



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0127240
(43) 공개일자 2017년11월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0057603
(22) 출원일자 2016년05월11일
심사청구일자 없음

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

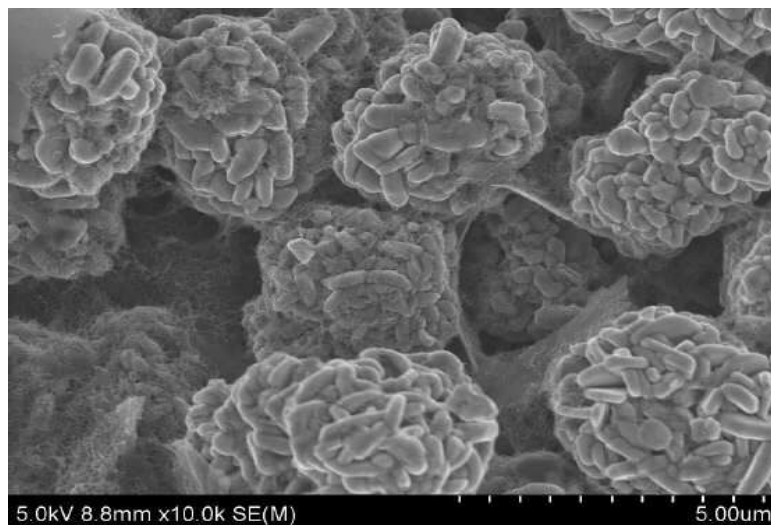
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 활물질; 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재; 및 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

유정근

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김여진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김진석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김영하

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

최주영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

엄재호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김성수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

양승희

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

활물질;

선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재; 및
바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 선형 도전재의 평균 직경과 길이의 비는 1:100 내지 1:300인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 선형 도전재의 평균 직경은 8nm 내지 12nm인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 선형 도전재의 길이는 0.8 μ m 내지 3.6 μ m인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 5

청구항 2에 있어서,

상기 선형 도전재의 비표면적은 200m²/g 내지 330m²/g인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 선형 도전재는 탄소나노튜브, 탄소나노로드 및 탄소나노섬유로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 면형 도전재는 중량비가 1:1 내지 1:10인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 면형 도전재의 가로는 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 면형 도전재의 세로는 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 면형 도전재의 두께는 5 내지 30nm 인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 면형 도전재의 비표면적은 $40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $60\text{m}^2/\text{g}$ 인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 면형 도전재는 그래핀 또는 그래파이트인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 바인더는 중량평균분자량이 $750,000\text{g/mol}$ 초과 $900,000\text{g/mol}$ 이하인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

전극 총 중량에 대하여,

상기 활물질 95.0 중량% 내지 98.0 중량%;

상기 도전재 1.0 중량% 내지 2.5 중량%; 및

상기 바인더 1.0 중량% 내지 2.5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 전극은 분산제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 17

집전체 상에 활물질, 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 형성하는 제1 단계; 및

상기 전극 형성용 조성물을 압연하는 제2 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

청구항 18

청구항 1 내지 청구항 16 중 어느 한 항의 전극을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 전극은 양극인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인 중 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 자동차(HEV) 등의 동력원으로는 리튬이차전지를 사용하기 위하여, 높은 출력, 높은 용량 유지율, 우수한 충방전 특성 및 고온 안정성을 가진 리튬이차전지를 구현하기 위한 연구가 진행되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) KR 2014-0002646 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 생산 원가를 절감할 수 있으면서 생산성도 향상시킬 수 있고, 압연 공정시 전극의 손상이 적은 전극을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 다른 목적은 고온에서 충·방전이 반복되어도 용량 유지율 및 저항 특성이 우수한 리튬이차전지를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 목적은 도전재와 전해질의 부반응으로 인한 전지의 스웰링 현상을 감소시킬 수 있는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상술한 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 활물질; 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재; 및 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 집전체 상에 활물질, 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 형성하는 제1 단계; 및 상기 전극 형성용 조성물을 압연하는 제2 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 전극은 제조공정에서 기존보다 적은 양의 용매를 사용할 수 있다. 이로 인해 전극의 생산 원가가 절감되고, 제조시간이 단축되어 생산성이 향상된다.
- [0016] 본 발명에 따른 전극은 압연 공정시 전극 내 포함된 활물질에 대한 손상이 감소되고, 전극의 전 영역이 균등한 압연밀도를 구현할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따른 리튬이차전지는 고온에서 충·방전이 반복되어도 용량 유지율 및 저항 특성이 우수하다.
- [0018] 본 발명에 따른 리튬이차전지는 도전재와 전해질의 부반응으로 인한 전지의 스웰링 현상을 감소시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 실시예 1 내지 실시예 3에서 선형 도전재로 이용한 탄소나노튜브를 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 2는 실시예 1 내지 실시예 3에서 면형 도전재로 이용한 그래핀을 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 3은 실시예 1의 양극을 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 4는 도 3을 확대한 SEM 사진이다.
- 도 5는 실시예 2의 양극을 촬영한 SEM 사진이다.
- 도 6은 도 5를 확대한 SEM 사진이다.
- 도 7은 실시예 3의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 45℃에서 SOC100부터 SOC0까지 10C로 충·방전하여 900사이클까지 반복 실시한 측정값을 나타낸 것이다.
- 도 8은 실시예 3의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 60℃에서 SOC100로 충전한 후, 시간이 경과함에 따라 변화된 용량 유지율과 저항 유지율의 측정값을 나타낸 것이다.
- 도 9는 실시예 4의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 45℃에서 SOC80부터 SOC20까지 10C로 충·방전하여 900사이클까지 반복 실시한 측정값을 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 4의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 상온에서 SOC100로 충전한 후, 60℃에서 시간에 따라 변화된 용량 유지율과 저항 유지율의 측정값을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 따른 전극은 활물질; 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재; 및 바인더를 포함한다.
- [0026] 본 발명의 일실시예에 따른 전극에 포함되는 활물질은 리튬이차전지의 에너지를 저장하는 것으로서, 상기 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질일 수 있으나, 본 발명의 일실시예에 따른 전극에서는 양극 활물질일 수 있다.
- [0027] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 이의 형태는 구형, 다면체, 섬유상, 판상 또는 인편상 등을 들 수 있다.
- [0028] 상기 양극 활물질의 구체적인 예로는 Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$) 등의 리튬코발트산화물; Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$) 등의 리튬니켈산화물; $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , 또는 Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$) 등의 리튬망간산화물; Li_2CuO_2 등의 리튬구리산화물; LiFe_3O_4 등의 리튬철산화물; $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) 등의 리튬니켈코발트망간산화물; $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$) 등의 리튬니켈코발트알루미늄산화물; LiV_3O_8 등의 리튬바나듐화합물; $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga , $0.01 \leq x \leq 0.3$) 등의 니켈사이트형 리튬니켈산화물; $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta , $0.01 \leq x \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn) 등의 리튬망간복합산화물; 리튬의 일부가 알칼리토금속이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; V_2O_5 또는 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐산화물; 또는 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로는 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, $0.3 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, $0.1 \leq z \leq 0.5$) 등의 리튬니켈코발트망간산화물 또는 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z]\text{O}_2$ ($x+y+z=1$, $0.75 \leq x \leq 0.85$, $0.1 \leq y \leq 0.17$, $0 < z \leq 0.08$) 등의 리튬니켈코발트알루미늄산화물일 수 있다. 이들은 상기 양극 활물질 내에 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있다.
- [0030] 상기 음극 활물질의 구체적인 예로는 경화 탄소(hard carbon) 또는 연화 탄소(soft carbon) 등의 저결정성 탄소; 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치(mesophase pitches), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 석유 유래의 코크스(petroleum derived cokes) 또는 콜타르 유래의 코크스(coal tar pitch derived cokes) 등의 고결정성 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ ($\text{Me}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}$ 또는 Ge ; $\text{Me}'=\text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소 또는 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소 합금; 규소 산화물; 주석 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , 또는 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료; 티타늄 산화물; 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있고, 이들 중 하나 또는 두 이상의 화합물이 포함될 수 있다.
- [0032] 상기 활물질은 전극 총 중량에 대하여, 95.0중량% 내지 98.0중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 도전재 사용량이 줄어들어 활물질 함량이 늘어나게 되면, 동일한 mAh/cm^2 (동일면적에서의 에너지)에서 양극 로딩량(활물질/도전재/바인더를 포함하는 코팅량)이 줄어들어 전극 두께가 낮아지는 효과가 있다. 이로 인해 고출

력 특성이 우수해지고, 에너지 밀도 (Wh/L)가 향상된 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

- [0034] 본 발명의 일실시예에 따른 전극에 포함되는 도전재는 활물질의 전기 전도성을 향상시키기 위하여 포함되며, 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함한다.
- [0035] 상술한 중량비를 만족하면서 상기 선형 도전재와 상기 면형 도전재를 포함하면, 전극 조성물 형성시 기존보다 적은 양의 용매를 사용하더라도 전극 조성물의 점도가 전극 집전체 상에 코팅이 가능한 정도로 유지될 수 있다. 이에 따라 용매의 사용 양이 감소하므로 전극의 생산 원가가 절감되고, 건조시간이 단축되어 생산성을 향상시킬 수 있다.
- [0036] 또한, 전극 조성물 형성시 기존보다 적은 양의 용매를 사용하므로 기존과 같은 양의 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 전극 조성물을 사용하더라도 전극 집전체 상에 형성된 전극 조성물의 두께가 기존보다 얇아지게 된다. 이에 따라 목표하는 전극 두께로 압연하기 위하여 압연 공정시 비교적 약한 강도로 압연을 수행할 수 있으므로, 활물질에 대한 손상이 적고, 전극의 전 영역이 균등한 압연밀도를 구현할 수 있다.
- [0037] 또한, 고온에서 예기치 못하게 도전재와 전해질 사이에 부반응이 일어날 때, 전도성을 나타내는 도전재 표면에서 부반응이 일어날 수 있다. 비표면적이 큰 선형 도전재와 비표면적이 적은 면형 도전재를 적절히 혼합한다면 도전재의 양에 비해 비표면적이 줄어들게 되고, 이로 인해 부반응이 일어날 수 있는 공간이 줄어들게 된다. 이에 따라 선형 도전재가 단독으로 포함될 때보다 고온 부반응이 감소되고, 이로 인해 전지의 스웰링(swelling) 현상이 감소될 수 있다.
- [0038] 한편, 상기 선형 도전재는 전극 내에서 직선이 아닌 꼬인 형태, 보다 구체적으로는, 복수개의 탄소나노튜브가 특정 배향에 한정되지 않고 일정한 형상 없이 뒤엉켜져 있는 형태로 전극 내에 존재할 수 있다. 이러한 형태로 인해 본래 가지고 있는 길이만큼의 전극 내 전기적 네트워크의 구현이 어렵다. 하지만 면형 도전재의 경우 본래의 크기 그대로 전극 내에 존재하므로 의도한 대로 전극 내 전기적 네트워크 구현이 가능하다.
- [0039] 그리고 상기 선형 도전재는 상술한 형태로 인해, 활물질 상에 주로 분포하게 되는데, 상술한 범위 이상으로 포함되면, 상기 선형 도전재가 상기 활물질의 표면에 과도하게 도포되므로 상기 활물질의 표면의 기공과 사이의 기공을 막을 수 있다. 하지만, 상기 면형 도전재를 상술한 비율로 포함시키면, 이러한 현상을 방지할 뿐만 아니라, 활물질 주변의 리튬 이온의 이동을 원활하게 할 수도 있다.
- [0040] 그리고, 선형 도전재는 활물질 상에 분포하고 면형 도전재는 활물질 사이에 분포하므로, 활물질들 사이의 전기적 접촉을 늘림으로써 고르게 전기적 네트워크를 구현할 수 있다. 이에 따라 고온에서 리튬이차전지를 충·방전할 때에 활물질이 수축 및 팽창을 반복하더라도 활물질과 도전재 사이에 단락이 억제되어 저항의 증가율이 감소하고 용량 유지율을 개선시킬 수 있다.
- [0042] 상기 선형 도전재의 평균 직경과 길이의 비는 1:100 내지 1:300일 수 있다.
- [0043] 상술한 평균 직경과 길이의 비를 만족하면서, 상기 선형 도전재의 평균 직경은 8nm 내지 12nm일 수 있고, 상기 선형 도전재의 길이는 0.8 μ m 내지 3.6 μ m일 수 있다. 상기 선형 도전재가 상술한 평균 직경과 길이를 만족한다면, 상기 선형 도전재의 비표면적은 200m²/g 내지 330m²/g일 수 있고, 구체적으로는 250m²/g 내지 260m²/g일 수 있다. 상술한 범위를 만족한다면, 부피당 절대 가닥수가 적절하게 포함되고 이로 인해 전극 내 선형 도전재의 분산이 용이하고 고에너지 밀도를 가진 전극을 제조할 수 있다. 또한, 전극의 전도성, 강도 및 상온과 고온에서의 전극의 수명이 향상될 수 있다. 또한, 전극 슬러리 형성시 코팅 안정성이 개선되고, 고온에서 우수한 저장성능을 발휘할 수 있다.
- [0044] 여기서, 상기 선형 도전재의 비표면적이란 다수의 선형 도전재가 포함된 g당 비표면적 값을 의미한다.
- [0045] 여기서, 상기 평균 직경과 길이는 전계 방사형 주사전자 현미경을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-TELLER: BET)법으로 측정할 수 있고, 구체적으로는 BEL Japan사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로 산출할 수 있다.
- [0046] 상기 선형 도전재의 구체적인 예로는 탄소나노튜브, 탄소나노로드 또는 탄소나노섬유 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 탄소나노튜브는 매우 우수한 강도를 가지고, 파괴에 대한 높은 저항성을 가지므로, 충·방전의 반복이나

외력에 의한 전극의 변형을 방지할 수 있다. 또한 고온, 과충전 등의 비이상적인 전지 환경에서의 전극 표면의 산화를 방지할 수 있으므로 전지 안전성을 크게 향상시킬 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 벽을 이루고 있는 탄소 원자의 결합 수에 따라 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(DWCNT, double-walled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있다. 상기 단일벽 탄소나노튜브는 전기전도성과 열전도성이 우수하다. 상기 이중벽 탄소나노튜브는 전기전도성과 기계적 특성이 우수하다. 그리고 상기 다중벽 탄소나노튜브는 기계적 특성이 우수하고, 대량 합성이 가능하므로 제조가 용이하고 응용범위도 넓다.

[0048] 상기 탄소나노튜브는 제조 공정에서 이용된 Fe, Ni, Co, Mo, V 또는 Cr 등과 같은 주 촉매 또는 조 촉매 유래의 금속 원소를 불순물로서 포함할 수 있다. 상기 불순물 중 Fe, Ni 및 Mo으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 이들의 조합은 상기 탄소나노튜브 1kg에 대하여 3mg이하, 구체적으로는 2mg 이하로 포함될 수 있다. 상기 탄소나노튜브에 불순물로서 Fe이 포함되지 않는다면, 전극 내 부반응에 대한 우려 없이 우수한 전도성을 나타낼 수 있다.

[0049] 한편, 상기 탄소나노튜브 내 불순물의 함량은 고주파 유도 결합 플라즈마(inductively coupled plasma, ICP)를 이용하여 분석할 수 있다.

[0050] 상기 탄소나노튜브는 상업적으로 입수하여 사용될 수 있고, 또는 직접 제조하여 사용될 수도 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 아크방전법, 레이저 증발법 또는 화학기상증착법 등의 통상의 방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 제조 과정에서 촉매의 종류, 열처리 온도 및 불순물 제거 방법 등의 제어를 통해 상술한 물성을 구현할 수 있다.

[0052] 상기 면형 도전재는 상기 선형 도전재와는 달리 상기 활물질들 사이에 분포할 수 있고, 10장 내지 20장이 적층된 형태로 존재할 수 있다.

[0053] 상기 면형 도전재의 가로와 세로의 비율, 즉 종횡비는 1:1 내지 1:10일 수 있다.

[0054] 상술한 종횡비를 만족한다면, 상기 면형 도전재의 가로는 1 μ m 내지 10 μ m, 세로는 1 μ m 내지 100 μ m, 두께는 5nm 내지 30nm일 수 있다. 상기 면형 도전재가 상술한 가로, 세로 및 두께를 만족한다면, 상기 면형 도전재의 비표면적은 40m²/g 내지 60m²/g일 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 전극 내에서 선형 도전재만 포함되었을 때 보다 길어진 전기적 네트워크를 형성할 수 있다. 이로 인해 반복적인 충·방전에 의해서 상기 활물질이 수축 및 팽창을 반복하더라도, 상기 도전재와 상기 활물질 사이의 접촉 불안정으로 인한 저항 증가를 억제할 수 있다. 또한, 상기 면형 도전재의 비표면적이 작고, 상기 면형 도전재가 상기 선형 도전재를 대체하므로, 고온에서 예기치 못한 전해질과의 부반응이 일어나더라도, 부반응의 규모가 크지 않아 전지의 스웰링 현상(부반응으로 인한 가스 발생에 따른 스웰링 현상)이 감소된다.

[0055] 한편, 고출력 리튬이차전지의 경우 리튬 이온의 이동을 원활하게 하기 위하여 높은 기공도를 갖는 전극을 이용할 수 있다. 높은 기공도로 인해 도전재가 많이 필요할 수 있는데, 넓고 긴 기공을 채우는데 면형 도전재가 선형 도전재보다 유리한 장점이 있다.

[0057] 여기서, 상기 평균 직경과 길이는 전계 방사형 주사전자 현미경을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-TELLER: BET)법으로 측정할 수 있고, 구체적으로는 BEL Japan사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로 산출할 수 있다.

[0058] 상기 면형 도전재의 구체적인 예로는 그래핀 또는 그래파이트 등을 들 수 있다.

[0059] 상기 그래핀은 10장 내지 20장이 적층된 형태로 본 발명의 일실시예에 따른 전극 내에 포함될 수 있다. 상기 그래핀은 탄소 원자로 이루어져 있으며 원자 1개의 두께로 이루어진 박막을 의미한다. 상기 그래핀은 물리적 강도, 열전도성 및 유연성이 우수하고, 저항이 낮다.

[0060] 상기 그래핀은 상업적으로 입수하여 사용될 수 있고, 또는 직접 제조하여 사용될 수도 있다. 보다 구체적으로 설명하면, 물리적 박리법, 화학기상증착법, 화학적 박리법 또는 에피텍셀 합성법 등의 통상적인 방법을 이용하여 제조될 수 있으며, 제조 과정에서 촉매의 종류, 열처리 온도 등의 제어를 통해 상술한 물성을 구현할 수 있다.

- [0061] 상기 그래파이트는 습식 밀링 공정을 거쳐 중간 박리를 하여 면형 도전재로 이용할 수 있다. 상기 그래파이트는 천연 및 인조 모두 이용가능하며, 자연에서 채굴하거나 높은 온도에서 탄소원을 열처리하여 수득될 수 있다.
- [0063] 상기 도전재는 전극 총 중량에 대하여, 1.0중량% 내지 2.5중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 상기 활물질의 낮은 전기전도성을 보완해 줄 수 있다.
- [0065] 본 발명의 일실시예에 포함되는 바인더는 전극 슬러리와 전극 집전체와의 접착력을 제공하고, 전극 슬러리 내 활물질과 도전재의 결합력을 제공하기 위해 포함된다.
- [0066] 상기 바인더의 중량평균분자량이 750,000g/mol 초과 900,000g/mol일 수 있다. 상술한 중량평균분자량을 만족하면, 선형 도전재와 활물질 사이의 결합력 및 면형 도전재와 활물질 사이의 결합력을 모두 개선시킬 수 있다.
- [0067] 상기 바인더의 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합하여 이용될 수 있다.
- [0068] 상기 바인더는 전극 총 중량에 대하여, 1.0중량% 내지 2.5중량%로 포함될 수 있다. 상술한 범위를 만족하면, 전극 슬러리와 전극 집전체와의 접착력과 전극 슬러리 내 활물질과 도전재의 결합력이 우수해진다.
- [0070] 본 발명의 일실시예에 따른 전극은 상기 도전재의 분산성을 높이기 위하여 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 분산제는 니트릴계 고무일 수 있으며, 보다 구체적으로는 부분 또는 전체로 수소화된 니트릴부타디엔계 고무일 수 있다. 상기 수소화된 니트릴부타디엔계 고무는 공액 디엔 유래 구조 단위, 수소화된 공액 디엔 유래 구조 단위 및 α , β -불포화 니트릴 유래 구조 단위를 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 수소화된 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(H-NBR)는 중량평균분자량이 10,000 g/mol 내지 700,000g/mol, 보다 구체적으로는 10,000g/mol 내지 300,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [0073] 상기 부분 수소화 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(H-NBR)는 2.0 내지 6.0의 범위, 구체적으로는 2.0 내지 4.0 범위의 다분산지수 PDI(M_w/M_n 의 비, M_w 는 중량평균 분자량이고 M_n 은 수평균 분자량임)을 갖는 것일 수 있다. 상기 부분 수소화 아크릴로니트릴-부타디엔 고무가 상술한 범위의 중량평균 분자량 및 다분산 지수를 만족할 때, 탄소 나노튜브를 용매 중에 균일하게 분산시킬 수 있다. 상기 중량평균 분자량 및 수평균 분자량은 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.
- [0075] 이하, 본 발명의 일실시예에 따른 전극의 제조방법을 설명한다.
- [0076] 본 발명의 일실시예에 따른 전극의 제조방법은, 집전체 상에 활물질, 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 형성용 조성물을 형성하는 제1 단계를 포함한다.
- [0077] 상기 제1 단계는 상기 전극 형성용 조성물을 상기 집전체 상에 형성하고 건조하여 형성하는 단계 또는 상기 전극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 후 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 집전체 상에 라미네이션하여 형성하는 단계일 수 있다.
- [0078] 상기 집전체는 상기 집전체는 양극 집전체 또는 음극 집전체일 수 있고, 두께는 3 내지 500 μ m일 수 있다. 상기 집전체는 전도성이 높고 상기 전극 형성용 조성물이 용이하게 접촉할 수 있고 전지의 전압 범위에서 반응성이 없어야 한다. 상기 양극 집전체의 구체적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 합금 등을 들 수 있다. 상기 음극 집전체의 구체적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 이들의 합금 등을 들 수 있다.
- [0079] 상기 전극 형성용 조성물은 상기 선형 도전재와 상기 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재를 용매에 분산시켜 도전재 분산액을 제조하고, 상기 도전재 분산액에 활물질과 바인더, 그리고 필요한 경우 용매를 더 첨가하여 혼합함으로써 제조될 수 있다. 상기 도전재 분산액에는 분산제가 더 포함될 수 있다.
- [0080] 상기 도전재와 상기 용매의 혼합은 호모게나이저, 비즈밀, 볼밀, 바스켓밀, 어트리션밀, 만능 교반기, 클리어

믹서 또는 TK 믹서 등과 같은 혼합 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 도전재와 상기 용매와의 혼합은 혼합성 및 분산성을 높이기 위하여 캐비테이션 분산 처리가 수행될 수도 있다. 여기서, 상기 캐비테이션 분산 처리는 액체에 고에너지를 인가했을 때 물에 생긴 진공 기포가 파열되는 것에 의해 생긴 충격파를 이용한 분산 처리 방법으로서, 상기 방법에 의해 상기 도전재의 특성을 손상시키는 일 없이 분산시킬 수 있다. 상기 캐비테이션 분산 처리는 초음파, 제트밀, 또는 전단 분산 처리에 의해 수행될 수 있다.

[0081] 상기 전극 형성용 조성물의 점도는 상온에서 3,000cps 내지 15,000cps일 수 있다. 상술한 점도 범위를 만족하면, 공정이 용이하다.

[0082] 상기 제1 단계가 상기 전극 형성용 조성물을 상기 집전체 상에 형성하고 건조하여 형성하는 단계일 경우, 상기 전극 형성용 조성물은 상기 집전체 상에 닥터 블레이드(doctor blade), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 또는 그라비아 코팅(gravure coating) 등을 이용하여 형성될 수 있다.

[0083] 상기 전극 형성용 조성물은 상기 집전체 상에 55mg/cm² 내지 30mg/cm²의 로딩양으로 형성될 수 있고, 구체적으로는 6mg/cm² 내지 10mg/cm²의 로딩양으로 형성될 수 있다. 상술한 양으로 형성하면, 최종생산품인 리튬이차전지의 충방전 속도 특성과 충방전 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[0084] 상기 집전체 상에 형성된 전극 형성용 조성물은 순환되는 공기의 온도가 100℃ 내지 150℃에서 건조될 수 있다. 상기 건조 공정을 수행하면, 상기 전극 형성용 조성물에 포함된 용매가 제거될 수 있다.

[0085] 상기 전극 형성용 조성물에 포함되는 활물질, 선형 도전재와 면형 도전재를 3:7 내지 7:3의 중량비로 포함하는 도전재, 바인더 및 분산제에 대한 설명은 상술하였으므로 생략한다.

[0086] 상기 전극 형성용 조성물에 포함되는 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 디에틸포름아미드(DEF), 디메틸아세트아미드(DMAc) 또는 N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 아미드계 극성 유기 용매; 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올(이소프로필 알코올), 1-부탄올(n-부탄올), 2-메틸-1-프로판올(이소부탄올), 2-부탄올(sec-부탄올), 1-메틸-2-프로판올(tert-부탄올), 펜탄올, 헥사놀, 헵탄올 또는 옥탄올 등의 알코올류; 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 또는 헥실렌글리콜 등의 글리콜류; 글리세린, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 또는 소르비톨 등의 다가 알코올류; 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 또는 테트라에틸렌글리콜모노부틸에테르 등의 글리콜 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 또는 사이클로펜타논 등의 케톤류; 초산에틸, γ-부틸락톤 및 ε-프로피오락톤 등의 에스테르류 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 이용될 수 있다. 상기 선형 도전재 및 상기 면형 도전재에 대한 분산성 향상효과를 고려할 때 상기 용매는 아미드계 극성 용매일 수 있다.

[0088] 본 발명의 일실시예에 따른 전극의 제조방법은, 상기 전극 형성용 조성물을 압연하는 제2 단계를 포함한다.

[0089] 본 발명의 전극 형성용 조성물은 기존의 전극 조성물 보다 30% 정도 적은 양의 용매를 사용하므로 기존과 같은 양의 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 전극 조성물을 사용하더라도 전극 집전체 상에 형성된 전극 조성물의 두께가 기존보다 얇아지게 된다. 이에 따라 목표하는 전극 두께로 압연하기 위하여 압연 공정시 상술한 바와 같이 기존보다 약한 강도로 압연을 수행할 수 있으므로, 활물질에 대한 손상이 적고, 전극의 전 영역이 균등한 압연밀도를 구현할 수 있다.

[0091] 본 발명의 일실시예에 따른 전극의 제조방법은, 상기 압연된 전극 형성용 조성물을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조하는 단계는 전극 형성용 조성물 내 수분이 제거되는 공정일 수 있다. 상기 건조하는 단계는 100℃ 내지 200℃의 온도에서 8시간 내지 12시간 동안 건조하는 단계일 수 있다. 상기 건조하는 단계는 공기의 순환이 없는 진공상태인 오븐에서 수행될 수 있다.

[0093] 이하, 본 발명의 다른 일실시예에 따른 리튬이차전지를 설명한다.

[0094] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 리튬이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 위치한 분리막을 포함

하는 전극 조립체 및 전해질을 포함한다. 상기 양극 또는 상기 음극은 본 발명의 일실시예에 따른 전극일 수 있고, 보다 구체적으로는 상기 양극이 본 발명의 일실시예에 따른 전극일 수 있다.

[0095] 상기 분리막은 상기 양극과 음극 사이의 단락을 방지하고, 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 상기 분리막은 높은 이온 투과도, 기계적 강도를 가지는 절연성 박막이 이용될 수 있다. 상기 분리막의 구체적인 예로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포, 또는 부직포 등을 들 수 있다. 후술할 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수 있다.

[0096] 상기 전해질은 리튬염을 함유하는 전해질일 수 있다. 상기 리튬염의 음이온의 구체적인 예로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, SCN^- 또는 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 등을 들 수 있다. 이들은 전해질 내에 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있다.

[0097] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 리튬이차전지의 외형은 특별히 한정하지는 않으나, 구체적인 예로는 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등을 들 수 있다.

[0099] 본 발명의 다른 일실시예에 따른 리튬이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 구체적인 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0101] 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.

[0103] 실시예 1 및 실시예 2: 양극의 제조

[0104] 하기 표 1에 기재된 선형 도전재로서 탄소나노튜브 및 N-메틸피롤리돈(NMP)을 혼합하고 비드밀(beads mill)을 이용하여 선형 도전재 분산액을 형성하였다. 하기 표 1에 기재된 면형 도전재로서 그래핀 및 N-메틸피롤리돈(NMP)을 혼합하고 비드밀(beads mill)을 이용하여 면형 도전재 분산액을 형성하였다. 상기 선형 도전재와 상기 면형 도전재가 표 1에 기재된 중량비로 혼합되도록 선형 도전재 분산액과 면형 도전재를 혼합한 후, 표 1에 기재된 양극 활물질로서 $Li[Ni_{0.3}Co_{0.4}Al_{0.3}]O_2$ 및 바인더로서 PVdF를 첨가하였다. 이후 TK 믹서와 호모지나이저를 이용하여 1시간 동안 혼합하여 전극 형성용 슬러리를 완성하였다. 한편, 표 1에 기재된 양극활물질, 도전재 및 바인더의 합과 N-메틸피롤리돈(NMP)의 중량비는 표 2에 기재하였다.

[0105] 이후, 20 μm 두께의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막 상에 전극 형성용 조성물을 스크린 프린팅법으로 형성한 후 순환되는 공기의 온도가 140℃인 상태에서 1차 건조하였다. 이때, 1차 건조된 양극의 두께는 64 μm 이었다. 이어서, 압연(roll press)한 후, 100℃에서 24시간 동안 2차 건조한 후 두께가 44 μm 인 양극을 제조하였다.

[0106] 한편, 하기 표 3에는 도전재로 이용된 탄소나노튜브와 그래핀의 특성을 기재하였고, 도 1에는 탄소나노튜브의 SEM 사진과, 도 2에는 그래핀의 SEM 사진을 도시하였다.

[0107] 도 3 내지 도 6은 양극을 촬영한 SEM 사진이다. 도 3 내지 도 6을 참조하면, 선형 도전재인 탄소나노튜브는 양극활물질 상에 주로 분포하고, 면형 도전재인 그래핀은 양극활물질 사이에 분포하는 것을 알 수 있다.

표 1

[0109]

구분	양극활물질		도전재		바인더	
	성분 (중량비)	함량 (중량%)	성분 (중량비)	함량 (중량%)	성분	함량 (중량%)
실시예 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}]\text{O}_2$	97.4	탄소나노튜브: 그래핀=7:3	1.2	PVdF	1.4
실시예 2			탄소나노튜브: 그래핀=6:4			

표 2

[0111]

구분	양극 활물질, 도전재 및 바인더의 합	용매	점도 (cps)
	중량비		
실시예 1	55	45	7,500
실시예 2	56	44	7,800

표 3

[0113]

	크기	2차 구조 형상	비표면적
탄소나노튜브	평균 직경: 10nm 평균 길이: 1 μm	복수개의 탄소나노튜브가 특정 배향에 한정되지 않고 일정한 형상 없이 뒤엉켜져 있는 형태	255m ² /g
그래핀	평균 가로 길이: 5 μm 평균 세로 길이: 5 μm 평균 두께: 5nm	10개 내지 20 개 이상의 그래핀이 적층된 형상	55m ² /g

[0115]

비교예 1 및 비교예 2: 양극의 제조

[0116]

도전재로서 탄소나노튜브 또는 그래핀과 N-메틸피롤리돈(NMP)을 혼합하고 비드밀(beads mill)을 이용하여 도전재 분산액을 형성하였다. 도전재 분산액을 형성하였다. 상기 도전재 분산액에 양극 활물질로서 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}]\text{O}_2$ 및 바인더로서 PVdF를 첨가한 후 TK 믹서와 호모지나이저를 이용하여 1시간 동안 혼합하여 전극 형성용 슬러리를 완성하였다. 한편, 표 4에 기재된 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 합과 N-메틸피롤리돈(NMP)의 중량비는 표 5에 기재하였다.

[0117]

이후, 20 μm 두께의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막 상에 전극 형성용 조성물을 스크린 프린팅법으로 형성한 후 순환되는 공기의 온도는 140℃인 상태에서 1차 건조하였다. 이때, 1차 건조된 양극의 두께는 64 μm 이었다. 이어서, 압연(roll press)한 후, 130℃에서 12시간 동안 건조한 후 두께가 44 μm 인 양극을 제조하였다.

[0118]

한편, 비교예 1 및 비교예 2의 양극 제조시 사용된 도전재로 이용된 탄소나노튜브와 그래핀의 특성은 상기 표 4에 기재된 바와 같다.

표 4

[0119]

구분	양극활물질		도전재		바인더	
	성분 (중량비)	함량 (중량%)	성분 (중량비)	함량 (중량%)	성분	함량 (중량%)
비교예 1	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}]\text{O}_2$	97.4	탄소나노튜브	1.2	PVdF	1.4
비교예 2	$\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.4}\text{Al}_{0.3}]\text{O}_2$	97.4	그래핀	1.2	PVdF	1.4

표 5

[0121]	구분	양극 활물질, 도전재 및 바인더의 합	용매	점도
		중량비		(cps)
비교예 1		49	51	7,500
비교예 2		65	35	7,300

[0123] 실시예 3, 실시예 4, 비교예 3 및 비교예 4: 리튬이차전지의 제조

[0124] <음극의 제조>

[0125] 음극 활물질로 탄소분말 96.3중량%, 도전재로 super-p 1.0중량%, 바인더로 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 1.5중량% 및 증점제로 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.2중량%를 포함하는 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물 200g과 2차 증류수 220ml을 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 활물질 슬러리를 10 μ m 두께의 음극 집전체인 구리 (Cu) 박막에 도포하고 건조한 후, 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.

[0127] <전해질의 제조>

[0128] 에틸렌카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF₆를 첨가하여 1M의 LiPF₆ 전해질을 제조하였다.

[0130] <리튬이차전지의 제조>

[0131] 하기 표 6에 기재된 양극과 상기 음극 사이에 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼합 세퍼레이터를 개재시킨 후, 통상적인 방법으로 파우치형 폴리머 전지를 제조한 후, 상기 전해질을 주입하여 리튬이차전지를 완성하였다.

표 6

[0132]	구분	양극
	실시예 3	실시예 1
	실시예 4	실시예 2
	비교예 3	비교예 1
	비교예 4	비교예 2

[0134] 시험예 1: 초기 출력 평가

[0135] 실시예 3, 실시예 4, 비교예 3 및 비교예 4의 리튬이차전지를 SOC50에서 초기 출력을 측정하였고, 이를 표 7에 나타내었다.

표 7

[0136]	구분	초기 출력(DC-IR)(Ω)
	실시예 3	0.7
	실시예 4	0.7
	비교예 3	0.7
	비교예 4	1.8

[0138] 표 7을 참조하면, 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 3의 리튬이차전지의 초기 출력은 0.7Ω 이므로 전지로서의 기능을 수행할 수 있었다. 하지만, 비교예 4의 리튬이차전지의 경우, 전극 내 도전성이 원활히 부여되지 않아 초기 출력이 1.8Ω 로 나타났다. 이에 따라 비교예 4의 리튬이차전지의 경우 높은 초기 출력으로 인해 전지로서 역할을 수행하기는 무리가 있는 것으로 나타났다.

[0140] 시험예 2: 45°C 에서 용량 및 저항 특성 평가 1

[0141] 실시예 3의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 45°C 에서 4.2V까지 10C로 충전한 다음, 45°C 에서 SOC100부터 SOC0까지 10C로 충·방전하여 이를 900사이클까지 반복 실시하였고, 300 사이클, 600 사이클 및 900 사이클에서 측정한 용량 유지율(%)과 저항 증가율(%)을 표 8 및 도 7에 나타내었다.

표 8

	용량 유지율(%)			저항 증가율(%)		
	300 사이클	600 사이클	900 사이클	300 사이클	600 사이클	900 사이클
실시예 3	93.1	91.3	90.0	6.0	9.4	7.9
비교예 3	93.3	91.6	90.4	5.7	12.6	15.5

[0144] 표 8 및 도 7을 참조하면, 실시예 4의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지의 용량 유지율은 동등 수준이나, 저항 증가율은 본 발명의 일실시예에 따른 실시예 4의 리튬이차전지가 비교예 1의 리튬이차전지보다 낮은 것을 알 수 있다. 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이차전지는 선형 도전재와 면형 도전재를 7:3의 중량비로 포함하므로, 고온에서 양극 활물질이 수축 및 팽창을 반복하여도 전기적 단락현상은 억제되어 저항 증가율이 낮은 것을 알 수 있다.

[0146] 시험예 3: 60°C 에서 용량 및 저항 특성 평가 1

[0147] 실시예 3의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 60°C 에서 SOC100인 4.2V로 충전하였다. 1주, 2주, 3주, 및 4주 후에 용량 유지율과 저항 유지율을 평가하였고, 이를 표 9 및 도 8에 나타내었다.

표 9

	용량 유지율(%)			저항 증가율(%)		
	1주	2주	4주	1주	2주	4주
실시예 3	88.9%	87.2%	84.5%	20.4%	26.1%	37.5%
비교예 3	90.8%	86.3%	83.8%	20.6%	35.7%	46.3%

[0150] 표 9 및 도 8을 참조하면, 시간이 경과하여도, 실시예 3의 리튬이차전지의 용량 유지율과 비교예 3의 리튬이차전지의 용량 유지율은 동등한 수준이었다. 하지만, 시간이 경과할 수록 실시예 3의 리튬이차전지의 저항 증가율이 비교예 3의 리튬이차전지의 저항 증가율보다 낮아졌다. 즉, 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이차전지는 선형 도전재와 면형 도전재를 7:3의 중량비로 포함하므로, 고온에서 양극 활물질이 수축 및 팽창을 반복하여도 전기적 단락현상은 억제되어 저항 증가율이 낮은 것을 알 수 있다.

[0152] 시험예 4: 45°C 에서 용량 및 저항 특성 평가 2

[0153] 실시예 4의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 45°C 에서 SOC80부터 SOC20까지 10C로 충·방전하여 900 사이클까지 반복 실시하였고, 300사이클, 600사이클 및 900사이클에서 측정한 용량 유지율(%)과 저항 증가율

(%)을 표 10 및 도 9에 나타내었다.

표 10

[0154]

	용량 유지율(%)		
	300 사이클	600 사이클	900 사이클
실시예 4	96.5%	95.1%	93.9%
비교예 3	96.7%	95.1%	93.5%

[0156]

표 10 및 도 9를 참조하면, 실시예 4의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지의 용량 유지율은 동등 수준이었다.

[0158]

시험예 5: 60℃에서 용량 및 저항 특성 평가 2

[0159]

실시예 4의 리튬이차전지 및 비교예 3의 리튬이차전지를 상온에서 SOC100인 4.2V로 충전한 후, 60℃에서 시간에 따라 변화된 용량 유지율과 저항 유지율의 측정값을 나타내었고 이를 표 11 및 도 10에 나타내었다.

표 11

[0160]

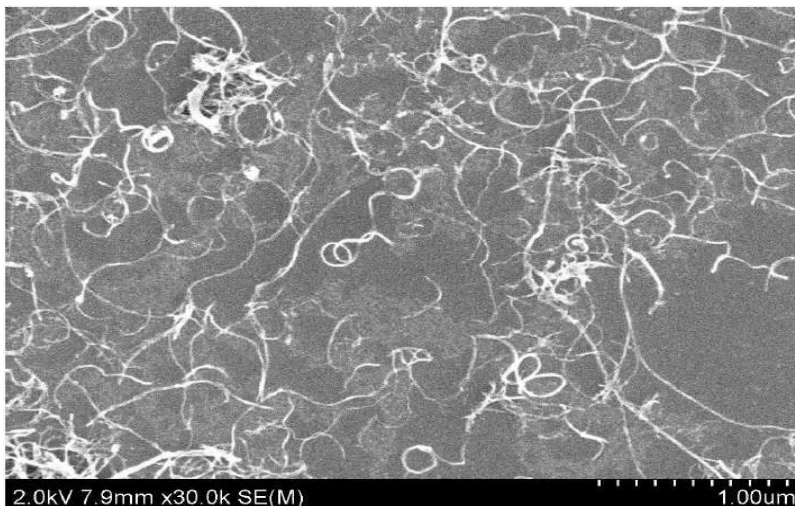
	용량 유지율(%)		저항 증가율(%)	
	3주	5주	3주	4주
실시예 4	79.5%	80.0%	33.3%	42.0%
비교예 3	70.5%	72.6%	50.4%	55.2%

[0162]

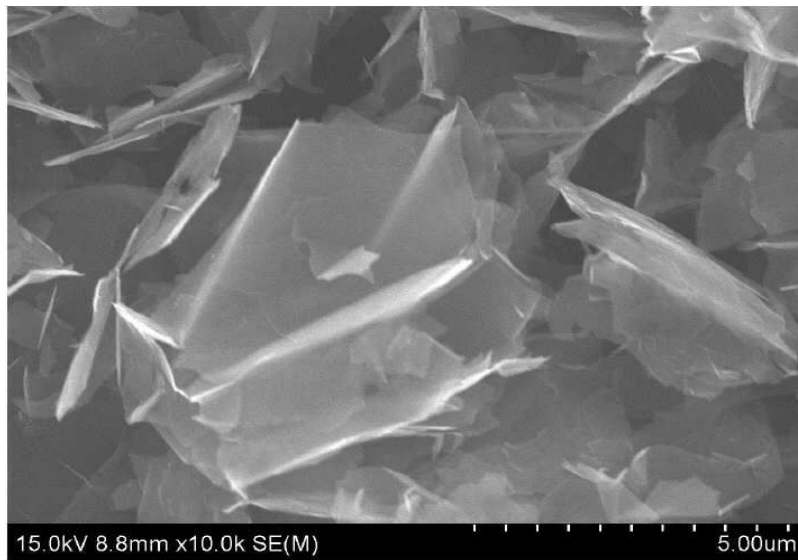
표 11 및 도 10을 참조하면, 시간이 경과할수록, 실시예 4의 리튬이차전지의 용량 유지율이 비교예 3의 리튬이차전지의 용량 유지율 보다 우수하였다. 그리고, 실시예 4의 리튬이차전지의 저항 증가율이 비교예 3의 리튬이차전지의 저항 증가율보다 낮았다. 즉, 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이차전지는 선형 도전체와 면형 도전체를 6:4의 중량비로 포함하므로, 고온에서 양극 활물질이 수축 및 팽창을 반복하여도 전기적 네트워크가 안정적으로 작동하므로 용량 유지율은 비교적 완만하게 저하되고, 전기적 단락현상은 억제되어 저항 증가율이 낮은 것을 알 수 있다.

도면

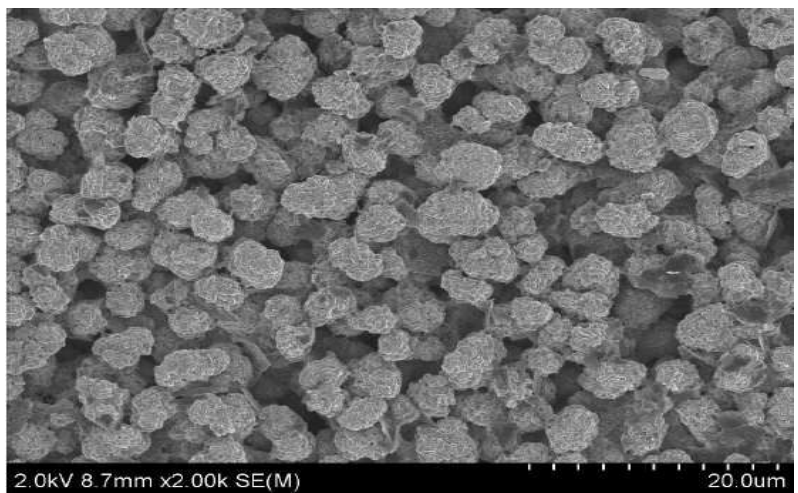
도면1



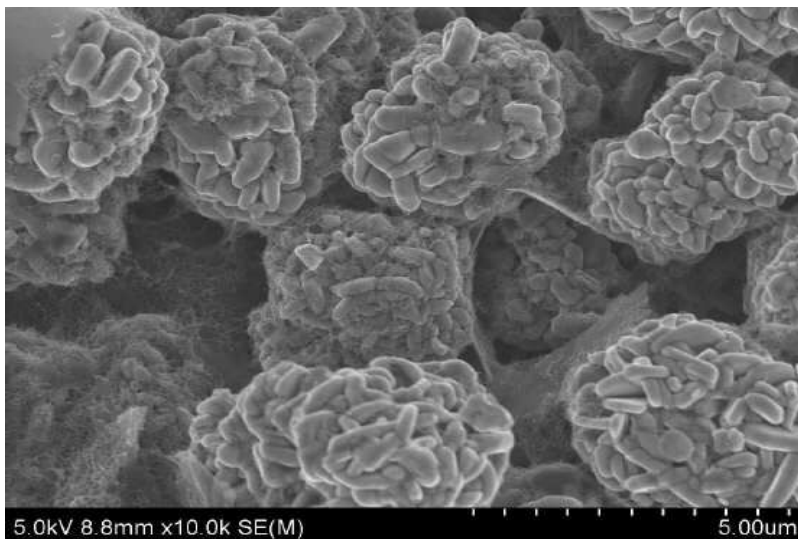
도면2



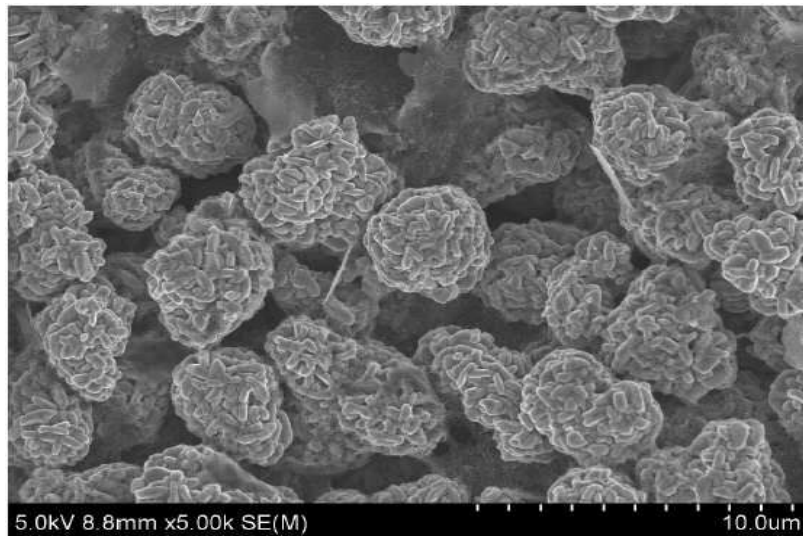
도면3



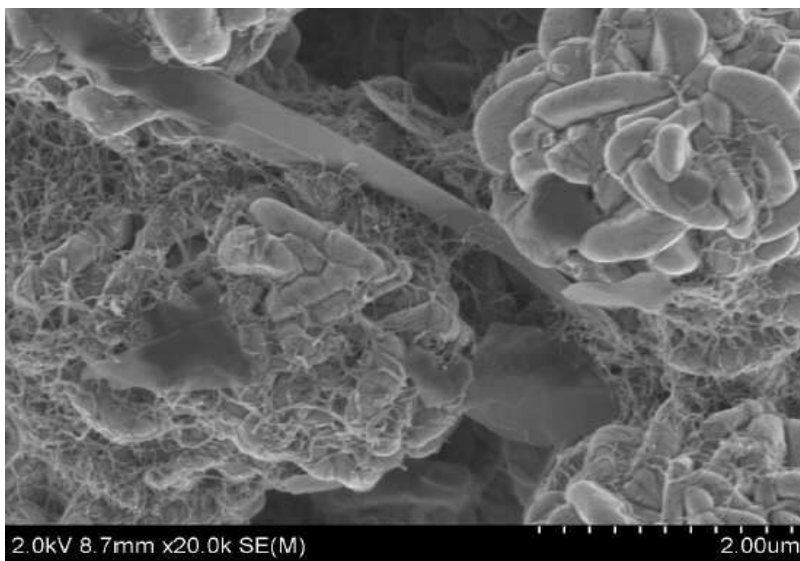
도면4



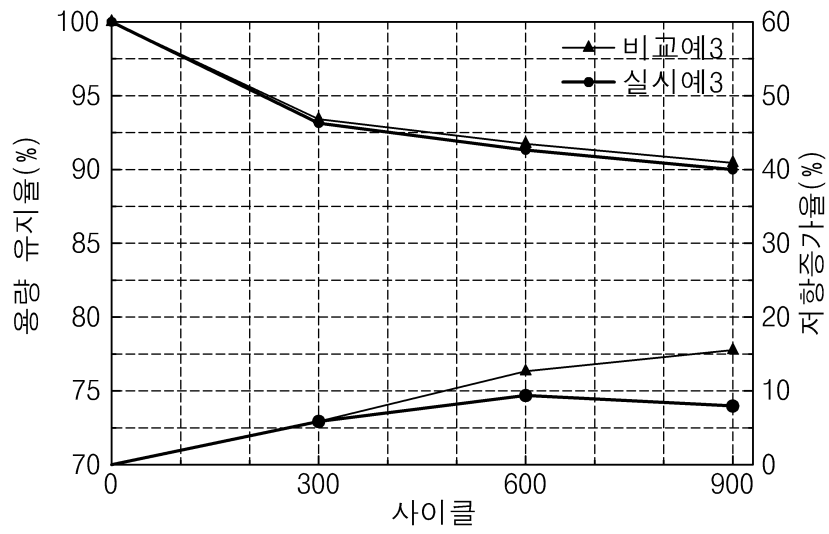
도면5



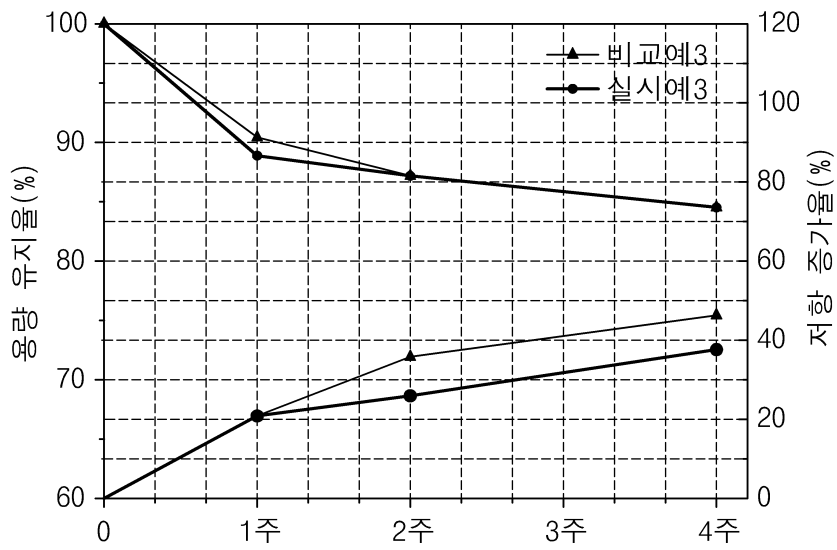
도면6



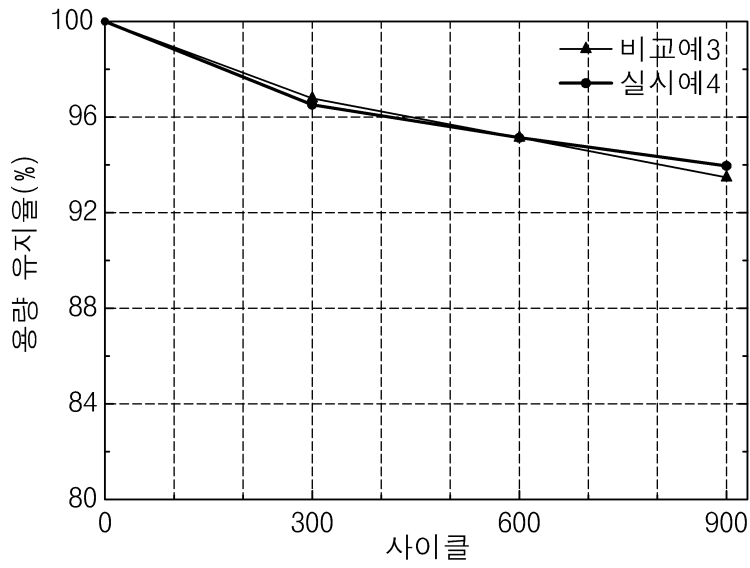
도면7



도면8



도면9



도면10

