



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0058307
(43) 공개일자 2020년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0146771
(22) 출원일자 2019년11월15일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020180142862 2018년11월19일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
권요한
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
업인성
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

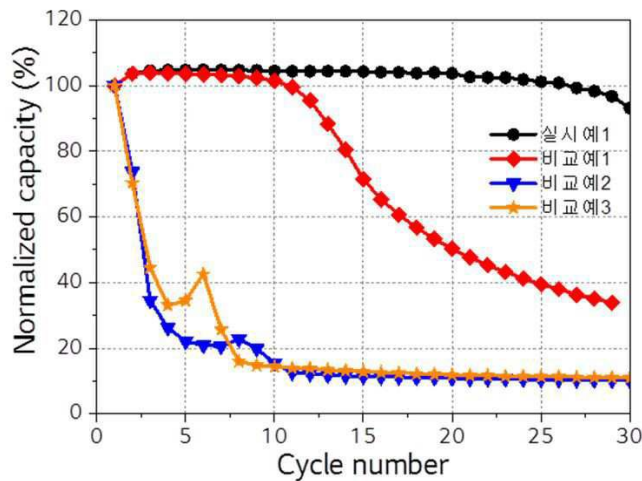
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 활물질 코어; 상기 활물질 코어의 표면에 위치하는 도전재; 상기 활물질 코어와 상기 도전재를 연결하는 유기 연결체(organic linker); 및 상기 활물질 코어 및 상기 도전재의 적어도 일부를 덮는 탄성 고분자;를 포함하며, 상기 도전재는 선형 도전재, 및 면형 도전재로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 상기 유기 연결체는 소수성 구조 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물인 음극 활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/387 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

(72) 발명자

이재현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이동찬

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

임준원

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 활물질 코어;
상기 활물질 코어의 표면에 위치하는 도전재;
상기 활물질 코어와 상기 도전재를 연결하는 유기 연결체(organic linker); 및
상기 활물질 코어 및 상기 도전재의 적어도 일부를 덮는 탄성 고분자;를 포함하며,
상기 도전재는 선형 도전재, 및 면형 도전재로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하고,
상기 유기 연결체는 소수성 구조 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물인 음극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 탄성 고분자는 상기 활물질 코어의 부피 변화에 연동하여 그 면적이 변화하고,
상기 도전재는 상기 탄성 고분자의 면적 변화에 따라 꼬임과 펴짐 거동을 나타내는 음극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 탄성 고분자는 폴리실록산 엘라스토머 및 열가소성 폴리에스터 엘라스토머로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 음극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 도전재는 상기 활물질 코어 100중량부를 기준으로 0.05중량부 내지 10중량부로 포함되는 음극 활물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 탄성 고분자는 상기 음극 활물질 내에 0.1중량% 내지 20중량%로 포함되는 음극 활물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 소수성 구조는 π 전자 공액(conjugate) 구조의 고리 및 탄소수 3 내지 20의 알킬렌 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 음극 활물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 선형 도전재는 탄소 섬유, 탄소 나노 파이버(CNF), 금속 섬유, 금속 나노 튜브, 탄소 나노 튜브(CNT) 및 도전성 위스커로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이며,

상기 면형 도전재는 그래핀, 금속 박막, 및 맥세인(mxene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 음극 활물질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 활물질 코어는 Si, SiO_x(0<x<2), Sn, SnO₂, 및 Si-금속합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 음극 활물질.

청구항 9

(1) 활물질 코어 입자, 도전재 및 유기 연결체(organic linker)를 용매 중에서 분산시켜, 상기 도전재를 상기 활물질 코어 입자 표면에 위치시키는 단계;

(2) 상기 단계 (1)에서 얻어진 도전재가 표면에 위치하는 활물질 코어 입자를 고분자 전구체 및 경화제와 혼합하고 교반하는 단계; 및

(3) 이를 교반하며 상기 고분자 전구체를 경화시켜 활물질 코어 표면의 적어도 일부에 탄성 고분자를 형성시키는 단계;를 포함하고,

상기 도전재는 선형 도전재, 면형 도전재 또는 이들 모두를 포함하며,

상기 유기 연결체는 소수성 구조 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물인 제 1 항의 음극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 11

제 10 항에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 자세하게는 유기 연결체 및 탄성 고분자에 의해 도전재가 안정적으로 부착되어 있는 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[0003] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더

그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도, 즉 고용량의 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질, 및 분리막으로 구성된다. 리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 또는 LiCrO_2 와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극 활물질로서는 금속 리튬(metal lithium), 흑연(graphite) 또는 활성탄(activated carbon) 등의 탄소계 물질(carbon based material), 또는 산화실리콘(SiO_x) 등의 물질이 사용되고 있다. 상기 음극 활물질 중에서도 초기에는 금속 리튬이 주로 사용되었으나 충전 및 방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 손상시켜 전지를 파손시키는 현상이 발생하여 최근에는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 약 400 mAh/g에 불과하여 용량이 작다는 단점을 지니고 있어, 음극 활물질로서 높은 이론 용량(4,200 mAh/g)을 가지는 실리콘(silicon, Si) 등의 고용량 물질을 이용하여 상기 탄소계 물질을 대체하려는 다양한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 그러나, 고용량을 가지는 물질은 충방전 과정에서 부피가 지나치게 변화하여 전극 내 전기적 단락이 발생하고, 두껍고 불안정한 고체전해질계면(SEI)의 성장이 일어나 전지의 성능이 열화되는 현상이 발생하는 문제가 있다.

[0006] 종래에는 이러한 문제를 해결하기 위해, 실리콘계 입자 표면에 탄소 코팅층을 형성시키거나, 추가 도전재를 사용하는 방법이 시도되었다.

[0007] 그러나, 탄소 코팅층을 형성시키는 방법은 탄소 코팅층 형성시 열을 가하는 과정이 필요하여 실리콘계 입자에 균열이 발생하거나 기공이 줄어들게 되어 효율이 감소되는 문제가 있고, 추가 도전재를 사용하는 방법은 도전재 함량이 증가하게 되면 도전재간의 응집이 발생한다는 문제가 있었다.

[0008] 이에, 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0149862호에서 개시하고 있는 바와 같이, 탄소 코팅층 상에 고분자 복합체를 추가로 배치하여 부피 변화를 더욱 제어하는 방법이 시도되었다. 그러나, 고분자 복합체를 추가로 형성시키더라도 부피 변화의 제어는 용이하지 않으며, 오히려 활물질의 도전성이 저하되어 저항이 증가하고 전지의 용량 유지율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 실리콘계 입자가 지나치게 피복되어 있어서 리튬 이온의 흡수가 용이하지 않아 용량이 저하된다는 점이 문제가 된다.

[0009] 따라서, 고용량 음극 활물질의 부피 변화로 인한 전극 내 전기적 단락 및 성능 열화 현상 등의 문제를 해결할 수 있는 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0149862호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 전극 내 전기적 단락 문제가 없는 도전성이 우수한 고용량 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 활물질 코어; 상기 활물질 코어의 표면에 위치하는 도전재; 상기 활물질 코어와 상기 도전재를 연결하는 유기 연결체(organic linker); 및 상

기 활물질 코어 및 상기 도전재의 적어도 일부를 덮는 탄성 고분자;를 포함하며, 상기 도전재는 선형 도전재, 및 면형 도전재로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 상기 유기 연결체는 소수성 구조 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물인 음극 활물질을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 다른 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 (1) 활물질 코어 입자, 도전재 및 유기 연결체(organic linker)를 용매 중에서 분산시켜, 상기 도전재를 상기 활물질 코어 입자 표면에 위치시키는 단계; (2) 상기 단계 (1)에서 얻어진 도전재가 표면에 위치하는 활물질 코어 입자를 고분자 전구체 및 경화제와 혼합하고 교반하는 단계; 및 (3) 이를 교반하며 상기 고분자 전구체를 경화시켜 활물질 코어 표면의 적어도 일부에 탄성 고분자를 형성시키는 단계;를 포함하고, 상기 도전재는 선형 도전재, 면형 도전재 또는 이들 모두를 포함하며, 상기 유기 연결체는 소수성 구조 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물인, 상기 음극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 또한, 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 음극 활물질은 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 활물질 코어 표면에 유기 연결체를 통하여 도전재가 부착되어 있고, 상기 활물질 코어 및 도전재의 적어도 일부를 탄성 고분자가 덮고 있는 것으로, 상기 유기 연결체를 통하여 음극 활물질 표면에 도전재가 단단히 결합되어 있고, 상기 탄성 고분자가 음극 활물질의 부피 변화에 연동하여 변형되므로 도전재가 활물질 코어 표면에서 지속적인 전기적 전도성을 제공할 수 있으므로, 향상된 안정성을 나타내며, 고용량 리튬 이차전지의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 용량 유지율을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0021] 본 명세서에 사용되는 용어 '다환식 고리'는 다른 언급이 없으면, 2개 이상의 고리(環)가 각각 두 개 이상의 원자를 공유하여 결합하고 있는 고리인, 축합환, 축합 고리, 축합핵(縮合核)을 의미한다.

[0022] 본 명세서에 사용되는 용어 '알킬기'는 다른 언급이 없으면, 직쇄형, 고리형 또는 분지형의 탄화수소 잔기를 의미한다.

[0023] 본 명세서에 사용되는 용어 '선형 도전재'는 다른 언급이 없으면, 원통 타입, 튜브 타입 등의 섬유상 구조를 갖는 도전재를 의미하며, '면형 도전재'는 다른 언급이 없으면 평면상, 시트상, 박편상의 도전재를 의미하며, '점형 도전재'는 일반적으로 사용되는 대략 구형의 입자상을 갖는 도전재를 의미한다.

<음극 활물질>

[0026] 본 발명은 음극 활물질, 구체적으로 리튬 이차전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0027] 본 발명에 따른 음극 활물질은 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 활물질 코어; 상기 활물질 코어의 표면에 위치하는 도전재; 상기 활물질 코어와 상기 도전재를 연결하는 유기 연결체(organic linker); 및 상기 활물질 코어 및 상기 도전재의 적어도 일부를 덮는 탄성 고분자;를 포함하며, 상기 도전재는 선형 도전재, 및 면형 도전재로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 상기 유기 연결체는 소수성 구조 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물이다.

[0028] 상기 선형 도전재 또는 면형 도전재는 일반적으로 용매에 분산되기 어렵고, 이를 음극 활물질 표면이나 음극 내에 도입 하려 할 경우, 도전재들간의 인력에 따른 뭉침 현상에 의해 균일하게 분산된 형태로 도입하기 어렵다. 따라서, 선형 도전재 또는 면형 도전재를 사용하고자 할 경우, 통상적으로 분산제(surfactant)가 함께 사용되지

만, 대부분의 분산제는 물질간의 약한 인력에 기반하기 때문에, 도전재를 음극 활물질에 결합시켜 안정적인 전기적 네트워크를 형성하기에는 어려움이 있으며, 충방전시 음극 활물질의 부피 변화가 일어날 경우에는 상기 도전재가 음극 활물질의 표면에서 떨어지는 현상이 발생하게 된다. 이 경우, 음극 활물질의 부피 변화에 대응하여 적절한 도전성을 유지하기 위해 선형 도전재 또는 면형 도전재를 도입하였음에도 불구하고 전지 성능 열화를 피하기 어렵다.

[0029] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 음극 활물질은 도전재를 상기 유기 연결체를 통해 활물질 코어 표면에 단단히 부착함으로써, 음극 활물질의 부피 변화에도 상기 도전재가 안정적으로 전기적 도전성을 제공하도록 할 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명의 음극 활물질은 상기 활물질 코어 및 상기 도전재의 적어도 일부를 탄성 고분자로 덮음으로써 상기 탄성 고분자가 추가적인 결합력을 제공할 수 있고, 선형 도전재, 면형 도전재 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전재들이 전기적 네트워크를 유지할 수 있도록 할 수 있다.

[0032] 상기 활물질 코어는 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않지만, 상기 유기 연결체 및 선형 도전재를 포함함에 따른 효과는 고용량인 반면 충방전시 부피 변화가 큰 물질일 경우 더욱 바람직하게 발휘될 수 있다. 이러한 상기 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 활물질 코어는 Si, SiO_x(0<x<2), Sn, SnO₂, 및 Si-금속합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 Si-금속합금을 형성할 수 있는 금속으로는 금속으로는 Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Mn, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti를 들 수 있고, 상기 금속 산화물로는 SnO₂, TiO₂, Co₃O₄, Fe₃O₄, 및 Mn₃O₄를 들 수 있다.

[0034] 상기 도전재는 상기 활물질 코어의 표면과 결합되는 것으로, 구체적으로는 상기 도전재는 유기 연결체를 통해 상기 활물질 코어의 표면과 부착되어 있을 수 있다.

[0035] 상기 도전재는 선형 도전재 및 면형 도전재로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재가 선형 도전재일 경우 활물질 코어와 선상으로 접촉 또는 부착되고, 상기 도전재가 면형 도전재일 경우 활물질 코어와 면대면으로 접촉되어 안정적인 전기적 접촉을 이룰 수 있다. 이에 따라, 상기 도전재는 2개 이상의 활물질들 사이를 가로지르는 형태로 위치함으로써 음극 활물질들 사이의 전기적 접촉을 늘릴 수 있어 음극 활물질의 부피 변화 또는 위치, 형태적 변화에 따라 전기적 네트워크가 단절되는 현상을 최소화할 수 있으며, 이에 전기적 네트워크가 단절됨에 따라 음극의 저항이 증가하게 되는 것을 억제할 수 있다.

[0036] 상기 도전재는 전기화학적으로 안정되면서 양호한 도전성을 가지는 것으로 선형 도전재, 면형 도전재 또는 이들 모두를 포함한다.

[0037] 상기 선형 도전재는 섬유상 구조를 형성하는 것일 수 있고, 탄소 섬유, 탄소 나노 파이버(CNF), 금속 섬유, 탄소 나노 튜브(CNT) 및 도전성 위스커로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 구체적으로 탄소 섬유일 수 있고, 더욱 구체적으로 탄소나노튜브(Carbon Nano Tube, CNT)일 수 있다.

[0038] 또한, 상기 면형 도전재는 평면상, 시트상, 박편상일 수 있고, 그래핀, 금속 박막, 및 맥세인(mxene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0039] 바람직하게, 상기 도전재는 선형 도전재를 포함할 수 있으며, 이 경우 도전재가 선형 구조를 가짐에 따라 활물질들의 전기적 연결성을 향상시키는 도전성 네트워크가 안정적으로 형성될 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[0040] 상기 도전재는 상기 활물질 코어 100중량부를 기준으로 0.05중량부 내지 10중량부, 바람직하게는 0.1중량부 내지 3중량부로 상기 음극 활물질 내에 포함될 수 있다. 상기 범위에 있을 때, 과도한 도전재 첨가에 따른 활물질의 초기 효율 감소, 용량 저하를 방지하면서도, 활물질의 전기적 네트워크를 충분히 형성할 수 있어 바람직하다.

[0042] 상기 유기 연결체는 상기 활물질 코어의 표면과 상기 도전재를 매개하고 서로 부착되도록 하는 물질이다. 구체적으로, 상기 유기 연결체는 상기 도전재와 상기 활물질 표면 간에 결합력을 부여할 수 있다.

[0043] 상기 유기 연결체는 그 분자 구조 내에 소수성 구조 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물일 수

있다.

- [0044] 상기 유기 연결체의 소수성 구조는 반데르 발스(van der waals) 인력에 의해 상기 도전재와 상호 작용 및 결합하며, 구체적으로 π 전자 공액 구조 고리의 공액 π 전자가 도전재에 포함된 π 전자와 반데르 발스 결합을 이루거나, 알킬렌의 전자가 도전재의 전자와 반데르 발스 결합을 이룰 수 있다.
- [0045] 상기 유기 연결체의 상기 극성 작용기를 포함하는 치환기는 상기 유기 연결체의 π 전자 공액 구조 고리 또는 알킬렌 구조에 치환되어 있을 수 있으며, 활물질 코어의 표면에 위치하는 작용기(예를 들면, -OH기)와 결합하여 상기 유기 연결체 및 상기 유기 연결체와 결합하고 있는 선형 도전재가 상기 활물질 코어의 표면에 부착될 수 있도록 한다.
- [0046] 또한, 상기 극성 작용기를 포함하는 치환기는 용매와 친화력이 우수하므로, 상기 유기 연결체가 용매 내에 효과적으로 분산될 수 있게 한다. 따라서 상기 유기 연결체에 결합된 선형 도전재가 뭉치지 않고(debundling) 용매 내에 효과적으로 분산될 수 있도록 할 수 있다.
- [0047] 상기 극성 작용기를 포함하는 치환기는 상기 활물질 코어의 표면과 상기 활물질 코어 표면에 위치하는 작용기, 구체적으로 -OH를 포함하는 작용기와 결합을 통해 연결될 수 있다. 상기 활물질 코어 표면에 위치하는 -OH를 포함하는 작용기는 상기 활물질 코어 표면이 공기중의 산소에 의해 산화하여 형성된 것일 수 있다. 상기 극성 작용기를 포함하는 치환기와 -OH를 포함하는 작용기와의 결합은 화학적 결합이므로 상기 유기 연결체 및 상기 선형 도전재가 활물질 코어에 강하게 부착되어 상기 활물질 코어의 부피 변화에도 안정적으로 전기 전도성을 유지하도록 할 수 있다.
- [0048] 이와 같은 본 발명의 일례에 따른 음극 활물질에서 활물질 코어, 유기 연결체, 및 도전재가 결합된 형태는 "활물질 코어:극성 작용기와 활물질 코어 내의 -OH기의 화학적 결합:유기 연결체: π - π 상호작용:도전재"로 나타낼 수 있다.
- [0049] 상기 소수성 구조는 π 전자 공액(conjugate) 구조의 고리 및 탄소수 3 내지 20의 알킬렌 구조로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 π 전자 공액(conjugate) 구조의 고리는 전자의 개수가 "4n+2" 규칙을 만족하는 아로마틱(aromatic) 고리를 의미하고, 구체적으로 2 이상의 고리가 결합된 것일 수 있으며, 더욱 구체적으로 2 이상의 고리가 축합 고리 구조를 갖는 것일 수 있다. 상기 π 전자 공액(conjugate) 구조의 고리는, 예컨대 벤젠, 피렌(pyrene), 나프탈렌(naphthalene), 안트라센(anthracene), 벤조피렌(benzopyrene), 페난트렌(phenanthrene), 플루오란텐(fluoranthene), 크리센(chrysen), 페릴렌(perylene), 벤즈[a]안트라센(benz[a]anthracene), 아세나프틸렌(acenaphthylene), 코로넨(coronene), 트리페닐렌(triphenylene), 및 테트라센(tetracene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 π 전자 공액(conjugate) 구조의 고리는 4 이상의 고리가 결합된 다환식 고리일 수 있다. 상기 4 이상의 고리가 결합된 다환식 고리는 다환식 고리 내부에 4개 이상의 고리를 포함하고 있는 형태를 포함하며, 예컨대 피렌, 벤조피렌, 플루오란텐, 크리센, 페릴렌, 벤즈[a]안트라센, 코로넨, 트리페닐렌, 및 테트라센으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0052] 또한, 상기 알킬렌 구조는 탄소수 3 내지 20의 알킬렌 구조일 수 있다.
- [0053] 한편, 상기 유기 연결체의 극성 작용기를 포함하는 치환기는 카복시기; 카복실레이트기; 인산기; 포스페이트기; 황산기; 설페이트기; 및 카복시기, 카복실레이트기, 인산기, 포스페이트기, 황산기, 또는 설페이트기로 치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 활물질 코어 내의 극성 작용기와의 결합이 우수하다는 측면에서 카복시기; 및 카복실레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0054] 한편, 상기 유기 연결체의 극성 작용기를 포함하는 치환기는 카복시기; 카복실레이트기; 인산기; 포스페이트기; 황산기; 설페이트기; 및 카복시기, 카복실레이트기, 인산기, 포스페이트기, 황산기, 또는 설페이트기로 치환된 탄소수 1 내지 8의 알킬기;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 활물질 코어 내의 극성 작용기와의 결합이 우수하다는 측면에서 카복시기; 및 카복실레이트기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 유기 연결체는 1-피렌아세트산, 1-피렌카복시산, 1-피렌뷰티르산, 소듐 도데실설페이트(sodium dodecylsulfonate, SDS) 및 소듐도데실벤젠설페이트(sodium

dodecylbenzenesulfonate, SDBS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게 상기 유기 연결체는 1-피렌뷰티르산일 수 있으며, 이 경우 화합물 내에 카르복시기를 함유함으로써 활물질 표면의 극성 작용기와의 결합력이 우수하고, 화합물 내에 적정 수준의 선형 알킬렌기를 함유하여 도전재의 자유도를 향상시키고 음극 활물질들 간의 유연한 도전성 네트워크 형성이 가능하다는 측면에서 전지의 수명 특성이 바람직하게 향상될 수 있으며, 음극 활물질의 제조에 있어서 유기 연결체와 도전재를 혼합할 때 유기 연결체 내 카복실레이트기의 우수한 극성으로 인해 도전재의 분산성을 향상시키고 음극 활물질 표면에 도전재의 균일한 배치가 가능하다는 측면에서 좋다.

[0056] 또한, 본 발명의 일례에 따른 음극 활물질은 상기 유기 연결체로서, 서로 다른 2종의 유기 연결체의 혼합물, 즉 제 1 유기 연결체 화합물과 제 2 유기 연결체 화합물의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 제 1 유기 연결체 화합물은 π 전자 공액(conjugate) 구조의 고리 및 극성 작용기를 포함하는 치환기를 포함하는 화합물일 수 있고, 상기 제 2 유기 연결체 화합물은 탄소수 3 내지 20의 알킬렌 구조 및 극성 작용기를 포함하는 화합물, π 전자 공액(conjugate) 구조의 고리와 탄소수 3 내지 20의 알킬렌 구조 및 극성 작용기를 포함하는 화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0058] 상기 유기 연결체로서, 제 1 유기 연결체 화합물과 제 2 유기 연결체 화합물의 혼합물을 포함할 경우, 상기 음극 활물질의 제조 과정에서 용매에 상기 도전재가 더욱 효과적으로 분산될 수 있으며, 이에 따라 상기 도전재가 상기 활물질 코어의 표면에 더욱 효과적으로 분산되어 부착됨으로써, 더욱 균일하게 활물질 코어 표면에 위치할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 유기 연결체는 상기 제 1 유기 연결체 화합물과 제 2 유기 연결체 화합물을 1:99 내지 99:1의 중량비, 구체적으로 5:95 내지 95:5의 중량비, 더욱 구체적으로 10:90 내지 90:10의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 제 1 유기 연결체 화합물과 제 2 유기 연결체 화합물이 상기 중량비를 만족할 경우, 상기 도전재가 더욱 효과적으로 분산될 수 있으며, 상기 도전재가 상기 활물질 코어에 더욱 효과적으로 부착될 수 있다.

[0060] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 제 1 유기 연결체 화합물은 1-피렌아세트산, 1-피렌카복시산 및 1-피렌뷰티르산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 제 2 유기 연결체 화합물은 소듐 도데실설페이트(sodium dodecylsulfonate, SDS) 및 소듐도데실벤젠설페이트(sodium dodecylbenzenesulfonate, SDBS)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0062] 상기 탄성 고분자는 상기 활물질 코어 및 상기 도전재의 적어도 일부를 덮는다.

[0063] 상기 탄성 고분자는 활물질 코어 상에 위치하는 평면상의 층일 수 있다. 상기 탄성 고분자는 상기 활물질 코어의 부피 변화에 연동하여 그 면적이 변화할 수 있고, 상기 탄성 고분자에 덮여 있는 상기 도전재는 상기 탄성 고분자의 면적 변화에 따라 꼬임과 펴짐 거동을 나타낼 수 있다. 상기 도전재가 꼬임과 펴짐 거동을 한다는 것은 선형 도전재의 선이 길이 방향에 따라 꼬이고 펴지는 것과 변형 도전재의 면이 구겨지고 펴지는 것을 반복하는 것을 의미한다.

[0064] 상기 탄성 고분자로서는 상기 도전재를 안정적으로 덮고 있으면서 상기 활물질 코어의 부피 변화에 연동하여 그 면적이 변화할 수 있는 물질이 사용될 수 있고, 예컨대 폴리(디메틸실록산) 등의 폴리실록산 엘라스토머, 폴리우레탄, 폴리스티렌-폴리부타디엔 공중합체 및 폴리에스터-폴리에스터 공중합체 등의 열가소성 폴리에스터 엘라스토머로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

[0065] 상기 탄성 고분자는 상기 활물질 코어 및 상기 도전재의 적어도 일부를 덮고 있다. 구체적으로 상기 활물질 코어의 외부 표면 중 5 면적% 내지 90 면적%, 더욱 구체적으로 상기 활물질 코어의 외부 표면 중 10 면적% 내지 50 면적%를 덮고 있을 수 있고, 상기 탄성 고분자가 상기 활물질 코어의 부피 변화에 연동하여 적절히 그 면적이 변화할 수 있고, 이에 따라 상기 활물질 표면에 위치하는 도전재의 네트워크에 탄력성을 부여할 수 있으며, 또한 상기 탄성 고분자가 리튬 이온의 삽입 및 탈리를 저하시키지 않을 수 있다.

[0066] 상기 탄성 고분자는 상기 음극 활물질 내에 0.1중량% 내지 20중량%, 구체적으로 1중량% 내지 15중량%, 보다 구체적으로 5중량% 내지 12중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위에 있을 때 활물질 코어의 부피 변화를 적절히 수용하면서, 도전재의 네트워크의 탄력성을 우수한 수준으로 발휘할 수 있고, 탄성 고분자의 과량 함유에 리튬 이온의 삽입/탈리 정도 저해, 저항 증가의 우려가 없다.

- [0068] 본 발명의 일례에 따른 음극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 0.01 내지 30 μm, 구체적으로 0.5 내지 30 μm, 더욱 구체적으로 1 내지 20 μm일 수 있다. 상기 음극 활물질의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 음극이 적절한 밀도를 나타내어 적절한 부피당 용량을 가질 수 있고, 음극 활물질의 부피 팽창으로 인해 음극의 두께가 지나치게 두꺼워지지 않도록 할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 있어서, 상기 음극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경은 특별히 제한되지 않지만, 예컨대 레이저 회절법(laser diffraction method) 또는 주사전자현미경(SEM) 사진을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성을 가지는 결과를 얻을 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일례에 따른 음극 활물질은, (1) 활물질 코어 입자, 도전재 및 유기 연결체(organic linker)를 용매 중에서 분산시켜, 상기 도전재를 상기 활물질 코어 입자 표면에 위치시키는 단계; (2) 상기 단계 (1)에서 얻어진 도전재가 표면에 위치하는 활물질 코어 입자를 고분자 전구체 및 경화제와 혼합하고 교반하는 단계; 및 (3) 이를 교반하며 상기 고분자 전구체를 경화시켜 활물질 코어 표면의 적어도 일부에 탄성 고분자를 형성시키는 단계;를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0072] 상기 단계 (1)은 유기 연결체와 도전재를 용매에서 먼저 분산시킨 후, 이에 음극 활물질의 코어가 되는 물질인 활물질 코어를 혼합하는 방법에 따라 이루어질 수 있으며, 이로써, 상기 유기 연결체가 용매 내에 효과적으로 분산되어 도전재가 뭉치지 않고(debundling) 용매 내에 효과적으로 분산될 수 있도록 할 수 있다. 또한, 분산이 이루어진 유기 연결체 및 도전재의 결합체에 활물질의 코어가 되는 물질을 혼합함으로써, 활물질 코어에 상기 유기 연결체 및 도전재가 고르게 분산되어 결합되도록 할 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 상기 유기 연결체와 상기 도전재를 분산시킬 경우 용매 내에 염기(예를 들면, NaOH)를 함께 첨가할 수 있다. 상기 염기에 의해 상기 유기 연결체 내의 극성 작용기가 이온성을 띄게 되거나 강한 극성을 갖도록 할 수 있어 용매 내에 분산이 용이하게 이루어질 수 있으며, 활물질 코어 표면의 작용기(-OH)와 유기 연결체 내의 극성 작용기 간 결합이 용이하게 이루어질 수 있다. 만일 용액 내에 상기 염기가 상술한 성분들과 함께 첨가되지 아니할 경우, 유기 연결체의 용액 내 분산이 이루어지지 않을 우려가 있고, 유기 연결체의 극성 작용기가 활물질 코어의 표면과의 반응이 어려울 수 있으므로, 본 발명의 음극 활물질의 형성이 어려울 수 있다.
- [0074] 이때, 상기 용매에 상기 유기 연결체 및 도전재를 분산시키는 과정, 및 활물질의 코어가 되는 물질의 혼합 과정은 통상적인 혼합 방법, 예컨대 초음파분산(sonification), 볼 밀(ball mill), 비드 밀(bead mill), 바스켓 밀(basket mill) 등의 밀링(milling) 방법, 또는 호모게나이저, 비즈밀, 볼밀, 바스켓밀, 어트리션밀, 만능 교반기, 클리어 믹서 또는 TK믹서 등과 같은 혼합 장치를 이용한 방법을 통하여 이루어질 수 있다.
- [0075] 단계 (2)에서는 상기 단계 (1)에서 얻어진 도전재가 표면에 위치하는 활물질 코어 입자를 고분자 전구체 및 경화제와 혼합하고 교반하는 과정이 이루어질 수 있으며, 단계 (3)에서는 이를 교반하며 상기 고분자 전구체를 경화시켜 활물질 코어 표면에 부분적으로 탄성 고분자를 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 단계 (3)의 교반은 40℃ 내지 200℃에서 이루어질 수 있으며, 구체적으로 50℃ 내지 150℃에서 이루어질 수 있다. 상기 교반을 통하여 상기 고분자 전구체의 경화가 이루어지며 활물질 코어 표면, 구체적으로 상기 활물질 코어 표면과 상기 활물질 코어의 표면에 위치하는 도전재를 부분적으로 덮는 탄성 고분자가 형성되도록 할 수 있다.
- [0077] 상기 고분자 전구체는 예컨대 폴리(디메틸실록산) 올리고머 및 폴리우레탄 프리폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 1종일 수 있다.
- [0078] 또한, 상기 경화제는 예컨대 비닐-종결 폴리(디메틸 실록산), 저분자량의 하이드록시- 또는 아민-종결 화합물일 수 있고, 구체적으로 고분자 전구체가 폴리(디메틸실록산) 올리고머일 경우 상기 경화제로는 비닐-종결 폴리(디메틸 실록산)이 사용될 수 있고, 고분자 전구체가 폴리우레탄 프리폴리머일 경우 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 에탄올아민, 디에탄올아민 및 디메틸티오퍼루엔디아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

- [0079] 상기 경화제는 상기 고분자 전구체 100 중량부를 기준으로 1 중량부 내지 30 중량부, 구체적으로 2 중량부 내지 20 중량부, 더욱 구체적으로 5 중량부 내지 15 중량부 사용될 수 있다.
- [0081] <리튬 이차전지용 음극 및 리튬 이차전지>
- [0082] 또한, 본 발명은 전술한 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0083] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층;을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 전술한 음극 활물질을 포함하는 음극재 및 바인더를 포함한다.
- [0084] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0085] 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 100 μ m의 두께를 가질 수 있다.
- [0086] 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체 상에 형성되며, 전술한 음극 활물질을 포함하는 음극재 및 바인더를 포함한다.
- [0088] 상기 음극재는 전술한 음극 활물질과 함께, 탄소계 활물질을 더 포함할 수 있다. 상기 탄소계 활물질은 본 발명의 음극 또는 이차전지에 우수한 사이클 특성 또는 전지 수명 성능을 부여할 수 있다.
- [0089] 구체적으로, 상기 탄소계 활물질은 흑연, 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 흑연, 인조 흑연 및 천연 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [0090] 상기 음극재는 상기 음극 활물질층 내에 60중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 65중량% 내지 90중량%로 포함될 수 있다.
- [0091] 상기 음극 활물질층은 바인더를 포함한다. 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide) 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 K 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0092] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 내에 0.5중량% 내지 30중량%, 바람직하게는 5중량% 내지 25중량%로 포함될 수 있다.
- [0093] 상기 음극 활물질층은 추가 도전재를 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 추가 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, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 및 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙;으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종이 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 추가 도전재는 상기 음극 활물질층 내에 0.5중량% 내지 25중량%, 바람직하게는 3중량% 내지 20중량%로 포

함될 수 있다.

- [0096] 상기 음극 활물질층의 두께는 10 μ m 내지 200 μ m, 바람직하게는 20 μ m 내지 150 μ m일 수 있다.
- [0098] 상기 리튬 이차전지용 음극은 상기 음극 집전체 상에 음극재, 바인더, 및 도전제 및/또는 음극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0099] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명은 전술한 리튬 이차전지용 음극; 상기 리튬 이차전지용 음극에 대항하는 양극; 상기 리튬 이차전지용 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0102] 상기 리튬 이차전지용 음극에 대해서는 전술하였다.
- [0103] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 상기 양극활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0105] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), Li[Ni_xCo_yMn_zMv]₂O₂(상기 식에서, M은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고; 0.3 \leq x<1.0, 0 \leq y, z \leq 0.5, 0 \leq v \leq 0.1, x+y+z+v=1이다), Li(Li_aM_{b-a-b}M'_{b'})O_{2-c}A_c(상기 식에서, 0 \leq a \leq 0.2, 0.6 \leq b \leq 1, 0 \leq b' \leq 0.2, 0 \leq c \leq 0.2이고; M은 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며; M'는 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+y}Mn_{2-y}O₄ (여기서, y는 0 내지 0.33임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-y}M_yO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga이고, y는 0.01 내지 0.3임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-y}M_yO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta이고, y는 0.01 내지 0.1임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn임)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. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.
- [0106] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전제 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.
- [0107] 이때, 상기 양극 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0108] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴

리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0110] 상기 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0111] 상기 전해질은 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0112] 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.

[0113] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0114] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0115] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0116] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.

[0118] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

[0120] 실시예

[0121] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 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.

[0123] 실시예 1

[0124] 0.5 M NaOH 수용액 100 g과 에탄올 30 g의 혼합물에 1-피렌뷰티르산(1-pyrenebutyric acid, PBA) 0.03 g을 녹여주었다. 준비된 용액에 단일벽 탄소나노튜브(SWNT) 0.003 g을 넣고, 봉타입의 초음파 분산(probe-type sonication)을 30분간 실시한 후, Si 분말 1 g을 준비된 용액에 넣어주고 30분간 초음파 분산한 뒤, 1시간 교반을 실시하였다. 이와 같이 준비된 분산 용액을 여과하고 물을 여러 번 부어주면서 여과를 통해 세척을 진행하였다. 얻어진 물질을 130°C에서 12시간 동안 진공 오븐에 건조시켜, Si/PBA/SWNT 0.3%(Si에 대비한 SWNT의 중량%를 나타낸다)을 얻었다.

[0125] 수득한 Si/PBA/SWNT 0.3%와 폴리(디메틸 실록산)(PDMS) 올리고머 전구체를 90:10 중량비로 아세톤 용매에 투입하고 1시간 교반을 한 후, 경화제를 PDMS 올리고머 전구체 대비 10 중량%의 양으로 넣어주었고, 60°C에서 24시간 동안 교반을 하며 반응을 진행하여 PDMS 탄성고분자를 Si/PBA/SWNT 0.3% 표면에 형성시켜 주었다.

[0126] 이를 여과, 세척 및 건조하여 Si/PBA/SWNT 0.3%-PDMS의 음극 활물질을 최종적으로 제조하였다. 상기 PDMS는 상기 음극 활물질 내에 10중량%로 포함된다.

[0127] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 전지 성능 평가를 위한 음극을 다음과 같이 준비하였다.

[0128] Si/PBA/SWNT 0.3%-PDMS, 흑연, Super-C 및 폴리아크릴산(PAA)를 70:5:5:20의 중량비로 물(H₂O)에 첨가하여 슬러리로 제조한 후 이를 구리 포일에 도포하고 약 65°C에서 2시간 동안 진공 건조한 후 약 130°C에서 12시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다.

[0130] 비교예 1

[0131] 실시예 1에서 제조된 Si/PBA/SWNT 0.3%를 비교예 1의 음극 활물질로 사용하였다.

[0132] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 전지 성능 평가를 위한 음극을 다음과 같이 준비하였다. 음극 활물질로서 Si/PBA/SWNT 0.3%, 흑연, Super-C 및 폴리아크릴산(PAA)를 70:5:5:20 중량비로 물(H₂O)에 첨가하여 슬러리로 제조한 후 이를 구리 포일에 도포하고 약 65°C에서 2시간 동안 진공 건조한 후 약 130°C에서 12시간 진공 건조하여 음극을 제조하였다.

[0134] 비교예 2

[0135] 비교예 2는 실시예 1에서 사용된 Si와 폴리(디메틸 실록산)(PDMS) 올리고머 전구체를 90:10 중량비로 아세톤 용매에 투입하고 1시간 교반을 한 후, 경화제를 PDMS 올리고머 전구체 대비 10 중량%의 양으로 넣어주었고, 60°C에서 24시간 동안 교반을 하며 반응을 진행하여 PDMS 탄성고분자를 Si 표면에 형성시켜 준 것(Si-PDMS)을 비교예 2의 음극 활물질로 사용하였다.

[0136] Si-PDMS, 흑연, SWNT, Super-C, 및 PVDF를 70:5:0.21:4.79:20 중량비로 혼합한 음극 슬러리를 제조하여 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0138] 비교예 3

[0139] 비교예 3은 비교예 2에서 제조된 Si-PDMS를 음극 활물질로 사용되, Si-PDMS:흑연:SWNT:PBA:Super-C:PVDF=68.5:0.21:2:4.79:20의 중량비로 혼합한 음극 슬러리를 제조하여 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

- [0141] **실험예**
- [0142] 상기 실시예 1과, 비교예 1 내지 3에서 제조된 음극을 이용하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다. 양극으로는 금속 리튬 포일을 사용하였으며, 상기 음극과 양극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조했다.
- [0143] 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 넣은 후, 에틸렌 카보네이트:디에틸 카보네이트=1:2(부피비)로 혼합된 비수 용매에 1M LiPF₆가 첨가된 전해액을 주입하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0145] **실험예 1: 전지의 충방전 특성**
- [0146] 상기 실시예 1 내지 3과, 비교예 1 내지 3에서 제조된 음극을 이용하여 제조된 코인형 반쪽 전지의 충방전 특성을 평가하였다.
- [0147] 첫 번째 충/방전시에는 0.1 C/0.1 C의 전류밀도로, 이후의 30회에는 0.5 C/0.5 C의 전류 밀도로 충/방전을 진행하였으며, 세부 조건은 다음과 같다. 충전 시 정해진 전류밀도로 1C 방전용량을 기준으로 50%까지 CC 모드로 충전하였고, 방전 시 정해진 전류밀도로 1 V까지 CC 모드로 방전을 완료하였다. 사이클에 따른 용량 유지율을 도 1에 나타내었다.
- [0149] 도 1을 참조하면, 실시예 1에 따른 이차전지의 사이클 수명 특성을 비교예 1 내지 3에 비해 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [0150] 구체적으로, 실시예 1에 따른 이차전지는 도전재가 유기 연결체를 통해 활물질 표면에 안정적으로 연결되어 도전성 네트워크를 형성할 수 있음과 동시에, 탄성 고분자(PDMS)가 활물질 코어의 부피 팽창에 따라 적절히 면적이 변화되어 상기 도전성 네트워크의 탄력성 향상에 기여하므로, 비교예들에 비해 현저히 향상된 수명 특성을 나타낸 것으로 생각된다.
- [0151] 또한, 비교예 1의 경우, 사용된 음극 활물질에 탄성 고분자가 덮여 있지 않아 도전성 네트워크의 탄력성 향상 효과가 발현되지 않아 수명 성능이 저하되는 것을 확인할 수 있다.
- [0152] 또한, 비교예 2의 경우, 활물질 코어와 도전재가 연결되어 있지 않아 활물질간의 전기적 연결을 돕는 도전성 네트워크의 안정적인 형성이 어려워 수명 성능이 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있다.
- [0153] 또한, 비교예 3의 경우, 1-피렌뷰티르산이 음극 슬러리 내에 단순 혼합된 것으로, 1-피렌뷰티르산이 활물질 코어와 도전재를 연결시키는 유기 연결체로서 기능할 수 없다. 이에 따라, 비교예 3의 경우 활물질간의 전기적 연결을 돕는 도전성 네트워크의 안정적인 형성이 어려워 수명 성능이 현저히 저하되는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1

