



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0128087
(43) 공개일자 2022년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 50/105 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/058 (2022.05)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0032704
(22) 출원일자 2021년03월12일
심사청구일자 2021년03월12일

(71) 출원인
한국기초과학지원연구원
대전광역시 유성구 과학로 169-148 (어은동)
(72) 발명자
김해진
대전광역시 유성구 갑동로 71-18 (갑동)
홍원기
대전광역시 유성구 송강로 15, 101동 1201호 (송강동, 한솔아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종선, 이형석

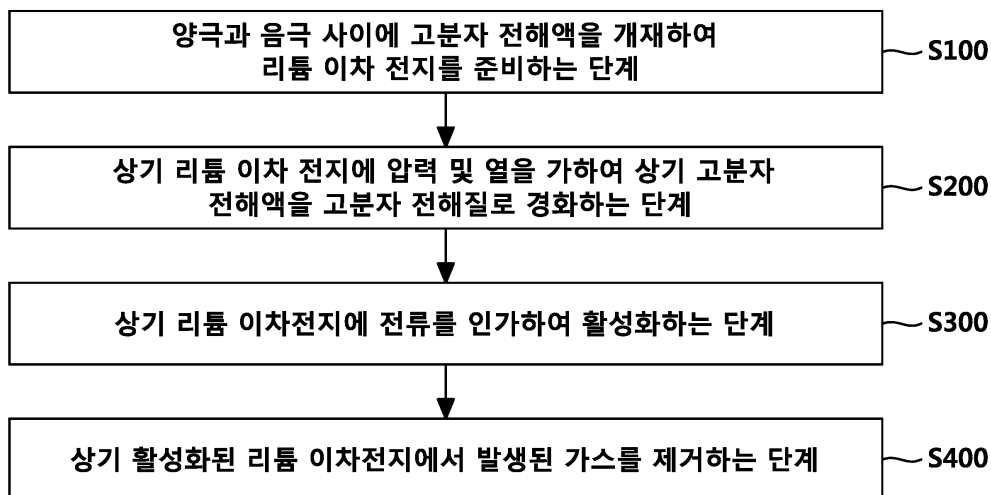
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **파우치형 전고체 리튬이차전지 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법에 대한 것으로, 양극과 음극 사이에 고분자 전해액을 개재하여 리튬 이차 전지를 준비하는 단계; 상기 리튬 이차 전지에 압력 및 열을 가하여 상기 고분자 전해액을 고분자 전해질로 경화하는 단계; 상기 리튬 이차전지에 전류를 인가하여 활성화하는 단계; 및 상기 활성화된 리튬 이차전지에서 발생된 가스를 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다. 압력 및 열을 가하여 양극과 음극 사이에 개재된 고분자 전해질을 경화함으로써 고체 고분자 전해질 내부의 기포 또는 데드 영역을 최소화하고 균일한 두께의 전극을 제공할 수 있다. 또한, 활성화 단계 및 가스를 제거하는 단계를 반복하여 수행함으로써 전극 스택의 접합을 더욱 강화시키고 전지의 안정화를 높일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 50/105 (2021.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

(72) 발명자

김종필

부산광역시 동래구 충렬대로 487, 115동 702호 (안락동, SK아파트)

전인준

경상북도 안동시 합전3길 33-13 (송현동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711123301

과제번호 CAP-15-02-KBSI

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 국가과학기술연구회

연구사업명 국가과학기술연구회연구운영비지원(R&D)

연구과제명 고도화된 실시간 분석 평가 기술을 적용한 웨어러블 전자기기용 500mAh급 자유변형

이차전지 개발

기여율 1/1

과제수행기관명 한국기초과학지원연구원

연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

양극과 음극 사이에 고분자 전해액을 개재하여 리튬 이차 전지를 준비하는 단계;

상기 리튬 이차 전지에 압력 및 열을 가하여 상기 고분자 전해액을 고분자 전해질로 경화하는 단계;

상기 리튬 이차전지에 전류를 인가하여 활성화하는 단계; 및

상기 활성화된 리튬 이차전지에서 발생된 가스를 제거하는 단계;를 포함하는, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 활성화 단계 및 상기 가스를 제거하는 단계는 2회 내지 5회 반복하는 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 압력은 500 Pa 내지 2,000 Pa인 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 열은 80℃ 내지 100℃의 온도에서 30분 내지 120분 동안 가하는 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 전류는 0.05C 내지 0.2C인 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 전해액은 폴리에틸렌글리콜 디메틸이써, 비스페놀 에이(Bisphenol A), 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 고분자 전해액인 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 양극은 LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiNiCoAlO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiCoMnO_2 , 리튬니켈코발트망간알루미늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 음극은 인조흑연, 천연흑연, 그래핀, 금속산화물, Si, SiO_x , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 양극 및 음극은 이온 전도성 물질 및 리튬 염을 더 포함하여 복합 전극을 형성하는 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 양극 또는 음극 100 중량부에 있어서, 고체 고분자 전해질이 5 중량부 내지 15 중량부로 포함되는 것인, 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법.

청구항 11

양극, 고체 고분자 전해질 및 음극을 포함하는 리튬이차전지에 있어서,

상기 고체 고분자 전해질은 상기 양극과 상기 음극 사이에 형성되어 있고,

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따라 제조된, 고체고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 파우치형 전고체 리튬이차전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 구체적으로 압력 및 열을 가하여 양극과 음극 사이에 개재된 고분자 전해질을 경화하고, 충방전 및 가스제거하는 단계를 반복하여 활성화 과정을 진행함으로써 높은 용량을 가지는 전고체 전지의 내부구조를 형성하는 파우치형 전고체 리튬이차전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등이 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 휴대용 전자기기들을 구동할 동력원으로서 배터리의 높은 에너지 밀도와 안정적인 출력이 요구되고 있다. 동시에 생산적인 면에서 저렴하면서 간단한 공정도 요구되고 있다. 이러한 배터리 중에서 리튬이차전지는 가장 활발하게 개발되고 있으며 휴대용 전자 장치에 광범위하게 적용되고 있다.

- [0003] 리튬이차전지는 양극과 음극 및 전해질을 필수로 포함하는 전지로서 리튬 양이온이 전극에 가역적으로 삽입 (Intercalation) 또는 탈리(Deintercalation) 되며 충전과 방전이 이루어지는 것을 특징으로 한다. 충전 및 방전 과정에서 리튬 양이온은 집전체를 통하여 전극으로 들어온 전자와 전하중성을 이루는 역할을 하며, 전극 내에 전기 에너지를 저장하는 매개체 역할을 수행한다.
- [0004] 리튬이차전지의 양극(Cathode)은 리튬이차전지의 방전과정에서 리튬 양이온이 삽입되는 전극을 지칭한다. 리튬 양이온의 삽입과 함께 외부 도선을 통하여 전하가 양극으로 이동되므로, 양극은 방전과정에서 환원되는 것을 특징으로 한다. 통상적으로 리튬이차전지의 양극에는 전이금속산화물이 포함된다. 양극에 포함된 전이금속 산화물은 달리 양극활물질이라고 하며, 상기 양극활물질은 일반적으로 반복적이고 입체적인 구조를 가진다.
- [0005] 반대로 리튬이차전지의 음극(Anode)은 리튬이차전지의 방전과정에서 리튬 양이온이 탈리되는 전극을 지칭한다. 리튬 양이온의 탈리와 함께 외부도선을 통하여 전하가 빠져나가게 되므로, 음극은 방전과정에서 산화되는 것을 특징으로 한다. 통상적으로 리튬이차전지의 음극에는 리튬 금속, 탄소재, 비탄소재 등이 포함되며, 음극에 포함된 탄소재 등을 달리 음극활물질이라고 한다.
- [0006] 리튬이차전지의 성능을 극대화하기 위하여 음극활물질이 일반적으로 갖추어야 할 핵심적인 조건은 다음과 같다. i) 단위 중량당 저장할 수 있는 전기량이 많아야 하며, ii) 단위 부피당 음극활물질의 밀도가 높아야 한다. 또한 iii) 리튬이온의 삽입 및 탈리에 따른 구조의 변화가 작아야 한다. 구조의 변화가 클 경우에는 충·방전이 진행됨에 따라 구조 내에 스트레인(Strain)을 축적하게 되며, 그 결과 리튬이온의 비가역적인 삽입 및 탈리가 유발될 수 있기 때문이다.
- [0007] 리튬이차전지는 전극조립체가 전해액과 함께 전지 케이스에 내장되어 조립된 후 활성화 공정을 거치게 된다. 상기 활성화 공정은 조립된 전지를 충전, 에이징(aging) 및 방전하는 과정을 통해 전지구조를 안정화시키고 사용 가능한 상태가 되도록 하는 것이다.
- [0008] 상기 충전, 에이징 및 방전하는 과정에서는 양극 활물질, 음극 활물질, 전해액 및 분리막에서 기인하는 gas와 양극활물질, 음극활물질 또는 분리막과 전해액과의 부반응으로 인해 생성된 gas가 다량으로 발생한다. 이후 발생한 gas는 개봉되거나 절개된 배출구를 통하여 제거되며, gas 배출부위는 다시 열융착되어 밀봉된다. 상기와 같이 전지셀 내부의 gas를 배출시키고, 그 배출통로를 열융착시키는 공정을 디가싱(degassing) 공정이라고 한다.
- [0009] 상기 활성화 과정에서 전지셀 내부에 발생한 gas가 효율적으로 제거되지 않으면 대면하고 있는 전극 사이에서 상기 gas가 리튬 이온의 이동을 방해함으로써 균일한 포메이션이 이루어지는 것을 방해하며, 용량 및 출력 등의 전지 성능 및 전지 수명에 악영향을 미치게 되고, 또한 전지셀 내부의 잔존 gas에 의해 전지의 용량은 충방전 횟수가 늘어남에 따라 급격하게 저하되는 현상을 야기하며, 전지셀이 부풀어 오르게 되는 등의 문제가 있다.
- [0010] 이에, 통상적인 전지 제조방법에서는 파우치형 단위셀에 gas 포켓 등을 연결하여 활성화 과정 중 발생하는 gas가 상기 gas 포켓 등의 영역으로 이동하도록 하고 있다. 그러나, 이와 같은 방법은 gas 포켓과 전지셀 내부의 압력 차에 기인한 자연적인 이동에 의해 전지셀 내부의 gas 배출을 도모하는 것으로, gas 포켓과 전지셀내부의 압력차만으로는 전지셀 내부에 일정 공간을 차지하고 있는 gas를 효과적으로 제거하는 데에는 한계가 있다.
- [0011] 한편, 현재 널리 사용되고 있는 리튬이차전지는 가연성의 유기 용매를 함유한 전해액을 사용하기 때문에, 외부 충격 등의 상황에서 심각한 안전상 문제를 야기할 수 있다. 따라서 배터리 셀의 기본구조 이외의 별도로 안전성 개선을 위한 부가재료 적용 또는 추가 안전장치를 장착해야 하는 단점이 있다. 전고체 전지는 기존 유기 전해액을 고체 전해질로 대체한 시스템으로서 상기와 같은 안전성의 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 차세대 전지로 주목받고 있다.
- [0012] 이러한 전고체 전지를 제조하기 위해 고체 전해질의 고체화 과정에서 기포 또는 데드 영역(dead area)을 최소화하고 균일한 두께를 형성할 수 있는 기술이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2000-0012125호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본원은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 파우치형 전고체 리튬이차전지의 제조 방법에 대한 것으로서, 압력 및 열을 가하여 양극과 음극 사이에 개재된 고분자 전해질을 경화함으로써 고체 고분자 전해질 내부의 기포 또는 데드 영역을 최소화하고 균일한 두께의 전해질층을 제공하고 이를 통해 전극 전체에 균일한 이온전도도를 부여하여 전극-전해질층 간의 계면 저항을 최소화하는 것을 첫 번째 목적으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명은 충방전 및 가스제거하는 단계를 반복하여 활성화 과정을 진행함으로써 높은 용량과 안정성을 가지는 전고체 전지의 내부구조를 형성하는 것을 두 번째 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기한 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법은 양극과 음극 사이에 고분자 전해액을 개재하여 리튬 이차 전지를 준비하는 단계; 상기 리튬 이차 전지에 압력 및 열을 가하여 상기 고분자 전해액을 고분자 전해질로 경화하는 단계; 상기 리튬 이차전지에 전류를 인가하여 활성화하는 단계; 및 상기 활성화된 리튬 이차전지에서 발생된 가스를 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 활성화 단계 및 상기 가스를 제거하는 단계는 2회 내지 5회 반복하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0018] 상기 압력은 500 Pa 내지 2,000 Pa인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0019] 상기 열은 80℃ 내지 100℃의 온도에서 30분 내지 120분 동안 가하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 상기 전류는 0.05C 내지 0.2C인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0021] 상기 고분자 전해액은 폴리에틸렌글리콜 디메틸이써, 비스페놀 에이(Bisphenol A), 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지태이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체, Li_3N , LiI , Li_3NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 고분자 전해액인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0022] 상기 양극은 $LiFePO_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiNiCoAlO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNiCoMnO_2$, 리튬니켈코발트망간알루미늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0023] 상기 음극은 인조흑연, 천연흑연, 그래핀, 금속산화물, Si, SiO_x , $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0024] 상기 양극 및 음극은 이온 전도성 물질 및 리튬 염을 더 포함하여 복합 전극을 형성하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0025] 상기 양극 또는 음극 100 중량부에 있어서, 고체 고분자 전해질이 5 중량부 내지 15 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0026] 본원은 양극, 고체 고분자 전해질 및 음극을 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 상기 양극과 상기 음극 사이에 형성되어 있고, 상기 고체고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법에 의해 제조된, 고체고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0027] 상술한 과제 해결 수단은 단지 예시적인 것으로서, 본원을 제한하려는 의도로 해석되지 않아야 한다. 상술한 예시적인 실시예 외에도, 도면 및 발명의 상세한 설명에 추가적인 실시예가 존재할 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 개시된 기술은 다음의 효과를 가질 수 있다. 다만, 특정 실시예가 다음의 효과를 전부 포함하여야 한다거나 다음의 효과만을 포함하여야 한다는 의미는 아니므로, 개시된 기술의 권리 범위는 이에 의하여 제한되는 것으로 이해되어서는 아니 될 것이다.
- [0029] 전술한 본원의 과제 해결 수단에 의하면, 본원에 따른 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법은 압력 및 열을 가하여 양극과 음극 사이에 개재된 고분자 전해질을 경화함으로써 고체 고분자 전해질 내부의 기포 또는 데드 영역을 최소화하고 균일한 두께의 전해질층을 제공할 수 있다. 또한, 계면 저항을 최소화하여 이온전도도를 향상시킬 수 있다. 나아가, 두께가 균일한 고체 고분자 전해질이 형성됨으로써 균일한 이온 전도도가 부여되어 리튬 이차전지의 위치 별 용량의 불균형을 해결할 수 있다.
- [0030] 나아가, 본원의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법은 활성화 단계 및 가스를 제거하는 단계를 반복하여 수행함으로써 전극 스택의 접합을 더욱 강화시키고 전지의 안정화를 높일 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법의 순서도이다.
 도 2는 본원의 일 구현예에 따라 제조된 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법의 모식도이다.
 도 3은 종래의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법의 모식도이다.
 도 4는 본 실시예 1에 따라 제조된 리튬 이차전지에 인가한 전류의 크기를 나타낸 그래프이다.
 도 5는 도 4의 A 과정에 해당하는 리튬 이차전지의 충방전 양상을 나타낸 그래프이다.
 도 6은 도 4의 B 과정에 해당하는 리튬 이차전지의 충방전 양상을 나타낸 그래프이다.
 도 7은 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차전지의 충방전 양상을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조 부호를 유사한 구성요소에 대해 사용한다. 제 1, 제 2등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0034] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제 1 구성요소는 제 2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제 2 구성요소도 제 1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는" 이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [0035] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미가 있다.
- [0036] 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미가 있는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.
- [0037] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에", "상부에", "상단에", "하에", "하부에", "하단에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0038] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0039] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 또한, 본원 명세서 전체에서, "~ 하는 단계" 또는 "~의 단계"는 "~를 위한 단계"를 의미하지 않는다.
- [0040] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0041] 이하에서는 본원의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지 및 이의 제조 방법에 대하여 구현예 및 실시예와 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본원이 이러한 구현예 및 실시예와 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0043] 본원은, 양극과 음극 사이에 고분자 전해액을 개재하여 리튬 이차 전지를 준비하는 단계; 상기 리튬 이차 전지에 압력 및 열을 가하여 상기 고분자 전해액을 고분자 전해질로 경화하는 단계; 상기 리튬 이차전지에 전류를 인가하여 활성화하는 단계; 및 상기 활성화된 리튬 이차전지에서 발생된 가스를 제거하는 단계;를 포함하는 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0044] 본원의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법은 압력 및 열을 가하여 양극과 음극 사이에 개재된 고분자 전해질을 경화함으로써 고체 고분자 전해질 내부의 기포 또는 데드 영역을 최소화하고 균일한 두께의 전해질층을 제공할 수 있다. 또한, 계면 저항을 최소화하여 이온전도도를 향상시킬 수 있다. 나아가, 두께가 균일한 고체 고분자 전해질이 형성됨으로써 균일한 이온 전도도가 부여되어 리튬 이차전지의 위치 별 용량의 불균형을 해결할 수 있다.
- [0045] 도 1은 본원의 일 구현예에 따른 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법의 순서도이다.
- [0046] 먼저, 양극과 음극 사이에 고분자 전해액을 개재하여 리튬 이차전지를 준비한다(S100).
- [0047] 종래의 가연성의 유기 용매를 함유한 전해액을 사용한 리튬 이차전지는 양극과 음극이 형성된 전극 조립체를 조립 후, 전해액을 주입한다. 반면에, 본원의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법의 경우, 상기와 같은 제조 방법을 수행할 시에, 전해액이 고르게 형성되지 않는 문제점을 방지할 수 있다. 이에 전해액을 양극과 음극 사이에 개재한 후, 압력 및 열을 가하여 균일한 두께의 고체 고분자 전해질을 포함하는 전극을 형성할 수 있다.
- [0048] 상기 양극은 LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, LiNiCoAlO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiCoMnO_2 , 리튬니켈코발트망간알루미늄 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 양극을 사용하거나 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.
- [0050] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 집전체 표면에 미세 한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있다. 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용 가능하며, 사용 용도에 따라 두께를 조절하여 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물 [$\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.5 < x < 1.3)$], 리튬 니켈 산화물 [$\text{Li}_x\text{NiO}_2(0.5 < x < 1.3)$] 등의 층상 화합물 또는 추가적인 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ (여기서, x는 0 내지 0.33임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , 또는 [$\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.5 < x < 1.3)$] 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , 또는 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x=0.01 내지 0.3임)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M= Co, Ni, Fe, Cr,

Zn 또는 Ta 이고, $x=0.01$ 내지 0.1 (임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M=\text{Fe, Co, Ni, Cu}$ 또는 Zn임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등일 수 있다. 상기 추가적인 전이금속 으로 치환된 리튬 코발트 산화물 [$\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.5 < x < 1.3)$] 또는 리튬 니켈 산화물 [$\text{Li}_x\text{NiO}_2(0.5 < x < 1.3)$] 등의 층상 화합물로는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 들 수 있다.

[0052] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 N-메틸 피롤리돈(NMP), 디메틸 포름아미드(DMF), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[0053] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 제생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산(polyacrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[0054] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 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; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0055] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.

[0056] 상기 음극은 인조흑연, 천연흑연, 그래핀, 금속산화물, Si, SiO_x , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 것을 포함하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0057] 상기 음극에 사용되는 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.

[0058] 음극 집전체는 일반적으로 $3 \mu\text{m}$ 내지 $500 \mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0059] 상기 음극에 사용되는 바인더 및 도전제는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 제조할 수 있다.

[0060] 상기 양극 및 음극은 이온 전도성 물질 및 리튬 염을 추가로 포함하여 복합 전극을 형성하는 것 일 수 있다.

[0061] 상기 복합 전극은 이온 전도성 물질 및 리튬 염을 추가로 포함함으로써 리튬이온의 전극 내부 이동 및 확산을 용이하게 할 수 있다.

[0062] 상기 이온 전도성 물질은 폴리에틸렌글리콜 디메틸이써(poly(ethylene glycol)dimethylether, PEGDME)를 포함하는 것 일 수 있다.

- [0063] 상기 이온 전도성 물질과 바인더의 비율은 2: 1 내지 1:2인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 이온 전도성 물질이 바인더보다 많을 때에는 리튬 이온의 전도 특성이 향상될 수 있고, 상기 바인더가 상기 이온 전도성 물질보다 많을 때에는 전극이 더욱 안정적으로 형성될 수 있다.
- [0065] 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 리튬염을 포함하는 것 일 수 있다.
- [0066] 상기 고분자 전해액은 폴리에틸렌글리콜 디메틸이써 또는 Bisphenol A인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 고분자 전해액은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 고체 전해질을 사용하는 것 일 수 있다.
- [0068] 상기 고체 전해질의 예시로서 유기 고체 전해질인 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지태이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리텐, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 고려할 수 있다. 또한 상기 고체 전해질의 예시로서 무기 고체 전해질인 Li₃N, LiI, Li₅Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등을 고려할 수 있다.
- [0069] 상기 음극 100 중량부에 있어서, 고체 고분자 전해질이 5 중량부 내지 15 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 양극 100 중량부에 있어서, 고체 고분자 전해질이 5 중량부 내지 15 중량부로 포함되는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 이어서, 상기 리튬 이차전지에 압력 및 열을 가하여 상기 고분자 전해액을 고분자 전해질로 경화한다(S200).
- [0072] 상기 고분자 전해액은 리튬 염, 개시제, 가교제, 가소제, 첨가제 등을 더 포함하는 것 일 수 있다.
- [0073] 상기 개시제는 상기 고분자 전해액이 상기 고분자 전해질로 경화시키는 것 일 수 있다.
- [0074] 상기 가교제는 디아크릴염(diacrylate) 또는 트리아크릴염(triacrylate)을 포함하는 것 일 수 있다.
- [0075] 상기 가소제는 에틸렌 글리콜 기반의 화합물로서 PEG (Poly ethylene glycol), PEGME (poly(ethylene glycol)monomethylether), PEGDME (poly(ethylene glycol) Dimethylether), TEG (tetraethylene glycol), TEGDME (tetraethylene glycol dimethyl Ether), Tetraglyme, EC (ethylene carbonate), PC (propylene carbonate), DMP (dimethyl Phthalate), DEP (diethyl phthalate), DBP (dibutyl phthalate), DOP (dioctyl Phthalate), CP (cyclic phosphate) 및 이들의 조합들로 이루어진 군에서 선택된 물질을 포함하는 것 일 수 있다.
- [0076] 충방전 특성 내지 난연성 등의 개선을 목적으로 하여 상기 리튬이차전지는 첨가물을 더 포함할 수 있다. 가령, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N, N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄, 등이 더 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propenesultone), FEC(Fluoro-Ethylene carbonate) 등을 더 포함할 수 있다.
- [0077] 상기 압력은 500 Pa 내지 2,000 Pa인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 압력이 500 Pa 미만일 경우 상기 고분자 전해액이 불균일하게 형성될 수 있고, 상기 압력이 2,000 Pa 초과일 경우 과도한 압력에 의해 전지가 손상될 수 있다.
- [0079] 상기 리튬 이차전지에 가해지는 압력은 상기 리튬 이차전지의 외부로부터 별도의 가압 수단을 이용하여 리튬 이차전지에 가해지는 압력일 수 있다.
- [0080] 상기 열은 80℃ 내지 100℃의 온도에서 30분 내지 120분 동안 가하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0081] 상기 열은 상기 고분자 전해액의 용매를 증발시키면서 상기 고분자 전해액을 고분자 전해질로 경화시킬 수 있는 온도 범위인 것이 바람직하다.
- [0082] 상기 리튬 이차전지에 가해지는 열은 상기 리튬 이차전지의 외부로부터 별도의 가열 수단을 이용하여 리튬 이차전지에 가해지는 열일 수 있다.
- [0083] 상기 가열 수단은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 상기 리튬 이차전지의 외면을 통하여 접촉을 통하여 직접 열을 가하는 수단일 수 있고, 또는 상기 리튬 이차전지를 고온의 챔버 등에 위치시켜 고온의 분위기를 통하여 열을 가하는 수단일 수도 있다.
- [0084] 도 2는 본원의 일 구현예에 따라 제조된 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법의 모식도이다.
- [0085] 구체적으로, 도 2는 리튬 이차 전지에 압력 및 열을 가하여 상기 고분자 전해액을 고분자 전해질로 경화하는 단계의 모식도이다.
- [0086] 일반적으로, 고분자 전해액은 점성으로 인해 전체적으로 균일하게 형성되지 않고 기포 또는 데드 영역이 발생하는 경우가 있다. 본원은 이러한 문제점을 해결하기 위해 압력 및 열을 가하여 고체 고분자 전해질을 형성함으로써, 상기 고체 고분자 전해질이 상기 양극과 음극 사이에 균일하게 형성될 수 있도록 한다.
- [0087] 도 3은 종래의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법의 모식도이다.
- [0088] 종래의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 도 3과 같이 고분자 전해액의 점성으로 인해 불균일하게 형성된 상태에서 고상의 전해질로 변환되기 때문에 전체적으로 균일하지 못한 문제점이 있다.
- [0089] 이어서, 상기 리튬 이차전지에 전류를 인가하여 활성화한다(S300).
- [0090] 상기 활성화 공정은 충전 과정, 에이징 과정 및 방전 과정을 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 전류는 0.05C 내지 0.2C인 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 상기 전류는 1C가 100 mA/g 내지 500 mA/g일 때를 의미할 수 있다. 다만, 상기 리튬 이차전지의 소재에 따라 상기 1C에 따른 mA/g 범위가 조절될 수 있다.
- [0093] 일례로, 상기 전류는 1C가 170 mA/g일 때 0.05C 내지 0.2C인 것 일 수 있다.
- [0094] 이어서, 상기 활성화된 리튬 이차전지에서 발생된 가스를 제거한다(S400).
- [0095] 상기 가스를 제거하는 과정에서 상기 리튬 이차전지 내에서 발생하는 가스를 외부로 배출할 수 있다.
- [0096] 상기 리튬 이차전지의 초기 사이클에서 전해액의 분해에 의해 전극-전해액, 전극-분리막-전극 간의 접합이 느슨해지는 것을 상기 가스를 제거함으로써 방지할 수 있다.
- [0097] 활성화 과정 이후 가스를 제거함으로써 상기 리튬 이차전지 내부에 전해액의 분해에 의해서 생성된 잔류 가스나 부산물을 외부로 배출하여 내부 전극 스택 접합을 강화시킬 수 있다.
- [0098] 상기 활성화 단계 및 상기 가스를 제거하는 단계는 2회 내지 5회 반복하는 것 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0099] 특히, 본원의 고체 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법은 활성화 단계 및 가스를 제거하는 단계를 반복하여 수행함으로써 전극 스택의 접합을 더욱 강화시키고 전지의 안정화를 높일 수 있다.
- [0100] 활성화 단계 및 가스를 제거하는 단계를 반복하여 활성화 과정을 진행함으로써 높은 용량과 안정성을 가지는 전고체 전지의 내부구조를 형성할 수 있다. 이에 따라 제조된 리튬 이차전지의 비용량이 증가될 수 있다.
- [0101] 종래의 이차전지는 못이나 드릴과 같은 뾰족한 물체가 전지 케이스를 통과하여 활물질이 도포된 양극과 음극으로 침입되거나 또는 니퍼 등과 같은 공구에 의해 전지가 눌러지는 경우 양극과 음극의 내부 단락과 동시에 순간적으로 많은 전류가 양극과 음극 사이에 흘러 발열이 일어나게 되며, 심한 경우 해당 전지가 발화하거나 폭발될 우려가 높다. 하지만 본원의 리튬 이차전지는 접거나 심지어 가위로 잘라도 폭발이 일어나지 않고 작동이 원활하게 이루어질 정도로 안정적이다.
- [0102] 상기 활성화 단계는 리튬 이차전지의 전지 케이스에서 가스가 배출되기 위한 배출구를 제외한 부분을 봉한 후, 상기 가스를 제거하는 단계 이후, 상기 전지 케이스를 완전히 밀봉시켜 리튬 이차전지의 제조를 완성하는 것 일

수 있다.

[0103] 상기 리튬 이차전지는 파우치(pouch)형, 원통형, 각형 또는 코인형 일 수 있으나, 가장 바람직하게는 파우치형 인 것 일 수 있다.

[0105] 본원은 양극, 고체 고분자 전해질 및 음극을 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 상기 양극과 상기 음극 사이에 형성되어 있고, 상기 고체고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조 방법에 의해 제조된, 고체고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[0106] 상기 리튬이차전지는 향상된 충전 특성, 사이클 특성, 고율 특성을 가지므로 다양한 전자기기의 전원으로 이용될 수 있다. 전자기기의 예시로는, 에어컨, 세탁기, TV, 냉장고, 냉동고, 냉방 기기, 노트북, 태블릿, 스마트폰, PC 키보드, PC용 디스플레이, 데스크탑형 PC, CRT 모니터, 프린터, 일체형 PC, 마우스, 하드 디스크, PC 주변기기, 다리미, 의류 건조기, 윈도우팬, 트랜시버, 송풍기, 환기팬, TV, 음악 레코더, 음악 플레이어, 오븐, 레인지, 세정 기능이 있는 변기, 온풍 히터, 차량 음향장치(car component), 차량 내비게이션, 회중 전등, 가습기, 휴대 노래방 기계, 환기팬, 건조기, 공기 청정기, 휴대전화, 비상용 전등, 게임기, 혈압계, 커피 분쇄기, 커피 메이커, 코타즈, 복사기, 디스크 체인저, 라디오, 면도기, 주서, 슈레더(shredder), 정수기, 조명 기구, 제습기, 식기 건조기, 전기밥솥, 스테레오, 스토브, 스피커, 바지 다리미, 청소기, 체지방계, 체중계, 가정용 소형 체중계(bathroom scales), 비디오 플레이어, 전기장판, 전기밥솥, 전기스탠드, 전기 주전자, 전자 게임기, 휴대용 게임기, 전자사전, 전자수첩, 전자레인지, 전자조리기, 전자 계산기, 전동 카트, 전동 휠체어, 전동 공구, 전동 칫솔, 전기 발 온열 장치, 이발기구, 전화기, 시계, 인터폰, 에어 서클레이터, 전격 살충기, 핫 플레이트, 토스터, 헤어 드라이어, 전동 드릴, 급탕기, 패널 히터, 분쇄기, 납땀인두, 비디오카메라, VCR, 팩시밀리, 푸드 프로세서, 이불 건조기, 헤드폰, 마이크, 마사지기, 믹서, 재봉틀, 떡을 치는 기계, 바닥 난방 패널, 랜턴, 리모컨, 냉온고, 냉수기, 냉풍기, 워드 프로세서, 거품기, 전자 악기, 오토바이, 장난감류, 잔디 깎는 기계, 낚시 찌, 자전거, 자동차, 하이브리드 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자동차, 철도, 배, 비행기, 비상용 축전지 등을 들 수 있다.

[0108] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본원의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다.

[0109] [제조예 1]

[0110] 리튬 인산 철 70wt%, 도전재로서 super P 8wt%, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluororide), 이온전도성 물질로서 폴리에틸렌글리콜 디메틸이써 및 리튬염 22wt%(바인더:이온전도성 물질은 1:2 내지 2:1로 혼합)를 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0111] 음극 활물질로서 그래파이트 70 wt%, 도전재로서 super-p 8.0 wt%, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluororide), 이온전도성 물질로서 폴리에틸렌글리콜 디메틸이써 및 리튬염 22wt%(바인더:이온 전도성 물질은 1:2 내지 2:1로 혼합)하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 활물질 슬러리를 두께 10 μm의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0112] 전해질로서, 폴리에틸렌글리콜 디메틸이써, 리튬 염(LiPF₆), 비스페놀 A, 개시제 및 FEC를 혼합하여 전해액을 제조하였다.

[0113] 상기 양극과 음극 사이에 상기 전해질을 개재한 후 90℃의 온도에서 가압장치를 이용하여 1,000 Pa로 가압하여 상기 전해액을 고체 고분자 전해질로 경화시켜 리튬 이차전지를 제조하였다.

실시예 1

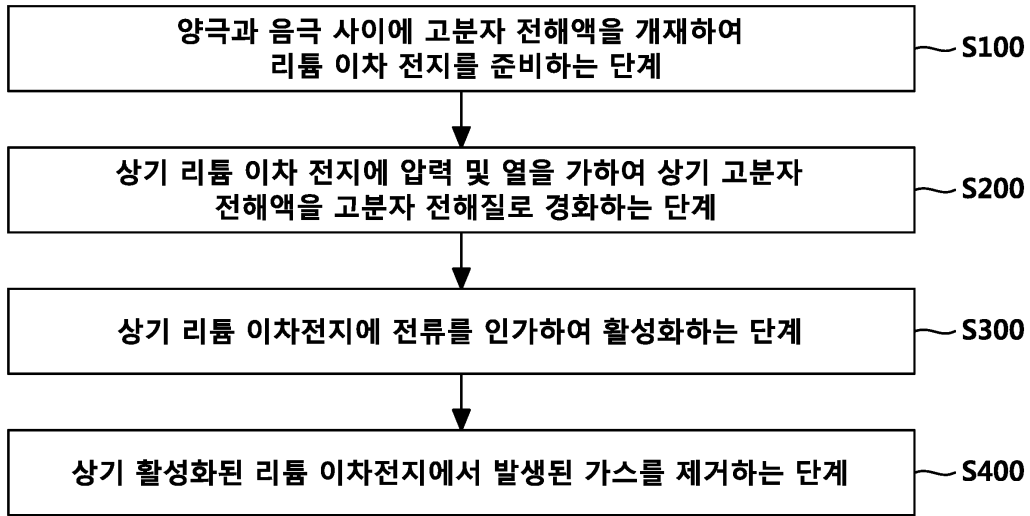
[0114] 이어서, 상기 리튬 이차전지에 0.05C의 전류를 인가하여 활성화를 진행하였다.

[0115] 상기 활성화된 리튬 이차전지의 내부에서 발생된 가스를 제거하였다.

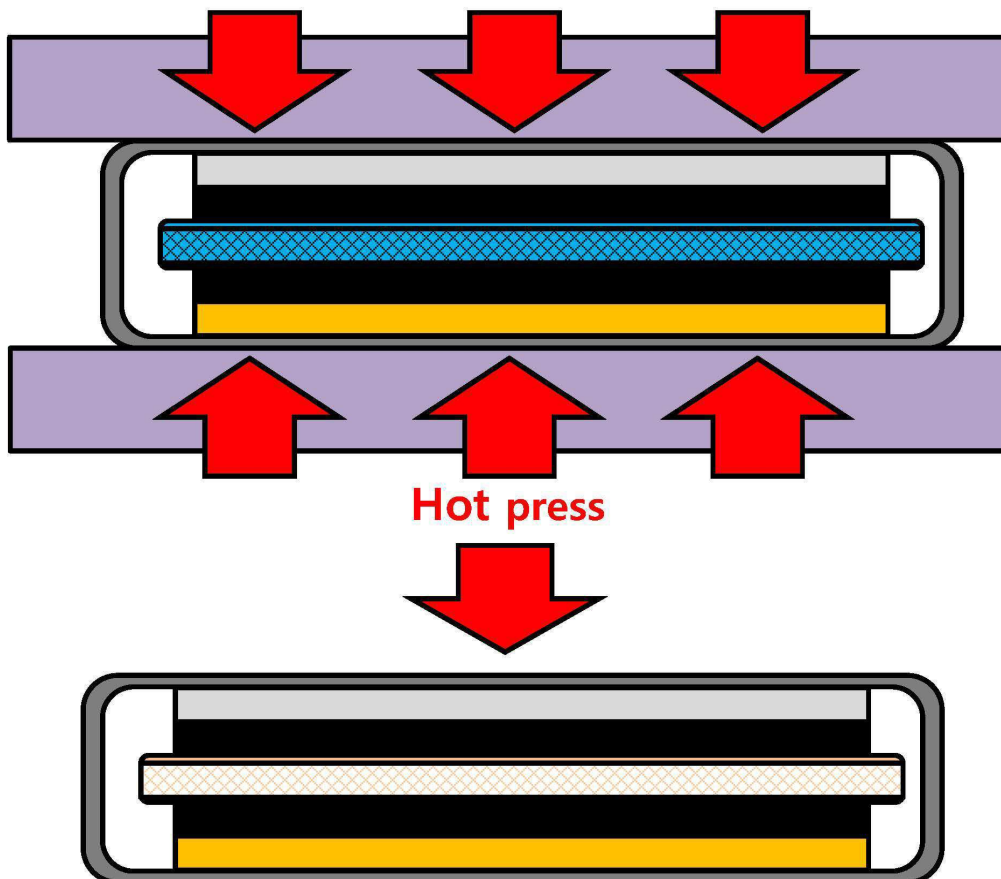
- [0116] 상기 활성화 및 가스를 제거하는 단계를 1회 더 반복하였다.
- [0118] [비교 제조예 1]
- [0119] 양극과 음극 사이에 전해질을 개재한 후 압력 및 가열을 진행하지 않았다. 이 외에는 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0120] [비교예 1]
- [0121] 상기 비교 제조예 1에서 제조된 리튬 이차전지를 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 활성화 및 가스를 제거하였다.
- [0123] [평가]
- [0124] 1. 전지의 특성 분석
- [0125] 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차전지의 특성을 분석하였고, 그 결과를 도 4 내지 도 7로서 나타내었다.
- [0126] 도 4는 본 실시예 1에 따라 제조된 리튬 이차전지에 인가한 전류의 크기를 나타낸 그래프이다.
- [0127] 구체적으로, 도 4의 A 과정은 활성화 및 가스제거에 따른 전류 인가를 나타낸 그래프이고, 도 4의 B 과정은 활성화 단계 이후, 충방전 사이클을 진행할 때의 전류 인가를 나타낸 그래프이다.
- [0128] 도 5는 도 4의 A 과정에 해당하는 리튬 이차전지의 충방전 양상을 나타낸 그래프이다.
- [0129] 도 5에 나타난 결과에 따르면, 활성화 및 가스제거를 1회 실행했을 경우, 충방전 용량의 비대칭이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 하지만 활성화 및 가스제거를 2회 실행함으로써 충방전 용량이 대칭적으로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 즉, 활성화 및 가스제거를 반복적으로 수행함으로써 리튬 이차전지의 안정성이 향상되는 것으로 볼 수 있다.
- [0130] 도 6은 도 4의 B 과정에 해당하는 리튬 이차전지의 충방전 양상을 나타낸 그래프이다.
- [0131] 도 6에 나타난 결과에 따르면, 활성화 및 가스제거를 수행 후, 리튬 이차전지의 비용량이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 도 7은 비교예 1에 따라 제조된 리튬 이차전지의 충방전 양상을 나타낸 그래프이다.
- [0133] 도 7에 나타난 결과에 따르면, 압력 및 열을 가하지 않고 제조한 비교예 1의 비용량이 실시예 1보다 낮은 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 실시예에 따라 양극과 음극 사이에 개재된 전해질에 압력 및 열을 가하여 제조함으로써 비용량이 증가하고 사이클의 안정성이 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 이는 양극과 음극 사이에 개재된 전해질에 압력 및 열을 가하여 제조함으로써 전극과 전해질간의 계면저항을 최소화하여 이온전도도를 향상시켜 리튬 이차전지의 비용량이 증가하는 것이다. 또한, 전극 상에 상기 전해질이 고르게 분포되어 있어 균일한 이온전도도가 나타나 리튬 이차전지의 위치별 용량이 일정하게 나타난다.
- [0135] 또한, 활성화 및 가스제거를 반복적으로 수행함으로써 리튬 이차전지의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0137] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0138] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

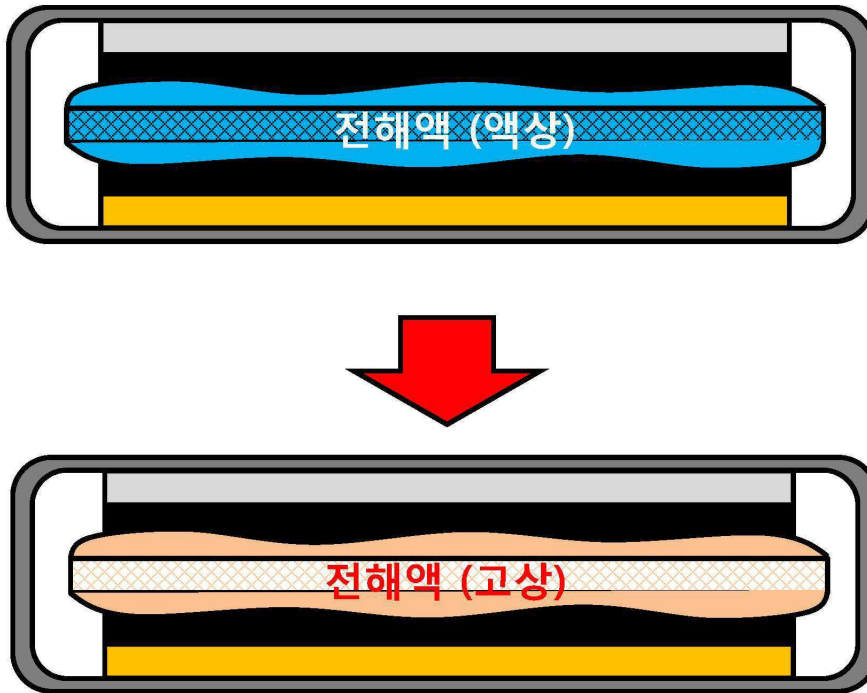
도면1



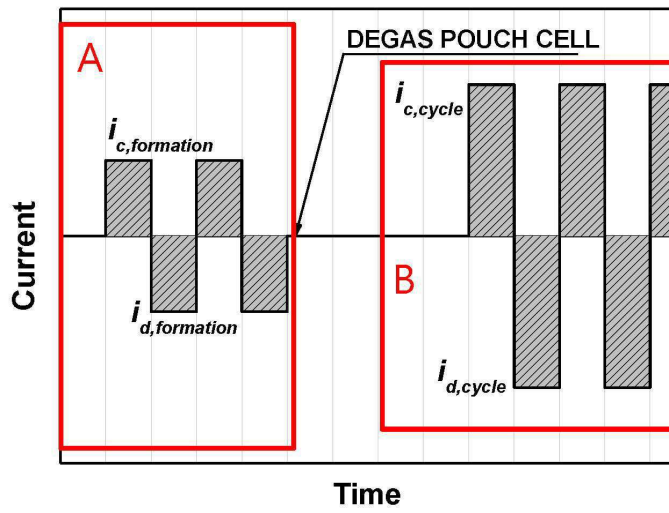
도면2



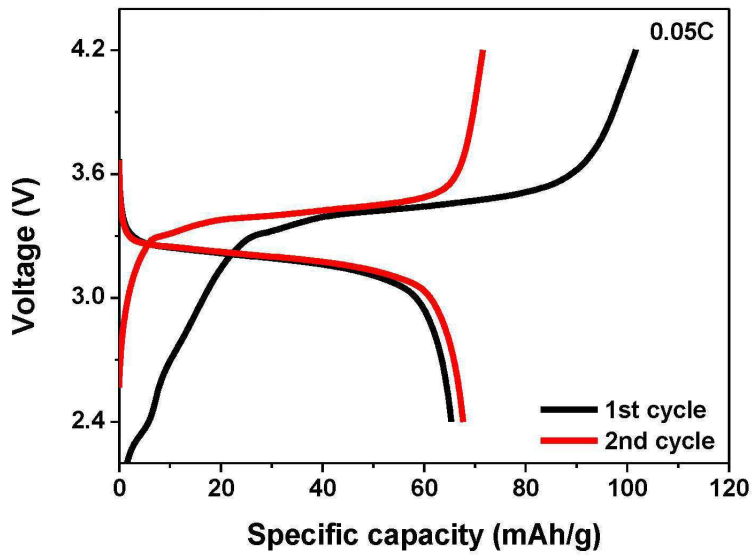
도면3



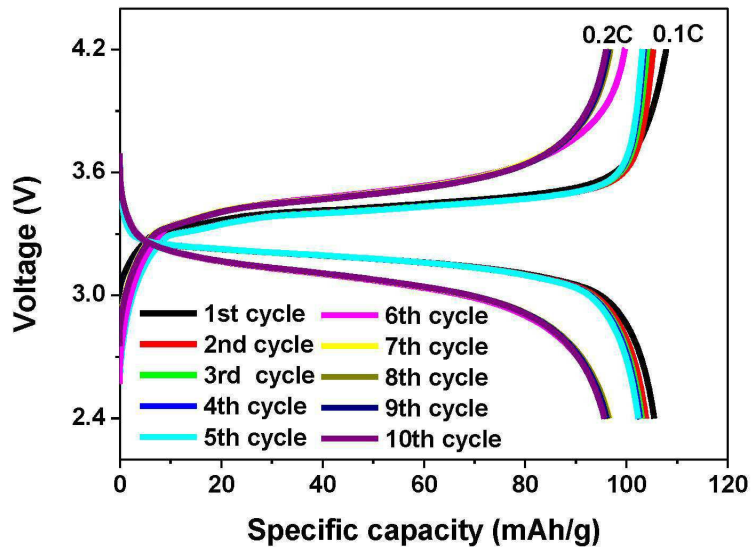
도면4



도면5



도면6



도면7

