



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0095980
 (43) 공개일자 2014년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
 H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/1393 (2010.01)
 H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0007308
 (22) 출원일자 2014년01월21일
 심사청구일자 2014년01월21일

(30) 우선권주장
 1020130008785 2013년01월25일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
안병훈
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

배준성
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

구창완
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 15 항

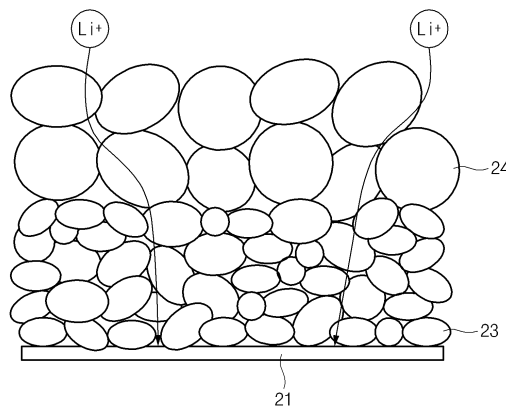
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 형성된 제1 음극 활물질을 포함하는 1차 음극 활물질층과, 상기 1차 음극 활물질층 상에 형성되어 있고, 상기 제1 음극 활물질보다 상대적으로 낮은 압연 밀도 및 상대적으로 큰 평균 입자 크기를 가지는 제2 음극 활물질을 포함하는 2차 음극 활물질층을 포함하는 다층 구조로 이루어진 리튬 이차 전지용 음극에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 음극은, 전극 집전체 상에 음극 활물질의 압연 밀도 및 평균 입자 크기가 다른 두 종류의 음극 활물질을 포함하는 다층 활물질층을 포함함으로써, 압연 공정 후에도 전극 표면의 공극률 (porosity)을 향상시켜, 전극 내부로의 이온 이동성을 향상시킬 수 있으므로, 리튬 이차 전지의 충전 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

전극 집전체; 및

상기 전극 집전체 상에 형성된 다층 활물질층을 포함하며,

상기 다층 활물질층은 제1 음극 활물질을 포함하는 1차 음극 활물질층; 및

상기 제1 음극 활물질보다 상대적으로 낮은 압연 밀도 및 상대적으로 큰 평균 입자 크기를 가지는 제2 음극 활물질을 포함하는 2차 음극 활물질층을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 및 제2 음극 활물질은 각각 결정질계 탄소, 비정질계 탄소, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 및 제2 음극 활물질은 각각 구형 또는 유사 구형을 가지는 천연 흑연, 인조 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 : 제2 음극 활물질의 평균 입자 크기비는 1:9 내지 5:5.1인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 : 제2 음극 활물질의 평균 입자 크기비는 2:8 내지 4:7인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 : 제2 음극 활물질의 압연 밀도비는 12 내지 16 MPa의 압력하에서 1.1:1 내지 3:1인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 제1 음극 활물질 : 제2 음극 활물질의 압축 강도비는 12 내지 16 MPa의 압력하에서 2:8 내지 5:5.1인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 2차 음극 활물질층의 공극률은 1차 음극 활물질층의 공극률에 비해 큰 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 1차 및 2차 음극 활물질은 각각 도전제 및 바인더를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 10

전극 집전체 상에 제1 음극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 제1 음극 활물질 슬러리를 도포하는 단계;

상기 제1 음극 활물질 슬러리를 건조하여 1차 음극 활물질층을 형성하는 단계;

상기 1차 음극 활물질층 상에 제2 음극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 제2 음극 활물질 슬러리를 도포하는 단계;

상기 제2 음극 활물질 슬러리를 건조하여 2차 음극 활물질층을 형성하는 단계; 및

상기 1차 및 2차 음극 활물질층이 형성된 전극 집전체에 압연하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조 방법.

청구항 11

전극 집전체 상에 제1 음극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 제1 음극 활물질 슬러리를 도포하는 단계;

상기 제1 음극 활물질 슬러리 상에 제2 음극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 제2 음극 활물질 슬러리를 도포하는 단계;

상기 제1 및 제2 음극 활물질 슬러리를 건조하여 다층 음극 활물질층을 형성하는 단계; 및

상기 다층 음극 활물질층이 형성된 전극 집전체에 압연하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조 방법.

청구항 12

청구항 10 또는 11에 있어서,

상기 2차 음극 활물질층의 공극률은 1차 음극 활물질층의 공극률에 비해 상대적으로 큰 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

상기 1차 음극 활물질층과 2차 음극 활물질층의 압연전의 공극률 비는 5:5.1 내지 4:6인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

상기 1차 음극 활물질층과 2차 음극 활물질층의 압연후의 공극률 비는 5:5.1 내지 2:8인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 15

청구항 1의 음극을 포함하는 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로 음극 활물질의 압연 밀도 및 평균 입자 크기가 서로 다른 다층 활물질층을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격 상승, 환경 오염의 관심이 증폭되면서, 친환경 대체 에너지원이 미래 생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있다. 이에 원자력, 태양광, 풍력, 조력 등 자연 에너지를 이용한 다양한 전력 생산기술들에 대한 연구가 지속되고 있으며, 이렇게 생산된 에너지를 더욱 효율적으로 사용하기 위한 전력저장장치 또한 지대한 관심이 되고 있다.

[0003] 특히, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 친환경 대체 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 상기 이차 전지는 최근 전기자동차(EV) 또는 하이브리드 전기자동차(HEV) 등 대용량 전력을 필요로 하는 장치의 동력원으로서 사용되고 있으며, 그리드(Grid)화를 통한 전력 보조전원 등의 용도로도 사용영역이 확대되고 있다.

[0004] 상기 대용량 전력을 필요로 하는 장치의 동력원으로 사용되기 위해서는 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 대전류에 의한 충방전이 단시간에 반복되는 가혹한 조건 하에서도 10년 이상 사용될 수 있어야 하는 등 높은 에너지 밀도와 우수한 안전성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다.

[0005] 종래 이차 전지의 음극으로는 리튬 금속이 사용되었으나, 덴드라이트(dendrite) 형성에 따른 전지 단락과, 이에 의한 폭발의 위험성이 알려지면서, 구조적 및 전기적 성질을 유지하면서, 가역적인 리튬이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능한 탄소계 화합물로 대체되고 있다.

[0006] 상기 탄소계 화합물은 표준 수소 전극 전위에 대해 약 -3V의 매우 낮은 방전 전위를 갖고, 흑연판층(graphene layer)의 일축 배향성으로 인한 매우 가역적인 충방전 거동으로 인해 우수한 전극 수명 특성(cycle life)을 나타낸다. 또한, Li 이온 충전 시 전극전위가 0V Li/Li+ 로서 순수한 리튬 금속과 거의 유사한 전위를 나타낼 수 있기 때문에, 산화물계 양극과 전지를 구성할 때, 더 높은 에너지를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

[0007] 상기 이차 전지용 음극은 음극 활물질(13)인 탄소 재료와 필요에 따라 도전재 및 바인더를 혼합한 1종의 음극 활물질 슬러리를 제조한 다음, 이 슬러리를 구리 호일과 같은 전극 집전체(11)에 단층으로 도포하고, 건조하는 방법에 의해 제조된다. 이때, 상기 슬러리 도포 시에는 활물질 분말을 집전체에 압착시키고, 전극의 두께를 균일화하기 위하여 압연 (press) 공정이 실시된다 (도 1 참조).

[0008] 하지만, 종래 전극의 압연 공정시 음극 활물질 내부에 비해 표면의 눌림이 심화되면서, 표면의 공극(pore) 비율이 감소된다.

[0009] 이러한 현상은 전극 두께가 두꺼울 경우 더욱 심화되어, 전극 내부까지 전해액의 함침이 어렵게 됨에 따라, 이온 이동 통로를 확보할 수 없어 이온 이동이 원활하게 이루어 지지 못하므로, 전지 성능 및 수명 특성 저하를 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 음극에 다층 활물질층을 포함함으로써, 전극 내부로의 이온 이동성이 향상된 음극을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 음극을 포함함으로써, 전지의 충전 특성 및 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면,
- [0013] 전극 집전체 ; 및 상기 전극 집전체 상에 형성된 다층 활물질층을 포함하며, 상기 다층 활물질층은 제1 음극 활물질을 포함하는 1차 음극 활물질층 ; 및 상기 제1 음극 활물질보다 상대적으로 낮은 압연 밀도 및 상대적으로 큰 평균 입자 크기를 가지는 제2 음극 활물질을 포함하는 2차 음극 활물질층을 포함하는 음극을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은, 전극 집전체 상에 음극 활물질의 압연 밀도 및 평균 입자 크기가 다른 두 종류의 음극 활물질을 포함하는 다층 활물질층을 포함함으로써, 압연 공정 후에도 전극 표면의 공극률 (porosity)을 향상시켜, 전극 내부로의 이온 이동성을 향상시킬 수 있으므로, 리튬 이차 전지의 충전 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 종래 단층 활물질층으로 이루어진 음극 구조의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 활물질층으로 이루어진 음극 구조의 모식도이다.
- 도 3은 실험예 2에 따라 실시예 1. 및 비교예 1과 2의 리튬 이차 전지의 충전 특성을 측정된 그래프이다.
- 도 4 및 5는 실험예 3에 따라 음극 밀도에 따른 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지의 수명 특성을 측정된 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은, 도 2에 나타난 모식도에서와 같이, 전극 집전체(21) ; 및 상기 전극 집전체 상에 형성된 다층 활물질층을 포함하며, 상기 다층 활물질층은 제1 음극 활물질(23)을 포함하는 1차 음극 활물질층(A); 및 상기 제1 음극 활물질보다 상대적으로 낮은 압연 밀도 및 상대적으로 큰 평균 입자 크기를 가지는 제2 음극 활물질(24)을 포함하는 2차 음극 활물질층(B)을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은, 전극 집전체 상에 음극 활물질의 압연 밀도 및 평균 입자 크기가 다른 두 종류의 음극 활물질을 포함하는 다층 활물질층을 포함함으로써, 압연 공정 후에도 전극 표면의 공극률 (porosity)을 향상시켜, 전극 내부로의 이온 이동성을 향상시킬 수 있으므로, 리튬 이차 전지의 충전 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0020] 먼저, 상기 전극 집전체는 스테인리스스틸; 알루미늄; 니켈; 티탄; 소성탄소; 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴합금; 도전재로 표면처리된 비전도성 고분자; 및 전도성 고

분자로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있다.

- [0021] 또한, 본 발명의 음극에 있어서, 상기 제1 음극 활물질 및 제2 음극 활물질은 높은 에너지 밀도를 확보할 수 있도록, 이론적 최대 한계 용량이 372 mAh/g (844 mAh/cc)인 천연 흑연(graphite) 및 인조 흑연과 같은 결정질계 탄소; 소프트 카본(soft carbon) 및 하드 카본(hard carbon)과 같은 비정질계 탄소; 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0022] 구체적으로, 상기 제1 음극 활물질 및 제2 음극 활물질은 각각 구형 또는 유사 구형을 가지는 동일 (동종)의 천연 흑연 및 인조 흑연과 같은 결정계 탄소여도 되고, 다른 것이어도 된다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극에 있어서, 상기 제1 음극 활물질:제2 음극 활물질의 평균 입자 크기비는 1:9 내지 5:5.1일 수 있으며, 구체적으로 2:8 내지 4:7일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 제1 음극 활물질의 평균 입자 크기는 약 20 μm 이하, 구체적으로 예를 들어 10 μm 내지 18 μm 범위 일 수 있다,
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극 활물질의 평균 입자 크기는 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다. 음극 활물질의 평균 입자 크기(D_{50})는 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다.
- [0025] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극에 있어서, 상기 제1 음극 활물질:제2 음극 활물질의 압연 밀도비는 12 내지 16 MPa의 압력하에서 1.1:1 내지 3:1, 바람직하게는 1.1:1 내지 1.5:1인 것이 좋다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 음극활물질과 제2 음극활물질의 압연 밀도는 상기 범위를 만족하는 제 1 음극 활물질과 제2 음극 활물질의 압연 밀도비를 만족하는 한, 특별히 제한되지 않는다. 그러나, 예를 들어, 제1 음극활물질의 압연 밀도는 바람직하게는 12 내지 16 MPa의 압력하에서 1.4 내지 1.85 g/cc의 밀도를 갖고, 제2 음극 활물질의 압연 밀도는 12 내지 16 MPa의 압력하에서 1.4 내지 1.6 g/cc의 밀도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 압연 밀도는 음극 활물질의 입자 변형이 되는 정도를 비교한 것으로, 동일 압력으로 압연하였을 때 압연 밀도 값이 낮을수록 압축 강도가 우수하다. 상기 제1 음극 활물질 및 제2 음극 활물질의 압연 밀도 측정은 예를 들어, Mitsubishi chemical의 분체저항 측정기 MCP-PD51을 사용하여 측정될 수 있다. 상기 분체저항 측정기의 경우 실린더 타입 로드 셀(load cell)에 일정한 양의 음극 활물질 파우더를 넣고 힘을 지속적으로 가하며, 이때 입자가 눌리면서 측정되는 밀도를 측정한 것이다. 입자 강도가 클수록 동일 압력에서 덜 눌리게 되어 압연 밀도가 낮게 나타날 수 있다.
- [0028] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극에 있어서, 상기 제1 음극 활물질:제2 음극 활물질의 압축 강도비는 12 내지 16 MPa의 압력하에서 2:8 내지 5:5.1, 구체적으로 2:8 내지 4:7 범위일 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 1차 음극 활물질층의 전체 부피에 대한 공극률, 예컨대 0.1 내지 10 μm 크기의 공극이 포함된 비율은 약 10 내지 50 중량%이고, 상기 2차 음극 활물질층의 전체 부피 중에 공극률은 약 10 내지 50 중량%이다. 이때, 2차 음극 활물질층 중 공극 크기 및/또는 공극률은 1차 음극 활물질층의 그것에 비해서 상대적으로 크거나, 높을 수 있다. 예컨대, 1차 음극 활물질층 및 2차 음극 활물질층의 공극률이 27%로 동일한 경우에, 상기 1차 음극 활물질층의 활물질과 활물질간의 공극의 크기는 0.4 내지 3 μm 이며, 2차 음극 활물질층의 활물질과 활물질간의 공극 크기는 0.5 내지 3.5 μm 일 수 있다.
- [0030] 즉, 본 발명의 음극은 제2 음극 활물질에 비해 상대적으로 압연 밀도가 높고 평균 입자 크기가 작은 제1 음극 활물질로 이루어진 1차 음극 활물질층 상에 상대적으로 압연 밀도가 낮고 평균 입자 크기가 큰 제2 음극 활물질로 이루어진 2차 음극 활물질층을 형성함으로써, 음극 활물질층 표면의 공극률을 높여, 압연공정 시 음극 활물질층 표면의 손상을 방지하고, 전극 내부의 공극 구조를 개선할 수 있다.
- [0031] 한편, 종래와 같이 단층 활물질층으로 이루어진 전극을 형성하는 경우, 압연 공정 시 소프트 (soft) 하여 응력이 약한 단일 음극 활물질층의 특성으로 인하여 압력을 전극 내부까지 전달하지 못하기 때문에, 전극 표면에 위치한 음극 활물질만 심하게 눌리게 된다. 예컨대, 상기 제2 음극 활물질과 같이 압연 밀도가 낮고 평균 입자 크기가 큰 단층 활물질층만으로 전극을 형성하는 경우에도 압연 공정 시 응력이 약한 단일 음극 활물질층의 특성으로 인하여 전극 표면에 위치한 음극 활물질만 심하게 눌리게 된다. 그 결과, 전극 표면 부근의 음극 활물질 사이의 공극률이 감소하여 전극 내부로의 이온 이동성이 저하될 수 있다. 이러한 현상은 음극의 전극 두께가 두꺼워지거나, 밀도가 높아질수록 심해질 수 있다.

- [0032] 하지만, 본 발명과 같이 압연 밀도 및 평균 입자 크기가 달라 응력이 높은 이중 이상의 음극 활물질, 특히 2차 음극 활물질층의 압연 밀도가 1차 음극 활물질층에 비해 상대적으로 낮은 음극 활물질을 사용하게 되면, 전극 표면 부근에 도포되는 음극 활물질의 압축 강도가 우수할수록 압연 시 전극 표면의 눌림 현상이 완화될 수 있다. 따라서, 전극 내부, 즉 1차 음극 활물질층에 비해 전극 표면, 즉 2차 음극 활물질층의 공극률이 더 높아지게 되므로, 전극 내부로의 이온 이동성이 유리하게 되어, 이온 이동성을 향상시킬 수 있다(도 2 참조).
- [0033] 본 발명의 제1 및 제2 음극 활물질은 필요에 따라 도전재 및 바인더 등을 더 포함할 수 있다.
- [0034] 이때, 상기 도전재는 니켈 분말, 산화 코발트, 산화 티탄, 카본 등을 예시할 수 있다. 카본으로는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 플러렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 바인더는 종래에 리튬 이차 전지에 사용되는 모든 바인더 수지가 사용될 수 있으며, 그 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드, 카르복시메틸셀룰로즈, 메틸셀룰로즈 및 폴리아크릴산나트륨으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 있다.
- [0036]
- [0037] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 집전체 상에 제1 음극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 제1 음극 활물질 슬러리를 도포하는 단계; 상기 제1 음극 활물질 슬러리를 건조하여 1차 음극 활물질층을 형성하는 단계; 상기 1차 음극 활물질층 상에 제2 음극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 제2 음극 활물질 슬러리를 도포하는 단계; 상기 제2 음극 활물질 슬러리를 건조하여 2차 음극 활물질층을 형성하는 단계; 및 상기 1차 및 2차 음극 활물질층이 형성된 전극 집전체를 압연하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 제조 방법을 제공한다.
- [0038] 또한, 상기 방법은 제1 음극 활물질 슬러리가 건조되기 전 제2 음극 활물질 슬러리를 도포할 수도 있다. 즉, 상기 제1 음극 활물질 슬러리와 제2 음극 활물질 슬러리를 도포하는 단계는 건조단계 없이 연이어 이루어질 수 있으며, 도포된 슬러리를 건조하고, 압연하는 단계 또한 한번에 이루어질 수 있다.
- [0039] 상기 압연 공정은 통상적인 전극 제조 방법과 동일한 공정 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 방법에 있어서, 상기 압연 공정 전 상기 1차 음극 활물질층의 내부의 공극 크기는 약 1 내지 20 μm 이고, 1차 음극 활물질층의 전체 부피 중 공극률은 약 50% 이다. 하지만, 압연 공정 후 1차 음극 활물질층 내부의 공극 크기는 약 0.1 내지 3 μm 이고, 1차 음극 활물질층의 전체 부피 중 공극률은 약 10% 내지 약 50%이다.
- [0041] 또한, 상기 압연 공정 전 상기 2차 음극 활물질층의 내부의 공극 크기는 약 1 내지 30 μm 이고, 2차 음극 활물질층의 전체 부피 중의 공극률은 약 50%이다. 하지만, 압연 공정 후 2차 음극 활물질층 내부의 공극 크기는 약 0.1 내지 5 μm 이고, 2차 음극 활물질층의 전체 부피 중 공극률은 약 10% 내지 50%이다.
- [0042] 상기 1차 음극 활물질층과 2차 음극 활물질층에 있어서, 압연전의 공극률 비는 5:5.1 내지 4:6이고, 압연후의 공극률의 비는 5:5.1 내지 2:8일 수 있다.
- [0043] 또한, 2차 음극 활물질층 중의 공극 크기 및/또는 공극률은 1차 음극 활물질층의 그것에 비해서 상대적으로 크거나, 높을 수 있는데, 예를 들면, 1차 음극 활물질층 및 2차 음극 활물질층의 공극률의 비가 4:6(20%:30%)인 경우에, 상기 1차 음극 활물질층의 공극의 크기는 0.4 내지 3 μm 이며, 2차 음극 활물질층의 공극 크기는 0.5 내지 3.5 μm 일 수 있다.
- [0044] 통상적으로 음극 활물질을 적용한 음극에서는 0.1 내지 10 μm 의 크기의 공극이 전해액의 흡습 속도와 리튬 이온의 전달속도를 향상시키는 역할을 한다. 종래와 같이 단층 활물질층만으로 이루어진 음극을 이용하게 되면 압연 공정 후 음극 상의 공극률, 예컨대 5 μm 이상의 공극 비율이 50% 이하로 감소되면서, 밀도가 높아지게 된다.
- [0045] 상기 공극률의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, 예를 들어 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter)에 의해 측정될 수 있다.
- [0046] 본 발명에서는 압연 밀도 및 평균 입자 크기가 서로 다른 두 종류의 음극 활물질을 이용하는 다층 활물질층으로 이루어진 음극을 제공함으로써, 압연 공정 후에도 음극 상부의 공극률이 음극 하부에 비해 상대적으로 높으므로, 음극 상부의 밀도가 낮아지게 된다. 따라서 전극 내부로의 전해액 함침을 용이하게 하고, 이온 이동성을 또한 향상시킬 수 있다. 더욱이, 추후 전극 제조를 위한 압연 공정 시에도 전극 표면이 쉽게 부서지거나,

눌리지 않는 활물질의 형태를 유지할 수 있다.

- [0047] 또한, 본 발명은 상기 음극과, 양극, 세퍼레이터 및 전해질을 일반적인 방법에 의해 전지케이스에 봉입하여 제조한 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0048] 상기 양극은 리튬 이차 전지 제조 시 사용되는 통상적인 양극이면 비제한적으로 사용될 수 있으며, 예컨대, 양극 활물질 분말, 바인더와 도전재를 혼합한 슬러리를 전극 집전체에 도포, 건조한 후, 압연하여 성형할 수 있다.
- [0049] 상기 양극 활물질로는 예를 들면, LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 및 V_2O_5 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 바람직하다. 또한 TiS , MoS , 유기 디설파이드 화합물 또는 유기 폴리설파이드 화합물 등의 리튬을 흡장 및 탈리가 가능한 것을 사용하는 것이 좋다.
- [0050] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산나트륨 등을 들 수 있고, 상기 도전재로는 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 플러렌 등의 전도성 조재료 등을 들 수 있다.
- [0051] 또한, 세퍼레이터로는 리튬 이차 전지에 사용되는 것이면 어떠한 것이나 사용할 수 있으며, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 이들의 다층막, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리아미드, 유리 섬유 등을 예로 들 수 있다.
- [0052] 리튬 이차 전지의 전해질로는, 예를 들면 비수성 용매에 리튬염이 용해된 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 예로 들 수 있다.
- [0053] 상기 유기 전해액을 구성하는 비수성 용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 감마부티로락톤, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세토아미드, 디메틸설포사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸부틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디이소프로필 카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 등의 비수성 용매, 또는 이들 용매 중 두 종류 이상을 혼합한 혼합 용매, 또한 리튬 이차 전지용 용매로서 종래부터 알려진 것을 예로 들 수 있고, 특히 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸 카보네이트 중 하나를 포함하는 것에 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸카보네이트 중 하나를 혼합한 것이 바람직하다.
- [0054] 상기 리튬염으로는 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 4-페닐붕산리튬 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 리튬염을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 폴리머 전해액은 상기 유기 전해액과 상기 유기 전해액에 대하여 팽윤성이 우수한 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리아세토니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리메타아크릴레이트, 폴리메틸메타아크릴레이트 등의 (공)중합체가 포함된 것을 예로 들 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 이차 전지는 고에너지 밀도, 고출력 특성, 향상된 안전성 및 안정성을 발휘하므로, 특히 중대형 전지모듈의 구성 전지로서 바람직하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 상기와 같은 이차 전지를 단위 전지로 포함하는 중대형 전지모듈을 제공한다.
- [0057] 이러한 중대형 전지모듈은 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전력저장장치 등과 같이 고출력, 대용량이 요구되는 동력원에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [0058]
- [0059] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예를 기재한 것으로, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0060]

[0061] **실시예**

[0062] (실시예 1)

- [0063] 12.3MPa의 압력을 가했을 때 음극 밀도가 1.79g/cc인 제1 음극 활물질(인조 흑연) 97.3 중량부와 도전재(Super-P) 0.7 중량부, 증점제(카르복시메틸셀룰로오스) 1.0 중량부 및 바인더(스티렌부타디엔고무) 1.0 중량부를 혼합하여 제1 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0064] 이어서, 12.3 MPa의 압력을 가했을 때 음극 밀도가 1.51g/cc인 제2 음극 활물질 (인조 흑연) 97.3 중량부와 도전재(Super-P) 0.7 중량부, 증점제(카르복시메틸셀룰로오스) 1.0 중량부 및 바인더(스티렌부타디엔고무) 1.0 중량부를 혼합하여 제2 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0065] 구리 집전체 상에 상기 제1 음극 활물질 슬러리 및 제2 음극 활물질 슬러리를 순차적으로 도포한 다음, 이를 건조하여 1차 및 2차 음극 활물질층이 적층된 다층 활물질층을 형성하였다.
- [0066] 다음으로, 롤 프레스로 상기 다층 활물질층이 형성된 음극을 압연하였다. 이때, 음극 밀도는 1.6 g/cc였다. 또한, 동일한 방법으로 음극 밀도가 1.64 g/cc인 또 다른 음극을 얻었다.
- [0067] 이어서, 양극 활물질(LiCoO₂) 97.2 중량부, 바인더(폴리비닐리덴 플루오라이드) 1.5 중량부 및 도전재(Super-P) 1.3중량부를 N-메틸피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 도포한 다음, 롤 프레스로 압연하여 양극 (양극 밀도: 3.4g/cc)을 제조하였다.
- [0068] 상기 음극과 양극 사이에 폴리에틸렌 세퍼레이터를 넣고, 이를 전지 케이스에 넣은 다음 전해액을 주입하여 이차 전지를 제조하였다. 이때, 전해액은 1.0M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트(1/2/1 부피비)의 혼합 용액을 사용하여 이차 전지를 제조하였다.
- [0069]
- [0070] (비교예 1)
- [0071] 12.3MPa의 압력을 가했을 때 압연 밀도가 1.51g/cc인 음극 활물질(인조 흑연) 97.3 중량부와 도전재(Super-P) 0.7 중량부, 증점제(카르복시메틸셀룰로오스) 1.0 중량부 및 바인더(스티렌부타디엔고무) 1.0 중량부를 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0072] 구리 집전체 상에 상기 음극 활물질 슬러리를 도포한 다음, 이를 건조하여 단층 활물질층을 형성하였다. 이후, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 밀도가 1.6 g/cc 및 1.64 g/cc인 2종의 음극 및 이차 전지를 제조하였다.
- [0073]
- [0074] (비교예 2)
- [0075] 12.3MPa의 힘으로 눌렀을 때 음극 밀도가 1.79g/cc인 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 음극 밀도가 1.6 g/cc인 음극 및 이차 전지를 제조하였다.
- [0076] (실험예 1. 압연 밀도 및 평균 입자 크기 측정)
- [0077] 실시예 1 및 비교예 1과 2에서 제조된 음극 활물질의 입자의 압연 밀도 측정은 Mitsubishi chemical의 분체저항 측정기 MCP-PD51을 사용하여 압연 밀도를 측정하였다.
- [0078] 상기 분체저항 측정기의 경우 실린더 타입 로드 셀(load cell)에 일정한 양의 양극 활물질 파우더를 넣고, 힘을 지속적으로 가하며, 이때 입자가 눌리면서 측정되는 밀도를 측정한 것이다. 따라서, 음극 활물질 입자의 강도가 클수록 동일 압력에서 덜 눌리게 되어 밀도가 낮게 나타나게 된다. 이때 가해지는 압력은 약 12 내지 16 MPa 정도로 나타났다.
- [0079] 실시예 1 및 비교예 1과 2에서 제조된 음극 활물질의 평균 입자 크기는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정하였다.
- [0080] 상기와 같이 측정된 입자의 압연 밀도 및 평균 입자 크기를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

예	압연 밀도(g/cc at MPa)		평균 입자 크기(μm)	
	제1 음극 활물질	제2 음극 활물질	제1 음극 활물질	제2 음극 활물질
[0081]				

실시예 1	1.79 g/cc	1.51 g/cc	16 μm	26 μm
비교예 1	1.51 g/cc		26 μm	
비교예 2	1.79 g/cc		16 μm	

[0082] (실험예 2. 충전 특성)

[0083] 상기 실시예 1과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 이차 전지의 충전 특성을 평가하기 위해, 실시예 1과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이차 전지를 23°C에서 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V, 0.05C까지 0.1C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3V까지 0.1C로 방전하고, 용량을 2회 측정하였다. 이후에는 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V, 0.05C까지 0.5C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3V까지 0.2C로 방전하여 0.5C-레이트 충전특성을 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0084] 즉, 도 3을 살펴보면 0.5C-rate의 일정한 전류를 충전하면 비교예 1 및 비교예 2의 전지에 비하여 실시예 1의 전지의 정전류 충전 시간이 길게 나타났다. 따라서, 단층 활물질층을 포함하는 음극을 구비한 비교예 1 및 2의 전지에 비하여 다층 활물질층을 포함하는 음극을 구비한 실시예 1의 전지의 충전 특성이 보다 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0085]

[0086] (실험예 3. 수명 특성)

[0087] 상기 실험예 2의 조건으로 수행한 후, 이후, 정전류/정전압(CC/CV) 조건에서 4.2V, 0.05C까지 0.2C로 충전한 다음, 정전류(CC) 조건에서 3V까지 0.2C로 방전하였고, 이를 80회 사이클로 반복 실시하였다. 이에 대한, 수명 특성 결과를 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0088] 이때, 도 4에는 실시예 1 및 비교예 1과 2의 음극 밀도가 1.6g/cc인 이차 전지들의 수명 특성을 나타내었고, 도 5에는 실시예 1 및 비교예 1의 음극 밀도가 1.64 g/cc인 이차 전지들의 수명 특성을 나타내었다.

[0089] 먼저, 도 4를 살펴보면, 음극 밀도가 1.6 g/cc로 낮을 때에는 단층 활물질층을 포함하는 음극을 구비한 비교예 1 및 2의 전지, 및 다층 활물질층을 포함하는 음극을 구비한 실시예 1의 전지 모두 유사한 수준의 수명 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0090] 하지만, 도 5를 살펴보면, 음극 밀도가 1.64 g/cc로 증가할 때에는 다층 음극 활물질층을 포함하는 전극을 구비한 실시예 1의 전극의 경우에는 음극 밀도가 높아도 음극 수명 특성은 우수하게 유지되는 반면, 단층 음극 활물질층을 포함하는 전극을 구비한 비교예 1의 전지의 경우에는 음극 밀도가 높아지면 수명 특성이 저하되는 것을 확인하였다.

[0091] 따라서, 본 발명으로부터 얻어진 다층 활물질층을 포함하는 전극을 구비한 실시예 1의 전극이 비교예 1의 전극에 비하여 이온 이동성이 향상되어 속도 및 사이클 특성이 개선되는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

[0092] 11, 21: 전극 집전체

13: 음극 활물질

23: 제1 음극 활물질

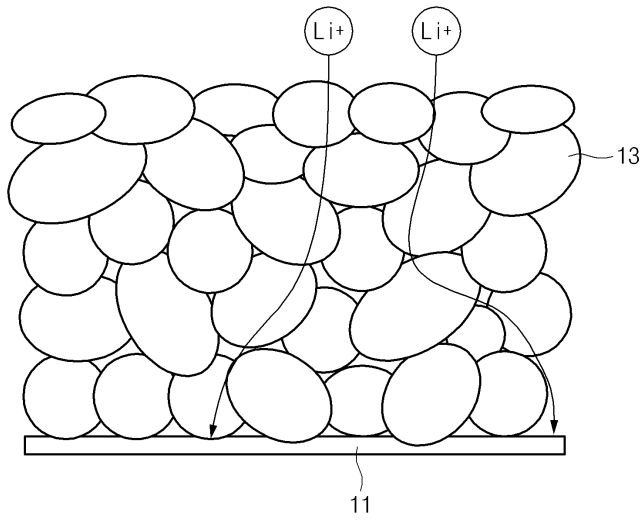
24: 제2 음극 활물질

A: 1차 음극 활물질층

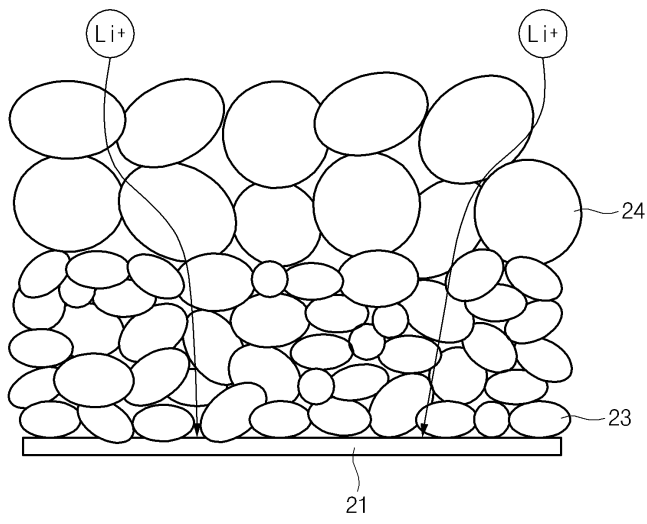
B: 2차 음극 활물질층

도면

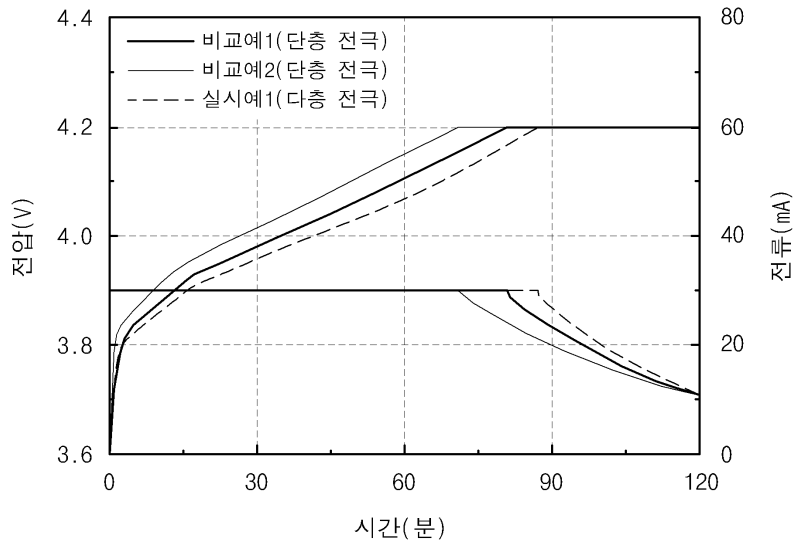
도면1



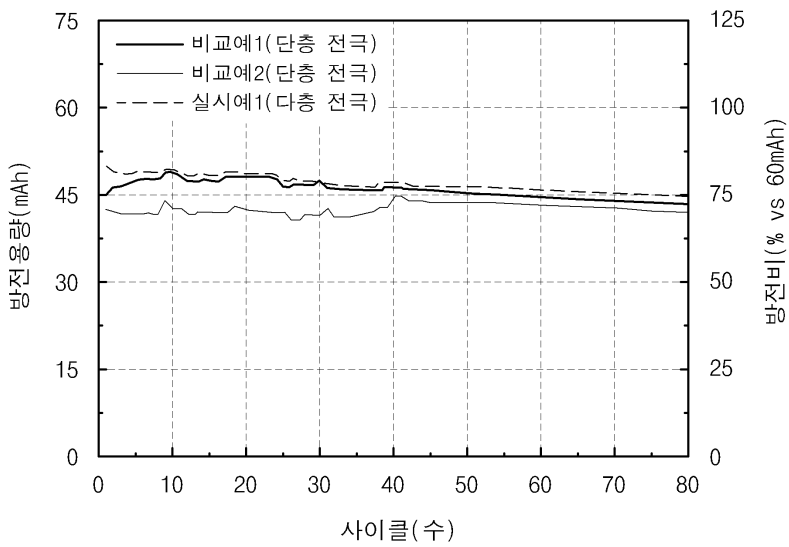
도면2



도면3



도면4



도면5

