

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

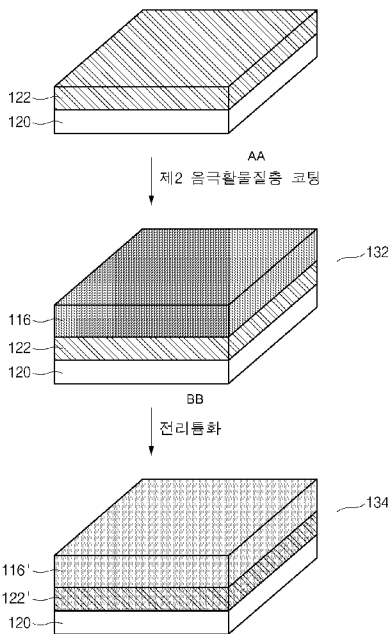
WO 2019/203455 A1

2019년 10월 24일 (24.10.2019) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/13* (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/003146
- (22) 국제출원일: 2019년 3월 18일 (18.03.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0044541 2018년 4월 17일 (17.04.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 채오병 (CHAE, Oh Byong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 우상욱 (WOO, Sang Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김제영 (KIM, Je Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, 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, 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 국내 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

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

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Forming of second anode active material layer through coating
BB ... Pre-lithiating

(57) Abstract: The present invention relates to an anode for a lithium secondary battery, a manufacturing method for the anode, a method for manufacturing a pre-lithiated anode by pre-lithiating the anode, and a lithium secondary battery comprising the anode. Specifically, the anode of the present invention ensures initial reversibility thereof, thereby increasing the capacity of the battery, having improved electrochemical performances, and allowing lithium ions to be diffused into an anode active material layer without consumption thereof during pre-lithiating.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 음극, 상기 음극의 제조방법, 상기 음극을 전리튬화시켜 전리튬화된 음극을 제조하는 방법 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명의 음극은 전리튬화에 의해 음극의 초기 가역성을 확보함으로써 전지의 용량을 증가시키고 전기화학 성능을 향상시킵니다. 동시에 전리튬화 시 리튬 이온들이 소모 없이 음극활물질층으로 확산될 수 있다.



WO 2019/203455 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 4월 17일 자 한국 특허 출원 제10-2018-0044541호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극, 상기 음극의 제조방법, 상기 음극을 전리튬화시켜 전리튬화된 음극을 제조하는 방법 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 전리튬화에 의해 음극의 초기 가역성을 확보함으로써 전지의 용량을 증가시키고 전기화학 성능을 향상시킴과 동시에 전리튬화 시 리튬 이온들이 소모 없이 음극활물질층으로 확산될 수 있는 리튬 이차전지용 음극, 상기 음극의 제조방법 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[5] 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.

[6] 한편, 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 음극 활물질로서는 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 음극 활물질 중에서도 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나 충전 및 방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 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, 음극 활물질로서 높은 이론 용량 (4,200 mAh/g)을 가지는 규소 (silicon, Si)계 물질을 이용하여 상기 탄소계 물질을 대체하려는 다양한 연구가 진행되어 왔다.

[7] 상기 리튬 이차전지는 양극의 양극 활물질의 리튬 이온이 음극의 음극활물질로 삽입 (intercalation)되고 탈리 (deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충방전이 진행된다.

[8] 이론적으로는 음극 활물질 내로의 리튬 삽입 및 탈리 반응이 완전히

가역적이지만, 실제로는 음극 활물질의 이론 용량보다 더 많은 리튬이 소모되며, 이 중 일부만이 방전시 회수된다. 따라서, 두 번째 사이클 이후에는 보다 적은 양의 리튬 이온이 충전 시 삽입되게 되나 방전 시에는 삽입된 거의 대부분의 리튬 이온이 탈리된다. 이와 같이 첫 번째 충전 및 방전 반응에서 나타나는 용량의 차이를 비가역 용량 손실이라 하며, 상용화된 리튬 이차전지에서는 리튬 이온이 양극에서 공급되고 음극에는 리튬이 없는 상태로 제조되므로, 초기 충전 및 방전에서 비가역 용량 손실을 최소화하는 것이 중요하다.

- [9] 이러한 초기 비가역 용량 손실은 대부분 음극 활물질 표면에서의 전해질 분해 (electrolyte decomposition) 반응에 기인하는 것으로 알려져 있으며, 상기 전해질 분해를 통한 전기화학 반응에 의해 음극 활물질 표면 위에 SEI막 (고체 전해질막, Solid Electrolyte Interface)이 형성된다. 이러한 SEI 막 형성에는 많은 리튬 이온이 소모되기 때문에 비가역 용량 손실을 유발시키는 문제점이 있지만, 충전 초기에 형성된 SEI 막은 충방전 중 리튬 이온과 음극 또는 다른 물질과의 반응을 막아주며, 이온 터널 (Ion Tunnel)의 역할을 수행하여 리튬 이온만을 통과시키는 기능을 하므로 더 이상의 전해질 분해반응을 억제하여 리튬 이차전지의 사이클 특성 향상에 기여한다.
- [10] 따라서, 상기 SEI 막의 형성 등으로 유발되는 초기 비가역을 개선하기 위한 방법이 필요하며, 그 한가지 방법으로서 리튬 이차전지 제작 전에 전리튬화 (pre-lithiation)를 실시하여 첫 번째 충전시 발생하는 부반응을 미리 겪게 하는 방법을 들 수 있다. 이와 같이, 전리튬화를 실시할 경우, 실제 제조된 이차전지에 대해 충방전을 실시했을 때 그만큼 비가역이 감소된 상태에서 첫 번째 사이클이 진행되어 초기 비가역이 감소될 수 있는 장점이 있다.
- [11] 종래의 전리튬화 방법으로는 예컨대 음극에 리튬을 증착하는 방법, 음극과 리튬을 직접 접촉시키는 방법 등을 들 수 있다. 예컨대 전리튬화를 위해 음극활물질층 상에 리튬화된 (lithiated) 물질층을 형성시킬 수 있는데, 리튬화된 물질은 산화에 취약해 수분이나 산소에 노출되면 쉽게 산화될 수 있다는 문제가 있다.
- [12] 이에 따라, 보다 효과적인 전리튬화가 이루어질 수 있는 새로운 리튬 이차전지용 음극의 개발이 요구된다.

[13] [선행기술문헌]

[14] [특허문헌]

[15] KR2014-0070261 A

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명은 음극의 초기 가역성을 확보함과 동시에 전리튬화 시 리튬 이온이 수분이나 산화 작용 등에 의한 소모 없이 음극활물질로 확산될 수 있는 리튬 이차전지용 음극, 이러한 음극을 효율적으로 제조할 수 있는 방법, 및 상기

음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [17] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은 우선,
- [18] 음극 집전체;
- [19] 상기 음극 집전체 상에 형성되고 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층; 및
- [20] 상기 제1 음극활물질층 상에 형성되고, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하는 제2 음극활물질층;을 포함하고,
- [21] 상기 제2 음극활물질층은 리튬을 함유한 것인, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.
- [22] 상기 고분자 코팅층은 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르설폰 및 폴리설폰으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [23] 상기 제1 음극활물질 및 제2 음극활물질은 각각 독립적으로 탄소계 물질; Si, Sn, Al, Sb 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상 또는 이들의 산화물; 및 $\text{Co}_{x1}\text{O}_{y1}$ ($1 \leq x1 \leq 3$, $1 \leq y1 \leq 4$), $\text{Ni}_{x2}\text{O}_{y2}$ ($1 \leq x2 \leq 3$, $1 \leq y2 \leq 4$), $\text{Fe}_{x3}\text{O}_{y3}$ ($1 \leq x3 \leq 3$, $1 \leq y3 \leq 4$), TiO_2 , MoO_2 , V_2O_5 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 금속산화물;로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질일 수 있다.
- [24] 구체적으로, 제1 음극활물질은 규소계 음극활물질 : 탄소계 음극활물질이 1:99 내지 50:50의 중량비로 혼합된 규소계 음극활물질 및 탄소계 음극활물질의 혼합 음극활물질일 수 있다.
- [25] 상기 제2 음극활물질은 리튬화 그래핀, 리튬화 규소 또는 리튬화 흑연일 수 있다.
- [26]
- [27] 본 발명은 또한,
- [28] 음극 집전체;
- [29] 상기 음극 집전체 상에 형성되고 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층; 및
- [30] 상기 제1 음극활물질층 상에 형성되고, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하는 제2 음극활물질층;을 포함하고,
- [31] 상기 제1 음극활물질층은 내부에 리튬을 포함하되, 상기 리튬은 리튬 이온 형태로 확산되어 있거나 제1 음극활물질과 결합된 형태로 존재하며,
- [32] 상기 제2 음극활물질층은 리튬을 함유한 것인, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다.
- [33]
- [34] 또한, 본 발명은

- [35] 음극 집전체 상에 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층을 형성하는 단계;
- [36] 제2 음극활물질 표면에 고분자 코팅층을 형성하는 단계; 및
- [37] 상기 제1 음극활물질층 상에, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하고, 리튬을 함유하는 제2 음극활물질층을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [38]
- [39] 또한, 본 발명은
- [40] 음극 집전체 상에 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층을 형성하는 단계;
- [41] 제2 음극활물질 표면에 고분자 코팅층을 형성하는 단계;
- [42] 상기 제1 음극활물질층 상에, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하고, 리튬을 함유하는 제2 음극활물질층을 형성하는 단계; 및
- [43] 상기 음극 집전체 상에 제1 음극활물질층 및 제2 음극활물질층이 형성된 음극을 전리튬화 용액에 함침하여 전리튬화 함으로써 제1 음극활물질층 내부에 리튬이 포함되도록 하는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [44] 상기 전리튬화 용액은 이온화 가능한 리튬염 및 유기용매를 포함하며, 상기 함침은 10°C 내지 200°C의 온도에서 2시간 내지 48시간 동안 수행될 수 있다.
- [45]
- [46] 또한, 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [47] 제1 음극활물질층 상에 리튬이 포함되고, 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질층이 형성된 본 발명의 음극은 제2 음극활물질이 고분자 코팅층으로 코팅되어 있기 때문에 수분이나 산화에 저항성을 가져 추후 전리튬화 시 제1 음극활물질층 내로 확산되는 리튬 이온이 소모되지 않을 수 있다. 아울러 전리튬화된 본 발명의 음극은 음극의 초기 가역성을 확보함으로써 리튬 이차전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [48] 도 1은 제2 음극활물질에 고분자 코팅층이 형성되는 것을 형상화한 도면이다.
- [49] 도 2는 본 발명의 음극을 제조하는 공정을 나타낸 간략 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [50] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [51] 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.

[52]

[53] 음극

[54] 본 발명의 음극은

[55] 음극 집전체;

[56] 상기 음극 집전체 상에 형성되고 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층; 및

[57] 상기 제1 음극활물질층 상에 형성되고, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하는 제2 음극활물질층;을 포함하고,

[58] 상기 제2 음극활물질층은 리튬을 함유한 것이다.

[59]

[60] 상기 고분자는 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA), 폴리비닐알코올 (PVA), 폴리아크릴산 (PAA), 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌 (PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET), 폴리카보네이트 (PC), 폴리아크릴레이트 (PAR), 폴리에틸렌나프탈레이트 (PEN), 폴리에테르설폰 (PES) 또는 폴리설폰 (PS) 등이 있다.

[61] 상기 제1 음극활물질 및 제2 음극활물질은 각각 독립적으로 탄소계 물질; Si, Sn, Al, Sb 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상 또는 이들의 산화물; 및 $\text{Co}_{x1}\text{O}_{y1}$ ($1 \leq x1 \leq 3$, $1 \leq y1 \leq 4$), $\text{Ni}_{x2}\text{O}_{y2}$ ($1 \leq x2 \leq 3$, $1 \leq y2 \leq 4$), $\text{Fe}_{x3}\text{O}_{y3}$ ($1 \leq x3 \leq 3$, $1 \leq y3 \leq 4$), TiO_2 , MoO_2 , V_2O_5 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 금속산화물;로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질일 수 있다.

[62]

[63] 구체적으로, 상기 제1 음극활물질은 규소계 음극활물질로서, 규소(Si), 규소계 합금 또는 산화규소 (SiO_x , $0 < x \leq 2$) 등을 포함한다.

[64] 한편, 상기 제1 음극활물질층은 상기 규소계 음극 활물질 이외에, 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소계 음극활물질을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 제1 음극활물질층은 규소계 음극활물질 : 탄소계 음극활물질을 중량비로 1:99 내지 50:50, 바람직하게는 5:95 내지 20:80으로 포함할 수 있다.

[65] 상기 규소계 음극활물질이 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.

[66]

[67] 상기 제2 음극활물질은 리튬화 그래핀, 리튬화 규소 또는 리튬화 흑연일 수 있다.

[68]

- [69] 상기 리튬 이차전지용 음극은 전리튬화 전의 음극으로서, 전리튬화 과정을 거쳐 제2 음극활물질층의 리튬이 제1 음극활물질층으로 확산될 수 있다.
- [70]
- [71] 이와 같이 전리튬화된 본 발명의 음극은
- [72] 음극 집전체;
- [73] 상기 음극 집전체 상에 형성되고 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층; 및
- [74] 상기 제1 음극활물질층 상에 형성되고, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하는 제2 음극활물질층;을 포함하고,
- [75] 상기 제1 음극활물질층은 내부에 리튬을 포함하되, 상기 리튬은 리튬 이온 형태로 확산되어 있거나 제1 음극활물질과 결합된 형태로 존재하며,
- [76] 상기 제2 음극활물질층은 리튬을 함유한 것이다.
- [77]
- [78] 상기 전리튬화된 음극은, 전리튬화 전의 음극에서 제2 음극활물질층 내에 존재하는 리튬이 제1 음극활물질층 내로 확산되어 제1 음극활물질층 내에서 리튬 이온 형태로 확산되거나 제1 음극활물질과 결합된 형태로 존재하게 된다.
- [79]
- [80] 음극의 제조방법
- [81] 상기 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 다음과 같은 단계를 포함한다 (도 1 및 도 2 참조).
- [82]
- [83] 우선, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극 중 전리튬화 전의 음극 (132)은 다음과 같은 단계를 거쳐서 제조된다:
- [84] 음극 집전체 (120) 상에 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층 (122)을 형성하는 단계;
- [85] 제2 음극활물질 (112) 표면에 고분자 코팅층 (114)을 형성하는 단계; 및
- [86] 상기 제1 음극활물질층 (122) 상에, 표면에 고분자 코팅층 (114)이 형성된 제2 음극활물질 (112)을 포함하고, 리튬을 함유하는 제2 음극활물질층 (116)을 형성하는 단계.
- [87]
- [88] 또한, 본 발명에 따른 전리튬화된 리튬 이차전지용 음극 (134)의 제조방법은 다음과 같은 단계를 거쳐서 제조된다:
- [89] 음극 집전체 (120) 상에 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층 (122)을 형성하는 단계;
- [90] 제2 음극활물질 (112) 표면에 고분자 코팅층 (114)을 형성하는 단계;
- [91] 상기 제1 음극활물질층 (122) 상에, 표면에 고분자 코팅층 (114)이 형성된 제2 음극활물질 (112)을 포함하고, 리튬을 함유하는 제2 음극활물질층 (116)을 형성하는 단계; 및

- [92] 상기 음극 집전체 (120) 상에 제1 음극활물질층 (122) 및 제2 음극활물질층 (116)이 형성된 음극 (132)을 전리투화 용액에 함침하여 전리투화 함으로써 제1 음극활물질층 내부에 리튬이 포함되도록 하는 단계.
- [93]
- [94] 상기 제1 음극활물질층 (122)은 제1 음극활물질과, 도전제 및/또는 바인더 등을 용매에 용해 또는 분산시켜 음극 합재를 제조하고, 상기 음극 합재를 음극 집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압착시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [95] 상기 제2 음극활물질층 (116)은 표면에 고분자 코팅층 (114)이 형성된 제2 음극활물질 (112)과, 도전제 및/또는 바인더 등을 용매에 용해 또는 분산시켜 음극 합재를 제조하고, 상기 음극 합재를 음극 집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압착시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있으며, 제2 음극활물질층 (116)에는 리튬이 함유된다.
- [96]
- [97] 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 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [98]
- [99] 상기 제1 및 제2 음극활물질은 각각 제1 및 제2 음극활물질층 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.
- [100] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 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 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 음극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

- [101] 또, 상기 바인더는 음극활물질 입자들 간의 부착 및 음극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 비닐리덴플루오라이드-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 음극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [102] 한편, 음극 합제 제조에 사용되는 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 예를 들면, 디메틸 설펍사이드 (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.
- [103]
- [104] 상기 전리튬화 용액은 이온화 가능한 리튬염 및 유기용매를 포함하는 용액으로 전극조립체 조립 전에 전리튬화 용액에 함침시켜 음극을 전리튬화시킬 수도 있고, 전지 조립 후에 주액되는 전해액 (전리튬화 용액에 해당)에 의해 전리튬화될 수도 있다.
- [105] 상기 이온화 가능한 리튬염은 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}^-$, $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$, $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$, $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, CH_3SO_3^- , $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [106] 상기 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 환형 카보네이트계 유기용매; 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 선형 카보네이트계 유기용매; 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 선형 에스테르계 유기용매 중에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.

[107]

[108] 상기 전리튬화는 제1 음극활물질층 및 제2 활물질층이 형성된 음극을 10°C 내지 200°C 온도에서 2시간 내지 48시간 동안, 바람직하게는 20°C 내지 70°C 온도에서 13시간 내지 36시간 동안 전리튬화 용액에 함침시켜 수행될 수 있다.

[109] 전리튬화 온도 및 시간이 10°C 미만 및 2시간 미만이면 전리튬화가 충분히 이루어지지 않을 수 있고, 200°C를 초과하는 온도에서는 리튬 금속이 녹아 그 형상이 유지되기 힘들 수 있으며, 48시간이면 충분히 전리튬화가 이루어지기 때문에 그 이상 음극을 함침할 필요가 없다.

[110]

[111] 전리튬화 과정을 거쳐 본 발명의 제2 음극활물질층 (116) 내의 리튬이 하부층인 제1 음극활물질층 (122)으로 확산되는 전리튬화가 일어난다. 이에 따라 전리튬화에 의해 리튬 이온이 확산된 제1 음극활물질층 (122)을 포함하는 전리튬화된 음극 (134)을 제조할 수 있다.

[112] 전리튬화된 음극 (134)에서, 전리튬화 이후의 제2 음극활물질층 (116)의 리튬 농도는 전리튬화 전의 제2 음극활물질층 (116)에 비하여 낮아지며, 낮아진 만큼의 리튬은 제1 음극활물질층 (122)내에 존재하게 된다.

[113]

[114] 리튬 이차전지

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

[116] 본 발명에 따라 제조된 음극은 리튬 이차전지 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[117] 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 따라 제조된 음극이다.

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

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

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

[121] 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 합재를 제조하고, 상기 양극 합재를 양극 집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압착시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 양극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[122] 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 μ m 내지 500 μ m의 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.

[123] 상기 양극 활물질로는, 예를 들면, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (여기서, y 는 0~0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-y}M_yO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, y = 0.01~0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-y}M_yO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, y = 0.01~0.1 임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등이 사용될 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[124] 또, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 음극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[125]

[126] 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 함습 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 고품점의 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.

[127] 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.

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

[129] 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 테트라히드로퓨란 (tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논 (cyclohexanone) 등의 케톤계 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; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란 (sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이 중에서도 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.

[130] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 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.

[131] 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-글라이머 (glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 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.

[132]

[133] 실시예

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

[135]

[136] 실시예 1.

[137] 제1 음극활물질층 형성

[138] 음극활물질 (흑연:SiO = 7:3) 92 중량%, 도전제 (Denka black) 3 중량%, 결합제 (SBR) 3.5 중량% 및 증점제 (CMC) 1.5 중량%를 물에 첨가하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 구리 집전체의 일면에 상기 제조된 음극활물질 슬러리를 코팅하고, 이를 건조 및 압착하여 음극 집전체 상에 제1 음극활물질층을 형성하였다.

[139]

[140] 제2 음극활물질에 고분자 코팅층 형성

[141] 툴루엔과 MMA (methyl methacrylate) 단량체 및 개시제인 DCP (dicumyl peroxide)를 플라스크에 넣고 아르곤 분위기에서 130°C의 온도로 4시간 동안 교반하면서 고분자 중합을 하여 PMMA를 제조하였다. 중합을 마친 후 필터링과 건조를 통해 미반응 단량체와 용매를 제거하였다. 이렇게 제조한 PMMA를 툴루엔에 분산시킨 후 리튬화 (lithiated) 그래핀을 넣고 5시간 동안 교반하였다. 반응을 마친 후 용매를 필터링하여 제거하고 PMMA가 코팅된 리튬화 그래핀을 제조하였다.

[142]

[143] 제2 음극활물질층 형성

[144] 툴루엔 용매에 상기에서 제작한 PMMA 코팅된 리튬화 그래핀과 PVdF를 9:1의 중량비로 넣어 잘 섞어준 후 상기에서 형성된 제1 음극활물질층 위에 고르게 도포하고 건조하여 제2 음극활물질층을 형성하였다.

[145]

[146] 전해액 합침 (전리튬화)

[147] 에틸렌 카보네이트 (EC), 디에틸 카보네이트 (DEC)를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1M의 LiPF₆가 용해된 전리튬화 용액을 제조하여, 이 용액 안에 상기에서 제작한 제1 음극활물질층 및 제2 음극활물질층으로 이루어진 음극을 합침시켰다.

[148]

이때 PMMA 코팅된 리튬화 그래핀층 (제2 음극활물질층)에 있는 리튬 이온이 제1 음극활물질층 안으로 확산되어 들어가 전리튬화가 진행된다. 3시간 후 전리튬화 용액에서 전극을 꺼내 DMC로 세척하여 건조하여 전리튬화된 음극을 제조하였다.

[149]

[150] 리튬 이차전지의 제조

[151] 상기에서 제작한 전리튬된 음극을 코인셀 크기로 타발 후 대극인 리튬메탈 포일 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, EC, DEC를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1M의 LiPF_6 가 용해된 전해액을 주입하여 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[152]

[153] **실시예 2.**

[154] 제2 음극활물질에 고분자 코팅층을 형성할 때 MMA를 중합하여 제조된 PMMA를 사용하는 대신 PAA를 사용하여 고분자 코팅층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[155]

[156] **비교예 1.**

[157] 제2 음극활물질인 리튬화 그래핀 파우더에 PMMA가 코팅되지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[158]

[159] **비교예 2.**

[160] PMMA 코팅된 리튬화 그래핀층 (제2 음극활물질층)을 제1 음극활물질층 상에 형성시키지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여 코인형 반쪽셀을 제조하였다.

[161]

[162] **실험예 1. 초기 가역성 테스트**

[163] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 코인형 반쪽셀을 전기화학 충방전기를 이용하여 충방전 가역성 테스트를 하였다. 충전 시 0.005 V (vs. Li/Li⁺)의 전압까지 0.1C-rate의 전류밀도로 전류를 가하여 충전해 주었고, 방전 시 같은 전류밀도로 1.5 V의 전압까지 방전을 실시해 주었다. 이때 충전용량대비 방전용량의 비로 초기 가역성을 확인하고 그 결과를 하기 표 1에 나타냈다.

[164]

[165] [표1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
초기 가역성(%)	103	101	97	80

[166]

[167] 상기 표 1에 나타낸 결과에 따르면, 실시예의 경우 비교예의 경우보다 가역성이 향상된 것을 알 수 있다. 리튬화된 층을 도포하지 않은 비교예 2의 경우보다 리튬화된 그래핀층을 도포한 비교예 1이 초기 가역 효율은 향상되었지만 고분자 (PMMA 및 PAA)로 표면 코팅이 된 리튬화 그래핀층을 도포한 실시예보다는 효율이 낮은 것으로 나타났다.

[168] 그 이유는 믹싱 및 전극 도포 과정 시 고분자층이 리튬화 그래핀 (제2 음극활물질)의 산화를 억제해 주었기 때문에, 그래핀 내의 리튬 이온들이 소모되지 않고 제1 음극활물질층으로 확산되어 전리튬화가 이루어졌다고 판단된다.

[169]

[170] [부호의 설명]

[171] 112: 제2 음극활물질

[172] 114: 고분자 코팅층

[173] 120: 음극 집전체

[174] 122: (전리튬화 전의) 제1 음극활물질층

[175] 116: (전리튬화 전의) 제2 음극활물질층

[176] 122': 전리튬화 후의 제1 음극활물질층

[177] 116': 전리튬화 후의 제2 음극활물질층

[178] 132: 전리튬화 전의 음극

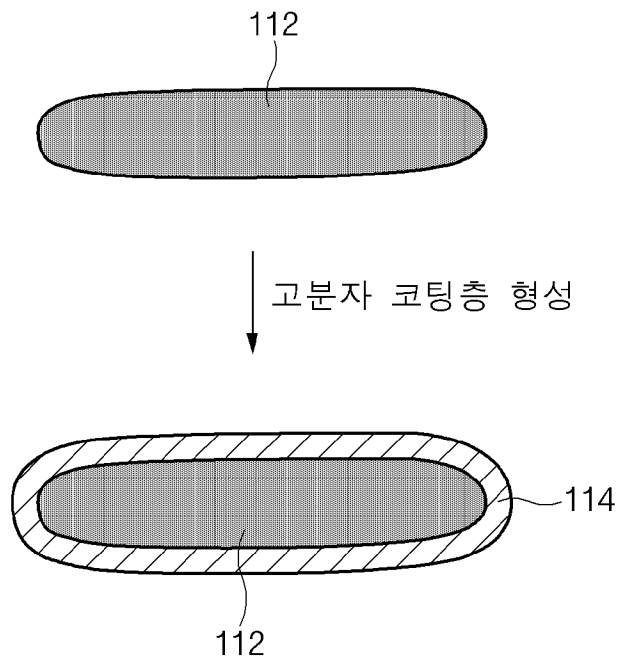
[179] 134: 전리튬화 후의 음극

청구범위

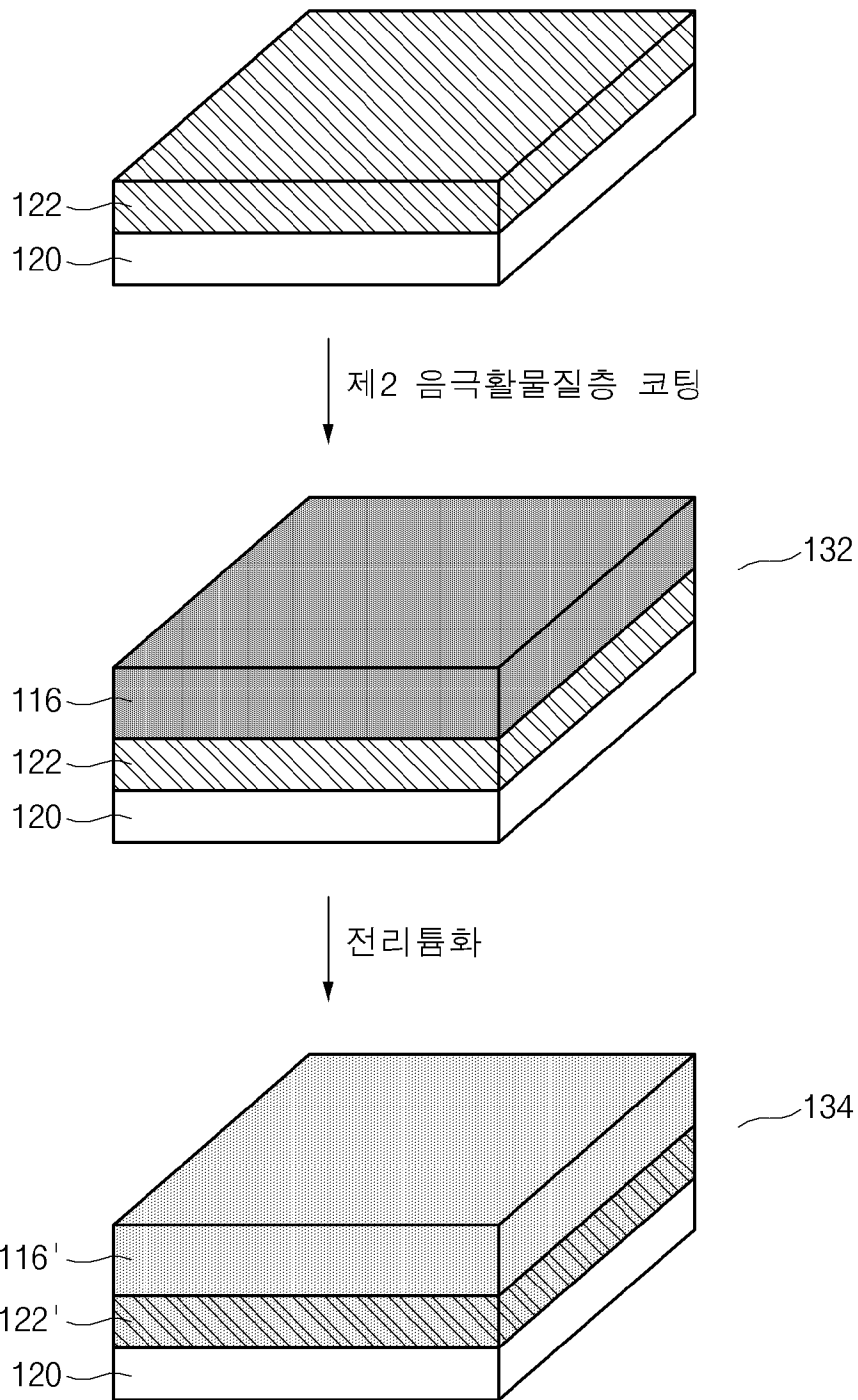
- [청구항 1] 음극 집전체;
 상기 음극 집전체 상에 형성되고 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층; 및
 상기 제1 음극활물질층 상에 형성되고, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하는 제2 음극활물질층;을 포함하고,
 상기 제2 음극활물질층은 리튬을 함유한 것인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 고분자 코팅층은 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리카보네이트, 폴리아크릴레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리에테르설폰 및 폴리설폰으로 이루어진 군에서 선택되는, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 음극활물질 및 제2 음극활물질은 각각 독립적으로 탄소계 물질; Si, Sn, Al, Sb 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상 또는 이들의 산화물; 및 $\text{Co}_{x_1}\text{O}_{y_1}$ ($1 \leq x_1 \leq 3$, $1 \leq y_1 \leq 4$), $\text{Ni}_{x_2}\text{O}_{y_2}$ ($1 \leq x_2 \leq 3$, $1 \leq y_2 \leq 4$), $\text{Fe}_{x_3}\text{O}_{y_3}$ ($1 \leq x_3 \leq 3$, $1 \leq y_3 \leq 4$), TiO_2 , MoO_2 , V_2O_5 및 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 금속산화물;로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 음극활물질인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 제1 음극활물질은 규소계 음극활물질 및 탄소계 음극활물질의 혼합 음극활물질로서 규소계 음극활물질 : 탄소계 음극활물질의 중량비가 1:99 내지 50:50인, 리튬 이차전지용 음극
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 제2 음극활물질은 리튬화 그래핀, 리튬화 규소 및 리튬화 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 6] 음극 집전체;
 상기 음극 집전체 상에 형성되고 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층; 및
 상기 제1 음극활물질층 상에 형성되고, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하는 제2 음극활물질층;을 포함하고,
 상기 제1 음극활물질층은 내부에 리튬을 포함하되, 상기 리튬은 리튬 이온 형태로 확산되어 있거나 제1 음극활물질과 결합된 형태로 존재하며,
 상기 제2 음극활물질층은 리튬을 함유한 것인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 7] 음극 집전체 상에 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층을 형성하는 단계;

- 제2 음극활물질 표면에 고분자 코팅층을 형성하는 단계; 및
 상기 제1 음극활물질층 상에, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하고, 리튬을 함유하는 제2 음극활물질층을 형성하는 단계를 포함하는, 청구항 1의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 8] 음극 집전체 상에 제1 음극활물질을 포함하는 제1 음극활물질층을 형성하는 단계;
 제2 음극활물질 표면에 고분자 코팅층을 형성하는 단계;
 상기 제1 음극활물질층 상에, 표면에 고분자 코팅층이 형성된 제2 음극활물질을 포함하고, 리튬을 함유하는 제2 음극활물질층을 형성하는 단계; 및
 상기 음극 집전체 상에 제1 음극활물질층 및 제2 음극활물질층이 형성된 음극을 전리튬화 용액에 함침하여 전리튬화 함으로써 제1 음극활물질층 내부에 리튬이 포함되도록 하는 단계를 포함하는, 청구항 6의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,
 상기 전리튬화 용액은 이온화 가능한 리튬염 및 유기용매를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,
 상기 함침은 10°C 내지 200°C의 온도에서 2시간 내지 48시간 동안 수행되는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 1 또는 청구항 6의 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/003146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)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 4/13; H01M 10/052; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/1395; H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/485; H01M 4/583; H01M 10/0525

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 aboveElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: anode, polymer, lithiated carbon, pre-lithiation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2017-0058798 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 May 2017 See abstract and claims 1-12.	1-11
A	US 2017-0294648 A1 (STOREDOT LTD.) 12 October 2017 See abstract and claims 1-19.	1-11
A	KR 10-2012-0093487 A (LG CHEM, LTD.) 23 August 2012 See abstract and claim 1.	1-11
A	US 2014-0295267 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED et al.) 02 October 2014 See the entire document.	1-11
A	JP 2008-305746 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 18 December 2008 See the entire document.	1-11



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

"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

21 JUNE 2019 (21.06.2019)

Date of mailing of the international search report

21 JUNE 2019 (21.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
 Daejeon, 35208, Republic of Korea
 Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/003146

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0058798 A	29/05/2017	KR 10-1771122 B1	05/09/2017
US 2017-0294648 A1	12/10/2017	EP 3440726 A1	13/02/2019
		JP 2019-511103 A	18/04/2019
		US 10096859 B2	09/10/2018
		US 10290864 B2	14/05/2019
		US 2017-294643 A1	12/10/2017
		US 2017-294644 A1	12/10/2017
		US 2017-294649 A1	12/10/2017
		US 2017-294680 A1	12/10/2017
		US 2017-294681 A1	12/10/2017
		US 2017-294687 A1	12/10/2017
		US 2018-212236 A1	26/07/2018
		US 2018-212239 A1	26/07/2018
		US 2018-212240 A1	26/07/2018
		US 2018-301757 A1	18/10/2018
		WO 2017-175230 A1	12/10/2017
		WO 2018-016784 A1	25/01/2018
		WO 2018-109774 A1	21/06/2018
KR 10-2012-0093487 A	23/08/2012	KR 10-1440347 B1	15/09/2014
US 2014-0295267 A1	02/10/2014	CN 103227318 A	31/07/2013
JP 2008-305746 A	18/12/2008	JP 5218808 B2	26/06/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/1395; H01M 4/36; H01M 4/38; H01M 4/485; H01M 4/583; H01M 10/0525 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), 고분자(polymer), 리튬화 탄소(lithiated carbon), 전리튬화(pre-lithiation)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2017-0058798 A (한국과학기술원) 2017.05.29 요약 및 청구항 1-12 참조.	1-11
A	US 2017-0294648 A1 (STOREDOT LTD.) 2017.10.12 요약 및 청구항 1-19 참조.	1-11
A	KR 10-2012-0093487 A (주식회사 엘지화학) 2012.08.23 요약 및 청구항 1 참조.	1-11
A	US 2014-0295267 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED 등) 2014.10.02 전체 문헌 참조.	1-11
A	JP 2008-305746 A (TOYOTA MOTOR CORP) 2008.12.18 전체 문헌 참조.	1-11
<input 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 “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 2019년 06월 21일 (21.06.2019)		국제조사보고서 발송일 2019년 06월 21일 (21.06.2019)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0058798 A	2017/05/29	KR 10-1771122 B1	2017/09/05
US 2017-0294648 A1	2017/10/12	EP 3440726 A1	2019/02/13
		JP 2019-511103 A	2019/04/18
		US 10096859 B2	2018/10/09
		US 10290864 B2	2019/05/14
		US 2017-294643 A1	2017/10/12
		US 2017-294644 A1	2017/10/12
		US 2017-294649 A1	2017/10/12
		US 2017-294680 A1	2017/10/12
		US 2017-294681 A1	2017/10/12
		US 2017-294687 A1	2017/10/12
		US 2018-212236 A1	2018/07/26
		US 2018-212239 A1	2018/07/26
		US 2018-212240 A1	2018/07/26
		US 2018-301757 A1	2018/10/18
		WO 2017-175230 A1	2017/10/12
		WO 2018-016784 A1	2018/01/25
		WO 2018-109774 A1	2018/06/21
KR 10-2012-0093487 A	2012/08/23	KR 10-1440347 B1	2014/09/15
US 2014-0295267 A1	2014/10/02	CN 103227318 A	2013/07/31
JP 2008-305746 A	2008/12/18	JP 5218808 B2	2013/06/26