

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 11월 15일 (15.11.2018) WIPO | PCT



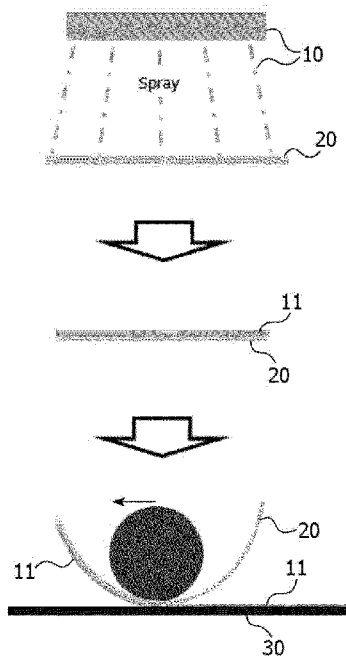
(10) 국제공개번호

WO 2018/208034 A1

- (51) 국제특허분류: **H01M 4/1391** (2010.01) **H01M 4/485** (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) **H01M 4/36** (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/004883
- (22) 국제출원일: 2018년 4월 26일 (26.04.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0059603 2017년 5월 12일 (12.05.2017) KR
10-2018-0048075 2018년 4월 25일 (25.04.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 강윤아 (KANG, Yoonah); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 우상욱 (WOO, Sangwook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 등 (KIM, Sung Ho et al.); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비 특허법률사무소), Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING NEGATIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a negative electrode for a lithium secondary battery. According to the present invention, a negative electrode for a lithium secondary battery is manufactured by forming a lithium-negative electrode active material composite by means of a rolling process, and a lithium secondary battery having applied thereto the negative electrode including the composite has an effect whereby an initial irreversible phase decreases since the negative electrode active material is pre-lithiated when the battery starts to be driven, thereby enabling charging and discharging to proceed in a state where a lithium alloy is already generated at the negative electrode.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 압연 공정을 통해 리튬과 음극 활물질의 복합체를 형성하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하며, 이러한 복합체를 포함하는 음극을 적용한 리튬 이차전지는 전기 구동이 시작되면서 음극 활물질이 전리튬화(pre-lithiation) 되어 음극에서 리튬 합금이 이미 생성된 상태에서 충방전이 진행되므로, 초기 비가역상이 감소하는 효과가 있다.

WO 2018/208034 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 5월 12일자 한국 특허 출원 제10-2017-0059603호 및 2018년 4월 25일자 한국 특허 출원 제10-2018-0048075호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지의 초기 비가역상을 감소시킬 수 있는 음극의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이며 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서, 용량, 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발이 진행되고 있다.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 형태의 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나, 이들 중 리튬 이온 이차전지는 유기 전해액을 사용하는데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 폴리머 이차전지는 이러한 리튬 이온 이차전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나, 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 이차전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.
- [5] 이를 위해서 고용량의 음극재의 필요성이 증대하고 있으며, 이에 따라 이론 용량이 큰 Si계, Sn계 등의 준금속 물질이 음극 활물질로서 적용되고 있다. 특히 Si계 물질은 탄소계 음극 활물질이 가지는 이론용량(372 mAh/g)보다 11배 이상 높은 용량(4190 mAh/g)을 가지고 있어서 탄소계 음극 활물질을 대체하기 위한 물질로 각광받고 있다. 하지만 이들 음극 활물질은 충전과 방전이 반복적으로 진행됨에 따라서 사이클 특성이 저하되고, 리튬 이온 삽입시 물질의 부피 팽창이 3배 이상 되기 때문에, 전지 용량이 충방전이 진행될수록 감소하는 경향을 가지며, 안전성 문제도 발생하여 상업화하기 위해서는 많은 기술 개발을 필요로 한다.
- [6] 따라서, 규소산화물(SiO_x) 등의 준금속 산화물을 사용하여 사이클 특성과 부피

팽창을 완화시키려는 연구가 진행되고 있다. 그 중 Si계 복합체로서, Si계 물질과 탄소계 물질을 동시에 사용하는 연구 결과는, 규소계 물질의 부피 팽창을 최소화하여 높은 용량과 충방전 수명을 동시에 증가시키기 위해 개발된 방법이다. 가장 기본적인 복합체 합성 방법은 규소계 물질에 탄소를 피복하여 사용하는 것이다. 이것은 활물질 입자 간의 전기 전도성 및 전해질에 대한 전기화학적 특성 향상과 규소계 입자의 부피 팽창을 감소시켜 전지 수명의 증가를 가져오지만, 초기 충방전시 규소계 물질에 의한 비가역상의 형성으로 인해 초기 충방전 효율이 저하되는 문제가 있다.

[7] 이를 보완하기 위하여, 준금속 산화물이 리튬을 함유하도록 준금속 산화물과 리튬을 미리 복합화시켜 사용하게 되면, 전지의 초기 충방전시 리튬산화물, 리튬금속산화물 등과 같은 비가역상을 적게 생성하게 되므로 음극 활물질의 초기 효율을 높일 수 있다.

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허문헌]

[10] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허공보 제10-1637068호 "음극 활물질용 복합체 및 이의 제조방법"

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 따라서 본 발명에서는 상기 전술한 문제점을 해결하고자, 음극 활물질층에 리튬과 음극 활물질의 복합체, 예를 들어, 리튬과 준금속 산화물의 복합체가 형성된 음극을 제조하였으며, 이와 같은 리튬과 준금속 산화물의 복합체를 포함하는 음극을 적용한 리튬 이차전지의 경우, 전지 구동과 동시에 리튬과 준금속 산화물이 미리 합금화(전리튬화, pre-lithiation)되어, 전지의 초기 충방전시 생성되는 비가역상의 형성을 최소화할 수 있음을 확인하였다.

[12] 이에 본 발명은 목적은 리튬 이차전지의 초기 비가역상을 감소시킬 수 있는 음극의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[13] 상기의 목적을 달성하고자 본 발명은 i) 리튬 금속 분말 및 바인더를 분산매에 분산시켜 리튬 분산액을 제조하는 단계; ii) 상기 리튬 분산액을 전사필름의 일면에 코팅하여 리튬 금속 분말 코팅층을 형성하는 단계; 및 iii) 상기 리튬 금속 분말 코팅층을 음극 활물질층에 접한 후 압연하여 리튬과 음극 활물질의 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[14] 본 발명에 따르면, 음극 활물질층에 리튬과 음극 활물질의 복합체를 포함하는 음극을 리튬 이차전지에 적용할 경우, 전지의 구동이 시작되면서 음극 활물질이 리튬과 합금을 형성하는 전리튬화가 진행된다. 이와 같이, 리튬 합금이 미리

생성된 상태에서 충방전이 진행되기 때문에, 전지의 초기의 충방전시 리튬산화물, 리튬금속산화물 등과 같은 비가역상을 적게 생성하게 되므로 음극 활물질의 초기 효율을 높일 수 있다.

- [15] 특히, 음극 활물질 중에서도 준금속 산화물을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극의 경우, 리튬과 준금속 산화물의 복합체를 포함하여, 리튬 이차전지의 초기 비가역상 생성 방지 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [16] 또한, 본 발명에 따른 음극 제조방법 중 리튬과 음극 활물질의 복합체를 형성하기 위한 압연 공정의 조건, 예컨대, 압연 강도 및 가압 속도를 최적화하여 제조된 음극을 리튬 이차전지에 적용할 경우 초기 비가역상 생성 방지 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [17] 또한, 본 발명에 따라 제조된 음극을 리튬 이차전지에 적용시, 전해액에 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)와 같은 첨가제를 첨가할 경우 리튬 이차전지의 초기 비가역상 생성 방지 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [19] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.
- [20] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적 크기는 실제 축척과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.
- [21]
- [22] 본 발명은 리튬과 음극 활물질의 복합체를 포함하는 음극의 제조방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 음극 활물질은 준금속 산화물을 포함할 수 있으며, 이때 음극은 리튬과 준금속 산화물의 복합체를 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용된 용어 “준금속”이란, 금속 또는 준금속을 의미하는 것일 수 있다.
- [23] 이와 같은 복합체를 포함하는 음극을 리튬 이차전지에 적용할 경우, 전지의 구동이 시작되면서 상기 복합체에 포함된 리튬과 음극 활물질, 예를 들어, 리튬과 준금속 산화물이 합금을 생성하여 전리튬화(pre-lithiation)된다. 이에 따라 리튬 합금이 미리 생성된 상태에서 전지의 충방전이 진행되게 되고, 결과적으로, 전지의 초기의 충방전시 리튬산화물, 리튬금속산화물 등과 같은 비가역상을 적게 생성하게 되므로 음극 활물질의 초기 효율을 높일 수 있다.

- [24]

- [25] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 나타낸 모식도이다. 도 1은 리튬과 복합체를 형성하는 음극 활물질로서 준금속 산화물을 예시하지만 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [26] 도 1을 참고하면 구체적으로 본 발명은 i) 리튬 금속 분말(11) 및 바인더를 분산매에 분산시켜 리튬 분산액(10)을 제조하는 단계; ii) 리튬 분산액(10)을 전사필름(20)의 일면에 코팅하여 리튬 금속 분말(11) 코팅층을 형성하는 단계; 및 iii) 상기 리튬 금속 분말(11) 코팅층을 준금속 산화물(30)의 일면에 접한 후, 압연하여 리튬과 준금속 산화물(30)의 복합체를 형성하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [27]
- [28] 이하, 본 발명의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을, 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [29]
- [30] i) 리튬 분산액 제조단계
- [31] 먼저 리튬 금속 분말 및 바인더를 분산매에 분산시켜 리튬 분산액을 제조한다.
- [32] 상기 리튬 금속 분말은 입경이 0 μm 초과, 100 μm 이하가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0 μm 초과, 50 μm 이하이다. 만약 100 μm 를 초과하면, 전사 후 전극의 두께가 두꺼워져 전체적인 전지의 에너지밀도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.
- [33] 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene, PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-cotrichloro ethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-cochlorotrifluoro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrenebutadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene

rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[34]

[35] 상기 분산매는 특별한 제한이 없으며, 이에 의해서 분산이 균일하게 이루어질 수 있고, 이후 용이하게 제거될 수 있는 것이 바람직하다. 예컨대 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 아세트아미드, 자일렌, 헵탄, 헥산, 톨루엔, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 시클로헥산, 디클로로메탄, 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 피리딘 및 아민류로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[36]

[37] 상기 리튬 금속 분말과 바인더는 그 중량비가 70 : 30 내지 95 : 5가 되도록 혼합한다. 만약 리튬 금속 분말의 함량이 상기 범위보다 초과되면, 상대적으로 바인더의 함량이 줄어들어 이후 단계인 전사필름 상에 접착력이 저하될 수 있으며, 반면 리튬 금속 분말의 함량이 상기 범위 미만이면, 이후 단계인 합금화 단계에서 리튬의 함량이 부족하여 초기 효율이 저하될 수 있다.

[38]

[39] 또한 상기 분산매는 혼합물이 전사필름 상에 분무 건조하여 코팅할 수 있을 정도의 점성 및 유동성을 부여하는 정도로 적량 포함될 수 있다.

[40]

예를 들어, 상기 분산매는 상기 리튬 분산액 전체 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%, 바람직하게는 15 내지 35 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 30 중량%로 포함되도록 할 수 있다. 상기 범위 미만이면 리튬 분산액의 점성이 증가하고 유동성이 저하되어 코팅이 어려울 수 있고, 상기 범위 초과이면 점성이 감소하여 역시 코팅 공정이 용이하게 이루어지지 않을 수 있다. 또한, 상기 리튬의 함량이 상대적으로 감소하여 추후 전지 구동시 전리튬화가 잘 이루어지지 않을 수 있다.

[41]

[42] 상기 리튬 금속 분말, 바인더 및 분산매를 혼합하여 리튬 분산액을 형성할 경우, 일반적으로 당업계에서 알려진 분산 장치를 이용하여 리튬 금속 분말이 분산되도록 할 수 있다. 상기 분산 장치로는 분산매에 분산시킬 물질이 분산되도록 하는 장치라면 특별히 제한하지 않으며, 그 예로 초음파 분산장치, 예컨대, 셰이커(shaker), 진탕기(stirrer) 등이 사용될 수 있다.

[43]

[44] ii) 리튬 금속 분말이 코팅된 전사필름 제조 단계

[45]

다음으로 상기 제조된 리튬 분산액을 전사필름 상에 분무하여 리튬 금속 분말을 코팅한다.

[46]

[47] 상기 전사필름은 예컨대 각종 열가소성 수지나 열경화성 수지를 사용할 수 있지만, 유연성을 갖는 점에서 열가소성 수지가 바람직하다. 열가소성 수지로서는 폴리올레핀, 폴리비닐알코올계 중합체, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드 및

셀룰로오스 유도체로 이루어지는 균에서 선택될 수 있으며, 내열성과 유연성의 밸런스가 우수한 점에서, 폴리에스테르, 폴리이미드가 바람직하다.

[48]

[49] 상기 제조된 리튬 분산액을 상기 전사필름 상에 코팅하는 방법은 바람직하게 분무건조(spray dry)에 의해 수행될 수 있다. 상기 분무건조는 실질적으로 수분을 제거하여 입상의 분말을 만들 수 있다. 이러한 분무건조를 수행하기 위한 장비는 실질적으로 분무건조가 수행되는 건조 챔버와, 상기 건조 챔버에 연결되어 상기 건조 챔버 내로 열풍을 공급하여 분산매를 제거하기 위한 열풍 주입관과, 상기 건조 챔버에 연결되어 스프레이 드라이 동안에 냉각된 공기를 배출하는 공기출구와, 상기 건조 챔버를 구성하는 벽을 관통하여 상기 건조 챔버 내로 원료를 공급하여 분무할 수 있도록 하는 원료투입관, 및 상기 건조 챔버에 연결되어 상기 건조 챔버 내에서 분무건조에 의해 형성된 분말들을 회수하기 위한 분말 회수관을 포함하여 이루어질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[50]

[51] 일례로, 상기 분무는 분무건조 장비의 건조 챔버 내의 입구(inlet) 온도 200 내지 250°C 및 출구(outlet) 온도 60 내지 80°C에서 15 내지 25cc/min 속도로 혼합 용액을 분사하면서 실시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[52]

[53] iii) 리튬과 음극 활물질의 복합체 형성 단계

[54] 다음으로, 상기 전사필름의 일면에 형성된 리튬 금속 분말 코팅층을 음극 활물질층에 접한 후 압연하여 리튬과 음극 활물질의 복합체를 형성한다. 바람직하게는 상기 음극 활물질은 준금속 산화물을 포함할 수 있다.

[55] 이때 준금속 산화물은 Si, Sn, Zr, Mn, Ni, Fe, Ca, Ce, La, Cr, Al, Co, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Cu, Bi, Mo 및 Ga로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물일 수 있으며, 바람직하게는 SiO, SnO, 및 SnO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이다.

[56]

또한, 최종 생성물의 준금속 산화물의 산소의 함량을 조절하기 위하여 필요에 따라서 준금속, 예컨대 전술된 준금속을 더 포함할 수 있다. 이러한 준금속 산화물과 리튬의 복합체에서, 준금속 산화물의 산소함량은 MO_x(M: 준금속, 0 < x < 2)로서, x가 2를 초과하는 경우에는 전기화학적 반응 사이트인 준금속(M)의 상대적인 양이 적어서 전체 에너지 밀도의 감소를 유발할 수 있으며, 또한 초기 효율이 낮아지는 문제를 야기시킬 수 있다.

[57]

[58] 또한, 상기 준금속 산화물은 비정질 탄소층으로 코팅된 것일 수 있다. 상기 비정질 탄소층은 유기 고분자 성분으로부터 유래될 수 있다. 구체적으로, 상기 비정질 탄소층은 유기 고분자 성분을 열처리하여 형성할 수 있다.

[59]

이때, 상기 유기 고분자 성분은 매트릭스 역할을 수행하는 수지라면 특별히 제한하지 않으며, 구체적으로 통상적인 이차전지용 바인더 물질로 사용 가능한

고분자 수지로서, 그 대표적인 예로 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 수크로스(sucrose), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 및 폴리비닐알콜(PVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 폴리머를 들 수 있다.

- [60] 상기 비정질 탄소층은 상기 준금속 산화물의 표면의 전면에 또는 간헐적으로 코팅될 수 있다. 구체적으로, 상기 비정질 탄소층의 탄소량은 준금속 산화물 100 중량부에 대해 2 내지 30 중량부일 수 있다. 만약, 상기 탄소층의 탄소량이 2 중량부 미만인 경우에는 준금속 산화물 입자 표면에 탄소를 균일하게 코팅시킬 수 없고, 30 중량부를 초과하는 경우에는 과량의 탄소가 코팅되어 이차전지의 용량을 감소시킬 수 있다. 이때, 상기 비정질 탄소층의 탄소량이 준금속 산화물 100 중량부에 대해 15 중량부를 초과하면 준금속 산화물 표면의 전면에 탄소층을 형성하고, 15 중량부 미만이면 준금속 산화물 표면의 일부를 간헐적으로 코팅한다.
- [61]
- [62] 또한, 상기 준금속 산화물은 그 내부에 도전재를 포함할 수 있다. 상기 도전재는 선형 도전재, 점형 도전재 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [63] 상기 선형 도전재는 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 및 그래핀을 포함하는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [64] 상기 탄소나노튜브 및 탄소나노섬유는 매우 우수한 강도를 가지고, 파괴에 대한 높은 저항성을 가지므로, 충방전의 반복이나 외력에 의한 집전체의 변형을 방지할 수 있고, 고온, 과충전 등의 비정상적인 전지 환경에서의 집전체 표면의 산화를 방지할 수 있으므로 전지 안전성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 그래핀은 표면적이 약 $2600 \text{ m}^2/\text{g}$, 전자이동도는 $15,000\sim 200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로서 다른 탄소재료보다 매우 유용한 특성을 갖는다.
- [65] 특히, 그래핀에서의 전자이동속도는 거의 광속에 가까운데, 이는 전자가 그래핀에서 질량이 없는 것처럼 흐르기 때문이다. 상기 그래핀은 일반적으로 스카치테이프 방법, 실리콘 카바이드 절연체를 이용한 에피택시(epitaxy)법, 환원제를 이용한 화학적 방법, 그리고 금속 촉매를 이용한 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [66] 상기 점형 도전재는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 및 서머 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [67] 상기 선형 도전재와 점형 도전재는 도전재의 형상으로 분류될 수 있지만, 본 발명에서는 선형 도전재와 점형 도전재의 구분을 종횡비(aspect ratio, 장축의 길이/단축의 길이)로 분류할 수 있다. 예를 들어, 종횡비가 1.5 이상인 경우에는 선형 도전재일 수 있고, 1.5 미만인 경우에는 점형 도전재일 수 있다.
- [68] 상기 도전재는 결정질 탄소, 비정질 탄소 및 이들의 혼합물로 이루어진

균으로부터 선택될 수 있다. 상기 도전재가 비정질 탄소인 경우, 이차전지는 높은 방전 용량을 가질 수 있고, 우수한 레이트 특성을 가질 수 있는 것에 반하여, 비가역 용량이 높고 충방전 효율이 떨어지며, 부피 밀도 및 전기 전도도가 낮아서 에너지 밀도가 낮아질 수 있다. 반면 결정질 탄소인 경우에는 이차전지의 방전 용량이 낮아질 수 있지만, 전기 전도도 및 에너지 밀도가 매우 우수하고, 비정질 탄소에 비해 상대적으로 충방전 과정의 가역성이 우수하므로, 각각의 장점을 부각시키기 위해 이를 혼용하여 사용할 수도 있다.

[69] 상기 도전재의 함량은 준금속 산화물의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%[0019] 일 수 있다. 상기 도전재의 함량이 1 중량% 미만인 경우에는 도전재에 의한 효과가 미미할 수 있고, 20 중량%를 초과하는 경우에는 이차전지의 용량이 감소할 수 있다.

[70]

[71] 본 발명에 있어서, 상기 압연 공정은 산소와의 접촉을 차단하기 위하여 질소 가스, 아르곤 가스, 헬륨 가스, 크립톤 가스 또는 크세논 가스 등이 존재하는 비활성 기체 분위기에서 진행하는 것이 바람직하다. 만약, 산소와 접촉하게 되면 리튬 소스와 산소가 함께 준금속 산화물과 반응하여 리튬산화물 또는 리튬금속산화물을 형성하기 때문에, 전지의 초기 효율 증대 효과가 감퇴될 수 있다.

[72] 또한, 상기 압연 공정은 0.05 S 내지 2 S, 바람직하게는 0.1 S 내지 1 S, 보다 바람직하게는 0.2 S 내지 0.4 S의 압연 강도로 실시될 수 있다. 상기 범위 미만이면 리튬과 음극 활물질의 복합체가 형성되지 않을 수 있고, 상기 범위 초과이면 복합체가 형성될 수 있으나, 크랙이 발생할 수 있다.

[73] 또한, 상기 압연 공정은 0.1 m/s 내지 5 m/s, 바람직하게는 0.1 m/s 내지 3 m/s, 보다 바람직하게는 0.3 내지 2 m/s의 가압 속도로 실시될 수 있다. 상기 범위 미만이면 가압 속도가 늦어 리튬과 음극 활물질의 복합체가 형성되지 않을 수 있고, 상기 범위 초과일 경우 가압 속도가 지나치게 빨라 역시 복합체가 형성될 수 있으나, 크랙이 발생할 수 있다.

[74]

[75] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극은, 음극 집전체 상에 형성되어 있는 음극 활물질층을 포함하되, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 리튬의 복합체를 포함할 수 있다.

[76] 본 발명의 일례에 따른 리튬 이차전지용 음극에서, 상기 음극 활물질은 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 것일 수 있다. 상기 실리콘계 음극 활물질로는, 예컨대 Si, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$), Si-금속합금, 및 Si와 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$)의 합금으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 들 수 있고, 상기 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x < 2$)는 결정형 SiO_2 및 비정형 Si로 구성된 복합물일 수 있다.

[77] 상기 실리콘계 음극 활물질은 충방전시 부피 변화가 크고, 초기 충방전시 표면

부작용이 심하여 비가역 용량이 크므로, 리튬 이차전지 구동시 발생하는 전리튬화에 따른 효율이 더욱 크다.

- [78] 또한, 상기 음극 활물질은 상기 실리콘계 음극 활물질 이외에 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속 또는 주석 등을 함께 포함할 수 있다. 상기 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있고, 상기 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 상기 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 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.

[79]

[80] 리튬 이차전지

- [81] 본 발명은 또한, 상술한 방법에 따라 제조된 음극을 포함하는 것으로 구성되는 이차전지를 제공하는 바, 바람직하게 이것은 리튬 이차전지일 수 있다. 상기 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.

[82]

- [83] 본 발명에 따른 양극은 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 조성물을 양극 집전체에 제막하여 양극의 형태로 제조할 수 있다.

- [84] 상기 양극 활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용할 수 있다. 더욱 바람직한 예에서, 상기 양극 활물질은 고출력 전지에 적합한 LiCoO_2 일 수 있다.

- [85] 상기 도전재는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 비제한적인 예로, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 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 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [86] 상기 바인더는 양극 활물질을 양극 집전체에 유지시키고, 양극 활물질들 사이를 유기적으로 연결해주는 기능을 가지는 것으로서, 예컨대 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생

- 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [87] 상기 양극 집전체는 상기 음극 집전체에서 전술한 바와 같으며, 일반적으로 양극 집전체는 알루미늄 박판이 이용될 수 있다.
- [88] 상기 양극 조성물을 양극 집전체 상에 당업계에 알려진 통상의 방법을 이용하여 코팅할 수 있으며, 예를 들면 딥핑(dipping)법, 스프레이(spray)법, 롤 코트(roll coat)법, 그라비아 인쇄법, 바코트(bar coat)법, 다이(die) 코팅법, 콤마(comma) 코팅법 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다.
- [89] 이와 같은 코팅 과정을 거친 양극 및 양극 조성물은 이후 건조 과정을 통해 분산매의 증발, 코팅막의 조밀성 및 코팅막과 집전체와의 밀착성 등이 이루어진다. 이때 건조는 통상적인 방법에 따라 실시되며, 이를 특별히 제한하지 않는다.
- [90]
- [91] 본 발명에 따른 분리막은 특별히 그 재질을 한정하지 않으며, 양극과 음극을 물리적으로 분리하고, 전해질 및 이온 투과능을 갖는 것으로서, 통상적으로 전기화학소자에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하나, 다공성이고 비전도성 또는 절연성인 물질로서, 특히 전해액의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 예컨대 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [92] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene: HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene: LDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(linear low density polyethylene :LLDPE), 초고분자량 폴리에틸렌(ultrahigh molecular weight polyethylene: UHMWPE)과 같은 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropene), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리펜텐(polypentene) 등의 폴리올레핀(polyolefin)계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막을 들 수 있다.
- [93] 상기 부직포는 전술한 폴리올레핀계 부직포 외에 예컨대, 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylenenaphthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에스테르(polyester) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포가 가능하며, 이러한 부직포는 다공성 웹(web)을 형성하는 섬유

형태로서, 장섬유로 구성된 스펀본드(spunbond) 또는 멜트블로운(meltblown) 형태를 포함한다.

- [94] 상기 분리막의 두께는 특별히 제한되지는 않으나, 1 내지 100 μm 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 μm 범위이다. 상기 분리막의 두께가 1 μm 미만인 경우에는 기계적 물성을 유지할 수 없으며, 100 μm 를 초과하는 경우에는 상기 분리막이 저항층으로 작용하게 되어 전지의 성능이 저하된다.
- [95] 상기 분리막의 기공 크기 및 기공도는 특별히 제한되지는 않으나, 기공 크기는 0.1 내지 50 μm 이고, 기공도는 10 내지 95%인 것이 바람직하다. 상기 분리막의 기공 크기가 0.1 μm 미만이거나 기공도가 10% 미만이면 분리막이 저항층으로 작용하게 되며, 기공 크기가 50 μm 를 초과하거나 기공도가 95%를 초과하는 경우에는 기계적 물성을 유지할 수 없다.
- [96]
- [97] 본 발명에서 적용 가능한 전해질은 리튬 금속과 반응하지 않는 비수 전해액 또는 고체 전해질이 가능하나 바람직하게는 비수 전해질이고, 전해질 염 및 유기 용매를 포함한다.
- [98] 상기 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [99] 상기 비수 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [100] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로젠화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 이들의 할로젠화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 플루오로에틸렌 카보네이트는 전해액의 첨가제로서 별도로 전해액에 첨가될 수도 있으며, 전지의 초기 효율, 용량과 같은 전지 성능을 향상시킬 수 있다. 첨가제로서의 상기 플루오로에틸렌 카보네이트의 함량은 상기 전해액 0.1 내지 15 중량% 일 수 있다.

- [101] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [102] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.
- [103] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [104] 그리고 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, $\sigma\sigma$ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [105] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [106]
- [107] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 그리고, 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [108]
- [109] 상기와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [110] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다. 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(power tool); 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle,

PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[111] 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 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[112]

[113] 실시예 1

[114] (1) 음극 활물질 층 형성

[115] 음극 활물질로서 SiO 92 중량%, Denka black(도전제) 3 중량% 및 SBR(결합제) 3.5 중량%, 및 CMC(중점제) 1.5 중량%를 물에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 구리 집전체의 일면에 상기 제조된 음극 혼합물 슬러리를 코팅하고, 이를 건조 및 압연한 후 편칭하여 음극 활물질층을 형성하였다.

[116]

[117] (2) 음극 활물질과 리튬의 복합체 형성

[118] 리튬 금속 분말과 바인더의 중량비를 85 : 15로 혼합한 후, 분산매(NMP)에 분산시켜 리튬 분산액을 제조하였다. 이때, 분산매는 전체 리튬 분산액 100 중량%에 대하여 40 중량% 이 되도록 사용하였다.

[119] 상기 리튬 분산액을 폴리올레핀 전사필름의 일면에 분무한 후, 건조하여 상기 전사필름의 일면에 리튬 금속 분말 코팅면을 형성하였다.

[120] 상기 리튬 금속 분말 코팅면을 상기 음극 활물질층에 접하게 한 후 압연 공정을 실시하여, 상기 리튬 금속 분말 코팅면이 리튬 금속 분말이 상기 음극 활물질층에 전사되도록 하여, 상기 리튬과 SiO의 복합체를 형성하였다.

[121] 상기 압연 공정은 롤 프레싱 머신을 이용하여 실시하였다. 상기 롤 프레싱 머신을 이용한 압연 공정의 압연 강도는 0.3 S이고, 상기 롤러는 경도 HrC60인 non-heating roll type으로 straight roller를 이용하였다. 또한, 상기 압연 공정시 가압 속도는 1 m/s로 하였다.

[122]

[123] (3) 리튬 이차전지의 제조

[124] 상대(counter) 전극으로 Li 금속 포일(150 μm)을 사용하였고, 상기 음극과 Li 금속 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해질을 주입하여 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[125]

[126] 실시예 2

[127] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 리튬과 SiO의 복합체가 형성된 음극을 제조하였다.

[128] 또한, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬과 SiO의 복합체가 형성된 음극을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하되, 전해액의 종류를 변경시켜, 리튬 이차전지를 제조하였다. 실시예 1 전해액에 첨가제 FEC(플루오로에틸렌카보네이트)를 상기 전해액 전체 중량을 기준으로 10 중량% 첨가하여 전지를 제조하였다.

[129]

[130] **실시예 3**

[131] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 상기 압연 공정 시 롤러의 강도를 0.1S로 하여 음극 및 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[132]

[133] **비교예 1**

[134] (1) 음극 활물질 층 형성

[135] 음극 활물질로서 SiO 92 중량%, Denka black(도전제) 3 중량% 및 SBR(결합제) 3.5 중량%, 및 CMC(증점제) 1.5 중량%를 물에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 구리 집전체의 일면에 상기 제조된 음극 혼합물 슬러리를 코팅하고, 이를 건조 및 압연한 후 펀칭하여 음극 활물질 층을 형성하였다.

[136]

[137] (2) 리튬 이차전지의 제조

[138] 상대(counter) 전극으로 Li 금속 포일(150 μm)을 사용하였고, 상기 음극과 Li 금속 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF₆가 용해된 전해질을 주입하여 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[139]

[140] **비교예 2**

[141] 비교예 1과 동일한 방법으로 실시하여, 음극을 제조하였다.

[142] 또한, 비교예 1과 동일한 방법으로 상기 음극을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하되, 전해액의 종류를 변경시켜, 리튬 이차전지를 제조하였다. 비교예 1 전해액에 첨가제 FEC(플루오로에틸렌카보네이트)를 상기 전해액 전체 중량을 기준으로 5 중량% 첨가하여 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[143]

[144] **실험예 1: 첫번째 사이클 충방전 가역성 실험**

[145] 상기 실시예 1,2,3 및 비교예 1,2 에서 제조한 코인형 반쪽전지에 대해 전기화학 충방전기를 이용하여 충방전 가역성 테스트를 하였다. 첫번째 사이클 충전시 0.005 V (vs. Li/Li+)의 전압까지 0.1C-rate의 전류밀도로 전류를 가하여 충전해 주었고, 방전시 같은 전류밀도로 1.5 V (vs. Li/Li+)의 전압까지 방전을 실시해 주었다. 이때 충전용량과 방전용량을 측정하였고 그 비율

(방전용량/충전용량X100)을 계산하여, 초기 효율 및 100회 충방전후 용량(normal capacity @100th)을 정리하여, 하기 표 1에 기재하였다.

[146]

[147] [표1]

	초기 효율 (%)	Nor. Capacity (@100 th)
실시예1	95	85
실시예2	97	90
실시예3	93	80
비교예1	73	65
비교예2	73	67

[148]

[149] 상기 표 1을 참조하면, 실시예의 전지는 비교예의 전지에 비해 초기효율 및 수명특성이 보다 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[150] 실시예의 전지는 음극에 전사된 리튬 금속이 SiO와 반응하여 미리 음극 활물질 표면에서의 부반응을 일으키고, 충전시 발생하는 부피 변화를 미리 경험하게 하여 부피 팽창에 의한 dead-Li을 미리 만들었기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 상기 부반응을 미리 겪게 함으로써 실제 첫번째 충전시 소모되는 부반응에서 소모되는 리튬을 줄임으로써, 이후 충전시 삽입된 리튬 이온이 거의 대부분 가역적으로 방출된 것으로 판단된다.

[151]

[152] [부호의 설명]

[153] 10: 리튬 분산액

[154] 11: 리튬 금속 분말

[155] 20: 전사필름

[156] 30: 준금속 산화물

[157]

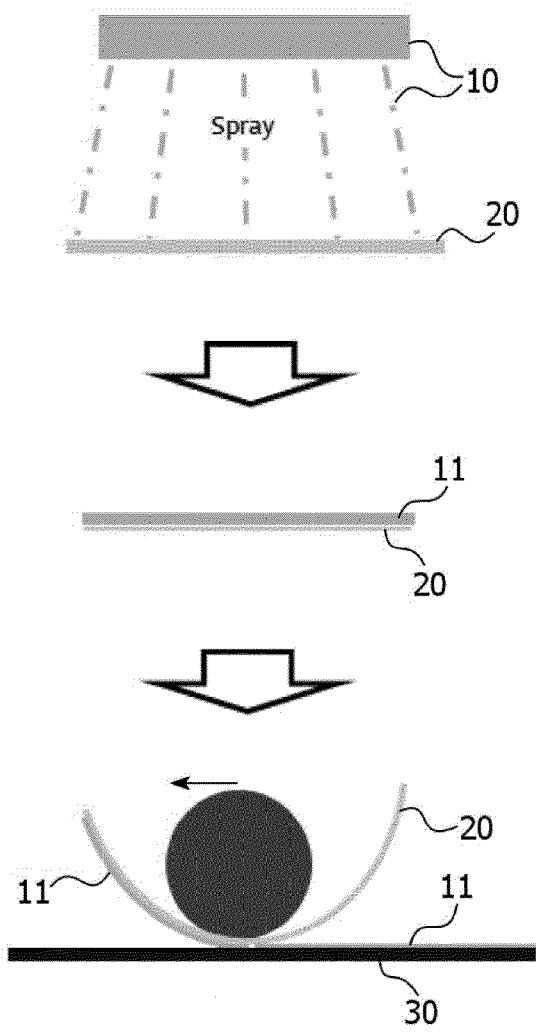
청구범위

- [청구항 1] i) 리튬 금속 분말 및 바인더를 분산매에 분산시켜 리튬 분산액을 제조하는 단계;
 ii) 상기 리튬 분산액을 전사필름의 일면에 코팅하여 리튬 금속 분말 코팅층을 형성하는 단계; 및
 iii) 상기 리튬 금속 분말 코팅층을 음극 활물질층에 접한 후 압연하여 리튬과 음극 활물질의 복합체를 형성하는 단계;
 를 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 음극 활물질은 준금속 산화물을 포함하고,
 상기 iii) 단계에서 리튬과 준금속 산화물의 복합체를 형성하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
 상기 준금속 산화물은 Si, Sn, Zr, Mn, Ni, Fe, Ca, Ce, La, Cr, Al, Co, Sb, Bi, As, Ge, Pb, Zn, Cd, In, Ti, Cu, Bi, Mo 및 Ga로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 산화물인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
 상기 준금속 산화물은 SiO, SnO 및 SnO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
 상기 준금속 산화물은 표면이 비정질 탄소층으로 코팅된 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 비정질 탄소층은 내부에 도전재를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 분산액은 리튬 금속 분말과 바인더의 중량비가 70 : 30 내지 95 : 5인, 전리튬화된 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 분산매는 상기 리튬 분산액 전체 중량을 기준으로 10 내지 40 중량%로 포함되는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로 에틸렌, 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드, 셀룰로오스

아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸 폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸 셀룰로오스, 시아노에틸 수크로오스, 폴루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴 및 스티렌 부타디엔 고무로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸 아세트아미드, 자일렌, 헵탄, 헥산, 톨루엔, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 시클로헥산, 디클로로메탄, 디메틸설폭사이드, 아세트니트릴, 피리딘 및 아민류로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
 상기 전사필름은 폴리올레핀, 폴리비닐알코올계 중합체, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르, 폴리페닐렌설파이드 및 셀룰로오스 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
 상기 코팅은 분무 건조에 의해 수행되는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
 상기 iii) 단계의 압연은 0.2 내지 0.4 S의 압연 강도로 실시되는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
 상기 iii) 단계의 압연은 0.3 내지 2 m/s의 가압 속도로 실시되는 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/004883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/1391; H01M 2/16; H01M 4/48; H01M 10/05; H01M 4/96; H01M 8/02; H01G 9/02; H01G 9/058; H01M 4/86; H01M 4/38; H01M 4/04; H01M 4/62; H01M 4/485; H01M 4/36; H01M 10/0525

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium-coated layer, rolling, metalloid oxide, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0590096 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 June 2006	1-4,7-14
Y	See pages 3, 4, 6.	5,6
Y	KR 10-2014-0070406 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2014 See claim 1.	5,6
A	KR 10-2008-0102938 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 26 November 2008 See the entire document.	1-14
A	JP 2017-037716 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 16 February 2017 See the entire document.	1-14
A	JP 2012-033907 A (MURATA MFG. CO., LTD.) 16 February 2012 See the entire document.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 AUGUST 2018 (24.08.2018)

Date of mailing of the international search report

24 AUGUST 2018 (24.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/004883

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-0590096 B1	14/06/2006	CN 1694298 A	09/11/2005		
		CN 1694300 B	23/03/2011		
		JP 2005-317551 A	10/11/2005		
		JP 4330551 B2	16/09/2009		
		KR 10-2005-0104625 A	03/11/2005		
		US 2005-0244715 A1	03/11/2005		
		US 8173303 B2	08/05/2012		
		KR 10-2014-0070406 A	10/06/2014	CN 103959516 A	30/07/2014
CN 108321377 A	24/07/2018				
EP 2763215 A1	06/08/2014				
EP 2763215 A4	05/10/2016				
JP 2015-502025 A	19/01/2015				
JP 6263823 B2	24/01/2018				
KR 10-1637068 B1	06/07/2016				
US 2014-0154576 A1	05/06/2014				
US 2017-0133663 A1	11/05/2017				
US 9590238 B2	07/03/2017				
WO 2014-084610 A1	05/06/2014				
KR 10-2008-0102938 A	26/11/2008			KR 10-1483124 B1	16/01/2015
				US 2008-0292942 A1	27/11/2008
		US 8808943 B2	19/08/2014		
JP 2017-037716 A	16/02/2017	NONE			
JP 2012-033907 A	16/02/2012	JP 5742512 B2	01/07/2015		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/1391; H01M 2/16; H01M 4/48; H01M 10/05; H01M 4/96; H01M 8/02; H01G 9/02; H01G 9/058; H01M 4/86; H01M 4/38; H01M 4/04; H01M 4/62; H01M 4/485; H01M 4/36; H01M 10/0525

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:리튬 코팅층, 압연, 준금속 산화물, 음극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-0590096 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.06.14 페이지 3, 4, 6 참조.	1-4, 7-14 5, 6
Y	KR 10-2014-0070406 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.10 청구항 1 참조.	5, 6
A	KR 10-2008-0102938 A (삼성에스디아이 주식회사) 2008.11.26 전체 문헌 참조.	1-14
A	JP 2017-037716 A (DAINIPPON PRINTING CO., LTD.) 2017.02.16 전체 문헌 참조.	1-14
A	JP 2012-033907 A (MURATA MFG CO., LTD.) 2012.02.16 전체 문헌 참조.	1-14

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

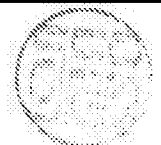
“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일
2018년 08월 24일 (24.08.2018)

국제조사보고서 발송일
2018년 08월 24일 (24.08.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0590096 B1	2006/06/14	CN 1694298 A	2005/11/09
		CN 1694300 B	2011/03/23
		JP 2005-317551 A	2005/11/10
		JP 4330551 B2	2009/09/16
		KR 10-2005-0104625 A	2005/11/03
		US 2005-0244715 A1	2005/11/03
		US 8173303 B2	2012/05/08
		KR 10-2014-0070406 A	2014/06/10
CN 108321377 A	2018/07/24		
EP 2763215 A1	2014/08/06		
EP 2763215 A4	2016/10/05		
JP 2015-502025 A	2015/01/19		
JP 6263823 B2	2018/01/24		
KR 10-1637068 B1	2016/07/06		
US 2014-0154576 A1	2014/06/05		
US 2017-0133663 A1	2017/05/11		
US 9590238 B2	2017/03/07		
WO 2014-084610 A1	2014/06/05		
KR 10-2008-0102938 A	2008/11/26		
		US 2008-0292942 A1	2008/11/27
		US 8808943 B2	2014/08/19
JP 2017-037716 A	2017/02/16	없음	
JP 2012-033907 A	2012/02/16	JP 5742512 B2	2015/07/01