



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0054052
 (43) 공개일자 2017년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0156743
 (22) 출원일자 2015년11월09일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자
김진화
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
문중호
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

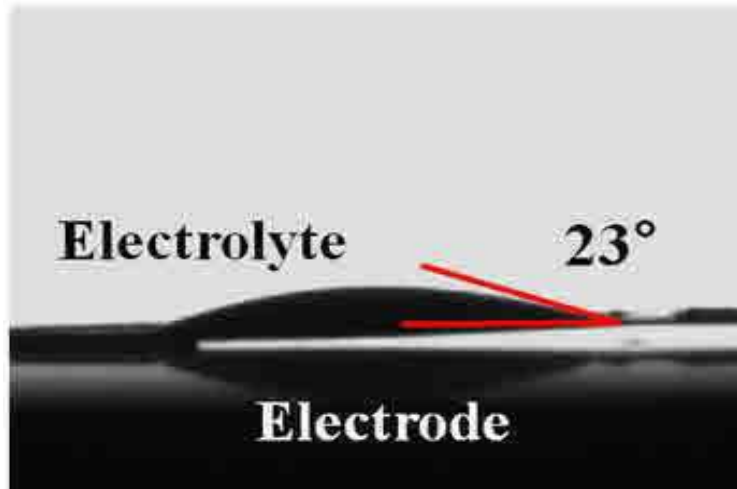
(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함한 리튬이차전지**

(57) 요약

양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층 및 상기 양극 활물질층 표면에 형성

된 폴리도파민층을 포함하는 리튬이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지가 제시된다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/0419 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

최전진

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

송유미

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김민한

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

박도형

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

권선영

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층 및 상기 양극 활물질층 표면에 형성된 폴리도파민층을 포함하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리도파민층은 연속적인 코팅막인 리튬이차전지용 양극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 리튬이차전지용 양극:

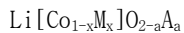
[화학식 1]



상기 화학식 1 중, $1.0 < a \leq 1.4$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < z < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 < x+y+z+c < 1$, $0 \leq e < 1$ 이고, M은 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,

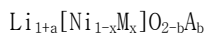
[화학식 2]



상기 화학식 2 중 $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, M은 Mg, Al, Ni, Mn, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo 및 W으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속이고,

A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,

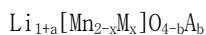
[화학식 3]



상기 화학식 3 중, $0.01 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.5$, M은 Mg, Al, Co, Mn, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo, W으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속이고,

A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,

[화학식 4]



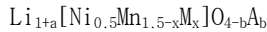
상기 화학식 4 중 $0.01 \leq a \leq 0.15$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, M은 Co, Ni, Cr, Mg, Al, Zn, Mo 및 W로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고

[화학식 5]



상기 화학식 5 중, M은 Co, Ni 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속이고, $0 \leq x \leq 1$ 이다.

[화학식 6]



상기 화학식 6 중, $0.01 \leq a \leq 0.15$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, M은 Co, Ni, Cr, Mg, Al, Zn, Mo, W로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 7 표시되는 화합물을 포함하는 리튬이차전지용 양극:

[화학식 7]



상기 화학식 7중, $0.5 \leq x \leq 1.0$, $0.0 \leq y \leq 0.5$.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질층은 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$, 또는 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 을 포함하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리도파민층의 접촉각은 10 내지 30° 인 리튬이차전지용 양극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 폴리도파민층의 두께는 10 내지 200nm인 리튬이차전지용 양극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 폴리도파민층에서 폴리도파민의 함량은 양극 활물질 100 중량부를

기준으로 하여 0.1 내지 10 중량부인 리튬이차전지용 양극.

청구항 9

양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 상부에 도파민, 용매 및 완충용액을 함유하는 폴리도파민층 형성용 조성물을 코팅하고 이를 건조하여 양극 활물질층 상부에 폴리도파민층을 형성하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 폴리도파민층 형성용 조성물의 pH는 8 내지 8.8인 리튬이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 코팅은 스프레이 코팅법에 의하여 실시되는 리튬이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 양극을 포함한 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함한 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이차전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가짐에 의하여 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, 리튬이차전지가 전기자동차(HEV, PHEV) 등의 분야에 사용되는 경우 리튬이차전지는 고온에서 작동할 수 있고, 많은 양의 전기를 충전하거나 방전하여야 하고 장시간 사용되어야 하므로 방전용량 및 수명특성이 우수해야 한다.

[0003] 리튬이차전지용 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물이 에너지 밀도가 매우 우수하여 양극 활물질로서 많이 이용된다. 그런데 이러한 리튬 코발트 산화물을 양극 활물질로 사용하는 경우 코발트(cobalt)의 자원 편재성과 희소성으로 인해 제조 비용 증가 및 안정적 공급의 어려움이 문제로 대두되고 있다. 이를 해결하고자 코발트를 대체할 물질을 개발하기 위하여 많은 노력을 기울이고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 한 측면은 안정성이 향상된 리튬이차전지용 양극을 제공하는 것이다. 다른 측면은 상술한 리튬이차전지용 양극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0005] 또 다른 측면은 상술한 양극을 채용하여 율속 성능 및 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 한 측면에 따라,

[0007] 양극 활물질층과 상기 양극 활물질층 표면에 형성된 폴리도파민층을 함유하는 리튬이차전지용 양극이 제공된다.

[0008] 다른 측면에 따라 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 상부에 도파민, 용매 및 완충용액을 함유하는 폴리도파민층 형성용 조성물을 코팅하고 이를 건조하여 양극 활물질층 상부에 폴리도파민층을 형성하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 양극의 제조방법이 제공된다.

[0009] 또 다른 측면에 따라 상술한 양극을 포함한 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0010] 일구현예에 따른 양극은 폴리도파민층이 형성되어 전해액의 함침성이 매우 개선된다. 이러한 양극을 채용하면 율속 성능 및 수명 특성이 향상된 리튬이차전지를 제작할 수 있다..

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1a는 예시적인 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 모식도이다.

도 1b는 예시적인 양극의 제조방법에 대한 개념도이다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 양극 표면에 대한 전자주사현미경 사진이다.

도 3 및 도 4는 각각 비교예 1 및 2에 따라 제조된 양극 표면에 대한 전자주사현미경 사진이다.

도 5는 실시예 2, 비교예 3 및 4에 따라 제조된 리튬이차전지에 있어서, 용량 유지율 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 양극 활물질과 이를 포함한 양극을 포함한 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0013] 양극 활물질층과 상기 양극 활물질층 표면에 형성된 폴리도파민층을 함유하는 리튬이차전지용 양극이 제공된다.
- [0014] 상기 폴리도파민층은 연속적인 코팅막 형태를 갖는다. 이와 같이 폴리도파민층이 연속적인 코팅막 형태를 갖게 됨에 따라 조립된 전지의 일방향에서 주입되는 전해액이 극판에 함침(Wetting) 되는 특성이 매우 개선될 수 있다. 이와 같이 전해액 함침 특성이 개선되면 화성 공정이 단축될 수 있고 리튬이차전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.
- [0015] 일구현예에 따른 리튬이차전지용 양극은 양극 활물질 자체를 표면 처리하는보다는 경우에 비하여 양극에서의 코팅층 형성으로 보다 안정적인 특성을 구현할 수 있고, 공정이 단순하여 양산성을 확보하기가 용이하다.
- [0016] 상기 폴리도파민층의 두께는 10 내지 200nm, 예를 들어 50 내지 150nm, 구체적으로 80 내지 120nm이다. 폴리도파민층의 두께가 상술한 범위일 때 폴리도파민층을 갖는 양극을 구비한 리튬이차전지의 안정성 및 용량유지율 특성이 우수하다.
- [0017] 상기 폴리도파민층에서 폴리도파민의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 10 중량부, 예를 들어 0.5 내지 5 중량부, 구체적으로 1 내지 3 중량부이다. 폴리도파민의 함량이 상기 범위일 때 양극의 전해액 함침성이 매우 우수하다.
- [0018] 상기 양극 활물질로는 하기 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0019] [화학식 1]
- [0020] $Li_aNi_xCo_yMn_zM_cO_{2-c}A_e$
- [0021] 상기 화학식 1 중, $1.0 < a \leq 1.4$, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < z < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 < x+y+z+c < 1$, $0 \leq e < 1$ 이고, M은 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,
- [0022] A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,
- [0023] [화학식 2]
- [0024] $Li[Co_{1-x}M_x]O_{2-a}A_a$
- [0025] 상기 화학식 2 중 $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, M은 Mg, Al, Ni, Mn, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo 및 W으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속이고,
- [0026] A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,
- [0027] [화학식 3]
- [0028] $Li_{1+a}[Ni_{1-x}M_x]O_{2-b}A_b$
- [0029] 상기 화학식 3 중, $0.01 \leq a \leq 0.2$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.5$, M은 Mg, Al, Co, Mn, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo, W으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속이고,
- [0030] A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,
- [0031] [화학식 4]
- [0032] $Li_{1+a}[Mn_{2-x}M_x]O_{4-b}A_b$
- [0033] 상기 화학식 4 중 $0.01 \leq a \leq 0.15$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, M은 Co, Ni, Cr, Mg, Al, Zn, Mo 및 W로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고
- [0034] [화학식 5]
- [0035] $LiM_xFe_{1-x}PO_4$

- [0036] 상기 화학식 5 중, M은 Co, Ni 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 금속이고, $0 \leq x \leq 1$ 이다.
- [0037] [화학식 6]
- [0038] $Li_{1+a}[Ni_{0.5}Mn_{1.5-x}M_x]O_{4-b}A_b$
- [0039] 상기 화학식 6 중, $0.01 \leq a \leq 0.15$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, M은 Co, Ni, Cr, Mg, Al, Zn, Mo, W로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 금속이다.
- [0040] 상기 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 들 수
- [0041] 있다.
- [0042] [화학식 7]
- [0043] $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$
- [0044] 상기 화학식 7 중, $0.5 \leq x \leq 1.0$, $0.0 \leq y \leq 0.5$.
- [0045] 상기 화학식 7에서 x는 예를 들어 0.5 내지 0.8이고, y는 0.1 내지 0.35, 예를 들어 0.1 내지 0.35이다.
- [0046] 상기 화학식 7의 화합물은 니켈 함량이 50몰% 이상으로 높아 이를 이용하면 에너지 밀도가 높은 양극을 제조할 수 있다. 그런데 이러한 양극을 이용하면 전해액 함침성이 감소되어 출력 특성이 저하될 수 있다. 그러나 일구 현예에 따라 폴리도파민층이 표면코팅된 양극을 채용하면 에너지 밀도가 높으면서 출력 특성이 확보되어 셀 성능이 개선된 리튬이차전지를 제조할 수 있다.
- [0047] 상기 양극 활물질은 예를 들어 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.3}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$, 또는 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 이다.
- [0048] 상기 폴리도파민층의 접촉각은 10 내지 30°, 예를 들어 15 내지 25°이다. 여기에서 접촉각은 전지에 사용되는 전해액을 떨어뜨린 경우 양극 표면에서의 접촉각을 말한다.
- [0049] 일반적인 양극을 채용한 경우 양극 표면에서 전해액 함침성이 충분치 않아 화성공정이 반드시 필요하고 출력 특성이 만족할 수준에 도달하지 못하여 이에 대한 개선의 여지가 많다.
- [0050] 이에 본 발명자들은 양극 표면에 폴리도파민층을 형성하여 양극 표면에서 전해액 함침성을 개선한 것이다. 폴리도파민층이 연속적인 코팅막 형태를 가질 때 조립된 전지의 일방향에서 주입되는 전해액의 함침성이 더 향상될 수 있다.
- [0051] 이하, 일구현예에 따라 폴리도파민층이 형성된 양극의 제조방법을 살펴 보기로 한다.
- [0052] 먼저 양극 활물질을 함유한 양극 활물질층의 갖는 상부에 도파민, 용매 및 완충용액을 함유하는 폴리도파민층 형성용 조성물을 코팅하고 이를 건조하여 양극 활물질층 상부에 폴리도파민층을 형성하는 단계를 거쳐서 목적하는 양극을 제조할 수 있다.
- [0053] 도파민은 pH가 약 8 내지 8.8, 예를 들어 약 8.5인 범위에서 자가 중합 반응을 통하여 폴리도파민이 된다.
- [0054] 상기 폴리도파민층 형성용 조성물의 pH는 8.0 내지 8.8, 예를 들어 약 8.5이다.
- [0055] 완충용액은 pH가 약 8 내지 8.8인 용액으로서 예를 들어 Tris-HCl와 물을 함유한 완충용액(HCl과 H₂O의 부피비는 3:1), 트리스 보레이트 에틸렌디아민 테트라아세트산(Tris borate ethylene diamine tetra-acetic acid: TBE), 트리스 완충 식염수(Tris-buffered saline: TBS), 인산 완충 식염수(phosphate-buffered saline: PBS)을 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 용매로는 조성물의 pH에 영향을 주지 않는 물질로서 예를 들어 알코올계 화합물을 사용한다. 알코올계 화합물의 예로는 에탄올, 메탄올, 부탄올, 이소프로판올 등이 있다. 용매의 함량은 예를 들어 도파민 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 3000 중량부 범위이다.
- [0057] 상기 건조는 예를 들어 20 내지 25°C 범위에서 실시된다.
- [0058] 상기 코팅은 디핑법, 스프레이 코팅법, 바 코팅법, 다이 캐스팅, 콤팩트 코팅,
- [0059] 스크린 프린팅 등을 들 수 있다. 또한 별도의 기재상에 성형한 후 프레싱 또는 라미네이션 방법에 의하여 양극

과 접합시키는 것도 가능하다. 일구현예에 따른 코팅은 스프레이 코팅법을 말한다.

- [0060] 상기 폴리도파민층이 표면코팅된 양극을 채용하면 출력 특성 및 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0061] 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 갖는 양극은 하기 과정에 따라 제조될 수 있다.
- [0062] 양극 활물질, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.
- [0063] 양극 활물질 조성물에는 도전제가 더 부가될 수 있다.
- [0064] 상기 양극 활물질 조성물이 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.
- [0065] 양극 활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 상기 음극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질 조성물 및/또는 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0066] 상기 도전제로는 카본 블랙, 흑연 미립자 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 카본나노튜브, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 또는 금속 튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0067] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 카르복시메틸 셀룰로오스-스티렌 부타디엔 러버(carboxymethyl cellulose-styrene-butadiene rubber: CMC/SBR) 공중합체, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 또는 그 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0068] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이
- [0069] 들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하다.
- [0070] 상기 양극 활물질로는 상술한 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0072] 음극은 상술한 양극 제조과정에서 양극 활물질 대신 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 거의 동일한 방법에 따라 실시하여 얻을 수 있다.
- [0073] 음극 활물질로는 탄소계 재료, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘계 합금, 실리콘-탄소계 재료 복합체, 주석, 주석계 합금, 주석-탄소 복합체, 금속 산화물 또는 그 조합을 사용한다.
- [0074] 상기 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 그래핀, 카본블랙, 풀러렌 수트(fullerene soot), 카본나노튜브, 및 탄소섬유로 동일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0075] 상기 음극 활물질은 Si, SiO_x (0 < x < 2, 예를 들어 0.5 내지 1.5), Sn, SnO₂, 또는 실리콘 함유 금속 합금 및 이들이 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 합금을 형성할 수 있는 금속으로는 Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 음극 활물질은 리튬과 합금 가능한 금속/준금속, 이들의 합금 또는 이의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, SbSi-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님), MnO_x (0 < x ≤ 2) 동일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au,

Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, SnO₂, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다.

- [0077] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 원소 주기율표의 13족 원소, 14족 원소 및 15족 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0078] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0079] 상기, 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다.
- [0080] 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 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. 양극 집전체는, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다. 구체적으로, 양극 집전체는, 알루미늄을 포함하는 금속 집전체일 수 있고, 음극 집전체는, 구리를 포함하는 금속 집전체일 수 있다. 상기 집전체는 금속 호일일 수 있고, 알루미늄(Al) 호일 또는 구리(Cu) 호일일 수 있다.
- [0081] 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다.
- [0082] 세퍼레이터의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 20 μm이다. 이러한 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 고분자; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부식포 등이 사용된다. 전해질로서 고체 고분자 전해질이 사용되는 경우에는 고체 고분자 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.
- [0083] 상기 세퍼레이터 중에서 올레핀계 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.
- [0084] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은 비수 전해질과 리튬염으로 이루어져 있다.
- [0085] 비수계 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 또는 무기 고체 전해질 사용된다.
- [0086] 상기 비수 전해액은 유기용매를 포함한다. 이러한 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0087] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 고분자, 폴리 에지테이션 리신, 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0088] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₅NI₂, Li₃N-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0089] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,
- [0090] LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li(FSO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(단 x,y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 그리고 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상

에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이름(glyme), 헥사메틸포스포아미드(hexamethyl phosphoramidate), 니트로벤젠유도체, 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, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있다.

[0091] 도 1a에서 보여지는 바와 같이, 상기 리튬 전지(11)는 양극(13), 음극(12) 및 세퍼레이터(14)를 포함한다. 상술한 양극(13), 음극(12) 및 세퍼레이터(14)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(15)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(15)에 유기 전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(16)로 밀봉되어 리튬이차전지(11)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 전지는 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

[0092] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지 구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다.

[0093] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0094] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명은 상기 전지모듈을 중대형 디바이스의 전원으로 포함하는 전지팩을 제공하고, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차 및 전력 저장장치 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0096] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0097] 실시예 1: 양극의 제조

[0098] 양극 활물질(LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂), 폴리비닐리덴플로라이드 및 도전제인 카본블랙의 혼합물을 혼합하여 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조 하였다. 상기 슬러리에는 용매인 N-메틸피롤리돈을 부가하였고, 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 카본블랙의 혼합비는 94:3:3 중량비였다.

[0099] 상기 과정에 따라 제조된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 박상에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 이를 135℃에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연과 진공 건조 과정을 거쳐 양극을 제작하였다.

[0100] 도파민 0.1g당 pH 8.5의 완충용액 50ml의 비율로 혼합하여 폴리도파민층 형성용 조성물을 제조하였고, 공정상 pH에 영향을 주지 않으면서 점도와 건조 특성의 향상을 위해 에탄올을 추가하여 희석하였다.

[0101] 상기 조성물을 도 1b에 나타난 바와 같이 집전체(22)와 그 양면에 양극 활물질

[0102] 층 (21)이 형성된 구조를 갖는 양극 (20) 표면 상부에 노즐 (24)를 스

[0103] 통하여 스프레이 코팅하고 이를 약 25℃에서 건조하여 양극 활물질층 (22)상부에 폴리도파민층(23)을 약 100nm 두께로 형성하였다.

[0104] 실시예 2: 리튬이차전지(코인셀)의 제조

[0105] 상기 실시예 1에 따라 제조된 양극과 상대극으로서 리튬 금속 대극을 사용하여 2032 타입의 코인셀(coin cell)을 제조하였다. 상기 양극과 리튬 금속 대극 사이에는 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 세퍼레이터(두께: 약 16μm)를 개재하고, 전해액을 주입하여 코인셀을 제작하였다.

[0106] 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)와 디메틸카보네이트(DMC)를 3:4:3의 부피비로 혼합한 용매에 용해된 1.1M LiPF₆가 포함된 용액을 사용하였다.

[0107] 실시예 3: 양극의 제조

[0108] 폴리도파민층 형성용 조성물에서 도파민의 함량이 1g으로 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에

따라 실시하여 양극을 제조하였다.

[0109] 실시예 4: 양극의 제조

[0110] 폴리도파민층의 두께가 약 50nm가 되도록 스프레이 코팅 공정을 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 양극을 제조하였다.

[0111] 실시예 5-6: 리튬이차전지의 제조

[0112] 실시예 1에 따라 제조된 양극 대신 실시예 3 및 4에 따라 제조된 양극을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[0113] 비교예 1: 양극의 제조

[0114] 실시예 1에 따라 얻은 양극 활물질(LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂), 폴리비닐리덴플로라이드 및 도전제인 카본블랙의 혼합물을 믹서기를 이용하여 기포를 제거하여 균일하게 분산된 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조 하였다. 상기 혼합물에는 용매인 N-메틸피롤리돈을 부가하였고, 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 카본블랙의 혼합비는 92:4:4 중량비였다.

[0115] 상기 과정에 따라 제조된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 박상에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 이를 135℃에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연과 진공 건조 과정을 거쳐 양극을 제작하였다.

[0116] 비교예 2: 양극의 제조

[0117] 먼저, 폴리도파민층이 표면에 형성된 양극 활물질을 하기 과정에 따라 얻었다.

[0118] 도파민 0.1g당 pH 8.5의 완충용액 50ml의 비율로 혼합하여 폴리도파민층 형성용 조성물을 제조하였고, 공정상 pH에 영향을 주지 않으면서 점도와 건조 특성의 향상을 위해 에탄올을 추가하여 희석하였다.

[0119] 양극 활물질(LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂) 분말을 넣고 2 시간 동안 교반한 후 증류수로 세척하였다. 130℃에서 5일 동안 건조하여 폴리도파민층으로 표면개질된 양극 활물질을 제조하였다.

[0120] 폴리도파민층으로 표면개질된 양극 활물질, 폴리비닐리덴플로라이드 및 도전제인 카본블랙의 혼합물을 믹서기를 이용하여 기포를 제거하여 균일하게 분산된 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조 하였다. 상기 혼합물에는 용매인 N-메틸피롤리돈을 부가하였고, 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 카본블랙의 혼합비는 94:3:3 중량 비였다.

[0121] 상기 과정에 따라 제조된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 박상에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 이를 135℃에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연과 진공 건조 과정을 거쳐 양극을 제작하였다.

[0122] 비교예 3-4: 리튬이차전지의 제조

[0123] 실시예 1에 따라 얻은 양극 대신 비교예 1-2에 따라 얻은 양극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬이차전지를 제작하였다.

[0124] 평가예 1: 접촉각 특성

[0125] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 양극 표면에서 접촉각을 평가하였다. 접촉각은 접촉각 측정 장비(제조사: SEO, 모델명: Phoenix300)를 이용하여 측정하였다.

[0126] 상기 양극 표면 상에 전해액을 떨어뜨린 후 접촉각을 평가하였고, 그 결과는 하기 표 1 및 도 2 내지 도 4와 같다.

[0127] 도 2 내지 도 4는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따라 제조된 양극 표면에서의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

표 1

구분	접촉각 (°)
실시예 1	23
비교예 1	79
비교예 2	54

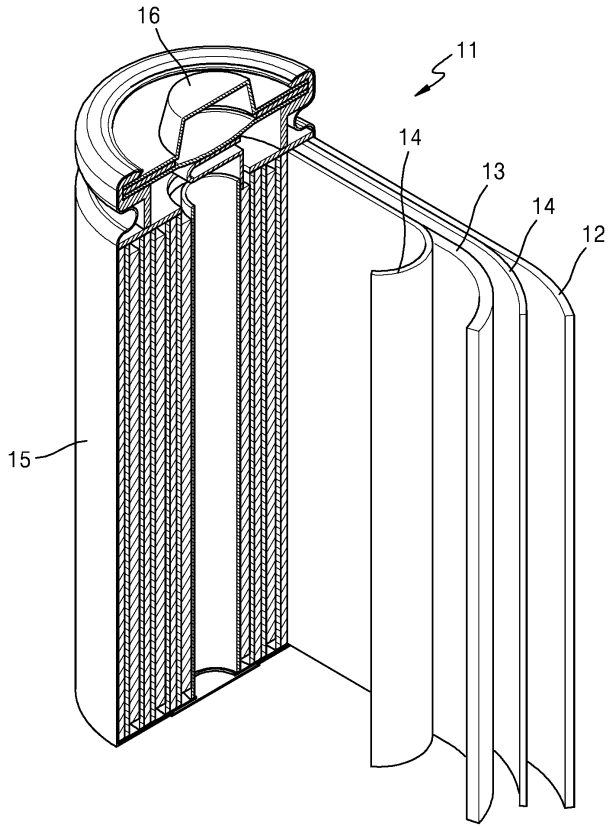
- [0129] 표 1 및 도 2 내지 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 양극은 비교예 1 및 2에 따라 제조된 양극에 비하여 접촉각이 감소됨을 알 수 있었다. 이와 같이 접촉각이 감소된 것은 연속적인 코팅막이 형성됨을 나타내는데 그 이유는 비교예 2의 양극은 도 4에 나타난 바와 같이 폴리도파민층이 양극 활물질 표면에 불연속적으로 코팅된 데 반하여, 실시예 1에 따라 제조된 양극에서는 도 3에 나타난 바와 같이 폴리도파민층이 연속적으로 균일하게 코팅되어 양극의 젖음성(Wettability)이 매우 향상되기 때문이다.
- [0130] 평가예 1: 충방전 특성
- [0131] 실시예 2, 5-6 및 비교예 3-4에 따라 제작된 리튬이차전지에 있어서, 충방전 특성 등을 충방전기 (제조사: TOYO, 모델: TOYO-3100)로 하기 조건에서 평가하였다.
- [0132] 상기 실시예 2, 5-6 및 비교예 3에서 각각 제조된 코인셀에 대하여 먼저 0.1C에서 1회 충방전을 하여 화성(formation)을 진행하고 이후 0.2C 충방전 1회로 초기 충방전 특성을 확인하고 충방전을 반복하면서 사이클 특성을 살펴보고 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [0133] 충전시에는 CC (constant current) 모드로 시작하여 이후 CV (constant voltage)로 바꾸어서 0.05C 에서 컷오프되도록 셋팅을 하였으며 방전시에는 CC (constant current) 모드에서 4.3V에서 컷오프로 셋팅 하였다. 방전 속도(C-rate) 는 도 5에 나타난 바와 같이 각각 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 또는 10C 또는 0.2C 로 변화시켰다.
- [0134] 도 5에 나타난 바와 같이, 실시예 2에 따라 제조된 리튬이차전지는 비교예 3-4에 따라 제조된 리튬이차전지에 비하여 용량 유지율이 개선되었고 특히 고율 조건에서 실시예 2에 따라 제조된 리튬이차전지와 비교예 3에 따라 제조된 리튬이차전지의 용량 격차가 커졌다. 이와 같이 용량 특성이 향상된 것은 실시예 2의 리튬이차전지는 양극 표면에 폴리도파민층을 형성하여 전해액의 젖음성이 개선되었기 때문이다.
- [0135] 실시예 5 및 실시예 6에 따라 제조된 리튬이차전지는 상기 실시예 2에 따라 제조된 리튬이차전지와 동등한 수준의 용량유지율 특성을 나타냈다.
- [0136] 상기에서 바람직한 제조예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

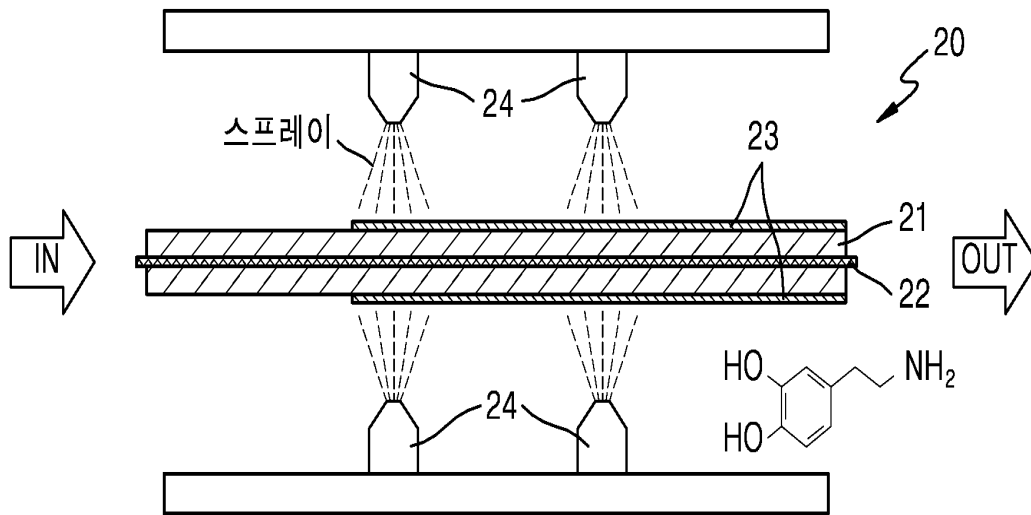
- [0137] 11: 리튬이차전지 13: 양극
- 12: 음극 14: 세퍼레이터
- 15: 전지 케이스 16: 캡 어셈블리

도면

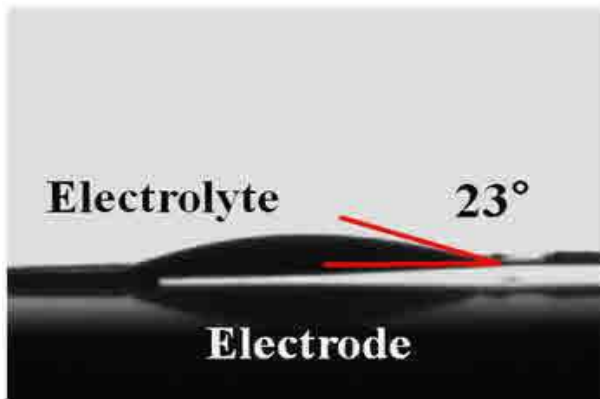
도면1a



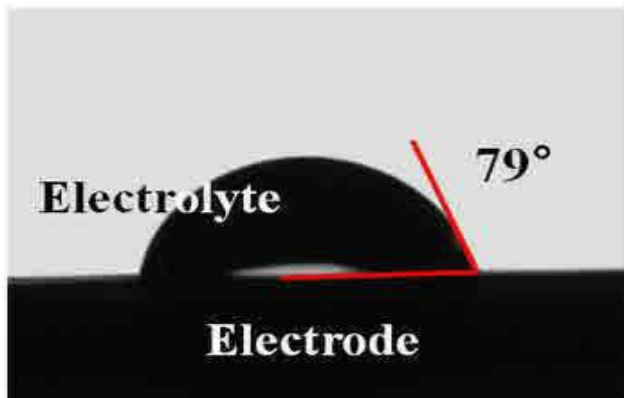
도면1b



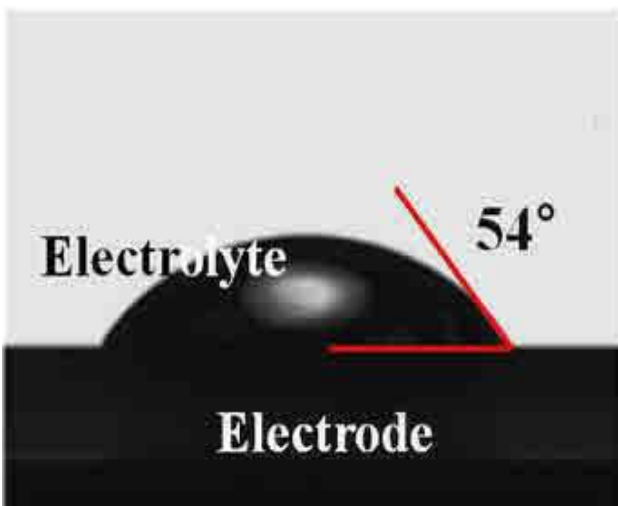
도면2



도면3



도면4



도면5

