



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월13일
(11) 등록번호 10-1308677
(24) 등록일자 2013년09월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-0051886

(22) 출원일자 2011년05월31일

심사청구일자 2011년05월31일

(65) 공개번호 10-2012-0133288

(43) 공개일자 2012년12월10일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100126394 A*

KR1020100127433 A*

KR1020110023067 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 코캄

경기도 수원시 장안구 경수대로1220번길 30-78 (과장동)

(72) 발명자

홍지준

서울특별시 강남구 선릉로18길 12, 현대아파트 501동 502호 (개포동)

황인범

서울특별시 송파구 오금로32길 14, 삼성래미안아파트 112동 504호 (송파동)

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 14 항

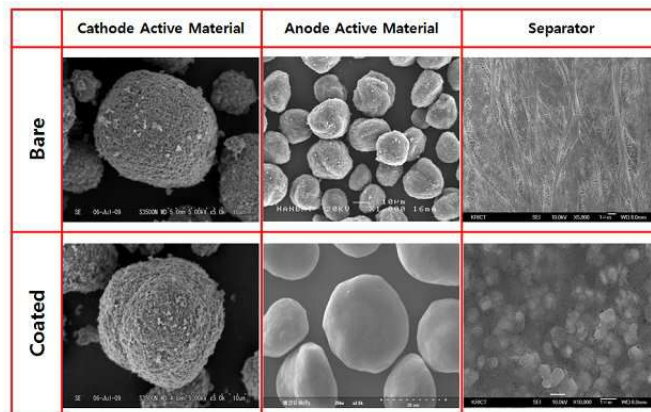
심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명에 따른 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 구비하는 리튬 이차전지는, 상기 분리막이 아라미드 코팅층을 구비한 폴리올레핀 다공성막이며, 상기 양극이 올리빈형 인산철 리튬 코팅층을 구비한 리튬 금속 산화물인 양극활물질을 구비하거나, 상기 음극이 스피넬형 리튬 티탄 산화물 코팅층을 구비한 탄소재인 음극 활물질을 구비하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 리튬 이차전지는 기본적인 전기적 성능이 우수하면서도 향상된 안전성을 갖는다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

고성태

충청남도 계룡시 두마면 사계로 51, 계룡대림e-편
한세상아파트 111동 502호

허윤정

충청남도 계룡시 두마면 사계로 51, 계룡대림e-편
한세상아파트 108동 603호

특허청구의 범위

청구항 1

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서,
상기 분리막은 아라미드 코팅층을 구비한 폴리올레핀 다공성막이며,
상기 양극이 올리빈형 인산철 리튬 코팅층을 구비한 리튬 금속 산화물인 양극활물질을 구비하거나, 상기 음극이 스피넬형 리튬 티탄 산화물 코팅층을 구비한 탄소재인 음극 활물질을 구비하는 리튬 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 폴리올레핀 다공성막의 두께는 10 μm (micrometer) 내지 30 μm (micrometer)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 아라미드 코팅층의 두께는 2 μm (micrometer) 내지 10 μm (micrometer)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 아라미드는 파라-아라미드, 메타-아라미드, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 분리막은 통기도가 400sec/100ml 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 분리막의 통기도는 폴리올레핀 다공성막의 통기도를 기준으로 35% 이하로 감소된 값을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 분리막은 파단강도가 500kgf/cm² 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 리튬 금속 산화물은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiNiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x+y+z=1$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $x+y+z=1$) 및 LiMn_2O_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 올리빈형 인산철 리튬의 함량은 리튬 금속 산화물 100 중량부 대비 1 중량부 내지 3 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 셀부에 금속 산화물, 전도성 탄소, 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 탄소재는 연화탄소, 경화탄소, 천연 흑연, 키시흑연, 열분해 탄소, 액정 피치계 탄소섬유, 탄소 미소구체, 액정피치 및 석유와 석탄계 코크스로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 스피넬형 리튬 티탄 산화물의 함량은 탄소재 100 중량부 대비 1.5 중량부 내지 2.5 중량부인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질은 셀부에 금속 산화물, 전도성 탄소, 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 양극이 올리빈형 인산철 코팅층을 구비한 리튬 복합금속 산화물인 양극활물질을 구비하고, 상기 음극이 리튬 티탄 산화물 코팅층을 구비한 탄소재인 음극 활물질을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 사이클 수명이 향상되고 안전성이 개선된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 환경보호와 공해 문제가 심각해짐에 따라 이의 해결을 위하여 세계적으로 대체 에너지 개발이 이루어지고 있다. 이러한 대체 에너지 개발의 한 분야인 이차전지인 소형 리튬 이차 전지로는 캠코더, 휴대폰, 노트북PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기들을 구동할 수 있는 동력원으로서 고성능을 요구하는 휴대용 기기에는 거의 리튬 이차 전지로 대체되고 있으며 전원장치로 확고한 위치를 점유하고 있다. 또한 최근에는 이러한 고출력 특성을 이용하는 하이브리드자동차(HEV)와 전기자동차(EV)등 중대형 리튬 이차 전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 뿐만 아니라 친환경 동력원으로서 무정전 전원장치, 전동공구, 선박, 인공위성 및 군용 무전기와 무기체계 등의 전원장치로서 산업 전반의 다양한 응용 분야와 관련하여 국내는 물론 일본, 유럽 및 미국 등지에서 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 집전체에 리튬 이온의 탈삽입이 가능 한 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 이들을 전기적으로 절연시키는 다공성 분리막이 개재된 조립체에 리튬염을 포함 한 유기 전해액 혹은 폴리머 전해액이 충전되어 있는 구조로 이루어져있다. 양극 활물질로는 평균 전압이 높은 리튬 금속 산화물(예, LiCoO_2 , LiNiO_2 ,

$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, LiMn_2O_4 등), 음극 활물질로는 탄소재 혹은 평균 전위가 낮은 금속 혹은 비금속 산화물이 사용되며, 분리막으로는 폴리에틸렌계 폴리머(PE, PP 등)를 이용하여 제조된 다공질 시트가 주로 사용되고 있다.

[0004] 하지만, 상기와 같은 양극 활물질을 사용하는 경우에는 전해액의 분해 반응으로 인한 표면 전이 금속 부족 층을 형성하게 되고, 이는 리튬 이온 및 전자 이동을 방해하게 되므로 고율 방전에 영향을 미치게 되며, 전해액과의 부반응으로 인해 전지 내부의 가스가 발생하게 되고, 금속 용출이 발생하게 됨으로써 구조 변화로 인한 사이클 특성 저하가 초래되는 문제점이 있으며, 또한, 전지의 이상 작동으로 전지 내부 온도 증가로 인한 산소 발생은 열 폭주 위험이 있어 안전성이 취약한 문제가 있다.

[0005] 탄소계 음극 활물질을 사용할 경우에는 초기 충방전시 층상 구조내에 삽입 된 리튬 이온에서 5~25%의 비가역 용량을 나타내며, 이러한 비가역 용량은 리튬 이온을 소모시켜 최소 1개 이상의 활물질을 완전히 충전 또는 방전하지 못하게 함으로써, 전지의 에너지 밀도가 저하되는 문제점이 있다. 또한, 활물질 표면에서 전해액의 분해 반응은 활물질 표면에 보호 피막(passivating layer 또는 solid electrolyte interface)을 형성하게 되는데 상기 보호 피막이 불균일하게 형성 되거나, 과도하게 두껍게 형성될 경우에는 저항 증가로 인한 고율 특성 저하의 원인이 된다. 또한, 음극 표면에 리튬 화합물이 생성됨으로써 리튬의 손실로 인한 용량 감소와 출력 특성 저하 장기적으로는 사이클 특성 열화가 발생한다.

[0006] 폴리에틸렌계 분리막은 안전 용점이 200°C 이하로서, 안전성 측면에서 섀다운 기능을 갖는 다공성 분리막의 사용은 불가피하다. 또한 섀다운 이후 온도 상승이 지속될 경우에서 형상 유지는 중요한 요소이다. 그러나 일반적으로 사용되는 에틸렌계 분리막은 내부 혹은 외부 요인에 의해 단락이 발생하여 과전류가 흘렀을 경우에는 발열, 회로 이상 혹은 외부 온도 상승으로 인한 분리막의 열 수축, 용융으로 인해 전극의 단락을 초래하여 발화의 원인이 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 기본적인 성능을 우수하게 유지하면서도 안전성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 구비하는 리튬 이차전지는, 상기 분리막이 아라미드 코팅층을 구비한 폴리에틸렌 다공성막이며, 상기 양극이 올리빈형 인산철 리튬 코팅층을 구비한 리튬 금속 산화물인 양극활물질을 구비하거나, 상기 음극이 스피넬형 리튬 티탄 산화물 코팅층을 구비한 탄소재인 음극 활물질을 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 본 발명의 다른 측면에서는, 상기 양극이 올리빈형 인산철 코팅층을 구비한 리튬 복합금속 산화물인 양극활물질을 구비하고, 상기 음극이 리튬 티탄 산화물 코팅층을 구비한 탄소재인 음극 활물질을 구비할 수 있다.

[0010] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 다공성막의 두께는 $10\text{ }\mu\text{m}$ (micrometer) 내지 $30\text{ }\mu\text{m}$ (micrometer)일 수 있다.

[0011] 본 발명에 있어서, 상기 아라미드 코팅층의 두께는 $2\text{ }\mu\text{m}$ (micrometer) 내지 $10\text{ }\mu\text{m}$ (micrometer)일 수 있다.

[0012] 본 발명에 있어서, 상기 올리빈형 인산철 리튬의 함량은 리튬 금속 산화물 100 중량부 대비 1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[0013] 본 발명에 있어서, 상기 스피넬형 리튬 티탄 산화물의 함량은 탄소재 100 중량부 대비 1.5 중량부 내지 2.5 중량부일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 리튬 이차전지는 각각 특정한 물질로 코팅된 전극 활물질과 분리막을 동시에 사용하여, 전해액과의 분해 반응을 최소화 하여 전기적 성능 및 장기 사이클 특성을 향상시킬 뿐만 아니라 전지의 안전성을 가장 효과적으로 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 안 된다.

도 1은 각 재료에 대한 코팅 전·후의 SEM 사진이다(a: 정극 활물질, b: 부극 활물질, c: 분리막).

도 2는 실시예 1(a) 및 비교예 1(b)에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 고율 방전특성을 도시한 그래프이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 상온에서 수명특성을 도시한 그래프이다.

도 4는 실시예 1(a) 및 비교예 1(b)에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 12V에서의 과충전 시험에 따른 전지 거동 및 표면 온도 변화를 도시한 그래프이다.

도 5는 실시예 1(a) 및 비교예 1(b)에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 150℃ 가열 시험에 따른 전지 거동 및 온도 변화를 도시한 그래프이다.

도 6은 실시예 1(a), 비교예 1(b) 및 비교예 3(c)에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 못 관통 시험에 따른 전지 거동 및 표면 온도 변화를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0017] 본 발명의 리튬 이차전지는 분리막이 아라미드 코팅층을 구비한 폴리올레핀 다공성막인 것을 특징으로 한다.

[0018] 일반적으로 사용되는 올레핀계 분리막의 경우 200℃ 이하에서 용융되므로 이온 및 전자의 이동을 차단할 수 있는 첫다운 기능을 가지며, 아라미드 유기 화합물은 안전용점이 400℃ 이상이므로 고온에서도 분리막이 시트 형태를 유지할 수 있도록 함으로써 2차 발화의 원인인 내부 단락을 방지하여 안전성을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 일정한 규칙을 가지고 있는 미세 기공을 교차시켜줌으로써 자가 방전율이 낮은 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0019] 본 발명에서 사용가능한 폴리올레핀 다공성막은 당분야에서 분리막으로 사용가능한 폴리 올레핀 다공성막이라면 특별한 제한은 없으며, 예를 들면 폴리 에틸렌(PE), 폴리 프로필렌(PP), 폴리부텐(PB), 폴리메틸렌텐(TPX) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 고분자의 다공성막일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 상기 폴리올레핀 다공성막의 두께는 10 μm (micrometer) 내지 30 μm (micrometer)인 것이 바람직하다. 두께가 10 μm 미만이면 기재의 인장강도 혹은 연신율을 충분히 확보 하기 어려우므로 제조에 어려움이 있고, 30 μm 를 초과하면 셀의 두께 증가 요인이 되며 결과적으로는 에너지 밀도를 저하시키므로 분리막으로 사용하기에 부적절하다.

[0020] 또한, 폴리올레핀 다공성막은 통기도(Air permeability)는 300sec/100ml이하, 기공도(porosity)는 40~55%, 파단강도는 1000kgf/cm²이상, 보다 바람직하게는 1200kgf/cm² 이상이 바람직하나, 이에 한정하는 것은 아니다. 폴리올레핀 다공성막의 통기도나 기공도는 아라미드 코팅층을 더 구비한다고 해서 크게 저하되지 않는다. 본 발명의 아라미드 코팅층은, 아라미드 고분자 필름을 폴리올레핀 다공성막에 부착하는 필름층이 아니라, 아라미드 용액을 폴리올레핀 다공성막에 얇은 두께로 도포하고 건조하여 형성되는 코팅층이므로 폴리올레핀 다공성막의 기공을 폐색시키지는 않는다.

[0021] 본 발명에 있어서, 폴리올레핀 다공성막의 코팅 물질로 사용되는 아라미드는 파라-아라미드(예를 들면, poly(para-phenylene terephthalamide)), 메타-아라미드(예를 들면, poly(meta-phenylene isophtalamide)) 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0022] 아라미드는 적절한 용매에 용해되어 폴리올레핀 다공성막의 적어도 일면에 코팅된다. 아라미드 코팅층의 두께는 2 μm (micrometer) 내지 10 μm (micrometer)인 것이 바람직하다. 두께가 2 μm 미만이면 코팅의 균일성을 확보 하기 어려우며, 기재의 열 변형을 억제 하는데 어려움이 있어 안전성을 확보 하기 어려울 수 있고, 10 μm 를 초과하면 전체 분리막의 두께가 증가하게 되므로 이 역시 셀의 두께 증가로 인한 에너지 밀도 저하를 초래하게 된다. 또한 코팅된 아라미드가 셀 제조 시 기재에서 분리되어 저항체로 작용할 수 있고 이로 인해 안정성을 저

하시키는 요인이 될 수 있다.

- [0023] 본 발명에 있어서 아라미드가 코팅된 후 다공성 분리막의 통기도는 폴리올레핀 다공성막의 통기도 대비 35%를 초과하여 감소하지 않는 것이 바람직하다. 예를 들면, 아라미드가 코팅된 다공성 분리막의 통기도는 400sec/100ml 이하인 것이 바람직하다. 통기도의 기준의 상한 값이 400sec/100ml 보다 크게 되면, 출력 특성이 저하되므로 전지의 성능을 저하시키기 때문에 고출력용으로 적용되기는 어려움이 있다. 통기도의 하한은 낮을수록 바람직하므로, 본 발명에서는 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어 100sec/100ml 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 본 발명에 있어서 아라미드가 코팅된 다공성 분리막의 파단강도는 폴리올레핀 자체의 파단강도에 비해 50%이상 감소하여서는 아니 되며, 보다 바람직하게는 30%이상 감소하여서는 아니 된다. 기재에 아라미드를 코팅하는 제조과정에서 분리막에 가해지는 장력으로 인해 다소 연신이 발생하게 되는데 제조되는 분리막의 파단강도가 500kgf/cm² 미만이면 전지 제조 시 주름 발생으로 인해 전지 내부의 미 반응부가 발생하게 되고 이로 인해 전지의 안전성을 더 악화시킬 수 있다. 또한, 파단강도는 높을수록 바람직하므로, 본 발명에서는 파단강도의 상한은 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, 아라미드가 코팅된 다공성 분리막의 파단강도는 2000kgf/cm² 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극이 올리빈형 인산철 리튬 코팅층을 구비한 리튬 금속 산화물인 양극활물질을 구비하거나, 음극이 스피넬형 리튬 티탄 산화물 코팅층을 구비한 탄소재인 음극 활물질을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 보다 상세하게는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 표면에 올리빈형 인산철 리튬을 코팅하여 전해질과의 부반응 억제 및 내부 단락 시 음극으로부터 양극으로 전달되는 리튬 이온과 전자의 이동 속도를 제어시켜줌으로써 과전류 발생으로 인한 열폭주 현상을 방지할 수 있으며, 음극 활물질의 표면에 스피넬형 리튬 티타늄 산화물을 코팅하여 음극 표면에 SEI막이 과도하게 두껍게 형성되는 것을 제어할 수 있을 뿐만 아니라 열 폭주 인자를 제어함으로써 기존의 리튬 이차 전지가 갖는 전기화학적 특성 및 안전성을 향상시킬 수 있다. 더욱이 본 발명에 따른 분리막과 함께 사용하면 전지의 안전성 향상에 시너지 효과를 나타낼 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 측면에서는, 상기 양극이 올리빈형 인산철 코팅층을 구비한 리튬 복합금속 산화물인 양극활물질을 구비함과 동시에, 상기 음극이 리튬 티탄 산화물 코팅층을 구비한 탄소재인 음극 활물질을 구비할 수 있다. 코팅된 양극활물질과 코팅된 음극활물질을 병용하는 경우에는 상기 언급한 효과를 동시에 얻을 수 있을 뿐만 아니라 안전성 측면에서 더욱 개선된 효과를 얻을 수 있다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 양극 활물질의 코어로는 당 분야에서 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 사용되는 리튬 금속 산화물이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 사용가능한 리튬 금속 산화물의 예를 들면 LiCoO₂, LiNiO₂, LiNiCoO₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂(0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, x+y+z=1), LiNi_xCo_yMn_zO₂(0<x<1, 0<y<1, 0<z<1, x+y+z=1), LiMn₂O₄ 등을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 양극 활물질의 코어인 리튬 금속 산화물은 평균 입경은 당업자가 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 6~16 μm(micrometer)인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 본 발명에 있어서, 양극 활물질의 셀부 형성 물질로는 올리빈형 인산철 리튬이 사용된다. 올리빈형 인산철 리튬의 함량은 리튬 금속 산화물 100 중량부 대비 1 중량부 내지 3 중량부인 것이 바람직하는데, 함량이 1 중량부 미만이면 코어인 리튬 금속 산화물의 표면을 모두 감쌀 수 없어 전해액과의 부반응을 방지할 수 없고, 3 중량부를 초과하면 잉여분의 올리빈형 인산철 리튬 미분말이 저항체로써 작용하여 전지의 성능 저하가 발생하게 되며, 또한 낮은 전압 범위에서 지속적으로 부반응을 야기하기 때문에 안전성을 저하하는 요인이 된다.
- [0031] 본 발명에 따른 올리빈형 인산철 리튬의 평균입경은 리튬 금속 산화물 코어에 코팅될 수 있을 정도라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 1μm 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명에 있어서, 음극 활물질의 코어로는 당 분야에서 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 사용되는 탄소재라면 제한 없이 사용될 수 있다. 사용가능한 탄소재의 예를 들면 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

- [0033] 본 발명에 있어서, 음극 활물질의 코어인 탄소재의 평균 입경은 당업자가 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들면 15~30 μm (micrometer)인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 음극 활물질의 셀부 형성 물질로는 스피넬형 리튬 티탄 산화물이 사용된다. 스피넬형 리튬 티탄 산화물의 함량은 탄소재 100 중량부 대비 1.5 중량부 내지 2.5 중량부인 것이 바람직한데, 함량이 1.5 중량부 미만이면 탄소재 코어부를 완전히 감쌀 수 없어 오히려 더 불균일한 SEI막을 형성할 수 있고, 이로 인한 사이클 수명 저하 및 SEI막이 쉽게 파괴되어 열폭주 현상을 초래할 수 있으며, 2.5 중량부를 초과하면 탄소재 코어부를 코팅하고 남은 입자들이 저항체로 작용 할 수 있어 안정성을 저하시킨다.
- [0035] 본 발명에 따른 스피넬형 리튬 티탄 산화물의 평균입경은 탄소재 코어에 코팅될 수 있을 정도라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 1 μm 이하일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 선택적으로, 양극 활물질 및/또는 음극 활물질의 셀부에 코팅성을 향상하기 위해 금속 산화물을 더 포함할 수 있다. 이러한 금속 산화물로는 이산화티탄, 산화 알루미늄, 지르코늄 산화물, 하프늄 산화물 또는 탈륨 산화물 등이 사용될 수 있으며, 보다 바람직하게는 이산화티탄을 사용할 수 있다.
- [0037] 선택적으로, 양극 활물질 및/또는 음극 활물질의 셀부에 전도성 향상을 위해 전도성 탄소를 더 포함할 수 있다. 전도성 탄소로는 슈퍼-P, 케첸 블랙, 흑연, 아세틸렌 블랙, 탄소 나노 튜브, 활성탄 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 전극 활물질 코어에 셀부 형성 물질을 코팅하는 방법은 당분야에 널리 알려진 습식 코팅 또는 건식 코팅이 모두 가능하며, 습식 코팅은 코팅 재료를 분산시킨 분산액 또는 현탁액이나 코팅 재료를 용해시킨 용액을 음극 활물질에 분사하거나 함침시킨 후 건조하는 방법이다. 건식 코팅은 건식 코팅법은 코어부의 표면에 셀부에 해당하는 코팅재료를 기계적인 방법으로 코팅하는 방법이다. 전단력, 충돌력, 압축력 등이 발휘되어 코어부 물질의 구형화 효과와 해체 효과가 동시에 일어나 전극 활물질의 분체 특성이 향상될 수 있다. 본 발명에 있어서, 바람직하게는 건식 코팅을 채택할 수 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 전극 활물질과 분리막이 준비되면 이로부터 통상적인 방법에 따라 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.
- [0040] 먼저, 전극 활물질, 바인더, 용매 및, 선택적으로 도전재를 포함하는 전극 조성물을 이용하여 집전체 상에 전극 활물질층을 형성한다. 이 때, 전극 활물질층을 형성하는 방법은 전극 활물질 조성물을 집전체 상에 직접 코팅하는 방법이나 또는 전극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상부에 코팅하고 건조한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 필름을 집전체 상에 라미네이션하는 방법이 있다. 여기에서 지지체는 활물질층을 지지할 수 있는 것이라면 모두 다 사용 가능하며, 구체적인 예로는 마일라 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 등이 있다.
- [0041] 상기 바인더, 도전재 및 용매는 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 바인더로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 및 그 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재로는 카본블랙 또는 아세틸렌 블랙이, 상기 용매로는 아세톤, N-메틸피롤리돈이 대표적이다.
- [0043] 상기와 같은 방법에 따라 전극이 제조되면 양극판과 음극판 사이에 분리막을 삽입하고, 전극 조립체를 만든다. 이어서, 제조된 전극 조립체를 케이스 안에 넣고, 리튬 이차전지용 전해액을 주입하면 본 발명의 리튬 이차전지가 완성된다.
- [0044] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0045] **실시예 1**
- [0046] **<양극과 음극의 제조>**
- [0047] 평균입경이 10 μm 인 $\text{LiNi}_5\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_2$ 100 중량부에 평균입경이 1 μm 인 올리빈형 인산철 리튬(LiFePO_4) 2 중량부, TiO_2 0.1중량부, Super-P 0.3중량부를 건식 코팅하여 코어-셀형 양극활물질을 제조하였다.

- [0048] 평균입경이 20 μm 인 메조페이스 흑연 분말(MGP) 100 중량부에 평균입경이 1 μm 인 리튬 티탄 산화물($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 2 중량부, TiO_2 0.1중량부, Super-P 0.5중량부를 건식 코팅하여 코어-셸형 음극활물질을 제조하였다.
- [0049] 건식 코팅 설비로는 NOB-130(호소카와 마이크론 주식회사, 일본)을 사용하였다. TiO_2 는 코팅성을 높이기 위하여 사용되었으며, Super-P는 전도성을 보강하기 위해 사용되었다.
- [0050] 상기와 같이 제조된 양극활물질과, 도전제로 전도성 탄소, 바인더로 PVdF(polyvinylidenefluoride)를 93/3/4의 비율로 혼합하고 적당량의 NMP(N-methyl pyrrolidone)를 첨가하여 적당한 점도의 슬러리를 얻었으며, 이를 알루미늄 박막 위에 코팅하고 건조시킨 후 압연하여 양극을 얻었다.
- [0051] 한편, 상기와 같이 제조된 음극활물질과, 도전제로 전도성 카본, 바인더로 PVdF(polyvinylidenefluoride)를 85/8/7의 비율로 혼합하고 적당량의 NMP(N-methyl pyrrolidone)를 첨가하여 적당한 점도의 슬러리를 얻었으며, 이를 구리 박막 위에 코팅하고 건조시킨 후 압연하여 음극을 얻었다.
- [0052] <분리막의 제조>
- [0053] 메타-아라미드(poly(meta-phenylene isophthalamide)) 45중량부, 디메틸아세트아마이드(N,N-Dimethylacetamide) 55중량부를 혼합하여 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리를 다이(die)코터로 폴리에틸렌(PE) 다공성막(두께: 16 μm (micrometer))의 양면에 각 3 μm 두께로 코팅하여 전체 두께가 22 μm 인 복합체 다공성 분리막을 제조하였다.
- [0054] 양극활물질, 음극활물질, 분리막의 코팅 전·후의 SEM 사진을 도 1에 나타내었다(a: 정극 활물질, b: 부극 활물질, c: 분리막).
- [0055] 또한 분리막 코팅 전 후의 물성 데이터를 표1에 나타내었다.

표 1

		Bare	Coated
Thickness [μm]		16	22
Air permeability [sec/100 m^2]		223	280
Heat Shrinkage (150°C/1hr)	MD [%]	60.2	13.0
	TD [%]	60.2	11.1

[0056]

- [0057] 상기 표 1을 참고하면, 아라미드 코팅층을 형성한 후에도 통기도는 크게 감소하지 않은 반면, 열 변형은 현저하게 감소한 것을 알 수 있다.

[0058] <전지의 제조>

- [0059] 상기 제조된 양극과 음극 사이에 상기 제조된 분리막을 개재시킨 후, 알루미늄 외장재 내에 수납하고, 에틸렌 카보네이트:에틸메틸 카보네이트=1:3의 체적비로 혼합된 비수 용매에 1.15M이 되도록 LiPF_6 를 용해시킨 비수 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 전지 크기는 두께 10mm X 폭 216mm X 길이 216mm이었으며, 설계 용량은 40Ah로 하였다.

[0060] 실시예 2

- [0061] 음극활물질로 평균입경이 20 μm 인 메조페이스 흑연 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[0062] 실시예 3

- [0063] 양극활물질로 평균입경이 10 μm 인 $\text{LiNi}_5\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_2$ 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[0064] 비교예 1

[0065] 양극활물질로 평균입경이 9 μm 인 $\text{LiNi}_4\text{Co}_3\text{Mn}_3\text{O}_2$ 를 사용하고, 음극활물질로 평균입경이 20 μm 인 메조페이스 흑연 분말을 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 다공성막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[0066] **비교예 2**

[0067] 양극활물질로 평균입경이 9 μm 인 $\text{LiNi}_4\text{Co}_3\text{Mn}_3\text{O}_2$ 를 사용하고, 음극활물질로 평균입경이 20 μm 인 메조페이스 흑연 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[0068] **비교예 3**

[0069] 분리막으로 양면에 세라믹을 코팅한 폴리에틸렌 다공성막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[0070] **시험예 1: 고율 방전특성 및 상온 사이클 특성**

[0071] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지는 충·방전 사이클 장치를 이용하여 방전 특성 및 상온에서의 사이클 특성을 평가하였다.

[0072] 전류밀도에 따른 방전 특성은 25℃ 하에서 충전전류 0.5C(20A), 충전 전압 4.2V, CC-CV 조건으로 충전 후 20분간 휴지하고, 방전전류 0.5C~12.0C로 2.7V까지 방전하였다.

[0073] 전류밀도에 따른 방전 특성은 0.5C(20A) 전류밀도에서의 방전용량을 기준용량으로 하여 10C 전류 밀도에서의 방전용량의 비율을 표 1에 코팅 전후의 고율 특성을 정리하여 기재하였다.

[0074] 또한, 제조된 전지로 상온에서 1C/1C로 충방전하여 1번째 방전용량 대비 1000번째 방전용량으로 사이클 특성을 평가하여 표 2에 기재하였다.

[0075] 그 중에서, 실시예 1(a) 및 비교예 1(b)에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 방전 특성을 도 2에, 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 상온에서 수명특성을 도 3에 도시하였다.

표 2

	10.0C 방전 특성 (@0.5C)	1000 번째 사이클에서 효율[%] / R.T
실시예 1	94.8%	100.1%
실시예 2	92.9%	99.1%
실시예 3	94.3%	99.0%
비교예 1	15.6%	87.7%
비교예 2	14.8%	87.4%
비교예 3	94.5%	99.6%

[0076]

[0077] 상기 표 2 및 도 2에 나타난 고율 방전 특성을 비교하면, 양극 및 음극 활물질 표면에 코팅 처리를 함으로써 고율 방전 특성이 개선됨을 확인할 수 있다. 또한 비교예 1과 비교예 2를 비교하면, 일반 폴리에틸렌 분리막에 비해 아라미드가 코팅 된 복합 분리막을 사용하였을 때의 방전 특성은 큰 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 분리막 표면에 아라미드를 코팅하는 것이 전지의 전기적 특성을 열화시키지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0078] 그리고, 일반적으로 전해액이 분해하여 양극 활물질 표면에 고분자 막을 형성함으로써 접촉 저항을 증가시키고 사이클이 진행되면서 리튬 이온의 탈삽입 과정 중 리튬 이온의 손실이 발생하게 되며, 이로부터 활물질의 구조 변화가 발생하며 그에 따라 용량 감소가 발생하게 된다. 그런데, 활물질에 코팅을 하지 않은 비교예1 및 비교예 2의 사이클 특성과 실시예들의 사이클 특성으로부터 양극 및 음극 활물질 표면 코팅을 통해 전해액과의 분해 반응이 감소하는 것으로 판단된다.

[0079] **시험예 2: 안전성 평가**

[0080] 실시예들 및 비교예들에 따라 제조된 전지를 이용하여 과충전 특성, 열적 안전성(가열 특성), 및 못 관통 특성에 따른 전지의 형상 변화 및 표면 온도 변화를 측정하여 그 결과를 하기 표 3에 기재하였으며, 각각의 안전성 평가 항목에 따른 전압 및 온도 변화를 도 4(과충전 특성), 도 5(열적 안전성), 도 6(못 관통 특성)에 각각 도시하였다.

표 3

	전지 거동, 전지 표면 최고 도달 온도(℃)		
	과충전 특성 1C/12V	열적 안전성 150℃/1hr	못 관통 특성 3φ(80mm/sec)
실시예 1	A, 67.9℃	A	A, 60.9℃
실시예 2	A, 79.6℃	A	B, 156.3℃
실시예 3	A, 88.4℃	A	A, 89.5℃
비교예 1	D, 515℃	C	D, 422.8℃
비교예 2	D, 475.2℃	C	C, 397.1℃
비교예 3	A, 73.8℃	A	C, 268.8℃

A: 변화 없음, B: 연기발생, C: 발화, D: 폭발

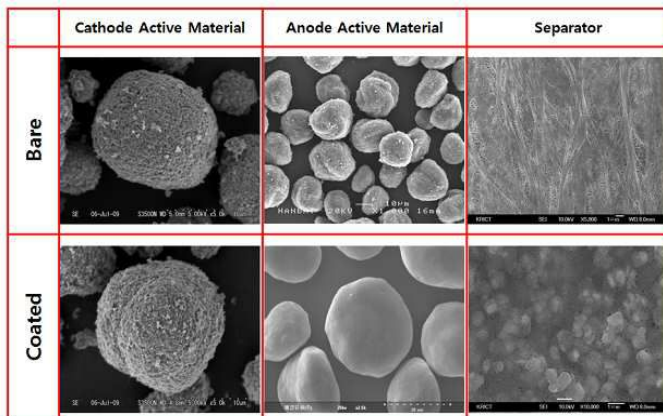
[0081]

[0082] 상기 표 3에 나타난 것과 같이 실시예들은 전반적으로 안전성에서 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 특히, 표면 코팅을 하지 않은 활물질을 사용 한 비교예1 및 비교예 2의 경우에는 안전성이 매우 취약함을 알 수 있다. 또한 아라미드가 코팅 된 복합 분리막을 사용하였더라도 활물질 표면 코팅이 이루어지지 않은 비교예 2의 경우에는 발열량을 제어할 수 있는 능력이 저하되므로 안전성이 취약함을 확인할 수 있다.

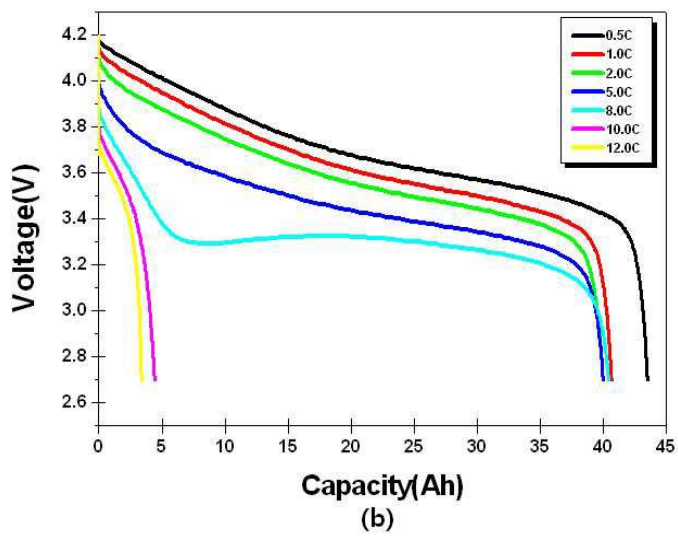
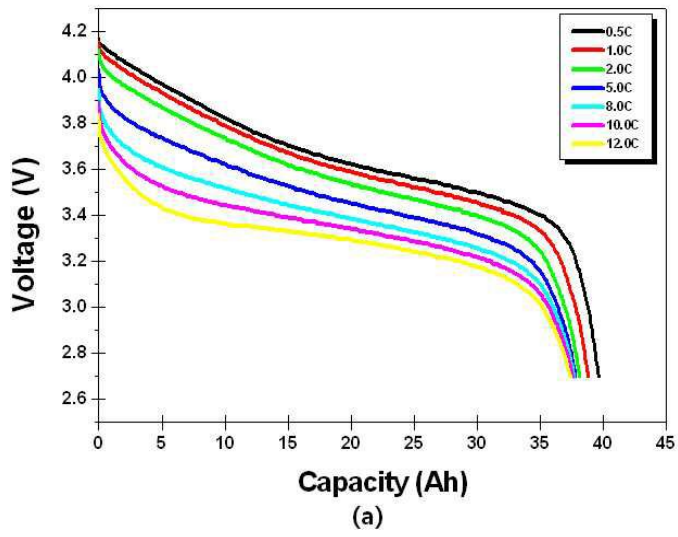
[0083] 그리고 세라믹이 코팅된 분리막을 사용한 비교예 3의 경우에는 과충전 특성에서는 우수한 특성을 보이고 있으나, 못 관통 특성에서는 충분한 내열성을 확보하고 있지 않다는 것을 알 수 있는데, 내부 단락으로 인한 순간 과전류 발생 및 내부 온도 증가로 인해 분리막의 형상을 유지할 수 없으므로 발화가 되는 것으로 판단된다.

도면

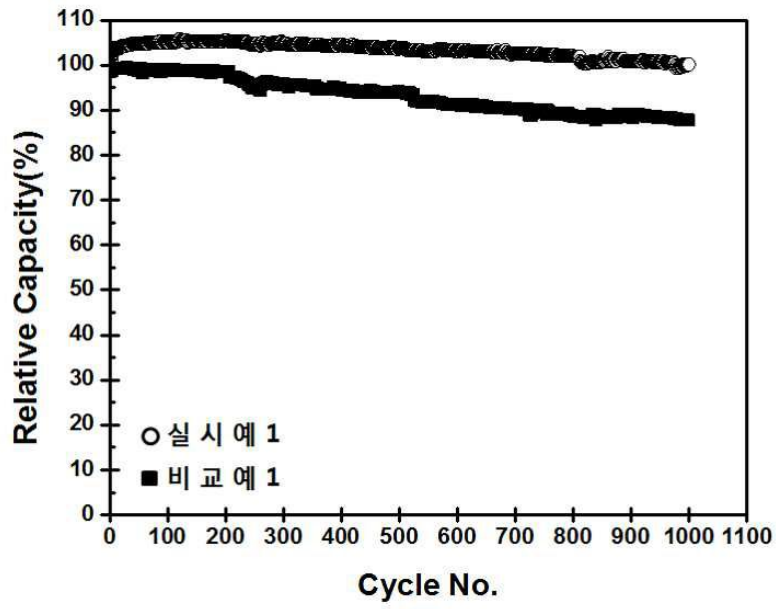
도면1



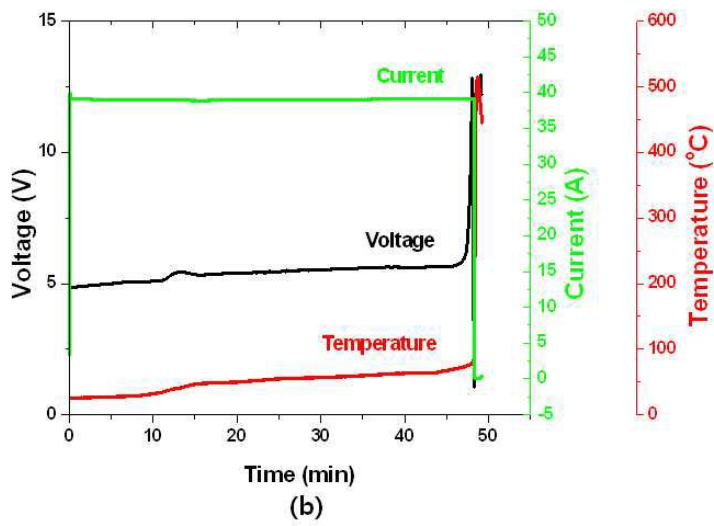
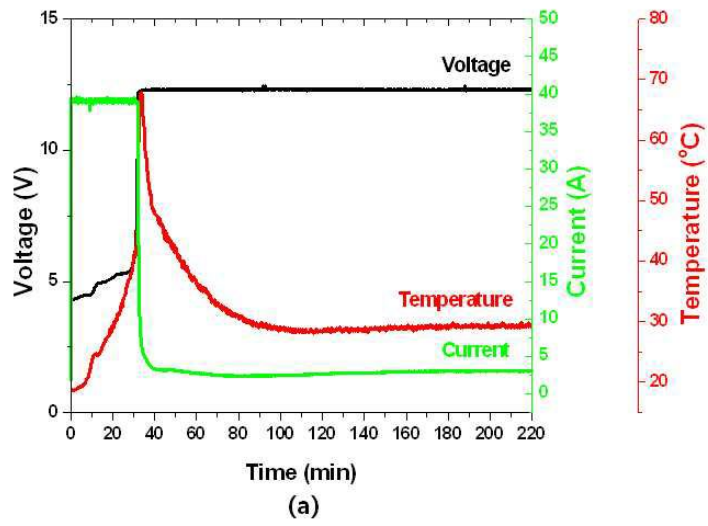
도면2



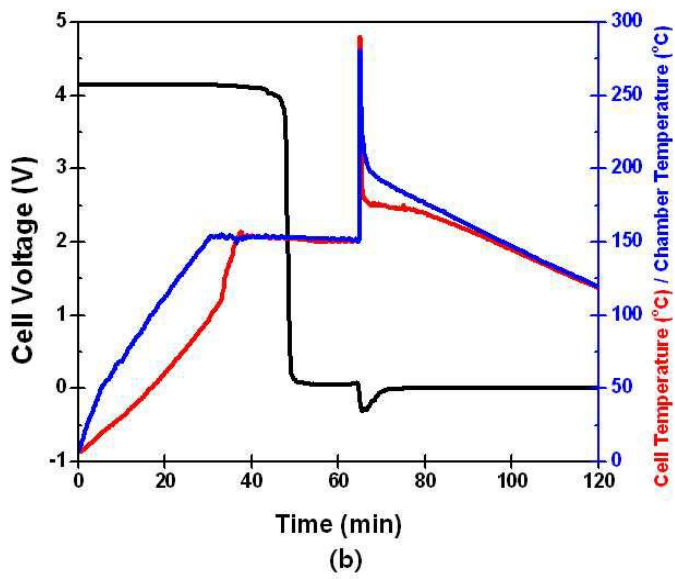
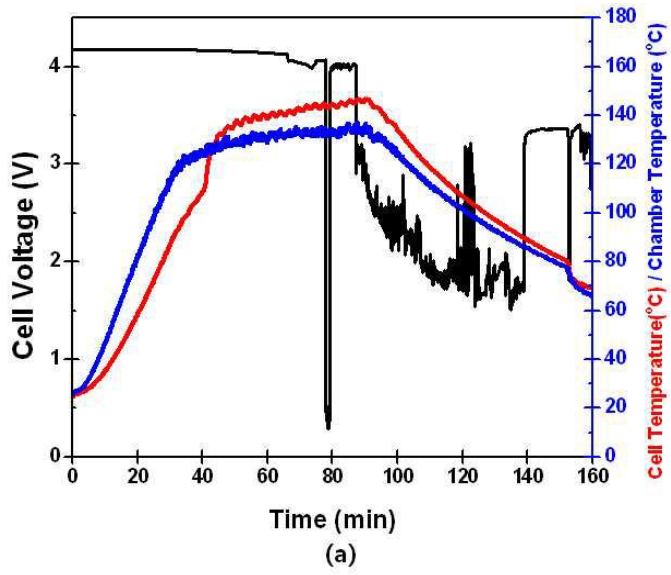
도면3



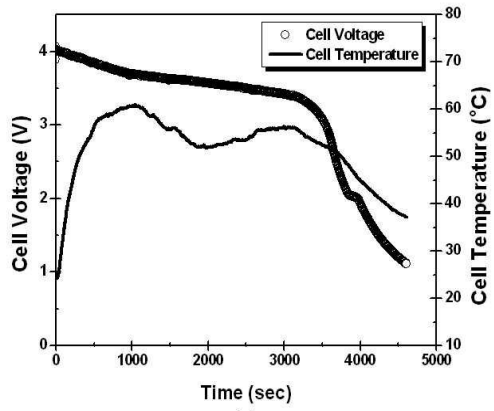
도면4



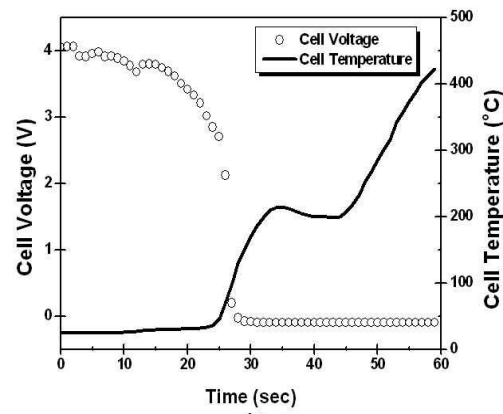
도면5



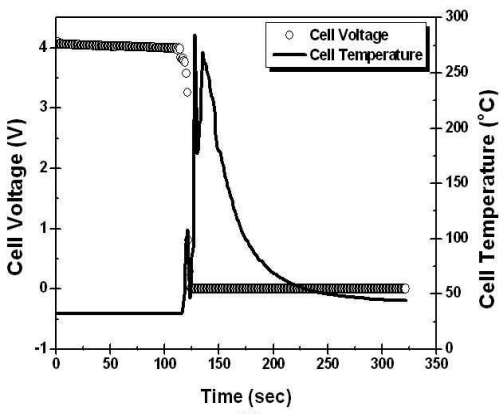
도면6



(a)



(b)



(c)