



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0052412
(43) 공개일자 2014년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0118492
(22) 출원일자 2012년10월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
박세호
경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

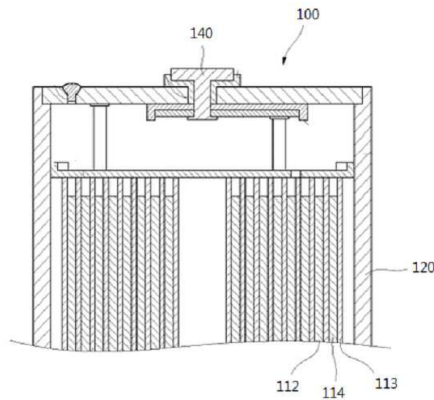
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지 및 이의 제조방법

(57) 요약

리튬 이차 전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 상기 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 액상 전해질; 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 지지체 및 상기 지지체의 양면에 위치하는 플루오르계 고분자층을 포함하는 세퍼레이터를 포함하며, 상기 양극은 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극;

리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 액상 전해질; 및

상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 지지체 및 상기 지지체의 양면에 위치하는 플루오르계 고분자층을 포함하는 세퍼레이터를 포함하며,

상기 양극은 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극은 35 내지 65mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극은 90 내지 190 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비수성 유기용매는 전해질 총 부피에 대하여 환형 카보네이트를 20부피% 이상 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드인 리튬 이차 전지.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자층은 2 내지 6 μ m의 두께로 형성되는 리튬 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 지지체는 폴리올레핀계 고분자층 또는 폴리올레핀계 고분자층을 포함하는 적어도 2층의 다층막인 리튬 이차 전지.

청구항 8

양극 및 음극을 제조하는 단계;

지지체 및 상기 지지체의 양면에 플루오르계 고분자층이 형성된 세퍼레이터를 상기 양극과 음극 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하는 단계;

상기 전극 조립체에 리튬염 및 비수성 유기용매를 포함하는 액상 전해질을 주입하는 단계를 포함하며,

상기 양극은 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양극은 35 내지 65mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 양극은 90 내지 190 μ m의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 비수성 유기용매는 전해질 총 부피에 대하여 환형 카보네이트를 20부피% 이상 포함하는 리튬 이차 전지의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드인 리튬 이차 전지의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 플루오르계 고분자층은 2 내지 6 μ m의 두께로 형성되는 리튬 이차 전지의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 지지체는 폴리올레핀계 고분자층을 포함하는 적어도 2층의 다층막인 리튬 이차 전지의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하기 때문에, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지에 비해 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다. 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다.

[0003] 종래 리튬 폴리머 전지의 경우 외부 파우치(pouch)가 원형 또는 각형 외형에 비해 약하기 때문에 젤리 롤(jelly roll)의 뒤틀림을 방지하기 위해 겔 폴리머 전해액을 사용하였다. 겔 폴리머 전해액의 경우 겔상 형태의 전해액으로 액상 전해액을 사용하는 원형 또는 각형 전지에 비하여 율별 특성이 떨어지며, 그 결과 높은 로딩량의 양극 적용에 어려움이 있었다. 이는 같은 체적을 사용하는 전지에서 겔 폴리머 전해액을 사용하는 경우 용량이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 일 구현예는 극판의 전류밀도를 높여 개선된 용량 특성 및 율별 특성을 나타낼 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 다른 구현예는 상기 리튬 이차 전지의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 액상 전해질; 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 지지체 및 상기 지지체의 양면에 위치하는 플루오르계 고분자층을 포함하는 세퍼레이터를 포함하며, 상기 양극은 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함한다.
- [0007] 바람직하게는 상기 양극은 35 내지 65mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0008] 상기 양극은 90 내지 190μm의 두께를 가질 수 있다.
- [0009] 상기 비수성 유기용매는 전해질 총 부피에 대하여 환형 카보네이트를 20부피% 이상 포함할 수 있다.
- [0010] 상기 플루오르계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드일 수 있다.
- [0011] 상기 플루오르계 고분자층은 2 내지 6μm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0012] 상기 지지체는 폴리올레핀계 고분자층 또는 폴리올레핀계 고분자층을 포함하는 적어도 2층의 다층막일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 제조방법은, 양극 및 음극을 제조하는 단계; 지지체 및 상기 지지체의 양면에 플루오르계 고분자층이 형성된 세퍼레이터를 상기 양극과 음극 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하는 단계; 상기 전극 조립체에 리튬염 및 비수성 유기용매를 포함하는 액상 전해질을 주입하는 단계를 포함하며, 상기 양극은 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 양극 활물질을 포함한다.
- [0014] 바람직하게는 상기 양극은 35 내지 65mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 양극은 90 내지 190μm의 두께를 가질 수 있다.
- [0016] 상기 비수성 유기용매는 전해질 총 부피에 대하여 환형 카보네이트를 20부피% 이상 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 플루오르계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드일 수 있다.
- [0018] 상기 플루오르계 고분자층은 2 내지 6μm의 두께로 형성될 수 있다.
- [0019] 상기 지지체는 폴리올레핀계 고분자층을 포함하는 적어도 2층의 다층막일 수 있다.
- [0020] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0021] 상기 리튬 이차 전지는 극판에 대해 접촉력을 가지는 세러페이터를 사용하여 젤리 롤의 뒤틀림 및 주름짐(wave)을 막을 수 있고, 겔 폴리머 전해액 대신에 액상 전해액을 사용함으로써 높은 전류 밀도를 갖는 극판의 적용이 가능하여 이차 전지의 용량 특성 및 율별 특성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0024] 본 발명은 리튬 이차 전지에 있어서 극판에 대해 접착력을 가지는 세퍼레이터를 사용하여 젤리 롤의 뒤틀림 및 주름짐(wave)을 막고, 겔 폴리머 전해액 대신에 액상 전해액을 사용하여 높은 전류 밀도를 갖는 극판의 적용을 가능하게 함으로써 전지의 용량 특성 및 율별 특성을 개선시키는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되며, 지지체 및 상기 지지체의 양면에 위치하는 플루오르계 고분자층을 포함하는 세퍼레이터; 및 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침되며, 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 액상 전해질을 포함하며, 상기 양극은 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 상기 양극 활물질을 포함한다.
- [0026] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는 양극(112), 음극(114) 및 상기 양극(112)과 음극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 양극(112), 음극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 양극(112), 음극(114) 및 세퍼레이터(113)를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.
- [0027] 상기 양극(112)은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질을 포함한다.
- [0028] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다: $Li_aA_{1-b}R_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiTO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 $LiFePO_4$.
- [0029] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.
- [0030] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해

분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0031] 양극 활물질의 로딩량이 많을수록 전류 밀도가 높아지나, 지나치게 많을 경우에는 율별특성이 급격히 떨어지고 양극 활물질층내 크랙이 발생할 우려가 있고, 양극 활물질의 로딩량이 지나치게 적을 경우에는 동일 부피내 용량이 부족할 수 있으므로, 상기 양극 활물질은 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 포함되는 것이 바람직하며, 35 내지 65mg/cm²의 로딩량으로 포함되는 것이 고 전류밀도를 나타낼 수 있어 보다 바람직하다.
- [0032] 상기 양극 활물질층은 또한 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하는 것으로, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스, 디아세틸셀룰로스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0035] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박, 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 박을 사용할 수 있다.
- [0036] 상기와 같은 구성을 갖는 양극(112)은 상기 양극 활물질의 로딩량을 충족하는 조건하에서 90 내지 190 μ m의 두께를 갖는 것이 바람직하고, 100 내지 180 μ m의 두께를 갖는 것이 보다 높은 전지의 율별 특성을 확보할 수 있어 보다 바람직하다.
- [0037] 상기 음극(114)은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 위에 형성되며, 음극활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0038] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0039] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0040] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 Sn의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.
- [0041] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-X₁ 합금(상기 X₁는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-X₂ 합금(상기 X₂은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 X₁ 및 X₂의 구체적인 원소로는, 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 조합을 들 수 있다.
- [0042] 상기 전이 금속 산화물로는 마나뎀 산화물, 리튬 마나뎀 산화물 등을 들 수 있다.
- [0043] 상기 음극 활물질층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

- [0044] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 전류 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 구리 박을 사용할 수 있다.
- [0047] 상기 양극(112)과 상기 음극(114) 사이에는 세퍼레이터(113)가 위치한다.
- [0048] 상기 세퍼레이터(113)는 지지체 및 상기 지지체의 양면에 위치하는 플루오르계 고분자층을 포함한다.
- [0049] 상기 지지체로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자층 또는 폴리올레핀계 고분자층을 포함하는 적어도 2층의 다층막이 사용될 수 있다.
- [0050] 상기 플루오르계 고분자는 전극에 대해 우수한 접착특성을 나타내어 젤리 롤의 뒤틀림 및 주름짐을 막을 수 있다. 상기 플루오르계 고분자로는 폴리비닐리덴 플루오라이드 등이 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 플루오르계 고분자층의 두께가 지나치게 두꺼우면 율별 특성이 저하될 우려가 있다, 이에 따라 상기 플루오르계 고분자층은 2 내지 6 μ m의 두께로 형성되는 것이 공정성 및 전지 율별 특성을 확보할 수 있어 바람직하다.
- [0052] 상기 양극(112), 음극(114) 및 세퍼레이터(113)는 전해질(미도시)에 함침된다.
- [0053] 상기 전해질로는 리튬염 및 비수성 유기용매를 포함하는 액상 전해질이 사용될 수 있다. 이와 같이 액상 전해질을 포함함으로써 고밀도의 양극을 사용할 수 있다.
- [0054] 상기 리튬염은 상기 비수성 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질로서, 그 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으며, 본 발명에서는 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다.
- [0055] 상기 리튬염은 0.1 내지 2.0M 의 농도 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0056] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로서, 그 대표적인 예로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 들 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결

합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

- [0058] 상기 비수성 유기용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0059] 상기 비수성 유기용매는 전해질 총 부피에 대하여 환형 카보네이트를 20부피% 이상, 구체적으로는 30부피% 내지 60부피% 포함하는 것인 바람직하다. 환형 카보네이트를 상기 범위로 포함함으로써 전지의 수명특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0060] 상기 비수성 유기용매는 카보네이트계 용매와 함께 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.
- [0061] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.
- [0062] [화학식 1]
- [0063] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C1 내지 C10의 알킬기, C1 내지 C10의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.
- [0064] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기와 같은 구성을 갖는 리튬 이차 전지는, 양극 및 음극을 제조하는 단계; 지지체 및 지지체의 양면에 플루오르계 고분자층을 포함하는 세퍼레이터를 상기 양극과 음극 사이에 개재시켜 전지 조립체를 제조하는 단계; 상기 전지 조립체에 전해액을 함침시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0066] 이하 각 단계별로 설명하면, 먼저 양극 및 음극을 제조한다.
- [0067] 상기 양극 및 음극은 각각의 활물질을 바인더 및 선택적으로 도전재 및 기타 첨가제와 N-메틸피롤리돈, 물 등의 용매 중에서 혼합하여 양극 또는 음극 슬러리를 제조한 후, 전류 집전체에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0068] 상기 전극의 제조방법은 통상의 전극 제조방법에 따라 제조할 수 있다. 다만, 상기 양극은 압연 공정시 양극 활물질이 30 내지 70mg/cm²의 로딩량으로 포함될 수 있도록 압연 조건을 적절히 조절하여 수행하는 것이 바람직하다.
- [0069] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재하여 전극조립체를 제조한다.
- [0070] 상기 세퍼레이터는 통상의 다층 고분자 구조의 세퍼레이터 제조방법에 따라 제조될 수 있는데, 구체적으로는 지지체로서 폴리올레핀계 고분자 필름의 양면에 플루오르계 고분자를 도포한 후 건조하여 제조될 수 있다.
- [0071] 플루오르계 고분자의 종류는 앞서 설명한 바와 같으며, 플루오르계 고분자의 함량은 최종 제조되는 플루오르계 고분자층의 두께가 2 내지 6μm가 되도록 하는 양으로 조절될 수 있다.
- [0072] 상기 제조된 세퍼레이터를 양극과 음극 사이에 개재시켜 전극 조립체를 제조하고, 제조된 전극 조립체는 통상의 방법으로 권취, 압축하여 파우치에 삽입한다.
- [0073] 상기 제조된 전극 조립체에 대해 리튬염 및 비수성 유기용매를 포함하는 액상 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다.

[0074] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지는 극판에 대해 접착력을 가지는 세라페이터를 포함하여 젤리 롤의 뒤틀림 및 주름짐 발생 우려가 없고, 겔 폴리머 전해액 대신에 액상 전해액을 사용함으로써 높은 전류 밀도를 갖는 극판의 적용이 가능하여 개선된 용량 특성 및 율별 특성을 나타낼 수 있다.

[0075] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0076] (실시예 1)

[0077] 양극 활물질로서 LiCoO₂, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride: PVDF) 및 도전재로서 카본을 99:1.5:1.5의 중량비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 제조된 양극 슬러리를 집전체로서 두께 12 μ m의 알루미늄 박에 도포한 후 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다. 상기 압연 공정시 최종 제조되는 양극에서 양극 활물질의 로딩량 및 집전체 두께를 제외한 극판의 두께가 30.00 mg/cm² 및 90.0 μ m 이 되도록 하였다.

[0078] 음극 활물질로서 그래파이트, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스를 98:1:1의 중량비로 혼합한 후 물에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 집전체로서 두께 8 μ m의 구리 박에 도포한 후, 건조, 압연하여 음극을 제조하였다.

[0079] 상기에서 제조된 양극 및 음극 사이에, PVDF가 2 μ m의 두께로 양면에 코팅된 폴리에틸렌 세퍼레이터(두께 8 내지 10 μ m)를 개재시켜 전극 조립체를 제조한 후, 권취, 압축하여 4.2mm×33mm×80mm(두께×폭×높이)의 파우치(pouch)에 삽입하였다. 이때 권취된 젤리롤의 두께는 3.4mm가 되도록 하였다. 상기 파우치에 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(혼합 부피비=1:1:1)에 비수 전해질 총 중량에 대하여 LiPF₆을 1M로 용해시켜 제조한 비수 전해질을 주입한 다음 밀봉하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0080] 주액이 완료된 셀은 60초간 진공을 시킨 후 주액구를 봉합 후 100℃/250kgf의 압력으로 30초간 압착을 하였다.

[0081] (실시예 2 내지 7)

[0082] 양극 활물질의 로딩량 및 극판의 두께를 하기 표 1에 기재된 바와 같이 다양하게 변화시키는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

표 1

	L/L(mg/cm ²)	극판두께(μ m)
실시예 1	30.00	90.0
실시예 2	35.00	100.0
실시예 3	40.00	115.0
실시예 4	50.00	140.0
실시예 5	60.00	170.0
실시예 6	65.00	180.0
실시예 7	70.00	190.0

[0084] (비교예 1)

[0085] 전해질로서 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매(혼합 부피비=1:1:1)에 비수 전해질 총 중량에 대하여 개시제(2,2'-azobis(2,4-dimethyl valeronitrile))를 500ppm 첨가한 후 LiPF₆을 1M로 용해시켜 제조한 겔 폴리머 전해질을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

[0086] (비교예 2 내지 7)

[0087] 양극 활물질의 로딩량 및 극판의 두께를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 다양하게 변화시키는 것을 제외하고는

상기 비교예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 폴리머 전지를 제조하였다.

표 2

	L/L(mg/cm ²)	극판두께(μm)
비교예 1	30.00	90.0
비교예 2	35.00	100.0
비교예 3	40.00	115.0
비교예 4	50.00	140.0
비교예 5	60.00	170.0
비교예 6	65.00	180.0
비교예 7	70.00	190.0

(시험예 1)

상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전지를 각각 상온(25℃)에서 1000mA의 전류로 4.35V CC/CV 60mA로 충전하고, 이를 1000mA전류로 2.75V 방전하는 1회 사이클로 화성을 진행한다. 이어서 10분의 휴지기를 가진 후 상온에서 1000mA의 전류로 4.35V CC/CV 60mA로 충전하고, 이를 1000mA전류로 3.0V 방전하는 사이클을 1회 반복하여 용량을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	용량(mAh)
실시예 1	1700
비교예 1	1600

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 액상 전해질을 포함하는 실시예 1의 리튬 이차 전지는 겔 폴리머 전해질을 포함하는 비교예 1의 리튬 폴리머 전지에 비해 우수한 용량특성을 나타내었다.

(시험예 2)

상기 시험예 1에서와 같은 방법으로 용량이 측정된 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 7의 전지에 대해 상온(25℃)에서 율별(C-rate) 테스트를 진행하였다.

충전조건은 1000mA의 전류로 4.35V CC/CV 60mA충전 하는 동일한 방식으로 하였고, 0.5C 방전은 800mA전류로 3.0V 방전, 1.0C는 1600mA전류로 3.0V 방전, 1.5C는 2400mA전류로 3.0V 방전, 2.0C는 3200mA전류로 3.0V 방전 하는 방법으로 실시하였으며, 극판 두께에 따른 율별(C-rate) 특성을 관찰하였다. 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

L/L(mg/cm ²)	극판두께(μm)	C-rate	실시예	비교예
30.00	90.0	0.5C	100.0	100.0
30.00	90.0	1.0C	99.5	99.0
30.00	90.0	1.5C	97.5	98.0
30.00	90.0	2.0C	96.1	95.5
35.00	100.0	0.5C	100.0	100.0
35.00	100.0	1.0C	99.0	97.5
35.00	100.0	1.5C	97.2	96.3
35.00	100.0	2.0C	94.8	89.8
40.00	115.0	0.5C	100.0	100.0
40.00	115.0	1.0C	98.8	95.0
40.00	115.0	1.5C	96.5	92.1

40.00	115.0	2.0C	93.1	86.8
50.00	140.0	0.5C	100.0	100.0
50.00	140.0	1.0C	98.0	92.1
50.00	140.0	1.5C	95.4	85.1
50.00	140.0	2.0C	90.1	75.0
60.00	170.0	0.5C	100.0	100.0
60.00	170.0	1.0C	95.2	87.8
60.00	170.0	1.5C	90.0	75.5
60.00	170.0	2.0C	82.0	68.0
65.00	180.0	0.5C	100.0	100.0
65.00	180.0	1.0C	94.5	85.2
65.00	180.0	1.5C	88.0	72.3
65.00	180.0	2.0C	80.1	64.2
70.00	190.0	0.5C	100.0	100.0
70.00	190.0	1.0C	90.0	82.8
70.00	190.0	1.5C	78.0	67.1
70.00	190.0	2.0C	69.0	55.0

[0098] 상기 표 4에서 보는 바와 같이, 극판 두께 및 활물질 로딩량이 동일한 조건에서 본 발명에 따른 실시예의 전지는 비교예의 전지에 비해 우수한 율별 특성을 나타내었으며, 이중에서도 양극 활물질의 로딩량이 36 내지 65 mg/cm²인 실시예의 전지가 보다 우수한 율별 특성을 나타내었다.

[0099] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

- [0100] 100 : 리튬 이차 전지
- 112 : 음극
- 113 : 세퍼레이터
- 114 : 양극
- 120 : 전지 용기
- 140 : 봉입부재

도면

도면1

