



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월19일
 (11) 등록번호 10-1856830
 (24) 등록일자 2018년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/04 (2015.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 10/04 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0173862
 (22) 출원일자 2015년12월08일
 심사청구일자 2016년06월14일
 (65) 공개번호 10-2017-0067326
 (43) 공개일자 2017년06월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2008084842 A*
 KR101536560 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
김혜린
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (74) 대리인
장낙용, 이윤직, 이현송, 박건우, 최병철

전체 청구항 수 : 총 18 항

심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 **리튬 또는 리튬 화합물 코팅층이 도포되어 있는 분리막을 포함하는 전극조립체 및 이를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명은 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체로서, 상기 분리막의 전체 또는 일부에는 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬(Li) 또는 전지셀의 충방전 과정에서 리튬을 방출하는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 전극조립체를 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/1016 (2013.01)

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체로서,

상기 분리막의 전체 또는 일부에는 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬(Li) 또는 전지셀의 충방전 과정에서 리튬을 방출하는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 전극조립체에 있어서,

상기 음극은 Si계 음극 활물질을 포함하고 있으며,

상기 코팅층의 두께는 0.001 μm 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 Si계 음극 활물질은, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 복합체, 및 실리콘 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 Si계 음극 활물질의 비용량은 3200 mAh/g 내지 4200 mAh/g인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 음극은 탄소계 물질을 더 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 탄소계 물질은 흑연(graphite), 피치(pitch), 소프트 카본(soft carbon), 및 하드 카본(hard carbon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 코팅층은 음극과 대면되는 분리막 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 0.01 μm 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 10

제 1 항, 제 3항 내지 제 7항, 제 9 항 중 어느 하나에 따른 전극조립체를 제조하는 방법으로서,

(i) 폴리올레핀계 다공성 기재를 준비하는 과정;

(ii) 상기 폴리올레핀계 다공성 기재의 일면 또는 양면에 리튬 또는 리튬 화합물을 코팅하여 분리막을 제조하는 과정; 및

(iii) 리튬 또는 리튬 화합물이 코팅된 면이 음극과 대면되도록 양극-분리막-음극을 적층 및 조립하는 과정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 음극은 Si계 음극 활물질을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 과정(ii)은 화학 증착법(CVD) 또는 물리 증착법(PVD)에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 과정(ii)은 플라즈마가 인가된 상태에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서, 상기 과정(ii)은 불활성 가스 분위기에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서, 상기 과정(ii)과 과정(iii) 사이에, 분리막을 불활성 가스 분위기에서 보관하는 과정(ii')을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 불활성 가스는 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N₂), 또는 이산화탄소(CO₂)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합 가스인 것을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 17

제 10 항에 있어서, 상기 과정(ii)은, 폴리올레핀계 다공성 기재에 전지셀의 충방전 과정에서 리튬을 방출하여 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬 화합물을 포함하는 코팅액을 도포하여 수행되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 18

제 10 항에 있어서, 상기 과정(ii)에서 제조된 분리막은 25% 내지 80%의 공극률을 가지고 있는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 19

제 1 항, 제 3항 내지 제 7항, 제 9 항 중 어느 하나에 따른 전극조립체가 전해액에 함침된 상태로 전지케이스에 내장되어 있는 것을 특징으로 하는 전지셀.

청구항 20

제 19 항에 따른 전지셀을 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극조립체에 관한 것으로, 상세하게는 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬 또는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 도포되어 있는 분리막을 포함하는 전극조립체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 스마트 패드, 웨어러블 디바이스 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

- [0003] 이러한 리튬 이차전지는 집전체 상에 각각 전극 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- [0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등과 같은 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂) 등도 사용되고 있다.
- [0005] 음극 활물질로는 탄소재료가 주로 사용되고 있고, 리튬 금속, 황 화합물 등의 사용도 고려되고 있으며, 특히, 순수한 실리콘(Si)의 이론적 비용량(specific capacity)은 최대 4200 mAh/g으로서 그라파이트 탄소의 372 mAh/g 보다 월등히 크므로, 상기 Si계 활물질을 사용하는 리튬 이차전지가 많은 관심을 끌고 있으며, 일부는 탄소재료와 혼합된 전극을 사용하기도 한다.
- [0006] 그러나, 상기와 같은 Si계 활물질은 비가역 용량이 높아, 리튬 이온이 소모되면서 전지의 용량에 부정적인 영향을 미칠 수 있고, 또한 사이클 수가 진행됨에 따라 리튬 이온이 소모되어 결과적으로 사이클 수명 또한 저하될 수 있다.
- [0007] 따라서, 비가역 용량이 높은 활물질을 사용하여 전극을 제조하는 경우 비가역 용량부에 리튬이 삽입될 수 있도록 전리튬화(pre-lithiation) 과정이 포함되어야 하지만, 이러한 전리튬화 과정은 화재 및 폭발 등의 위험성이 있거나, 공정이 복잡하고, 과도한 비용이 드는 문제점이 있었다.
- [0008] 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 구체적으로, 본 발명의 목적은 분리막에 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬 또는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 도포되어 있어, 용량 특성 및 수명 특성이 우수한 전극조립체를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 목적은 또한, 전리튬화 공정 없이 높은 초기 효율을 가지는 전지를 제조하는 전극조립체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 전극조립체는 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체로서,
- [0013] 상기 분리막의 전체 또는 일부에는 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬(Li) 또는 전지셀의 충방전 과정에서 리튬을 방출하는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 도포되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 즉, 본 발명에 따른 전극조립체는 분리막에 리튬 또는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 도포되어 있어, 비가역 용량이 높은 전극 활물질을 사용하는 경우에도, 전리튬화 공정 없이 초기 효율 향상 및 사이클 수명을 확보하는 이점을 가진다.
- [0015] 리튬 이차전지는 충전시 양극 활물질의 리튬 이온이 방출되어 음극층으로 삽입되고, 방전시 반대로 음극층의 리튬 이온이 방출되어 양극 활물질로 삽입된다.
- [0016] 앞서 설명한 것과 같이 순수한 실리콘의 이론적 비용량은 최대 4200 mAh/g으로, 매우 높은 용량을 확보할 수 있으나, 충전 과정에서 실리콘층으로 삽입된 리튬 이온이 가역적으로 방출되지 않는 비가역부가 큰 문제점이 있다.
- [0017] 따라서 실리콘 음극재는 리튬을 도핑시키는 전리튬화 과정을 수행한 후에 사용되는 것이 일반적이는데, 이러한 전리튬화 과정은 과도한 비용 및 안전성이 취약한 문제점이 있다.
- [0018] 이에 본 발명은 분리막에 리튬 또는 전지셀의 충방전 과정에서 리튬을 방출하는 리튬 화합물을 도포하여 전리튬화 과정을 생략하면서도, 초기 효율 및 용량 특성이 우수한 전극조립체를 제공한다.
- [0019] 상기 음극은 용량이 크고, 비가역 용량이 큰 것이면 특별히 제한되는 것은 아니나, Si계 음극 활물질을 포함하

고 있을 수 있다.

- [0020] 구체적으로, 상기 Si계 음극 활물질은, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 복합체, 및 실리콘 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 Si계 음극 활물질의 비용량은 3200 mAh/g 내지 4200 mAh/g 정도로 매우 높으며, 경우에 따라 탄소계 물질을 더 포함하고 있을 수 있다.
- [0022] 구체적으로, 상기 탄소계 물질은 흑연(graphite), 피치(pitch), 소프트 카본(soft carbon), 및 하드 카본(hard carbon)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0023] 이러한 탄소계 물질은 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 0 중량% 내지 80 중량%로 포함될 수 있으며, 탄소계 물질이 0 중량%로 포함되는 경우, Si계 음극 활물질이 100%로 사용된다.
- [0024] 상기 범위를 벗어나, 탄소계 물질이 80% 초과하여 포함될 수는 있으나, 이 경우 Si계 음극 활물질이 가지는 고용량 특성 및 비가역 용량을 보상하는 본 발명의 장점을 발휘하기 어려우므로, 바람직하지 않다.
- [0025] 이와 같이, 본 발명에 따른 전극조립체는 비가역 용량이 큰 음극 활물질의 비가역부를 보상하는 리튬 또는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 분리막에 도포되어 있어 전리튬화 과정 없이도 수명 및 사이클 특성이 우수한 전지를 제공한다.
- [0026] 따라서, 상기 코팅층은 음극과 대면되는 분리막 상에 도포되어 있는 것이 바람직하다.
- [0027] 전극조립체는 양극 / 분리막 / 음극 / 분리막의 구성이 반복되는 구조로 이루어져 있다. 즉, 분리막을 중심으로 양측에 위치한 전극은 서로 반대되는 극성을 띠는 구조를 가진다.
- [0028] 이때, 본 발명에 따른 전극조립체는 음극의 비가역 용량을 직접적으로 보상할 수 있도록, 분리막에서 음극에 대면되는 부위에 코팅층이 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 코팅층의 두께는 0.001 μm 내지 100 μm 일 수 있으며, 상세하게는 0.01 μm 내지 50 μm , 더욱 상세하게는 0.1 μm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0030] 상기 범위를 벗어나, 코팅층의 두께가 지나치게 두꺼운 경우, 전지의 용량에 기여하지 않는 분리막의 부피가 증가하여, 단위부피당 용량이 감소하고, 전체적인 용량 저하를 초래할 수 있으므로, 바람직하지 않다.
- [0031] 한편, 상기 코팅층에 포함되는 리튬(Li)은 알칼리 금속으로, 반응성이 매우 크므로, 일반적인 대기 하에서 산화되기 쉬우며, 물과 접촉되는 경우 빠르게 산화하면서 수소를 발생시킨다.
- [0032] 따라서, 리튬 금속은 비활성 또는 불활성 분위기 하에서 보관하여야 하며, 코팅층 형성시 진공 증착법 등을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0033] 리튬 화합물의 경우, 리튬 금속 대비 반응성이 낮은 물질로, 취급이 비교적 용이하며, 용액 혹은 슬러리를 제조하여 스프레이법, 도장법, 또는 딥코팅법 등에 의해 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0034] 상기 리튬 화합물은 전지의 초기 충방전 과정에서 활성화되어 비가역 용량을 보상하고, 이후의 충방전 과정에서는 않는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 리튬 화합물은 양극 활물질과 상이하고, 구체적으로 양극 활물질의 작동 전압보다 낮은 작동 전압을 가지는 것이 바람직하다.
- [0035] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 화합물은 양극 활물질의 작동전압 보다 작은 범위 내에서, Li 대비 1.0V 내지 2.5V의 작동전압을 가질 수 있고, 상세하게는 1.2V 내지 2.4V의 작동전압을 가질 수 있다.
- [0036] 따라서, 상기 리튬 화합물은 초기 충전시에만 반응에 참여하고, 방전시에는 반응에 참여하지 않아, 음극의 비가역 용량을 감소시킬 수 있다.
- [0037] 한편, 초기 충방전 과정에서는 상기 리튬 화합물만 반응에 참여할 수 있도록, 전압을 상기 범위 이내로 설계할 수 있다.
- [0038] 이러한 리튬 또는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층은 분리막에 도포되어 양극, 음극과 함께 조립되어 전극조립체로 제조되는 바, 이하에서는 상기 전극조립체를 제조하는 방법을 설명한다.
- [0039] 상기 제조 방법은 본 발명에 따른 전극조립체를 제조하는 방법으로서,
- [0040] (i) 폴리올레핀계 다공성 기재를 준비하는 과정;

- [0041] (ii) 상기 폴리올레핀계 다공성 기재의 일면 또는 양면에 리튬 또는 리튬 화합물을 코팅하여 분리막을 제조하는 과정; 및
- [0042] (iii) 리튬 또는 리튬 화합물이 코팅된 면이 음극과 대면되도록 양극-분리막-음극을 적층 및 조립하는 과정;
- [0043] 을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0044] 앞서 설명한 것과 같이, 상기 음극은 Si계 음극 활물질을 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0045] 먼저, 상기 과정(i)에서는 폴리올레핀계 다공성 기재를 준비한다.
- [0046] 상기 폴리올레핀계 다공성 기재는, 내화확성을 가지며 리튬 이온 투과도가 우수한 것이면 특별히 제한되는 것이 아니며, 공지의 분리막이 그대로 이용될 수 있다.
- [0047] 시판중인 분리막의 대표적인 예로는 셀가드 계열(Celgard™ 2400, 2300(Hoechst Celanese Corp. 제품), 폴리프로필렌 분리막(polypropylene membrane; Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 사용될 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0048] 다음으로, 상기 과정(ii)에서는 준비된 폴리올레핀계 다공성 기재의 일면 또는 양면에 리튬 또는 리튬 화합물을 코팅하여 분리막을 제조한다.
- [0049] 이러한 코팅 과정(ii)은 화학 증착법(CVD) 또는 물리 증착법(PVD)에 의해 수행될 수 있다.
- [0050] 특히, 분리막의 코팅층에 리튬 금속이 포함되어 있는 경우, 상기과 같은 증착법에 의해 수행되는 것이 바람직하며, 구체적으로 진공 증착과 같은 물리 증착법에 의해 수행되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0051] 상기 과정(ii)은 플라즈마가 인가된 상태에서 수행될 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 과정(ii)은 불활성 가스 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 증착 과정은 증착이 일어나는 챔버를 진공 상태로 만들고, 고전압을 인가하여 상기 챔버 내로 유입된 불활성 가스를 이온화시킴으로써 수행된다.
- [0054] 상기 이온화된 불활성 가스는 폴리올레핀계 기재와 플레이트 사이에 플라즈마를 형성하고, 이온화된 불활성 가스의 충격으로 리튬 금속은 플레이트로부터 방출되어 폴리올레핀계 기재에 증착된다.
- [0055] 폴리올레핀계 기재에 증착된 리튬 금속은, 여전히 산화될 가능성이 있으므로, 상기 과정(ii)과 과정(iii) 사이에, 분리막을 불활성 가스 분위기에서 보관하는 과정(ii')을 더 포함할 수 있다.
- [0056] 이러한 불활성 가스는 다른 원소와 반응을 잘 일으키지 않는 안정한 가스로서, 구체적으로, 아르곤(Ar), 헬륨(He), 질소(N₂), 또는 이산화탄소(CO₂)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합 가스일 수 있으며, 아르곤을 사용하는 것이 일반적이다.
- [0057] 한편, 상기 과정(ii)은, 폴리올레핀계 다공성 기재에 전지셀의 충방전 과정에서 리튬을 방출하여 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬 화합물을 포함하는 코팅액을 도포하여 수행될 수도 있다.
- [0058] 상기 코팅층 형성에 의해, 다공성 폴리올레핀계 기재의 기공을 리튬 또는 리튬 화합물이 막을 수 있으며, 기공의 차단은 충방전 과정에서 리튬 이온의 이동을 저하할 수 있다.
- [0059] 따라서, 상기 과정(ii)에서 제조된 분리막은 25% 내지 80%의 공극률을 가지고 있는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 공극률은 폴리올레핀 기재와 코팅층을 포함한 전체 분리막의 공극률로서, 코팅층의 코팅량을 조절하거나, 분리막의 일부에만 코팅층을 형성하여 패턴을 이루는 등 다양한 방법을 통해 달성할 수 있다.
- [0061] 마지막으로, 상기 과정(iii)에서는 리튬 또는 리튬 화합물이 코팅된 면이 음극과 대면되도록 양극-분리막-음극을 적층 및 조립한다.
- [0062] 이렇게 조립된 전극조립체의 구조는 특별히 제한되는 것은 아니며, 긴 시트형 양극들과 음극들을 분리막이 개재된 상태에서 권취한 젤리-롤형 전극조립체, 소정 단위로 절취한 다수의 양극과 음극들을 분리막이 개재된 상태로 순차적으로 적층한 스택형 전극조립체, 소정 단위의 양극과 음극들을 분리막이 개재된 상태로 적층한 단위셀들을 분리필름 상에 위치시킨 상태에서 순차적으로 권취한 구조의 스택/폴딩형 전극조립체일 수 있다.

- [0063] 상기 전극조립체는, 상기 과정(i) 및 과정(ii)에서 제조된 분리막과 함께, 양극과 음극을 포함한다.
- [0064] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [0065] 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 하나 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 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 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0067] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머 (EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0068] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0069] 한편, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조하여 제조되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.
- [0070] 상기 음극 활물질은, 앞서 설명한 것과 같이 실리콘(Si)계 활물질인 것이 바람직하며, 상기 실리콘계 물질은 비가역 용량이 높아, 전리튬화 처리를 하는 것이 일반적이나, 본 발명에 따른 전극조립체는, 분리막에 리튬 또는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 도포되어 있어서 별도의 전리튬화 과정을 필요로 하지 않는다.
- [0071] 본 발명은 또한, 상기 전극조립체가 전해액에 함침된 상태로 전지케이스에 내장되어 있는 전지셀을 제공한다.
- [0072] 상기 전해액은 극성 유기 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 전해액으로는 비수계 액상 전해액, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0073] 상기 비수계 액상 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸 포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0074] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

- [0075] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0076] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 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 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0077] 또한, 비수계 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유탕, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.
- [0078] 본 발명은 또한, 상기 전지셀을 하나 이상 포함하는 전지팩과, 이러한 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.
- [0079] 상기 디바이스의 대표적인 예로는 휴대폰, 노트북, 테블릿 PC, 웨어러블 전자기기, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 상기와 같은 디바이스의 구조 및 그것의 제작 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한 자세한 설명을 생략한다.

발명의 효과

- [0081] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전극조립체는, 음극 활물질의 비가역 용량을 보상하는 리튬 또는 리튬 화합물을 포함하는 코팅층이 분리막에 도포되어 있어, Si계 음극의 낮은 초기 효율을 향상시키고, 전리튬화 과정을 생략하여 제조시간이 절감된 전극조립체를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0082] 이하에서는 실시예를 통해 본 발명의 내용을 상술하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0083] <실시예 1> (코팅층 두께 - 0.3 μm)
- [0084] 양극의 제조
- [0085] 양극 활물질로 LiCoO_2 를 사용하였고, LiCoO_2 95 중량%, Super-P(도전제) 2.5 중량% 및 PVdF(바인더) 2.5 중량%를 용매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅, 건조 및 프레싱하여 양극을 제조하였다.
- [0086] 음극의 제조
- [0087] Si계 음극 활물질을 포함하는 음극으로서, 비가역 효율이 75% (충전용량 2000 mAh/g)인 음극 활물질 94 중량%, Super-P(도전제) 2.5 중량%, SBR(바인더) 2 중량%, CMC(증점제) 1.5 중량%를 용매인 물에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조한 후, 구리 집전체 상에 코팅, 건조 및 프레싱하여 음극을 제조하였다.
- [0088] 분리막의 제조
- [0089] 폴리올레핀계 다공성 분리막(CelgardTM, 3 중층 폴리올레핀계 분리막)의 일면에 스퍼터링법(sputtering)을 이용하여 리튬 금속을 증착시켜 코팅층의 두께가 평균 0.3 μm 이 되도록 분리막을 제조하였다.
- [0090] 전지의 제조
- [0091] 상기 제조된 분리막의 코팅층이 음극과 인접하도록, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극조립체를 제조하고, 파우치에 넣어 리드선을 연결한 후, 1 M의 LiPF_6 염이 녹아있는 부피비 1 : 1 : 1의 에틸렌카보네이트(EC), 다이메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합 용액을 전해질로 주입한 다음, 밀봉하여 파

우치형 리튬 이차전지를 제작하였다.

- [0092] <실시예 2> (코팅층 두께 - 1 μm)
- [0093] 코팅층의 두께가 평균 1 μm 로 형성된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0094] <실시예 3> (코팅층 평균 - 10 μm)
- [0095] 코팅층의 두께가 평균 10 μm 로 형성된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0096] <실시예 4> (코팅층 평균 - 20 μm)
- [0097] 코팅층의 두께가 평균 20 μm 로 형성된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0098] <실시예 5> (리튬 화합물 코팅층 형성 - 0.3 μm)
- [0099] 분리막의 제조
- [0100] 작동 전압이 2.4V 이하인 리튬 폴리브덴 화합물과 소량의 PVDF(바인더)를 용매인 NMP에 혼합하여 코팅 슬러리를 제조하고, 폴리에틸렌계 다공성 분리막(CelgardTM, 3 중층 폴리에틸렌계 분리막)의 일면에 상기 코팅 슬러리를 도포하여 코팅층의 두께가 평균 0.3 μm 이 되도록 분리막을 제조하였다.
- [0101] 상기 제조된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0102] <실시예 6> (코팅층 두께 - 1 μm)
- [0103] 코팅층의 두께가 평균 1 μm 로 형성된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0104] <실시예 7> (코팅층 평균 - 10 μm)
- [0105] 코팅층의 두께가 평균 10 μm 로 형성된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0106] <실시예 8> (코팅층 평균 - 20 μm)
- [0107] 코팅층의 두께가 평균 20 μm 로 형성된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0108] <비교예 1>
- [0109] 코팅층이 형성되지 않은 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0110] <비교예 2> (전리튬화 과정을 수행한 Si계 음극)
- [0111] 음극의 제조
- [0112] SiO계 음극 활물질을 포함하는 음극으로서, 비가역 효율이 75% (충전용량 2000 mAh/g)인 음극 활물질에 불활성 분위기 하에서 리튬을 도핑하여 전리튬화 과정을 수행한 음극재를 제조한다.
- [0113] 상기 제조된 음극재 94 중량%, Super-P(도전재) 2.5 중량%, SBR(바인더) 2 중량%, CMC(증점제) 1.5 중량%를 용매인 물에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조한 후, 구리 집전체 상에 코팅, 건조 및 프레싱하여 음극을 제조하였다.
- [0114] 상기 제조된 음극과, 코팅층이 형성되지 않은 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제작하였다.
- [0115] <실험예 1>
- [0116] 상기 실시예 및 비교예에서 각각 제조한 리튬 이차전지의 초기 효율 및 용량을 측정하여 각각 하기 표 1에 나타내었다. 이때 초기 효율은 첫 번째 충전 및 방전 반응에서 가역 용량의 비율을 의미한다.

표 1

[0117]

	초기 효율 (%)	전지 용량 (mAh)
실시예 1	87.2	1642
실시예 2	86.0	1635
실시예 3	85.5	1622
실시예 4	84.2	1610
실시예 5	83.9	1599
실시예 6	83.3	1586
실시예 7	83.0	1588
실시예 8	80.0	1520
비교예 1	75.0	1488
비교예 2	83.1	1580

[0118]

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명의 실시예 1 내지 4는 리튬 이 증착된 분리막을 사용하여 비교예 1 보다 월등히 높은 초기효율을 나타내며, 비교예 2와 유사한 수준의 초기 효율을 갖는다.

[0119]

한편 리튬 폴리브덴 화합물을 도포한 실시예 5 내지 8은 실시예 1 내지 4와 비교하여 다소 낮은 초기효율을 보이나, 비교예 1과 비교하여 월등히 높은 초기효율을 가지며, 비교예 2와도 유사한 수준의 초기효율을 가진다.

[0120]

이는 Si계 음극재의 리튬 소모를 충전 과정 중에 분리막에 증착된 Li가 보상하여, 비가역부를 감소시키는 것에 서 기인한 것으로 보인다.

[0121]

전지 용량 또한, 분리막에 증착된 Li로 인해 셀 충전 과정 중 비가역 용량이 줄어드는 것을 이유로, 비교예 1과 비교하여, 실시예 1 내지 8이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0122]

한편, 비교예 2는 실시예 7과 유사한 수준의 용량 및 초기효율을 보이나, 앞서 설명한 것과 같이 전리튬화 과정을 거치므로, 실시예 1 내지 8과 비교하여 제조 시간이 길다.

[0123]

본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 19

【변경전】

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 하나

【변경후】

제 1 항, 제 3항 내지 제 7항, 제 9 항 중 어느 하나