



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0046943
(43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) C25D 9/02 (2006.01)
C25D 9/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
C25D 9/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0128788
(22) 출원일자 2018년10월26일
심사청구일자 없음

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

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

안경호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법 및 이를 이용하여 제조한 리튬 이차 전지용 전극

(57) 요약

본 발명은, 전극 집전체를 제1 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 후 전류를 가하여 제1전해질막을 형성시키는 단계; 및 상기 제1전해질막이 형성된 전극 집전체를 제2조성물에 침지시킨 후 전류를 가하여 제2전해질막을 형성시키는 단계;를 포함하고, 상기 제1 전해질막 형성용 조성물 및 제2 전해질막 형성용 조성물 중 하나가 유기 전해질막 형성용 조성물이고, 다른 하나가 조성물은 무기 전해질막 형성용 조성물이며, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물은 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

C25D 9/04 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/045 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0082 (2013.01)
H01M 2300/0094 (2013.01)

(72) 발명자

한준혁

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이철행

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

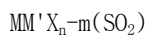
청구항 1

전극 집전체를 제1 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 후 전류를 가하여 제1전해질막을 형성시키는 단계; 및 상기 제1전해질막이 형성된 전극 집전체를 제2조성물에 침지시킨 후 전류를 가하여 제2전해질막을 형성시키는 단계;를 포함하고,

상기 제1전해질막 형성용 조성물 및 제2전해질막 형성용 조성물 중 하나가 유기 전해질막 형성용 조성물이고, 다른 하나가 무기 전해질막 형성용 조성물이며,

상기 무기 전해질막 형성용 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법:

[화학식 1]



M은 Li, Na, K 및 Rb로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이고,

M'는 Al, Ga, In 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이며,

X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠 원소이고,

n은 1 내지 6인 정수이며,

m은 1 내지 10인 정수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 전해질막 형성용 조성물은 유기 전해질막 형성용 조성물이고,

상기 제2 전해질막 형성용 조성물은 무기 전해질막 형성용 조성물인 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 전해질막 형성용 조성물은 무기 전해질막 형성용 조성물이고,

상기 제2 전해질막 형성용 조성물은 유기 전해질막 형성용 조성물인 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기 전해질막 형성용 조성물은, 유기용매를 포함하고,

상기 유기용매는, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 아세테이트계 화합물, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 글라임계 화합물, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 에테르계 화합물 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 니트릴계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 전해질막 형성용 조성물은, 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기 전해질막 형성용 조성물은, 첨가제를 더 포함하며,

상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 프로판설통, 프로펜설통, 리튬 다이플루오로(옥살라토)포스페이트, 리튬 다이플루오로(옥살라토)보레이트, 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, 숙신나이트릴, 숙신산무수물, 에틸렌 설페이트, 에틸렌글리콜비스(프로피오나이트릴)에터, 리튬 테트라플루오로보레이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 리튬다이플루오로포스페이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, $LiAlCl_4 \cdot 3(SO_2)$ 및 $NaAlCl_4 \cdot 2(SO_2)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무기 전해질막 형성용 조성물은,

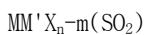
무기 이온성 액체를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법.

청구항 9

전극 집전체 및 상기 전극 집전체 상에 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 포함하고,

상기 무기 전해질막은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 환원되어 형성되는 것인 리튬 이차 전지용 전극:

[화학식 1]



M은 Li, Na, K 및 Rb로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이고,

M'는 Al, Ga, In 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이며,

X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐 원소이고,

n은 1 내지 6인 정수이며,

m은 1 내지 10인 정수이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 유기 전해질막 및 무기 전해질막은 하나의 층에 혼재되어 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법, 이를 이용하여 제조한 리튬 이차 전지용 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 모두 전극 표면 상에 미리 형성시켜, 전극 계면 저항을 감소시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법, 이를 이용하여 제조한 리튬 이차 전지용 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 정보사회의 발달로 인한 개인 IT 디바이스와 전산망이 발달되고 이에 수반하여 전반적인 사회의 전기에너지에 대한 의존도가 높아지면서, 전기 에너지를 효율적으로 저장하고 활용하기 위한 기술 개발이 요구되고 있다.

[0004] 이를 위해 개발된 기술 중 여러 용도에 가장 적합한 기술이 이차전지 기반 기술이다. 이차전지의 경우 개인 IT 디바이스 등에 적용될 수 있을 정도로 소형화가 가능하며, 전기자동차, 전력 저장 장치 등에 적용될 수도 있기 때문에 이에 대한 관심이 대두되고 있다. 이런 이차전지 기술 중, 이론적으로 에너지 밀도가 가장 높은 전지 시스템인 리튬 이차 전지가 각광을 받고 있으며, 현재 여러 디바이스에 적용되고 있다.

[0005] 일반적으로 음극의 전위는 리튬 이차 전지에 사용되는 전해질의 전위창(potential window)보다 낮으므로, 전해질은 전지의 활성화 또는 충/방전 단계에서 음극 상에서 환원되며 분해된다. 이렇게 환원 분해된 전해질의 산물은 리튬 이온은 투과시키지만, 전해질의 추가 분해반응은 억제시킬 수 있는 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 막을 형성하게 된다.

[0006] 한편, 리튬 이차 전지는, 충방전 혹은 저장 도중 전극의 계면 저항이 증가하고, 용량이 감퇴된다는 문제점이 존재한다. 이러한 문제의 원인 중 하나로 제시되고 있는 것이 전해질에 포함되어 있는 염의 추가 분해반응이다.

[0007] 예를 들어, 리튬 이차 전지가 구동됨에 따라 음극 상에 SEI 막이 형성된 이후에도 전해질에 포함되어 있는 염이 추가 반응을 일으키게 되면, SEI 막의 일부분의 두께만이 더 두꺼워져 SEI 막의 두께가 불균일해질 수 있다. 한편, SEI 막이 전해질의 추가 반응에 의하여 초기에 형성된 SEI 막이 되려 손상될 수도 있다. 이로 인하여 전해질은 연쇄적인 분해반응을 일으킬 수 있고, 음극의 자가 방전을 유발시킬 수 있다.

[0008] 또한, 상기 SEI 막이 불완전하게 형성되면, 전해액의 추가적인 분해반응을 억제시키지 못하고, SEI 막을 손상시킴과 동시에 계면 저항을 상승시켜, 전체 전지의 전위가 저하될 수 있고, 전지의 용량 특성이 저하될 수 있다. 특히, 전지가 과충전되는 경우, 전해액의 추가적인 분해반응이 더 활발하게 일어날 수 있어, 상기와 같은 문제점이 발생함은 물론, 계면 저항 상승에 따른 전지 내부의 발열, 발화 현상이 문제될 수 있다.

[0009] 한편, 최근에는 전지의 안전성 개선을 위해 고체 폴리머 전해질, 고체 전해질을 전지에 적용하려는 연구가 활발하게 진행 중인데, 고체 형태의 전해질의 경우, 액체나 젤 형태의 전해질을 전지에 적용하는 경우보다 계면 저항에 더 크게 영향을 받게 되어 문제된다.

[0010] 나아가, 최근에는 전해질 성분 관련, 유기 전해질 이외에 무기 전해질을 도입하려는 시도 또한 증가하고 있는데, 무기 전해질 또한 계면 저항에 더 크게 영향을 받는다는 문제도 존재한다.

[0011] 따라서, 전극 상에 안정적인 유무기 전해질막을 먼저 형성한 뒤, 전지에 도입하여 전해질막이 손상되는 것을 억제시키는 방법을 고안해볼 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0038735호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 전극의 표면에 화학적, 기계적으로 안정적인 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 형성시켜, 계면 저항을 감소시키고, 용량 특성 및 수명 특성, 고온 안전성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지용 전극을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 일 측면에서, 본 발명은, 전극 집전체를 제1 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 후 전류를 가하여 제1전해질막을 형성시키는 단계 및 상기 제1전해질막이 형성된 전극 집전체를 제2조성물에 침지시킨 후 전류를 가하여 제2 전해질막을 형성시키는 단계를 포함하고, 상기 제1 전해질막 형성용 조성물 및 제2 전해질막 형성용 조성물 중 하나가 유기 전해질막 형성용 조성물이고, 다른 하나가 조성물은 무기 전해질막 형성용 조성물이며, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법을 제공한다.

[0017] [화학식 1]

[0018] $MM'X_n-m(SO_2)$

[0019] M은 Li, Na, K 및 Rb로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이고, M'는 Al, Ga, In 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이며, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로겐 원소이고, n은 1 내지 6인 정수이며, m은 1 내지 10인 정수이다.

[0020] 예를 들어, 상기 제1 전해질막 형성용 조성물은 유기 전해질막 형성용 조성물이고, 상기 제2 전해질막 형성용 조성물은 무기 전해질막 형성용 조성물일 수 있다.

[0021] 또 다른 예를 들어, 상기 제2 전해질막 형성용 조성물은 무기 전해질막 형성용 조성물이고, 상기 제1 전해질막 형성용 조성물은 유기 전해질막 형성용 조성물일 수 있다.

[0022] 상기 유기 전해질막 형성용 조성물은, 유기용매를 포함하고, 상기 유기용매는, 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 아세테이트계 화합물, 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 글라임계 화합물, 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 에테르계 화합물 및 할로겐 원소가 치환 또는 비치환된 니트릴계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0023] 한편, 상기 유기 전해질막 형성용 조성물은 리튬염을 포함할 수 있다.

[0024] 또한, 상기 유기 전해질막 형성용 조성물은, 첨가제를 더 포함하며, 상기 첨가제는, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 프로판설통, 프로펜설통, 리튬 다이플루오로(옥살라토)포스페이트, 리튬 다이플루오로(옥살라토)보레이트, 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, 숙신나이트릴, 숙신산무수물, 에틸렌 설페이트, 에틸렌 글리콜비스(프로피오나이트릴)에터, 리튬 테트라플루오로보레이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 리튬다이플루오로포스페이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0025] 예를 들어, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, $LiAlCl_4-3(SO_2)$ 및 $NaAlCl_4-2(SO_2)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있다.

[0026] 이때, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물은, 무기 이온성 액체를 더 포함할 수 있다.

[0027] 또 다른 측면에서, 본 발명은, 전극 집전체 및 상기 전극 집전체 상에 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 포함하고, 상기 무기 전해질막은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 환원되어 형성되는 것인 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.

[0028] 이때, 상기 유기 전해질막 및 무기 전해질막은 하나의 층에 혼재되어 존재할 수 있다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법을 사용하여 전극을 제조하게 되면, 이미 전극 상에 화학적, 기계적으로 안정적인 유기 전해질막 및 무기 전해질막이 모두 형성되어 있어, 전지 내 계면저항이 낮고, 전지의 고온 안전성 및 용량 특성 또한 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명에 대해 보다 자세히 설명한다.

[0033] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 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.

[0034] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0035] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

<리튬 이차 전지용 전극의 제조방법>

[0038] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전극의 제조방법은 (1) 제1전해질막 형성 단계, (2) 제2전해질막 형성 단계를 포함한다. 이하 각 단계 별로 설명한다.

(1) 제1전해질막 형성 단계

[0041] 먼저, 전극집전체 상에 제1전해질막을 형성시키기 위해 사용되는 제1전해질막 형성용 조성물을 준비한다.

[0043] 상기 전극집전체로서, 금속 박막 자체를 사용할 수도 있고, 전극 활물질층이 형성된 기재를 사용할 수도 있다.

[0044] 상기 금속박막에 사용되는 금속은 구리, 니켈 및 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0045] 한편, 상기 금속박막은, 단층 구조이거나 다층 구조일 수 있으며, 다층 구조의 금속 박막인 경우, 리튬을 포함하는 금속 층을 적어도 한 층 이상 포함할 수 있다.

[0046] 구체적인 예를 들어, 상기 금속박막이 구리 및 니켈으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 또는 이들의 조합으로 구성되는 경우, 상기 금속박막은 표면에 리튬을 포함하는 금속 층을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 리튬 금속 층을 더 포함하기 위한 방법으로는, 금속박막 상에 리튬 금속을 압연, 스퍼터링 또는 전해 도금방식 등, 통상의 금속 층을 형성하는 방법들을 제한 없이 사용할 수 있다.

[0047] 상기와 같이 리튬 금속 층을 더 포함하는 금속박막을 사용하는 경우, 전지가 충전되는 동안 리튬 이온(Li+)이 제1전해질막을 통하여 유입되어 리튬 금속으로 증착(deposition)될 때, 표면 에너지 측면 상 리튬 금속 층을 포함하지 않는 금속박막을 사용하는 경우보다 더 균일하게 증착될 수 있다. 이는, 표면 에너지 측면상 needle-like 형태가 아닌, granular 또는 layer 형태의 리튬 금속으로 증착되기 때문이다.

[0048] 한편, 전극 활물질층이 형성된 기재를 전극 집전체로 사용하는 경우, 기재는 일반적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가진다. 이러한 기재는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별

히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[0049] 제조하려는 리튬 이차 전지용 전극이 양극인 경우, 상기 전극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있고, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함한다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Mn}_{y_1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y_1 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Ni}_{z_1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z_1 < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y_2}\text{Co}_{y_2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y_2 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-y_3}\text{Mn}_{y_3}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y_3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_2}\text{Co}_{z_2}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z_2 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p_1 < 1$, $0 < q_1 < 1$, $0 < r_1 < 1$, $p_1+q_1+r_1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_2+q_2+r_2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_3}\text{Co}_{q_3}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_1})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군에서 선택되고, p_3 , q_3 , r_3 및 s_1 은 각각 독립적인 원소들의 원자 분율로서, $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_1 < 1$, $p_3+q_3+r_3+s_1=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[0050] 제조하려는 리튬 이차 전지용 전극이 음극인 경우, 상기 전극 활물질은, 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeO_x); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.

[0052] 다음으로, 상기 제1 전해질막 형성용 조성물에 대하여 설명한다.

[0053] 상기 제1 전해질막 형성용 조성물은 제1 전해질막을 형성하기 위한 것으로, 상기 제1 전해질막은 유기 전해질막 또는 무기 전해질막일 수 있다. 상기 제1 전해질막이 유기 전해질막인 경우에는 후술한 제2 전해질막이 무기 전해질막이어야 하며, 상기 제1 전해질막이 무기 전해질막인 경우에는 후술할 제2 전해질막이 유기 전해질막이어야 한다. 즉, 본 발명에 따라 제조되는 리튬 이차 전지용 전극은 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 포함하기만 하면 되고, 그 순서는 특별히 제한되지 않는다.

[0055] 유기 전해질막이 먼저 형성되는 경우, 유기 전해질막 성분이 작업 전극의 계면 근처에 더 많이 분포할 수 있고, 반대로, 무기 전해질막이 먼저 형성되는 경우에는, 무기 전해질막 성분이 작업 전극의 계면 근처에 작업 전극의 계면 근처에 더 많이 분포할 수 있다. 따라서, 전해질막의 생성 순서에 따라 전극 계면 부근은 물론, 전해질막 내부에 포함되는 유기/무기 성분의 분포가 상이할 수 있다. 상기 유기 전해질막 형성 또는 무기 전해질막 형성 순서는 리튬 이차 전지의 적용 분야, 그에 따라 사용되는 리튬 이차 전지용 전해질의 종류에 따라 설정될 수 있다.

[0056] 따라서, 상기 제1 전해질막 형성용 조성물은 유기 전해질막 형성용 조성물 또는 무기 전해질막 형성용 조성물일 수 있다. 이하, 각 전해질막 형성용 조성물에 대하여 설명한다.

[0057] 상기 유기 전해질막 형성용 조성물은, 환원 반응에 의하여 유기 전해질막을 형성하는 것으로서, 상기 전극들 사이에 이온을 전달하는 역할도 수행한다.

[0058] 상기 유기 전해질막 형성용 조성물은 유기용매를 포함할 수 있다. 상기 유기용매는, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 아세테이트계 화합물, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 글라임계 화합물, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 에테르계 화합물 및 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 니트릴계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 할로젠 원소는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이다.

[0059] 이때, 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 카보네이트계 화합물의 경우, 크게 환형 카보네이트계 화합물 또는 선

형 카보네이트계 화합물로 나눌 수 있다.

- [0060] 상기 환형 카보네이트계 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트 (fluoroethylene carbonate, FEC)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물은, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 아세테이트계 화합물 또한 크게 환형 아세테이트계 화합물 또는 선형 아세테이트계 화합물로 나눌 수 있다.
- [0062] 상기 환형 아세테이트계 화합물의 구체적인 예로는, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤과 같은 환형 에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한, 상기 선형 아세테이트계 화합물은, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트와 같은 선형 에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 글라임계 화합물은 글라임(glyme) 및 폴리 글라임(polyglyme) 화합물을 포함한다. 구체적인 예를 들어, 상기 글라임계 화합물은 디메틸에테르(CH₃OCH₃), 에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃OCH₂CH₂OCH₃), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃), 디에틸렌글리콜 디에틸에테르(C₂H₅(OCH₂CH₂)₂OC₂H₅), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃), 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르(C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅) 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(CH₃(OCH₂CH₂)₄OCH₃)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 또한, 상기 할로젠 원소가 치환 또는 비치환된 에테르 화합물로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르 및 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥살란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 한편, 상기 니트릴계 화합물로는, 아세토니트릴, 모노-니트릴, 디-니트릴 및 트리-니트릴으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 한편, 본 발명의 유기 전해질막 형성용 조성물은, 리튬염을 포함할 수 있다. 리튬염이 상기 농도 범위 내로 포함되는 경우, 리튬염이 상기 범위 내로 포함되는 경우, 리튬 이온이 충분히 공급되어, 리튬 이온 수율(Li⁺ transference number) 및 리튬 이온의 해리도가 향상될 수 있다.
- [0067] 구체적으로, 상기 리튬염은, 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 양이온으로 Li⁺를 포함하고, 음이온으로 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0068] 이때, 본 발명의 유기 전해질막 형성용 조성물은, 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제는 첨가제의 구체적인 예시로서, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 프로판설통, 프로펜설통, 리튬 다이플루오로(옥살라토)포스페이트, 리튬 다이플루오로(옥살라토)보레이트, 리튬테트라플루오로옥살레이트포스페이트, 숙신나이트릴, 숙신산무수물, 에틸렌 설페이트, 에틸렌글리콜비스(프로피오나이트릴)에터, 리튬 테트라플루오로보레이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 및 리튬다이플루오로포스페이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 첨가제로 사용할 수 있다. 첨가제로서 상기 나열된 화합물들을 함께 사용하는 경우, 전극 상에 안정적

인 전해질 막의 형성 반응이 더 원활하게 진행될 수 있다.

- [0069] 다음으로, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함한다.
- [0070] [화학식 1]
- [0071] $MM'X_n-m(SO_2)$
- [0072] M은 Li, Na, K 및 Rb로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이고, M'는 Al, Ga, In 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이며, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠 원소이고, n은 1 내지 6인 정수이며, m은 1 내지 10인 정수이다.
- [0073] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, $LiAlCl_4-3(SO_2)$ 및 $NaAlCl_4-2(SO_2)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있다.
- [0074] 이때, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물은 무기 이온성 액체를 더 포함할 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 상기 무기 이온성 액체는 비스(플루오로설포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide, FSI), 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, TFSI), 비스(펜타플루오로설포닐)이미드(bis(pentafluoroethylsulfonyl) imide, PFSI) 및 헥사플루오로포스포니움(hexafluorophosphate, PF_6)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 음이온을 포함할 수 있다.
- [0076] 또한, 상기 무기 이온성 액체는 N,N-디에틸-N-메틸-N-(2-메톡시에틸)암모늄(N,N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium, DEME), N-에틸-N-메틸피롤리디늄(N-ethyl-N-methylpyrrolidinium, P12), N-메틸-N-프로필피롤리디늄(N-methyl-N-propylpyrrolidinium, P13), N-부틸-N-메틸피롤리디늄(N-butyl-N-methylpyrrolidinium, P14), 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸리움(1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium, C2dmim), 2,3-디메틸-1-프로필이미다졸리움(2,3-dimethyl-1-propylimidazolium, C3dmim), 1-부틸-3-메틸이미다졸리움(1-butyl-3-methylimidazolium, C4mim), 1-부틸-2,3-디메틸이미다졸리움(1-butyl-2,3-dimethylimidazolium, C4dmim), N-메틸-N-프로필 피페리디늄(N-methyl-N-propyl piperidinium, PP13), N-부틸-N-메틸피페리디늄(N-butyl-N-methylpiperidinium, PP14), 트리에틸펜틸포스포니움(triethylpentylphosphonium, P2225) 및 트리에틸옥틸포스포니움(triethyloctylphosphonium, P2228)로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 양이온을 포함할 수 있다.
- [0077] 구체적으로, 상기 무기 이온성 액체로서, P12-FSI, P12-TFSI, P12-PFSI, P12- PF_6 , P13-FSI, P13-TFSI, P13-PFSI, P13- PF_6 , P14-FSI, P14-TFSI, P14-PFSI, P14- PF_6 , C2dmim-FSI, C2dmim-TFSI, C2dmim-PFSI, C2dmim- PF_6 , C3dmim-FSI, C3dmim-TFSI, C3dmim-PFSI, C3dmim- PF_6 , C4mim-FSI, C4mim-TFSI, C4mim-PFSI, C4mim- PF_6 , C4dmim-FSI, C4dmim-TFSI, C4dmim-PFSI, C4dmim- PF_6 , PP13-FSI, PP13-TFSI, PP13-PFSI, PP13- PF_6 , PP14-FSI, PP14-TFSI, PP14-PFSI, PP14- PF_6 , P2225-FSI, P2225-TFSI, P2225-PFSI, P2225- PF_6 , P2228-FSI, P2228-TFSI, P2228-PFSI 및 P2228- PF_6 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 무기 이온성 액체로서, 무기 고분자 이온성 액체를 사용할 수 있다.
- [0079] 이후, 상기 전극집전체를 제1 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 후 전류를 가하여 제1전해질막을 형성시킨다.
- [0080] 전류가 가해지는 동안 전극 집전체 계면에서 전기화학적 산화반응(oxidation, $A \rightarrow A^+ + e^-$)이 일어나고, 제1전해질막 형성용 조성물은 전극 집전체 계면에서 환원반응(reduction, $B^+ + e^- \rightarrow B$)을 일으키면서 제1전해질막을 형성하게 된다.
- [0081] 이때, 제조하려는 전극의 종류, 사용되는 전해질막 형성용 조성물의 성분 등에 따라서, 가해지는 전류의 조건을 달라질 수 있으며, 전류 조건이 제한되지 않는다.
- [0082] 리튬 이차 전지용 전극 상에 본 발명에 따른 별도의 전해질막 형성 처리 단계를 거치지 않고, 곧바로 완전 전지 형태로 조립한 뒤 초기 충전하는 경우(포메이션(formation) 단계)에서도 리튬 이차 전지용 전해질에 의하여 리튬 이차 전지용 전극 상에 전해질막은 형성될 수 있다.
- [0083] 다만, 전해질막을 구성하는 성분들의 경우, 전해질 조성에 따라 달라질 수 있는데, 리튬 이차 전지용 전해질은,

전해질막 형성 이외에도 전지의 다른 성능 또한 고려해야 하므로, 초기 충전 단계에서 전해질막이 형성되는 도중 전해질의 용매가 먼저 분해되는 등 부반응이 발생할 수 있다. 이러한 부반응에 의하여 초기 충전 단계에서의 전해질막은 안정적이고 균일하게 형성되지 않는다는 문제점이 있었다.

[0084] 이때, 리튬 이차 전지용 전극 표면 상에 안정적으로 전해질막이 형성되지 않는 경우, 전해질막이 전극/전해질 간의 추가적인 계면 반응을 억제시키지 못하고 이온의 흐름 또한 조절할 수 없어, 고온 조건, 과충전 조건 등에서 전해질막이 쉽게 붕괴될 수 있다. 전해질막이 붕괴되면, 전극/전해질 계면반응을 억제시키지 못하여, 부반응에 따른 발열, 열폭주 현상까지 발생할 수 있어, 리튬 이차 전지의 수명특성이 열화됨은 물론, 고온에서의 안전성 또한 저하될 수 있다.

[0085] 따라서, 본 발명의 경우, 전해질막이 이미 형성된 전극을 리튬 이차 전지용 전극으로 사용하여 상기와 같은 문제점을 극복하였다. 또한, 본 발명의 경우, 유기 전해질막 및 무기 전해질막도 함께 형성되어 화학적, 기계적 성능 또한 개선될 수 있다.

[0087] 상기 제1전해질막이 전극 집전체 상에 형성된 후, 상기 전극 집전체를 분리한다. 분리하는 과정에서, 전극 집전체를 건조하거나, 불순물들을 제거하기 위한 세척 공정 등을 추가적으로 더 거칠 수 있으나, 특정 공정에 한정되는 것은 아니며, 제한 없이 처리 공정을 거칠 수 있다.

[0089] **(2) 제2전해질막 형성 단계**

[0090] 다음으로, 상기 제2전해질막을 형성하는 단계에 대해 설명한다.

[0091] 일반적으로, 리튬 이차 전지용 전해질은 유기 화합물 및 무기 화합물 간의 용해성을 고려하여, 유기 전해질 또는 무기 전해질을 단독으로 사용한다. 따라서, 리튬 이차 전지의 포메이션 단계를 통해 형성되는 전해질막은 유기 전해질막 또는 무기 전해질막으로 형성되는 한계가 존재한다.

[0092] 다만, 유기 전해질을 사용하는 경우에도, LiF와 같은 무기 전해질 성분 일부가 전해질 막 내에 포함될 수는 있는데, 무기 전해질을 사용할 때에만 형성될 수 있는 무기 화합물 성분은 유기 전해질을 사용하는 경우에는 전해질 막 내에 포함될 수 없어 리튬 이차 전지의 화학적, 기계적 안전성이 상대적으로 낮다. 한편, 무기 전해질만을 단독으로 사용하는 경우에는, 전지 저항이 유기 전해질을 사용하는 경우보다 높아 리튬 이차 전지의 구동성이 낮다는 문제점이 있다.

[0093] 본 발명의 경우, 리튬 이차 전지용 전극에 미리 형성되는 전해질막의 성분이 유기 화합물 및 무기 화합물의 환원반응물을 모두 포함하고 있어, 리튬 이차 전지용 전해질로서 유기화합물만을 포함하는 경우에도, 전해질막 내에 무기 화합물의 환원반응물이 포함되어 기계적 성능이 더 개선될 수 있고, 리튬 이차 전지용 전해질로서 무기 화합물만을 포함하는 경우에도, 전해질막 내에 유기 화합물의 환원반응물이 포함되어 이온전도성 등이 더 개선될 수 있다.

[0094] 따라서, 리튬 이차 전지용 전해질로서, 어떠한 것을 사용하는 경우에도 전극 계면 상에 형성된 전해질막 성분은 유무기 화합물을 모두 포함하고 있으므로, 리튬 이차 전지 내의 화학적, 기계적 안전성이 개선될 수 있다.

[0096] 상기 제1전해질막을 형성하기 위하여 유기 전해질막 형성용 조성물을 사용한 경우에는 상기 제2전해질막을 형성하기 위해서는 무기 전해질막 형성용 조성물을 사용한다. 반대로, 상기 제1전해질막을 형성하기 위하여 무기 전해질막 형성용 조성물을 사용한 경우에는 상기 제2전해질막을 형성하기 위해서는 유기 전해질막 형성용 조성물을 사용한다. 상기 유기 전해질막 형성용 조성물 및 무기 전해질막 형성용 조성물에 대해서는 상술한 내용과 동일한 바 기재를 생략한다.

[0098] 한편, 상기 제2전해질막 형성용 조성물이 무기 전해질막 형성용 조성물인 경우에도 제조하려는 전극의 종류, 사용되는 전해질막 형성용 조성물의 성분 등에 따라서, 가해지는 전류의 조건을 달라질 수 있으며, 전류 조건이 제한되지 않는다.

[0099] 상기 제2전해질막을 형성시킨 후, 상기 전극 집전체를 분리한다. 분리하는 과정에서, 전극 집전체를

건조하거나, 불순물들을 제거하기 위한 세척 공정 등을 추가적으로 더 거칠 수 있으나, 특정 공정에 한정되는 것은 아니며, 제한 없이 처리 공정을 거칠 수 있다.

[0101] <리튬 이차 전지용 전극>

[0102] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 전극 집전체 및 상기 전극 집전체 상에 형성된 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 포함한다.

[0103] 이때, 상기 유기 전해질막은 유기 전해질막 형성용 조성물이 환원되어 형성되는 것이고, 상기 무기 전해질막은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 무기 전해질막 형성용 조성물이 환원되어 형성되는 것이다. 예를 들어, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 환원되어 형성되는 화합물로서는, LiCl, Li₂SO₄, Al₂O₃ 등이 있으며, 상기 나열된 화합물들로 한정되는 것은 아니다.

[0104] 한편, 상기 전극 집전체, 유기 전해질막 형성용 조성물 및 무기 전해질막 형성용 조성물 및 환원과정에 대해서는 이미 상술한 내용과 동일하므로 기재를 생략한다.

[0105] [화학식 1]

[0106] $MM'X_n-m(SO_2)$

[0107] M은 Li, Na, K 및 Rb로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이고, M'는 Al, Ga, In 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 금속원소이며, X는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택되는 할로젠 원소이고, n은 1 내지 6인 정수이며, m은 1 내지 10인 정수이다.

[0108] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 양극 또는 음극일 수 있으며, 양극과 음극에 모두 사용될 수도 있다.

[0110] 한편, 상기 유기 전해질막과 무기 전해질막은 각각 별도의 층을 형성하고 있을 수도 있고, 유기 전해질막과 무기 전해질막이 하나의 층에 혼재되어 존재할 수도 있다. 유기 전해질막과 무기 전해질막이 하나의 층에 혼재되어 존재할 경우,

[0111] 유기 전해질막과 무기 전해질막이 명확하게 구별되지 않으나, 전극 집전체 계면을 기준으로 전해질막 내부의 성분의 분포도에 차이가 있을 수 있다.

[0113] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[0115] [실시예]

[0116] 1. 실시예 1

[0117] 상대전극으로 리튬 금속박막을 준비하고, 기준전극으로 리튬 금속박막을, 작업전극으로 구리 금속박막을 준비한 뒤, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC):에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)=0.5:2.5:7 부피비로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1M 농도가 되도록 혼합한 뒤(10g) 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC)를 1 중량%로 첨가한 것을 유기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상기 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 유기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0.2V가 되도록 전류를 가하여 유기 전해질막을 형성하였다. 이후, 유기 전해질막이 형성된 작업전극을 분리한 후 상기 유기 전해질막이 형성된 구리 금속박막을 작업전극으로, 상대전극으로 리튬 금속박막, 기준전극으로 리튬 금속박막을 준비한 뒤, LiAlCl₄-3(SO₂) 용액 10g을 무기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0.2V가 되도록 전류를 가하여 무기 전해질막을 형성하였다. 이후, 작업전극을 분리한 후 건조시켜 리튬 이차

전지용 음극을 제조하였다.

[0119] **2. 실시예 2**

[0120] 작업전극으로서 리튬 금속이 증착된 구리 금속박막을 사용하고, 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 형성할 때, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0.2V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0122] **3. 실시예 3**

[0123] 작업전극으로서 흑연전극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0125] **4. 실시예 4**

[0126] 유기 전해질막 형성용 조성물의 용매로서, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC):에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC): 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥살란(TFDOL)=0.5:2.5:6:1 부피비로 혼합된 용매를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0128] **5. 실시예 5**

[0129] 유기 전해질막 형성용 조성물의 첨가제로서, 비닐렌카보네이트(VC) 1 중량%, 리튬디플루오로(옥살레이트)포스페이트(LiDFOP) 0.5 중량% 및 1,3-프로펜설톤(PRS) 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0131] **6. 실시예 6**

[0132] 무기 전해질막 형성용 조성물에 무기 이온성 액체로서 (N-butyl-N-methylpyrrolidinium)-FSI(P14-FSI)를 30 중량% 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0134] **7. 실시예 7**

[0135] 유기 전해질막을 형성할 때, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0137] **8. 실시예 8**

[0138] 무기 전해질막을 형성할 때, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0140] **9. 실시예 9**

[0141] 상대전극으로 리튬 금속박막을 준비하고, 기준전극으로 리튬 금속박막을, 작업전극으로 구리 금속박막을 준비한 뒤, LiAlCl₄-3(SO₂) 용매를 10g 첨가한 것을 무기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상기 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0.2V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 무기 전해질막을 형성시켰다. 이후, 무기 전해질막이 형성된 작업전극을 분리한 후 건조시켰다. 이후 상기 무기 전해질막이 형성된 구리 금속박막을 작업전극으로, 상대전극으로 리튬 금속박막, 기준전극으로 리튬 금속박막을 준비한 뒤, 용매 플루오로에틸렌카보네이

트(FEC):에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)=0.5:2.5:7 부피비로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1M 농도가 되도록 혼합한 뒤(10g) 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC)를 1 중량%로 첨가한 것을 유기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 유기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0.2V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 유기 전해질막을 형성시켰다. 이후 작업전극을 분리한 후 건조시켜 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0143] **10. 실시예 10**

[0144] 작업전극으로서 리튬 금속이 증착된 구리 금속박막을 사용하고, 유기 전해질막 및 무기 전해질막을 형성할 때, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 -0.2V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0146] **11. 실시예 11**

[0147] 유기 전해질막 형성용 조성물로서 디메틸에테르(DME)에 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI)가 3M 농도가 되도록 혼합한 뒤(10g) 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC)를 1 중량%로 첨가하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0149] **12. 실시예 12**

[0150] 유기 전해질막 형성용 조성물의 첨가제로서, 비닐렌카보네이트(VC) 1 중량%, 리튬디플루오로(옥살레이트)포스페이트(LiDFOP) 0.5 중량% 및 LiBr 1 중량%를 사용한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0152] **13. 실시예 13**

[0153] 무기 전해질막 형성용 조성물로서 (1-butyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imidazolium)-FSI(C4mim-FSI)를 20 중량% 더 첨가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0155] **14. 실시예 14**

[0156] 무기 전해질막을 형성할 때, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 -0.2V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0158] **15. 실시예 15**

[0159] 유기 전해질막을 형성할 때, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 -0.2V가 되도록 전류를 가한 것을 제외하고는 실시예 9와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0161] **16. 실시예 16**

[0162] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 양극 활물질 ($(\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2)$, NCM811): 도전재 (변들형 탄소 나노튜브): 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 97.7:0.3:2 중량비로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 알루미늄 박막에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극 집전체를 제조하였다.

[0163] 이후, 상대전극으로 리튬 금속박막을 준비하고, 기준전극으로 리튬 금속박막을, 작업전극으로 상기 양극 집전체를 준비한 뒤, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC):에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)=0.5:2.5:7 부피비로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1M 농도가 되도록 혼합한 뒤(10g) 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC)를 1 중량%로

첨가한 것을 유기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상기 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 유기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 4.25V가 되도록 전류를 가하여 유기 전해질막을 형성하였다. 이후, 유기 전해질막이 형성된 작업전극을 분리한 후 상기 유기 전해질막이 형성된 구리 금속박막을 작업전극으로, 상대전극으로 리튬 금속박막, 기준전극으로 리튬 금속박막을 준비한 뒤, $\text{LiAlCl}_4\text{-3}(\text{SO}_2)$ 용액 10g을 무기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤, 전압이 OCV에서 4.25V가 되도록 전류를 가하여 무기 전해질막을 형성하였다. 이후, 작업전극을 분리한 후 건조시켜 리튬 이차 전지용 양극을 제조하였다.

[0165] **[비교예]**

[0166] **1. 비교예 1**

[0167] 구리 금속박막(두께: 20 μm)을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.

[0169] **2. 비교예 2**

[0170] 리튬 금속이 표면에 증착된 구리 금속박막(두께: 20 μm)을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.

[0172] **3. 비교예 3**

[0173] 실리콘(Si) 전극을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.

[0175] **4. 비교예 4**

[0176] 그래파이트(Graphite) 전극을 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.

[0178] **5. 비교예 5**

[0179] 상대전극으로 리튬 금속박막을 준비하고, 기준전극으로 리튬 금속박막을, 작업전극으로 구리 금속박막을 준비한 뒤, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC):에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)=0.5:2.5:7 부피비로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1M 농도가 되도록 혼합한 뒤(10g) 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC)를 1 중량%로 첨가한 것을 유기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상기 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 유기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0.2V가 되도록 전류를 가하여 유기 전해질막을 형성하였다. 이후, 유기 전해질막이 형성된 작업전극을 분리하여 유기 전해질막만이 형성된 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.

[0181] **6. 비교예 6**

[0182] 상대전극으로 리튬 금속박막을 준비하고, 기준전극으로 리튬 금속박막을, 작업전극으로 구리 금속박막을 준비한 뒤, $\text{LiAlCl}_4\text{-3}(\text{SO}_2)$ 용액 10g을 무기 전해질막 형성용 조성물로서 준비한다. 상기 상대전극, 기준전극과 작업전극을 순서대로 배치시킨 뒤, 상기 무기 전해질막 형성용 조성물에 침지시킨 뒤, 전압이 OCV(Open Circuit Voltage)에서 0.2V가 되도록 전류를 가하여 무기 전해질막을 형성시켰다. 이후, 무기 전해질막이 형성된 작업전극을 분리한 후 건조시켜 무기 전해질막만이 형성된 리튬 이차 전지용 음극으로 준비하였다.

[0184] **7. 비교예 7**

[0185] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 양극 활물질 ($(\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2)$, NCM811): 도전재 (변들형 탄소 나노튜브

브): 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 97.7:0.3:2 중량비로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 20 μ m인 알루미늄 박막에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극 집전체를 제조하였다. 상기 양극 집전체를 리튬 이차 전지용 양극으로 준비하였다.

[0187] **[리튬 이차 전지 제조]**

[0188] **(1) 실시예 1~15 및 비교예 1~6에 따른 리튬 이차 전지 제조**

[0189] 양극 활물질로 4.2V급 LiCoO₂ 화합물 94 중량%, 도전제로 카본 블랙 4 중량%, 바인더 성분으로 PvDF 2 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 20 μ m 두께의 알루미늄(Al) 박막 표면에 상기 양극 활물질 슬러리를 10 μ m 두께로 도포한 후 건조하여 양극 활물질 층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극을 제조하였다.

[0190] 리튬 이차 전지용 전해질로서 플루오르에틸렌카보네이트(FEC), 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)가 5:25:70 부피비로 혼합된 전해액에 LiPF₆를 1M 농도가 되도록 첨가한 후, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VEC)를 전해액 전체 중량에 대하여 1 중량% 첨가하였다.

[0191] 분리막으로서 폴리에틸렌(PE) 시트를 준비하였다. 상기 제조된 양극, 분리막 및 상기 실시예 1~16 및 비교예 1~6에 따라 제조된 음극을 순서대로 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 상기 전극조립체를 파우치형 전지케이스에 수납한 뒤 리튬 이차 전지용 전해질을 주액하여 각각의 실시예 및 비교예에 따른 4.2V 급 리튬 이차 전지(Full cell)를 제조하였다.

[0193] **(2) 실시예 16 및 비교예 7에 따른 리튬 이차 전지 제조**

[0194] 용제인 증류수에 음극 활물질 (그래파이트): 도전제 (카본 블랙): 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))가 97:0.5:2.5 중량비로 혼합된 혼합물을 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질을 두께가 10 μ m인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0195] 리튬 이차 전지용 전해질로서 플루오르에틸렌카보네이트(FEC), 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)가 5:25:70 부피비로 혼합된 전해액에 LiPF₆를 1M 농도가 되도록 첨가한 후, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VEC)를 전해액 전체 중량에 대하여 1 중량% 첨가하였다.

[0196] 분리막으로서 폴리에틸렌(PE) 시트를 준비하였다. 상기 제조된 음극, 분리막 및 상기 실시예 16 및 비교예 7에 따라 제조된 양극을 순서대로 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 상기 전극조립체를 파우치형 전지케이스에 수납한 뒤 리튬 이차 전지용 전해질을 주액하여 각각의 실시예 16 및 비교예 7에 따른 4.2V 급 리튬 이차 전지(Full cell)를 제조하였다.

[0198] **[실험예]**

[0199] **1. 실험예 1: 리튬 이차 전지의 용량 평가**

[0200] 상기 실시예 1 내지 16에서 제조된 리튬 이차 전지와 비교예 1 내지 7에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 포메이션(formation)시킨 후, 각각 상온(25 $^{\circ}$ C)의 온도 조건, 고온(45 $^{\circ}$ C)의 온도 조건에서 실시예 1의 용량을 기준 용량으로 하여, 기준 용량 대비 각각의 용량을 비교한 값을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

| | 용량 비율 ((%), 실시예 1 기준) | |
|-------|-----------------------|---------------------|
| | 상온(25 $^{\circ}$ C) | 고온(45 $^{\circ}$ C) |
| 실시예 1 | 100 | 100 |
| 실시예 2 | 105 | 110 |
| 실시예 3 | 102 | 103 |
| 실시예 4 | 101 | 102 |

[0202]

| | | |
|--------|-----|-----|
| 실시예 5 | 100 | 100 |
| 실시예 6 | 98 | 99 |
| 실시예 7 | 100 | 100 |
| 실시예 8 | 100 | 100 |
| 실시예 9 | 100 | 100 |
| 실시예 10 | 103 | 108 |
| 실시예 11 | 101 | 97 |
| 실시예 12 | 99 | 102 |
| 실시예 13 | 95 | 97 |
| 실시예 14 | 100 | 100 |
| 실시예 15 | 100 | 100 |
| 실시예 16 | 97 | 99 |
| 비교예 1 | 76 | 55 |
| 비교예 2 | 48 | 24 |
| 비교예 3 | 52 | 21 |
| 비교예 4 | 63 | 60 |
| 비교예 5 | 81 | 62 |
| 비교예 6 | 78 | 65 |
| 비교예 7 | 94 | 92 |

[0203] 상기 표 1을 참조하면, 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 용량 비율이 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지 용량비율보다 상온(25℃) 및 고온(45℃) 조건에서 모두 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[0205] **2. 실험예 2. 계면 저항 측정 실험**

[0206] 상기 실시예 1 내지 15에서 제조된 리튬 이차 전지와 비교예 1 내지 6에 따라 제조된 리튬 이차 전지에 대해 Biologic VMP3 장치(1MHz ~ 100uHz 범위, 25℃ 조건)를 이용하여 계면 저항을 측정하였다. 이때, 측정된 실시예 1의 계면 저항을 기준 계면저항으로 하여, 기준 계면저항 대비 각각의 계면 저항들을 비교한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0208]

| | 계면저항 비율((%), 실시예 1 기준) |
|--------|------------------------|
| 실시예 1 | 100 |
| 실시예 2 | 80 |
| 실시예 3 | 42 |
| 실시예 4 | 81 |
| 실시예 5 | 85 |
| 실시예 6 | 109 |
| 실시예 7 | 101 |
| 실시예 8 | 102 |
| 실시예 9 | 100 |
| 실시예 10 | 80 |
| 실시예 11 | 75 |
| 실시예 12 | 83 |
| 실시예 13 | 112 |
| 실시예 14 | 100 |
| 실시예 15 | 100 |
| 비교예 1 | 200 |
| 비교예 2 | 160 |
| 비교예 3 | 250 |
| 비교예 4 | 150 |
| 비교예 5 | 138 |
| 비교예 6 | 146 |

[0209] 상기 표 2를 참조하면, 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 계면저항 비율이 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지 계면저항 비율보다 더 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0211] **3. 실험예 3: 전지 고온 사이클(수명) 측정 실험**

[0212] 실시예 1 내지 16에서 제조된 리튬 이차 전지와 비교예 1 내지 7에서 제조된 리튬 이차 전지 각각에 대하여 200mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행 한 이후로 4.2 V 400mA (0.2 C, 0.05 C cut-off) CC/CV 충전과 3 V 1000 mA (0.5 C) CC 방전을 고온(45℃)에서 50회 진행하였다. 이후 50번째 방전 용량과 첫 번째 초기용량(1회 충방전을 진행한 상태에서의 방전용량)을 이용하여 용량 유지율을 계산하고 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

[0214]

| | 50 사이클 후 용량 유지율(% , 고온(45℃)) |
|--------|------------------------------|
| 실시예 1 | 91 |
| 실시예 2 | 93 |
| 실시예 3 | 93 |
| 실시예 4 | 95 |
| 실시예 5 | 96 |
| 실시예 6 | 90 |
| 실시예 7 | 91 |
| 실시예 8 | 91 |
| 실시예 9 | 92 |
| 실시예 10 | 93 |
| 실시예 11 | 97 |
| 실시예 12 | 95 |
| 실시예 13 | 87 |
| 실시예 14 | 91 |
| 실시예 15 | 91 |
| 실시예 16 | 95 |
| 비교예 1 | 0.2 |
| 비교예 2 | 5 |
| 비교예 3 | 0.5 |
| 비교예 4 | 7 |
| 비교예 5 | 62 |
| 비교예 6 | 38 |
| 비교예 7 | 72 |

[0215] 상기 표 3을 참조하면, 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 고온(45℃)에서의 용량 유지율이 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 고온(45℃)에서의 용량 유지율보다 모두 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[0217] **4. 실험 예 4: 고온 안전성 평가 (핫 박스 테스트: HOT box test)**

[0218] 실시예 1 내지 16, 비교예 1 내지 7에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지를 SOC(State Of Charge) 100%로 만충시킨 뒤, 리튬 이차 전지를 150℃에서 4시간 동안 방치하여 발화되는지 여부 및 그 발화가 시작되는 시간을 확인하는 실험을 실시하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0220]

| | 발화 여부 | 발화 시작 시간(분) |
|--------|-------|-------------|
| 실시예 1 | X | - |
| 실시예 2 | X | - |
| 실시예 3 | X | - |
| 실시예 4 | X | - |
| 실시예 5 | X | - |
| 실시예 6 | X | - |
| 실시예 7 | X | - |
| 실시예 8 | X | - |
| 실시예 9 | X | - |
| 실시예 10 | X | - |
| 실시예 11 | 0 | 200 |
| 실시예 12 | X | - |
| 실시예 13 | X | - |
| 실시예 14 | X | - |
| 실시예 15 | X | - |
| 실시예 16 | X - | - |
| 비교예 1 | 0 | 20 |
| 비교예 2 | 0 | 30 |
| 비교예 3 | 0 | 30 |
| 비교예 4 | 0 | 45 |
| 비교예 5 | 0 | 75 |
| 비교예 6 | 0 | 150 |
| 비교예 7 | 0 | 120 |

[0221]

상기 표 4를 참조하면, 실시예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 경우, 실시예 11을 제외하고 모두 발화되지 않은 반면, 비교예에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 경우, 모두 발화가 진행되었음을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 11의 경우, 발화가 진행되었지만, 발화 시작 시간이 비교예들에 비해서는 더 늦은 것을 확인할 수 있다.