층은 바람직하게는 기계적 안정성 및 화학적 안정성을 기하는 측면에서 다공성 고분자 필름, 더 바람직하게는 폴리올레핀계 중합체를 포함하는 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다.

[78] 상기 분리막의 두께는 음극으로의 리튬의 원활한 삽입/확산 및 균일한 전리튬화 측면에서 3 내지 50㎛, 바람직하게는 8 내지 20㎛일 수 있다.

[79] 한편, 전리튬화 셀이 준비되면 전리튬화 셀을 전리튬화 용액에 함침시킬 수 있다. 전술한 바와 같이, 전리튬화 용액이 수용된 전리튬화 반응조가 별도로 준비될 경우 음극이 전리튬화 용액 내에서 소정 시간 동안 방치될 수 있다. 또한, 리튬 금속 대극과 음극을 하나의 셀로 제조할 경우, 상기 셀에 전리튬화 용액을

주입 후 소정의 시간 동안 보관할 수 있다.

[80] 이 때, 함침 시간은 전리튬화 조건에 따라 적절히 설정될 수 있으며, 예를 들어 5분 내지 12시간, 상세하게는 10 내지 180분, 더욱 상세하게는 15분 내지 40분일 수 있다. 이를 통해 음극이 전리튬화 용액에 충분히 웨팅되어, 전리튬화가 음극에서 균일하게 수행될 수 있다. 함침 시간이 상기 범위를 초과할 경우 음극의 내구성이 약해져 활물질이 집전체로부터 쉽게 탈리될 수 있으며, 함침 시간이 상기 범위 미만일 경우 전리튬화 용액이 음극의 내부까지 충분히 스며들기 어려워 전리튬화가 균일하게 진행되기 어려울 수 있다.

[81] 전리튬화 셀이 전해액에 함침될 경우 충방전시 전리튬화 셀은 정전압으로 충전된다. 전리튬화 셀을 정전압으로 일정 용량까지 충전함으로써, 산화 환원 반응이 일어나는 음극의 표면 부근에 전자를 많이 받을 수 있는 분위기를 형성시킬 수 있고, 이를 통해 LiF 및 Li_2CO_3가 풍부한 SEI 피막을 형성할 수 있다. 즉 전리튬화 셀을 정전압으로 충전함으로써 전자 전달을 차단할 수 있는 피막 형성을 극대화할 수 있다.

[82] 이 때, 상기 음극을 전리튬화하는 단계에서, 상기 음극은 0.1 내지 -1V(vs. Li/Li^+)의 정전압으로 충전되며, 상세하게는 0.1 내지 -0.5V(vs. Li/Li^+)의 정전압으로 충전될 수 있다. 상기 범위에서 음극을 충전할 때, 상기 효과를 극대화할 수 있다. 충전 전압이 상기 범위 미만일 경우 충전 전압이 작아 목적한 효과를 달성하기 어려우며, 충전 전압이 상기 범위를 초과할 경우 원하지 않는 부반응이 발생할 수 있다.

[83] 또한, 상기 음극을 전리튬화하는 단계는, 상기 전리튬화 셀을 이론 충전 용량의 5 내지 30%가 되도록 충전시켜 수행되며, 상세하게는 이론 충전 용량의 10 내지 25%가 되도록 충전시켜 수행될 수 있다. 전술한 범위로 전기화학 충전하여 상기 전리튬화 셀에 전리튬화를 수행할 때, 음극에 SEI 막이 균일하고 안정적으로 형성될 수 있어 전지 가역 용량이 향상될 수 있으며, 이에 따라 전지의 사이클 특성이 개선될 수 있다.

[84] 또한 상기 음극을 충방전하여 전리튬화 반응이 완료되면, 에이징 단계가 더 수행될 수 있다. 여기서 에이징은 음극을 전리튬화 용액 내에서 소정의 시간 동안 방치하는 과정이다.

[85] 이 과정에서 전리튬화에 의해 삽입된 리튬 이온이 음극 활물질의 표면 및 내부로 보다 균일하게 확산될 수 있다. 만일 전리튬화 후 에이징 단계를 수행하지 않으면 전리튬화에 의하더라도 리튬 이온이 음극 활물질에 균일하게 확산되지 않아 비가역 용량의 충분한 제거가 어려울 수 있으며, 음극 제작 후 균일한 충방전이 일어나지 않을 우려가 있어 바람직하지 않다. 에이징 시간은 전리튬화 시간에 따라 적절히 설계될 수 있다.

[86] 또한, 본 발명에 따른 음극의 전리튬화 방법은, 상기 음극을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함한다. 이 때, 상기 음극은 전리튬화 후 에이징된 것일 수 있다.

[87] 이에 따라 음극에 잔류하는 불순물이 제거될 수 있다. 상기 세척 단계는 별도로

마련된 세척조에서 수행될 수 있으며, 전리튬화 및 에이징이 완료된 음극을 유기 용매가 수용된 세척조에 담지하여 수행될 수 있다. 상기 유기 용매는 리튬염을 포함하지 않는 것으로, 앞서 설명한 전리튬화 용액에 사용되는 유기 용매와 동일한 것을 사용할 수 있다. 구체적으로 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC) 및 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 사용할 수 있다. 세척조의 길이는 전리튬화 반응조에 투입되는 음극의 개수, 전리튬화 시간 및 전리튬화 반응조의 크기에 따라 적절히 설계될 수 있다.

[88] 또한 건조 단계는, 세척 단계가 완료된 전극을 세척조에서 꺼내고 건조부에 투입하여 수행될 수 있다. 상기 건조 단계는 공기 또는 불활성 기체에 의해 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 불활성 기체는 Ar, N_2 및 He로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있다.

[89] 상기 건조 단계에서, 음극의 건조 온도는 10 내지 80℃상세하게는 20 내지 60℃보다 상세하게는 25 내지 50℃일 수 있으며, 상기 범위일 때 음극의 산화를 방지하고 전리튬화 상태를 유지할 수 있다는 측면에서 바람직하다. 또한 건조 시간은 전리튬화 시간, 에이징 시간 및 세척 시간에 따라 적절히 설계될 수 있다.

[90] 세척 및 건조가 완료된 음극은 회수되어 이차전지 제조에 사용할 수 있다.

[91] 이와 같이 전리튬화가 완료된 음극은, 표면에 SEI 피막이 형성된다. 상기 SEI 피막은 음극에 대하여 외부와의 전자 전달을 차단할 수 있는 특성을 가진 것으로서, LiF 및 Li_2CO_3를 다량 함유한다. 구체적으로, 상기 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 10 내지 20중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 20 내지 40중량%일 수 있다. 상세하게는 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 12 내지 18중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 25 내지 35중량%일 수 있다. LiF 및 Li_2CO_3의 함량이 상기 범위 내일 때 목적하는 전자 전달 차단 효과를 달성할 수 있다.

[92]

[93] <이차전지>

[94] 또한, 본 발명은 앞서 설명한 음극의 전리튬화 방법을 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.

[95] 상기 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 형태의 전극 조립체가 전지 케이스에 수납된 형태이다. 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질을 포함하는 양극 슬러리가 도포되어 양극 활물질층이 형성된 구조이며, 음극은 전술한 바와 같다.

[96] 본 발명에서, 양극 집전체의 경우 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일

수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[97] 본 발명에서 양극 활물질은, 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식 $LiNi_{1-y}M_yO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn 또는 Ga 이고 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함, $0.01 \leq y \leq 0.7$ 임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; $Li_{1+z}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $Li_{1+z}Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ 등과 같이 $Li_{1+z}Ni_bMn_cCo_{1-(b+c+d)}M_dO_{(2-e)}A_e$ (여기서, $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d<1$임, M = Al, Mg, Cr, Ti, Si 또는 Y 이고, A = F, P 또는 Cl 임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 화학식 $Li_{1+x}M_{1-y}M'_yPO_{4-z}X_z$(여기서, M = 전이금속, 바람직하게는 Fe, Mn, Co 또는 Ni 이고, M' = Al, Mg 또는 Ti 이고, X = F, S 또는 N 이며, $-0.5 \leq x \leq +0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[98] 또한, 상기 양극 슬러리는 양극 활물질 외에 도전재 및 바인더를 더 포함하며, 이에 대한 내용은 전술한 바와 같다.

[99] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[100] 한편, 상기 전지 케이스는 전지의 포장을 위한 외장재로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 원통형, 각형 또는 파우치형이 사용될 수 있으나, 상세하게는 파우치형 전지 케이스가 사용될 수 있다. 파우치형 전지 케이스는 통상적으로 알루미늄 라미네이트 시트로 이루어져 있으며, 밀봉을 위한 내부 실란트층, 물질의 침투를 방지하는 금속층, 및 케이스의 최외곽을 이루는 외부 수지층으로 구성될 수 있다. 이하 전지 케이스에 대한 구체적인 내용은 통상의 기술자에게 공지된 사항이므로 자세한 설명을 생략한다.

[101] 전지 케이스 내에 전극 조립체가 수납되면, 전해액 주입 후 밀봉되며, 이후 활성화 공정을 통해 최종적인 이차전지로 제조된다. 전해액에 관한 내용 또한 통상의 기술자에게 공지된 사항이므로 자세한 설명을 생략한다.

[102]

[103] <음극>

[104] 또한 본 발명은 앞서 설명한 바와 같은 음극의 전리튬화 방법에 따라 전리튬화된 음극을 제공한다.

[105] 본 발명에 따른 음극은 표면에 SEI 피막이 형성된 구조이다. 상기 SEI 피막은 음극에 대하여 외부와의 전자 전달을 차단할 수 있는 특성을 가진 것으로서, LiF 및 Li_2CO_3를 다량 함유한다. 구체적으로, 상기 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 10 내지 20중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 20 내지 40중량%일 수 있다. 상세하게는 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 12 내지 18중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 25 내지 35중량%일 수 있다. LiF 및 Li_2CO_3의 함량이 상기 범위 내일 때 목적하는 전자 전달 차단 효과를 달성할 수 있다.

[106]

[107] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[108]

[109] 실시예 1

[110] <전리튬화 용액의 제조>

[111] 전리튬화 용액을 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 1:2:7의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 $LiPF_6$을 1M 농도로 첨가한 후, 24시간 동안 교반하여 용해시켜 제조하였다.

[112]

[113] <음극의 제조>

[114] 음극 활물질로서 흑연 85중량% 및 SiO 9.5%중량%, 도전재로서 Denka Black 1.4중량%, 바인더로서 SBR 3.0중량% 및 증점제로서 CMC 1.1중량%를 물에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다.

[115] 구리 집전체(두께: 8㎛)의 양면에 상기 음극 슬러리를 코팅하고. 압연(roll press)하고 120℃의 진공 오븐에서 진공 건조하고 압연함으로써, 구리 음극 집전체 상에 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하였다.

[116]

[117] <코인형 하프셀의 제조>

[118] 상기에서 준비한 전해액 및 음극을 사용하여 코인형 하프셀을 제조하였다. 구체적으로, 음극 및 리튬 금속 대극 사이에 분리막을 개재하여 코인형 하프셀을 제조하고, 상기 코인형 하프셀에 앞서 설명한 바와 같은 전리튬화 용액을 주입하였다.

[119]

[120] <전리튬화>

[121] 상기 코인형 하프셀을 전기화학 충전하여 전리튬화를 진행하였다. 구체적으로, -0.2V의 정전압(constant voltage, CV)을 하프셀에 인가하여 충전하면서, 전체

이론 충전 용량의 10%에 해당하는 용량만큼 충전되게 하였다. 전리튬화가 완료되면 음극을 하프셀로부터 분리 후 세척 및 건조하였다. 이 때, 음극을 하프셀로부터 분리하기 전에 에이징을 진행할 수 있다.

[122]

[123] 실시예 2

[124] 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 2:1:7의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 $LiPF_6$을 1M 농도로 첨가한 후, 24시간 동안 교반하여 제조한 전리튬화 용액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 음극을 전리튬화하였다.

[125]

[126] 실시예 3

[127] 에틸렌 카보네이트(EC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 2.5:0.5:7의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 $LiPF_6$을 1M 농도로 첨가한 후, 24시간 동안 교반하여 제조한 전리튬화 용액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 음극을 전리튬화하였다.

[128]

[129] 비교예 1

[130] 전리튬화 과정에서, 코인형 하프셀을 1.32A의 정전류로 충전한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 음극을 전리튬화하였다.

[131]

[132] 비교예 2

[133] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 $LiPF_6$을 1M 농도로 첨가하고, 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 유기 용매의 총 중량에 대해 각각 1.5중량% 및 2.0중량% 첨가한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일하게(정전류 충전) 음극을 전리튬화하였다.

[134]

[135] 비교예 3

[136] 음극 활물질로서 흑연 85중량% 및 SiO 9.5%중량%, 도전재로서 Denka Black 1.4중량%, 바인더로서 SBR 3.0중량% 및 증점제로서 CMC 1.1중량%를 물에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다.

[137] 구리 집전체(두께: 8㎛)의 양면에 상기 음극 슬러리를 코팅하고. 압연(roll press)하고 120℃의 진공 오븐에서 진공 건조하고 압연함으로써, 구리 음극 집전체 상에 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하였다. 상기 음극은 전리튬화 과정을 진행하지 않았다.

[138]

[139] 실험예

[140] <쿨롱 효율 테스트>

[141] 리튬 금속 대극과 음극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재한 후 전해액을 주입하여 코인 형태의 하프셀을 준비하였다. 전해액으로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 1M $LiPF_6$가 용해되고, 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)가 첨가된 것을 사용하였다.

[142] 상기 코인 형태의 하프셀을 소정의 기간 동안 보관 후 전기화학 충방전기를 이용하여 충전하여 쿨롱 효율을 측정하였다. 구체적으로, 상기 하프셀을 0.1C의 전류 밀도로 5mV(vs Li/Li^+)까지 충전하고, 같은 전류 밀도로 1.5V(vs Li/Li^+)까지 방전하였다. 이를 3사이클 반복하고, 3사이클 때 전지셀의 충전 용량 및 방전 용량을 측정하였다. 이어서 하기 식 1과 같이 충전 용량 대비 방전 용량의 비로 초기 효율을 확인하고 그 결과를 표 1에 도시하였다. 표 1에서, 초기 쿨롱 효율이란, 보관 기간 없이 바로 하프셀을 충방전하여 측정한 쿨롱 효율을 의미한다.

[143] [식 1]

[144] 쿨롱 효율(%)= {(방전 용량)/(충전 용량)} × 100

[145]

[146] <사이클 특성 테스트>

[147] 양극 및 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 음극을 준비하고, 양극과 음극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재한 후 전해액을 주입하여 코인 형태의 전지셀을 준비하였다. 여기서 양극은 알루미늄 소재의 양극 집전체 상에 양극 활물질로서 $LiCoO_2$를 포함하는 양극 슬러리를 도포하여 제조하였다. 또한, 전해액으로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 1M LiPF6가 용해되고, 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)가 첨가된 것을 사용하였다.

[148] 상기 코인 형태의 전지셀을 100회 충방전하고 하기 식 2에 따라 용량 유지율을 평가하였다.

[149] [식 2]

[150] 용량 유지율(%) = {(100번째 사이클에서의 방전 용량)/(첫번째 사이클에서의 방전 용량)} × 100

[151] 구체적으로, 상기 전지셀을 3번째 사이클까지는 0.1C의 전류 밀도로 4.2V(vs Li/Li^+)로 충전하고, 같은 전류 밀도로 2.5V(vs Li/Li^+)로 방전하였다. 4번째 사이클부터는 같은 전압 조건에서 0.5C의 전류 밀도로 충방전을 진행하였다.

[152]

[153] <음극 표면의 성분 평가>

[154] 상기에서 전리튬화 된 전극을 DMC에 1분 이하 세척하여 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 실험을 진행하였다. 해당 실험에서 LiF 성분은 F 1s에서 685.2 eV 영역에서의 피크 강도(peak intensity)를 통해 함량

값을 얻었다. Li_2CO_3 성분의 함량은 O 1s에서 CO_3 의 피크가 나타나는 영역인 531.7eV에서의 피크 강도를 통해 얻었다. 전체 원소의 피크 강도에서 해당 피크 강도가 차지 하는 비율을 통해 SEI 내 특정 성분의 함량 값을 구하였다.

[155] [표1]

	초기 쿨롱 효율(%)	1일 보관 후 쿨롱 효율(%)	2주 보관 후 쿨롱 효율(%)	100사이클 후 용량 유지율(%)	LiF/Li_2CO_3 원소 성분비(%)
실시예 1	97.61	96.54	96.6	97.1	11/27
실시예 2	97.92	97.72	97.1	98.9	15/32
실시예 3	97.84	96.91	96.7	97.5	10/22
비교예 1	96.5	95.8	93.4	95.4	7/16
비교예 2	96.145	95.245	90.239	92.1	9.4/13
비교예 3	86.173	-	-	87.2	6/16.5

[156] 표 1을 참조하면, FEC를 포함한 전리튬화 용액을 사용하고 전리튬화시 정전압 충전을 수행하여 전리튬화된 실시예 1 내지 3의 경우, 정전류 충전이 수행된 비교예 1 및 비교예 2보다 쿨롱 효율 및 용량 유지율이 우수했다. 특히 실시예 1 내지 3은 음극을 장기간 보관한 후에도 쿨롱 효율이 유지됨을 알 수 있는데, 이는 FEC를 첨가하고, 정전압으로 충전함으로써 표면에 내산화성이 뛰어난 피막이 형성되었음을 의미한다. 이는 실시예 1 내지 실시예 3에서 측정된 전리튬화된 전극 표면에서의 LiF 및 Li_2CO_3의 함량이 비교예보다 많음으로부터 알 수 있다. 즉, 실시예 1 내지 실시예 3의 경우 내산화성이 증대됨으로써 장기간 보관에도 전리튬화를 통해 넣어준 리튬 및 전자를 소모하지 않으며, 이에 따라 용량 유지율이 비교예에 비해 높음을 알 수 있다.

[157] 특히 비교예 2의 경우 FEC가 첨가된 전리튬화 용액을 사용한 비교예 1에 비해 쿨롱 효율 및 용량 유지율이 떨어지는 것으로 나타났으며, 장기간 보관됨에 따라 쿨롱 효율의 감소량이 비교예 1에 비해 더 컸다. 이는 FEC를 첨가제 수준으로 사용하는 경우 음극 표면의 산화-환원 반응을 차단할 수 있을 정도로 내산화성을 가진 피막(LiF 및 Li_2CO_3의 함량이 많은 피막)이 형성되지 못한다는 것을 의미한다.

[158]

[159] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 도면들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 도면에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[160]

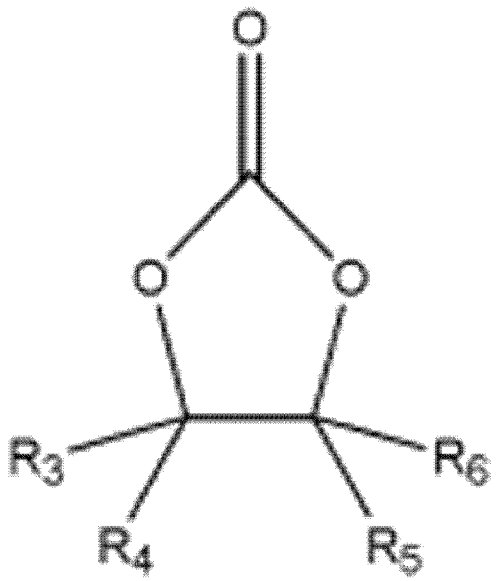
[161] 한편, 본 명세서에서 상, 하, 좌, 우, 전, 후와 같은 방향을 나타내는 용어가 사용되었으나, 이러한 용어들은 설명의 편의를 위한 것일 뿐, 대상이 되는 사물의 위치나 관측자의 위치 등에 따라 달라질 수 있음은 자명하다.

청구범위

[청구항 1] 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 형성하여 음극을 제조하는 단계;
상기 음극 및 리튬 금속 대극을 포함하는 전리튬화 셀을 제조하고, 상기 전리튬화 셀을 전리튬화 용액에 함침시키는 단계; 및
상기 전리튬화 셀을 정전압으로 충전하여 음극을 전리튬화하는 단계를 포함하며,
상기 전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 3 내지 30부피% 포함하는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 음극 활물질은 탄소계 활물질 및 실리콘계 활물질을 포함하는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물은 하기 화학식 1으로 표현되는 환형 카보네이트인 음극의 전리튬화 방법.
[화학식 1]



R_3, R_4, R_5, 및 R_6는 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, 이때, R_3, R_4, R_5, 및 R_6 중 적어도 하나는 할로겐으로 치환된다.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트인 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전리튬화 용액은 할로겐 원자로 치환된 유기 카보네이트 화합물을 5

내지 20부피% 포함하는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 음극을 전리튬화하는 단계에서,
상기 음극은 0.1 내지 -1V(vs. Li/Li^+)의 정전압으로 충전되는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 음극을 전리튬화하는 단계는,
상기 전리튬화 셀을 이론 충전 용량의 5 내지 30%가 되도록 충전시켜 수행되는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
전리튬화된 음극을 에이징하는 단계를 더 포함하는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
에이징된 음극을 세척 및 건조하는 단계를 더 포함하는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
전리튬화된 음극은 표면에 SEI 피막이 형성되는 음극의 전리튬화 방법.

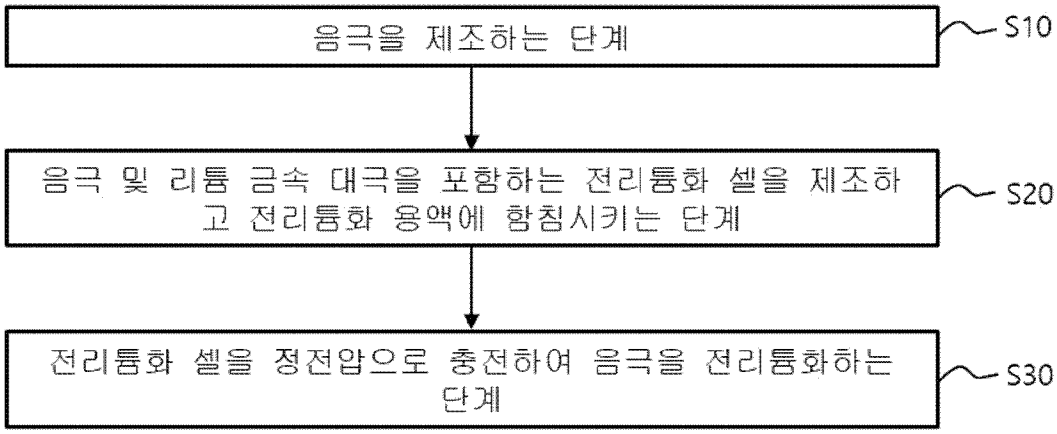
[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 SEI 피막은 LiF 및 Li_2CO_3를 포함하는 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 10 내지 20중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 20 내지 40중량%인 음극의 전리튬화 방법.

[청구항 13] 제1항에 따른 음극의 전리튬화 방법을 포함하는 이차전지 제조방법.

[청구항 14] 제1항에 따른 음극의 전리튬화 방법에 따라 전리튬화되며,
표면에 SEI 막이 형성되어 있고,
상기 SEI 피막에 포함되는 LiF의 함량은 10 내지 20중량%이며, Li_2CO_3의 함량은 20 내지 40중량%인 음극.

[도1]


음극을 제조하는 단계
S10
음극 및 리튬 금속 대극을 포함하는 전리튬화 셀을 제조하고 전리튬화 용액에 함침시키는 단계
S20
전리튬화 셀을 정전압으로 충전하여 음극을 전리튬화하는 단계
S30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/011473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/139(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/139(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/1395(2010.01)

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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 음극(anode), 전리튬화(pre-lithiation), 리튬 금속 대극 (lithium metal counter electrode), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2020-0092643 A (LG CHEM, LTD.) 04 August 2020 (2020-08-04) See claim 1; paragraphs [0004], [0005], [0029], [0054], [0055], [0071], [0072], [0074], [0075] and [0093]-[0095]; and example 1.	1-14
Y	KR 10-2019-0030345 A (LG CHEM, LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) See claim 1; paragraphs [0039], [0042], [0050], [0094], [0102], [0103] and [0146]; and example 1.	1-14
A	CN 109004182 A (BEIJING LEHUA LITHIUM ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 December 2018 (2018-12-14) See claims 1, 3, 4 and 7; paragraph [0031]; and example 1.	1-14
A	WO 2020-124328 A1 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 25 June 2020 (2020-06-25) See entire document.	1-14

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ 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	Date of mailing of the international search report
03 December 2021	**06 December 2021**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KIM, H. J. et al. Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells. Nano letters. 2016, vol. 16, no. 1, inner pp. A-G. See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/011473

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0092643 A	04 August 2020	EP 3863085 A1	11 August 2021
		WO 2020-153790 A1	30 July 2020
KR 10-2019-0030345 A	22 March 2019	None	
CN 109004182 A	14 December 2018	None	
WO 2020-124328 A1	25 June 2020	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/011473

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/139(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/139(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/1395(2010.01)

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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 음극(anode), 전리튬화(pre-lithiation), 리튬 금속 대극(lithium metal counter electrode), 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2020-0092643 A (주식회사 엘지화학) 2020.08.04 청구항 1; 단락 [0004], [0005], [0029], [0054], [0055], [0071], [0072], [0074], [0075], [0093]-[0095]; 실시예 1	1-14
Y	KR 10-2019-0030345 A (주식회사 엘지화학) 2019.03.22 청구항 1; 단락 [0039], [0042], [0050], [0094], [0102], [0103], [0146]; 실시예 1	1-14
A	CN 109004182 A (BEIJING LEHUA LITHIUM ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 2018.12.14 청구항 1, 3, 4, 7; 단락 [0031]; 실시예 1	1-14
A	WO 2020-124328 A1 (SHENZHEN INSTITUTES OF ADVANCED TECHNOLOGY) 2020.06.25 전체 문헌	1-14
A	KIM, H. J. 등, "Controlled prelithiation of silicon monoxide for high performance lithium-ion rechargeable full cells", Nano letters, 2016, 제16권, 제1호, 내부페이지 A-G, 전체 문헌	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 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
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2021년12월03일(03.12.2021)	**2021년12월06일(06.12.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

정다원

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/011473

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0092643 A	2020/08/04	EP 3863085 A1	2021/08/11
		WO 2020-153790 A1	2020/07/30
KR 10-2019-0030345 A	2019/03/22	없음	
CN 109004182 A	2018/12/14	없음	
WO 2020-124328 A1	2020/06/25	없음	