



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년04월16일
 (11) 등록번호 10-0893229
 (24) 등록일자 2009년04월06일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/60* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0010947

(22) 출원일자 2006년02월06일

심사청구일자 2007년04월03일

(65) 공개번호 10-2007-0079979

(43) 공개일자 2007년08월09일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030021112 A*

US0618390 B1

US20030094599 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

강은주

대전광역시 유성구 도룡동 LG화학사원아파트 3동 524호

이항목

서울특별시 강북구 수유2동 720-4번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손창규

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 박진

(54) 전극 활물질에 계면활성제를 포함하고 있는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 전이금속 화합물을 함유하고 있는 양극과 흑연화 탄소를 함유하고 있는 음극을 사용하는 리튬 이차전지에서 양극 및/또는 음극에 계면활성제를 첨가함으로써, 전극에 대한 전해액의 습윤성이 개선되어, 용량이 증가되고 레이트 특성 및 사이클 특성이 향상되며 전지의 제조공정 시간을 크게 단축할 수 있는 효과가 있다.

(72) 발명자

홍기철

서울특별시 영등포구 당산동5가 삼성래미안4차아파트 108동 701호

우정규

대구광역시 북구 매천동 595-2번지 삼우아파트 1104호

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 전이금속 화합물을 함유하고 있는 양극과 흑연화 탄소를 함유하고 있는 음극을 사용하는 리튬 이차전지로서, 계면활성제가 음극에 대한 전해액의 습윤성을 발휘할 수 있는 상태로, 음극 합제의 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%로 음극에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 계면활성제는 비이온 계면활성제인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 비이온 계면활성제는 친수성 부위(hydrophilic portion)와 소수성 부위(hydrophobic portion)를 함께 가지고 있는 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 PEO-PPO 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 PEO-PPO 블록 공중합체는 PEO 함량이 전체 공중합체의 중량을 기준으로 40 내지 80%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 PEO-PPO 블록 공중합체는 PEO-PPO-PEO 트리 블록 공중합체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 PEO-PPO-PEO 트리 블록 공중합체에서 PEO 함량이 전체 공중합체의 중량을 기준으로 60 내지 70 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <1> 본 발명은, 리튬 전이금속 화합물을 함유하고 있는 양극과 흑연화 탄소를 함유하고 있는 음극을 사용하는 리튬 이차전지에서 양극 및/또는 음극에 계면활성제가 첨가되어 있는 이차전지에 관한 것으로, 상기 계면활성제의 첨가에 의해 전극에 대한 전해액의 습윤성이 개선되어, 전지의 용량이 증가되고 레이트(rate) 특성 및 사이클(cycle) 특성이 향상되며 전지의 제조공정 시간을 크게 단축할 수 있는 등의 효과를 발휘할 수 있다.
- <2> 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해졌고 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- <3> 리튬 이차전지는 양극 활물질로 LiCoO₂ 등의 금속 산화물과 음극 활물질로 탄소 재료를 사용하며, 음극과 양극 사이에 폴리우레탄계 다공성 분리막을 넣고, LiPF₆ 등의 리튬염을 가진 비수성 전해액을 넣어서 제조하

게 된다. 충전시에는 양극 활물질의 리튬 이온이 방출되어 음극의 탄소층으로 삽입되고, 방전시에는 반대로 음극 탄소층의 리튬 이온이 방출되어 양극 활물질로 삽입되며, 이 때 비수성 전해액은 음극과 양극 사이에서 리튬 이온을 이동시키는 매질 역할을 한다. 이러한 리튬 이차전지는 기본적으로 전지의 작동 전압 범위에서 안정해야 하고, 충분히 빠른 속도로 이온을 전달할 수 있는 성능을 가져야 한다.

<4> 상기 비수성 전해액은 리튬 이차전지 제조의 마지막 단계에서 전지 내로 투입되는데, 이때 전극이 전해액에 의해 신속하고 완전하게 습윤화 되어야 전지제조에 소모되는 시간을 단축시키고 전지 성능을 최적화할 수 있게 된다.

<5> 리튬 이차전지의 비수성 전해액으로는 주로 에틸렌 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 2-메틸 테트라하이드로퓨란 등의 비양자성 유기용매가 사용된다. 이러한 전해액은 전해질 염을 효과적으로 용해시키고 해리시킬 만큼의 극성을 가진 극성용매 임과 동시에, 활성수소를 갖고 있지 않은 비양자성 용매이며, 종종 전해액 내부의 광범위한 상호작용으로 인해 점성 및 표면장력이 높다. 따라서, 리튬 이차전지의 비수성 전해액은 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플로라이드 결합제 등을 포함하고 있는 전극 재료와 친화성이 적어서, 전극 재료를 쉽게 습윤화시키지 못한다. 이는, 이후 설명하는 바와 같이, 전지의 제조공정 시간을 비효율적으로 증가시키는 주요 원인 중의 하나이다.

<6> 한편, 최근에는 휴대전화, 노트북 및 MP3 플레이어 등 소형 디바이스의 선호도에 따른 이용량 증가에 따라, 리튬 이차전지의 소형화 및 매우 긴밀한 구조가 요구되고 있다. 또한, 고에너지 밀도를 가진 전지를 채용하면서 전지 제조시 전극의 로딩량 및 전극의 두께가 증가하고 있다. 그러나, 친수성(hydrophilic property)을 띠는 전해액이 소수성(hydrophobic property)을 띠는 전극 깊숙이 침투하지 못하여, 전지의 용량이 저하되고 이에 따라 전지의 라이프 특성 및 사이클 특성도 저하된다.

<7> 따라서, 종래에는 전지에 대한 전해액의 습윤화를 촉진하기 위하여 고온 숙성(aging) 등의 추가공정을 부가하거나 진공 또는 압력을 가하는 등의 특별한 공정기법을 이용하여 이러한 문제를 해결하려 하였다. 그러나, 이러한 방법은 별도의 추가 공정을 위한 비용을 발생시키고 제조기간을 길어지도록 하는 원인이 되고 있다.

<8> 따라서, 전지의 제조 과정에서 전극의 전해액에 대한 습윤성을 증가시켜 전지의 제조 기간을 단축하고 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<9> 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

<10> 본 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이, 리튬 이차전지의 양극 및/또는 음극에 계면활성제를 첨가하면, 전지의 작동에 대한 영향을 최소화하면서 전극재료 내로 전해액의 침투가 매우 용이해져서 습윤성의 향상을 위한 별도의 공정이 필요하지 않게 될 뿐만 아니라 그에 따라 전지의 성능을 향상시킬 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이러한 발견을 기초로 완성되었다.

발명의 구성 및 작용

<11> 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 리튬 전이금속 화합물을 함유하고 있는 양극과 흑연화 탄소를 함유하고 있는 음극을 사용하는 리튬 이차전지로서, 계면활성제가 양극 및 음극 중의 적어도 하나의 전극에 함유되어 있는 것을 특징으로 한다.

<12> 따라서, 상기 계면활성제의 첨가에 의해 전극에 대한 전해액의 습윤성이 개선되어, 용량이 증가되고 라이프 특성 및 사이클 특성이 향상되며, 전지의 제조공정 시간을 크게 단축할 수 있다.

<13> 일반적으로, 계면활성제는 친수성 부위(hydrophilic portion)와 소수성 부위(hydrophobic portion)를 함께 가지고 있어서, 친수성을 띠는 전해액과 소수성을 띠는 전극에 대해 모두 친화성을 가진다. 따라서, 이러한 계면활성제를 전극에 첨가하면, 계면활성제의 친수성 부위는 같은 친수성의 전해액과 높은 친화성을 나타내고 계면활성제의 소수성 부위는 같은 소수성의 전극과 높은 친화성을 나타내므로, 상기 계면활성제를 매개체로 하여 전해액이 전극에 용이하게 침투될 수 있다. 결과적으로 전극에 대한 전해액의 습윤성이 향상될 수 있다.

<14> 상기 계면활성제는 첨가되는 전극 합제 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 20 중량%로 첨가되며, 바람직하게는 0.1 내지 1.0 중량%로 첨가된다. 상기 전극 합제는 전극 활물질에 필요에 따라 결합제, 도전제 등이 혼합되어 있는 혼합물로서, 예를 들어, 양극 합제는 일반적으로 양극 활물질에 상기 물질들이 모두 포함되어 있는

것으로 구성되어 있고, 음극 합제는 일반적으로 음극 활물질과 도전제로 구성되어 있다. 상기 계면활성제의 첨가량이 너무 적으면 전극에 대한 전해액의 습윤성 향상을 기대하기 어렵고, 반대로 너무 많으면 도전제, 결합제 등의 첨가량 감소로 인해 기타 특성이 저하되는 문제점이 있으므로 바람직하지 않다.

<15> 계면활성제는 양극, 음극, 또는 양극과 음극에 모두 첨가될 수 있다. 특히 음극에 첨가하는 것이 바람직하는데, 이는 전지에서 실제로 전해액을 함유하는 양이 양극에 비해 음극이 훨씬 적기 때문이다.

<16> 선행기술 중에는 전극이 아닌 전해액에 계면활성제를 첨가하는 기술이 일부 알려져 있다. 즉, 비정질 탄소재를 음극 활물질로서 사용하는 전지에서, 비가역성의 감소를 목적으로 전지의 초기 충방전시 음극 활물질의 표면에 고체 전해질 계면막(solid electrolyte interface film)을 형성하는 계면활성제를 전해액에 첨가하는 기술이 알려져 있다. 상기와 같이 계면활성제를 전해액에 첨가하는 경우에도 비가역성의 감소를 통해 전지의 용량 증가와 레이트 특성의 개선을 제공하기는 하지만, 초기 충방전 과정에서 당해 물질이 전기화학적 반응을 통해 음극 활물질의 표면에 고체 전해질 계면막을 형성하므로, 계면활성제의 본래 특성이 변화되게 된다.

<17> 반면에, 본 발명은 전극에 계면활성제를 첨가하므로 이러한 전기화학적 반응을 유발하지 않으며 계면활성제 본래의 특성을 그대로 유지할 수 있다는 점에서 큰 차이가 있다. 또한, 본 발명에서 전극에 대한 전해액의 습윤성 향상으로 인해 전지의 제조공정 시간이 크게 단축될 수 있다는 점은 상기와 종래기술에서 얻을 수 없는 본 발명만의 특징이기도 하다.

<18> 일반적으로 계면활성제는 음이온 계면활성제, 양이온 계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 및 비이온성 계면활성제로 분류되는 바, 전지는 리튬 이온의 이동에 의한 전기화학적 반응에 의해 작동되므로, 본 발명에 따른 계면활성제로는 비이온 계면활성제가 바람직하다. 그러한 비이온 계면활성제의 대표적인 예로는, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬페놀에테르, 소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄지방산에스테르, 수크로오스지방산에스테르 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<19> 특히, 본 발명의 계면활성제로는 친수성 부위(hydrophilic portion)와 소수성 부위(hydrophobic portion)를 함께 가지고 있는 블록 공중합체가 더욱 바람직하다.

<20> 일반적으로 블록 공중합체는 한 종류의 단량체가 일정량 연결된 쇠(chain)와 이와는 다른 특징을 갖는 또 다른 단량체가 일정량 연결된 쇠가 화학적으로 결합되어 있는 공중합체이다. 본 발명의 바람직한 계면활성제로서 상기 블록 공중합체는 친수성 단량체로 이루어진 쇠와 소수성 단량체로 이루어진 쇠 사이에 화학결합이 교차되어 형성된 공중합체로서, 공중합체 자체에 친수성 부위와 소수성 부위를 함께 가지고 있는 것을 특징으로 한다.

<21> 상기 블록 공중합체의 특히 바람직한 예로는 PEO-PPO 블록 공중합체를 들 수 있다. 상기 PEO-PPO 블록 공중합체는 친수성의 PEO(Polyethylene oxide)와 소수성의 PPO(Polypropylene oxide) 쇠가 일정한 단위로 반복되어 결합되어 있는 구조로 이루어져 있다. PEO-PPO 블록 공중합체는 전지의 작동 메커니즘에 대한 영향이 매우 적으며, 분자내에 친수성과 소수성 부위를 함께 가지고 있음으로 해서 앞서 설명한 바와 같이 전극에 대한 전해액의 습윤성을 크게 향상시킬 수 있다. 이러한 PEO-PPO 블록 공중합체 중에서 PEO 함량은 전체 공중합체의 중량을 기준으로 40 내지 80%인 것이 바람직하다.

<22> 상기 PEO-PPO 블록 공중합체 중에서도 전체적으로 PEO-PPO-PEO 구조의 트리 블록 공중합체가 특히 바람직하다. 이러한 PEO-PPO-PEO 트리 블록 공중합체에서 PEO 함량은 전체 공중합체의 중량을 기준으로 60 내지 70 중량%인 것이 특히 바람직하다.

<23> 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 기타 성분들에 대해 이하에서 간략히 설명한다.

<24> 리튬 이차전지용 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 결합제의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.

<25> 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 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 입) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 입)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<26> 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

<27> 상기 도전체는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전체는 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.

<28> 상기 결합제는 활물질과 도전체 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 결합제의 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.

<29> 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 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

<30> 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.

<31> 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

<32> 상기 음극 재료는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{WO}_2(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.

<33> 리튬 이차전지용 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

<34> 리튬 이차전지용 비수계 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

<35> 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄,

테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 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.

<36> 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.

<37> 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_3NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-Si_2S_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

<38> 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

<39> 또한, 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 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.

<40> 이하에서는 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

<41> [실시예 1]

<42> 계면활성제를 전극에 첨가하여 다음과 같은 과정으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

<43> 1-1. 양극의 제조

<44> 양극 활물질로서 $LiCoO_2$ 94.5 중량%, Super-P(도전재) 2.5 중량%, PVDF(결합제) 2.5 중량%, 및 계면활성제로서 Pluronic™ F127(BASF 제품) 0.5 중량%를 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅, 건조 및 압착하여 양극을 제조하였다.

<45> 1-2. 음극의 제조

<46> 음극 활물질로는 인조흑연을 사용하였고, 인조흑연 95 중량%, Super-P(도전재) 2.5 중량%, PVDF(결합제) 2 중량%, 및 계면활성제로서 Pluronic™ F127 0.5 중량%를 용제인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조한 후, 구리 집전체 상에 코팅, 건조 및 압착하여 음극을 제조하였다.

<47> 1-3. 전해액의 제조

<48> 전해액으로는 1M $LiPF_6$ 의 리튬염을 함유한 EC/EMC계 용액을 사용하였다.

<49> 1-4. 전지의 제조

<50> 상기 1-1 및 1-2에서 각각 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 분리막(셀가드™)을 위치시키고 상기 1-3에서 제조한 비수성 전해액을 넣어서 리튬 이차전지를 제조하였다.

<51> [실시예 2]

<52> Pluronic™ F127를 양극에 0.5 중량%로 첨가하고 음극에는 첨가하지 않았다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기 물질을 음극에 첨가하지 않았으므로 인해, 음극에서 인조

후연 : Super-P : PVDF의 조성비를 95.5 : 2.5 : 2(중량비)로 조절하였다.

<53> [실시예 3]

<54> Pluronic™ F127를 음극에 0.5 중량%로 첨가하고 양극에는 첨가하지 않았다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기 물질을 양극에 첨가하지 않음으로 인해, 양극에서 LiCoO₂ : Super-P : PVDF의 조성비를 95 : 2.5 : 2.5(중량비)로 조절하였다.

<55> [실시예 4]

<56> 계면활성제로서 PFBS(Perfluorobutane sulfonate)을 양극에 0.5 중량%로 첨가하고 음극에도 동일한 함량으로 첨가하였다는 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

<57> [비교예 1]

<58> 전극에 계면활성제를 첨가하지 않았다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

<59> [실험예 1]

<60> 상기 실시예 1 ~ 4와 비교예 1에서 전지를 제조함에 있어서, 양극 및 음극에 대한 전해액의 습윤도가 약 10%에 이를 때까지의 시간을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

<61> <표 1>

	계면활성제		적용		습윤도 측정
	PFBS*	F127**	양극	음극	Dropping test (time)
실시예 1	-	○	○	○	1 min 32 sec
실시예 2	-	○	○	-	3 min 13 sec
실시예 3	-	○	-	○	2 min 26 sec
실시예 4	○	-	○	○	2 min 10 sec
비교예 1	-	-	-	-	5 min 30 sec

* PFBS: Perfluorobutane sulfonate

<62> ** F127: Pluronic™ F127

<63> 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 계면활성제로서 F127이 첨가된 전극에서의 전해액 습윤도는 계면활성제가 첨가되지 않은 전극에 비해 매우 짧은 시간내에 소망하는 수준으로 도달하였음을 알 수 있다. 특히, F127를 양극과 음극에 모두 첨가한 경우(실시예 1)와 음극에 첨가한 경우(실시예 3)에서 습윤 속도가 우수함을 알 수 있다.

<64> 또한, 계면활성제로서 PFBS이 첨가된 전극에서도 우수한 전해액 습윤도를 확인할 수 있었다.

<65> [실험예 2]

<66> 상기 실시예 1 ~ 4와 비교예 1에서 각각 제조된 전지들을 대상으로, 전지 용량, 레이트 특성 및 사이클 특성에 대한 실험을 실시하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

<67> <표 2>

	계면활성제		적용		전지 특성		
	PFBS	F127	양극	음극	용량 (mAh)	Rate (1C)	Cycle (500회)
실시예 1	-	O	O	O	767.6	97.3%	79.3%
실시예 2	-	O	O	-	754.3	96.8%	68%
실시예 3	-	O	-	O	761.3	97%	70%
실시예 4	O	-	O	O	753.2	96.5%	65%
비교예 1	-	-	-	-	748.2	96.3%	48%

<68>

<69>

상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1~4의 전지는 비교예 1의 전지에 비하여 전지 용량, 레이트 특성 및 사이클 특성이 향상되었음을 확인할 수 있다. 특히, 500 회의 사이클 특성이 현저히 향상되었음을 확인할 수 있다.

<70>

[비교예 2]

<71>

전극 대신에 전해액에 계면활성제로서 폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르를 0.5 중량%로 첨가하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기 물질을 전극에 첨가하지 않음으로 인해, 양극에서 LiCo₂ : Super-P : PVDF의 조성비를 95 : 2.5 : 2.5(중량비)로 조절하였고, 음극에서 인조 흑연 : Super-P : PVDF의 조성비를 95.5 : 2.5 : 2.5(중량비)로 조절하였다.

<72>

[실험예 3]

<73>

비교예 2에서 전지를 제조함에 있어서, 양극 및 음극에 대한 전해액의 습윤도가 약 10%에 이를 때까지의 시간을 측정하였다. 측정 결과, 소요시간이 5 분으로 확인됨으로써, 첨가에 따른 습윤성 향상이 얻어지지 않았음을 확인할 수 있었다.

<74>

계면활성제(폴리에틸렌 글리콜 디메틸에테르)의 투여에도 불구하고 습윤성 향상이 이루어지지 않은 이유와 성능 악화 원인을 확인하기 위하여 Cyclic Voltametry 실험을 수행하였다.

<75>

상기와의 비교를 위하여, 본 발명에 따른 실시예 1의 전지에 대해서도 동일한 실험을 수행하였다.

<76>

그 결과, 비교예 2의 전지는 작동 전압내에서 전기 화학적 반응이 일어나는 반면에, 실시예 1의 전지에서 PEO-PPO 블록 공중합체는 전기화학적 반응이 일어나지 않음으로써 블록 공중합체 본래의 물성인 친수성-친유성이 그대로 유지되고 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

<77>

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 계면활성제가 전극에 첨가됨으로써, 전극에 대한 전해액의 습윤성이 크게 향상되어, 전지 용량이 증가되고 레이트 특성 및 사이클 특성이 향상되며, 전지 제조공정 시간을 크게 단축할 수 있는 효과를 발휘한다.

<78>

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