(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 6 월 27 일 (27.06.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/136482 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0587* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 50/107* (2021.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/021165

(22) 국제출원일: 2023 년 12 월 20 일 (20.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0183756 2022 년 12 월 23 일 (23.12.2022) KR
10-2023-0187328 2023 년 12 월 20 일 (20.12.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (**LG ENERGY SOLUTION, LTD.**) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 임성민 (**LIM, Seong Min**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

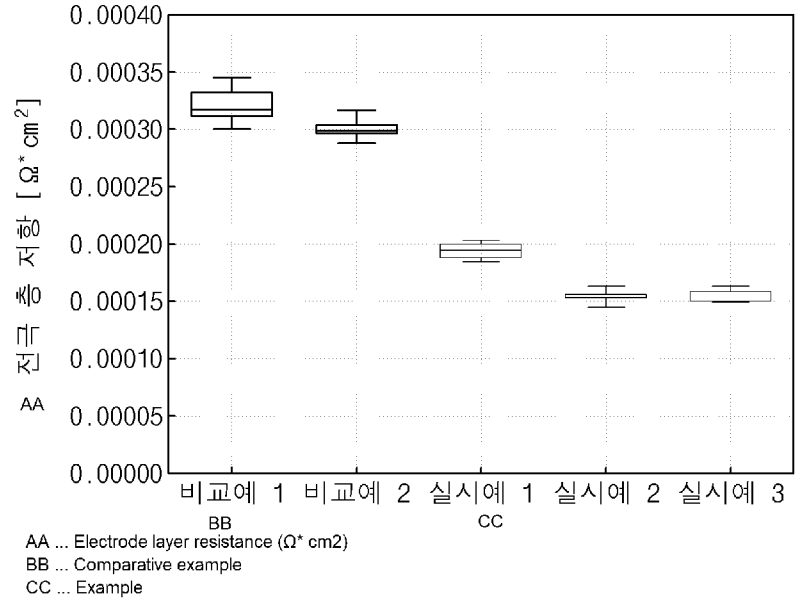
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP**); 04521 서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) **Title:** LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 리튬 이차 전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to a lithium secondary battery comprising: an electrode assembly comprising a cathode containing a cathode active material, an anode containing an anode active material, and a separator interposed between the cathode and the anode; an electrolyte; and a battery case accommodating the electrode assembly and the electrolyte. The cathode active material contains a first lithium nickel-based oxide, which is in the form of at least one of a single particle consisting of one nodule and a pseudo-single particle as a composite of 30 or less nodules, in an amount of 50 w% or more of the total weight of the cathode active material, and the anode active material is composed of a Si/C composite and a carbon-based anode active material.

(57) **요약서:** 본 발명은, 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 전해질; 및 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 전지 케이스를 포함하는 리튬 이차 전지 에 관한 것으로, 상기 양극 활물질은 1 개의 노듈(nodule)로 이루어진 단입자 및 30 개 이하의 노듈들의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 제1 리튬 니켈계 산화물을 전체 양극 활물질 중량의 50 중량% 이상의 양으로 포함하고, 상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질로 이루어진다.

WO 2024/136482 A1

[다음 쪽 계속]

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지

기술분야

[1] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 안전성 및 전기화학 특성이 우수한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[2] 최근 전기 자동차의 에너지원으로 리튬 이차 전지가 각광받고 있다. 전기 자동차의 보급이 확산됨에 따라 1회 충전 시 주행거리가 더 길고, 급속 충전 시간을 단축할 수 있는 리튬 이차 전지에 대한 요구가 증가하고 있다.

[3] 리튬 이차 전지는 일반적으로 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극 활물질을 포함하는 양극과, 리튬 이온을 저장할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 삽입한 후, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 비수 전해질을 주입한 다음 밀봉하는 방법으로 제조된다. 상기 비수 전해질은 일반적으로 리튬염과, 상기 리튬 염을 용해시킬 수 있는 유기 용매로 구성된다. 종래에는 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 천연 흑연이나 인조 흑연과 같은 탄소계 소재가 주로 이용되었다. 그러나, 이와 같이 탄소계 음극 활물질은 용량이 작고, 리튬과의 반응 속도가 느리기 때문에, 이를 적용한 이차 전지로는 고용량 및 급속 충전 성능 구현에 한계가 있다.

[4] 이에 따라 이론 용량이 큰 산화 실리콘(SiOx, 0<x<2)과 같은 실리콘계 소재를 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 적용한 리튬 이차 전지의 개발이 시도되고 있다. 실리콘계 소재는 탄소계 소재와 비교하여 이론 용량이 높고, 리튬과의 반응 속도가 빠르기 때문에 이를 적용할 경우, 용량 특성 및 급속 충전 성능을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다, 그러나, 실리콘계 소재는 전기 전도도가 매우 낮고, 충/방전 과정에서 부피가 급격하게 팽창되고, 열화로 인해 입자가 부서지거나 전극이 벗겨져 전지 성능이 급격히 감소하여 상용화에 걸림돌이 되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[5] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로, 양극 활물질로 단입자/유사-단입자를 50중량% 이상 포함하고, 음극 활물질로 Si/C 복합체와 탄소계 음극 활물질을 혼합하여 사용함으로써, 전기화학적 성능이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[6] 일 구현예에 따르면, 본 발명은, 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 전해질; 및 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 전지 케이스를 포함

하는 리튬 이차 전지를 제공하며, 이때, 상기 양극 활물질은 1개의 노듈(nodule)로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노듈들의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 제1리튬 니켈계 산화물을 전체 양극 활물질 중량의 50중량% 이상의 양으로 포함하고, 상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질을 포함한다.

[7] 한편, 상기 양극 활물질은 40개 이상의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태인 제2리튬 니켈계 산화물을 더 포함할 수 있다.

[8] 상기 제1리튬 니켈계 산화물 및 제2리튬 니켈계 산화물은 각각 독립적으로 하기 [화학식 1]로 표시되는 것일 수 있다.

[9] [화학식 1]

[10] $Li_{1+x}Ni_aCo_bM^1{}_cM^2{}_dO_2$

[11] 상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이며, M^2는 W, Zr, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, $0\leq x\leq 0.5$, $0.8\leq a<1$, $0<b<0.2$, $0<c<0.2$, 및 $0\leq d\leq 0.05$이다.

[12] 상기 제1리튬 니켈계 산화물은 D_{50}이 3㎛ 내지 10㎛, D_{90}이 10㎛ 이하, D_{10}이 4㎛ 이하일 수 있다.

[13] 상기 양극의 로딩 밀도가 5.35mAh/cm^2 이상일 수 있으며, 공극율이 22% 내지 25%일 수 있고, 크랙율이 30% 이하일 수 있다.

[14]

[15] 한편, 상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질로 이루어진 것일 수 있고, 예를 들면, Si/C 복합체 : 탄소계 음극 활물질을 1 : 99 ~ 20 : 80의 중량비로 포함하는 것일 수 있다.

[16] 상기 Si/C 복합체는 그레인 사이즈(grain size)가 20nm 이하인 것이 바람직하며, D_{50}이 1㎛ 내지 10㎛ 정도인 것이 바람직하다.

[17] 상기 음극은 로딩 밀도가 5.7mAh/cm^2 이상일 수 있으며, 공극율이 24% 내지 30%일 수 있다.

[18] 한편, 상기 음극은 집전체; 상기 집전체 상에 형성되는 제1음극 활물질층 및 상기 제2음극 활물질층 상에 형성되는 제2음극 활물질층을 포함하고, 상기 제1음극 활물질층 및 제2음극 활물질층이 음극 활물질로 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질을 포함하되, 상기 제1음극 활물질층과 제2음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질이 서로 상이할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연이고, 상기 제2음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질은 인조 흑연일 수 있다.

[19] 상기 전극 조립체는 젤리-롤 형 전극 조립체일 수 있으며, 상기 전지 케이스는 원통형 케이스인 원통형 전지일 수 있다. 이때, 상기 리튬 이차 전지는 폼 팩터의 비가 0.4 이상일 수 있다.

발명의 효과

[20] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 음극 활물질로 Si/C 복합체와 탄소계 음극 활물질을 혼합하여 사용함으로써, 기존의 SiO와 탄소계 음극 활물질을 혼합하여 사용하는 경우와 비교하여 저항 특성이 우수하고, 단위 부피당 더 높은 용량을 구현할 수 있다.

[21] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 양극 활물질로 단입자 및/또는 유사-단입자를 50중량% 이상 포함하여, 전극 제조 시의 입자 깨짐 및 충방전 시의 내부 크랙 발생으로 인한 가스 발생을 최소화할 수 있도록 함으로써, 부피가 증가된 대형 전지에서도 우수한 안전성을 구현할 수 있다.

[22] 또한, 본 발명과 같이, 실리콘계 음극 활물질로 Si/C 복합체를 사용하고, 양극 활물질에 단입자 및/또는 유사-단입자를 포함할 경우, 실리콘계 음극 활물질로 SiO나 Si를 사용한 경우보다 수명 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[23] 도 1은 본 발명에 따른 전극 조립체의 권취 전 적층 상태를 나타낸 도면이다.

[24] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 조립체의 전극판의 구조를 나타낸 단면도이다.

[25] 도 3은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 나타낸 단면도이다.

[26] 도 4는 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 나타낸 단면도이다.

[27] 도 5는 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에 의해 제조된 각각의 리튬 이차 전지의 전극층 저항 측정 결과를 도시한 도면이다.

[28] 도 6은 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에 의해 제조된 각각의 리튬 이차 전지의 계면 저항 측정 결과를 도시한 도면이다.

[29] 도 7은 실시예 3 ~ 4, 비교예 5 ~ 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지의 직류 저항(DCIR) 측정 결과를 도시한 도면이다.

[30] 도 8은 실시예 3 ~ 4, 비교예 5 ~ 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지의 교류 저항(ACIR) 측정 결과를 도시한 도면이다.

[31] 도 9는 실시예 4에 의해 제조된 양극을 압연한 후 양극 활물질 입자의 깨짐 상태를 보여주는 SEM 사진이다.

[32] 도 10은 비교예 3에 의해 제조된 양극을 압연한 후 양극 활물질 입자의 깨짐 상태를 보여주는 SEM 사진이다.

[33] 도 11은 비교예 4에 의해 제조된 양극을 압연한 후 양극 활물질 입자의 깨짐 상태를 보여주는 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[34] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[35] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으

로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.

[36] 본 발명에서, "단입자"는 1개의 단일 노듈(nodule)로 이루어진 입자이다. 본 발명에서, "유사-단입자"는 30개 이하의 노듈이 집합하여 형성된 복합체 입자를 의미한다.

[37] 본 발명에서, "노듈(nodule)"은 단입자 및 유사-단입자를 구성하는 입자 단위체(particle unit body)를 의미하는 것으로, 상기 노듈은 결정립계(crystalline grain boundary)가 결여된 단결정이거나, 또는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 5000배 내지 20000배의 시야에서 관찰했을 때 외관상 입계(grain boundary)가 존재하지 않는 다결정일 수 있다.

[38] 본 발명에서 "2차 입자"는 수십 ~ 수백 개의 복수의 1차 입자들이 응집되어 형성된 입자를 의미한다. 더 구체적으로는, 2차 입자는 40개 이상의 1차 입자들의 응집체이다.

[39] 본 발명에서 사용되는 "입자"라는 표현은, 단입자, 유사-단입자, 1차 입자, 노듈, 및 2차 입자 중 어느 하나 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.

[40] 본 발명에서 "D_n"은 측정 대상 분말의 체적 누적 입도 분포에서 체적 누적량이 n%인 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D_{10}은 체적 누적량이 10%인 지점에서의 입경, D_{50}은 체적 누적량이 50%인 지점에서의 입경, D_{90}은 체적 누적량이 90%인 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 D_n은 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들면, 측정 대상 분말(예를 들면, 양극 활물질 분말 또는 Si/C 복합체 분말)을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 체적 누적 입도 분포 그래프를 얻은 후, 상기 체적 누적 입도 분포 그래프를 이용하여 해당 체적 누적량에서의 입경을 구함으로써 측정될 수 있다.

[41] 본 발명에서 "비표면적"은 BET법에 의해 측정한 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소 가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[42] 본 발명에서 "그레인 사이즈"는 측정 대상 분말(즉, Si/C 복합체 분말)을 X-선 회절분석하여 얻어진 XRD 데이터를 Rietveld refinement 방법으로 분석하여 측정하였다. 이때, 상기 X선 회절 분석은 LynxEye XE-T-position sensitive detector가 장착된 Bruker D8 Endeavor(광원: Cu-Kα, λ=1.54Å)를 이용하여, 일반 분말용 홀더(holder)의 홈에 시료를 넣고, 슬라이드 글라스(slide glass)를 이용하여 시료 표면을 고르게 하고, 시료 높이가 홀더의 가장자리에 일치하도록 충진한 다음, FDS 0.5°, 2θ=10° ~ 90°영역에 대하여 스텝 사이즈(step size)=0.016°, total scan time=약 1/20분 조건으로 측정하였다. 구체적으로는, 그레인 사이즈 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에서 구현되는 Fundamental

Parameter Approach(FPA)를 이용하였으며, 피팅(fitting) 시 측정 범위의 전체 피크들을 사용하였다. 피크 형태(Peak shape)은 TOPAS에서 사용가능한 피크 타입(peak type) 중 FP(First Principle)로 Lorenzian contribution만 사용하여 피팅(fitting)하였다.

[43] 본 발명에서 "로딩량(R, 단위: g/25cm^2)"은 5cm x 5cm 크기로 타발된 전극의 무게 W1와 전극 집전체 무게 W2를 측정한 후 하기 [식 1]에 대입하여 측정하였다.

[44] [식 1] 전극 로딩량 $R(g/25cm^2) = (W_1-W_2)/2$

[45] 본 발명에서 "로딩 밀도(단위: mAh/cm^2)"는 Tesa社의 두께 측정 장치를 이용하여 전극 전체 두께 T_{total}(단위: ㎛) 과 전극 집전체 두께 T_c(단위: ㎛)을 측정한 다음, 전극 로딩량 R(단위: g/25cm^2)과, 전극 전체 두께 T_{total}과 전극 집전체 두께 T_c를 하기 [식 2]에 대입하여 계산하였다.

[46] [식 2] 로딩 밀도(mAh/cm^2) = {(R/25)×활물질의 단위면적당 용량} / {(T_{total} - T_c) × 0.00005}

[47] 본 발명에서 "공극율(%)"은 5cm x 5cm 크기로 타발된 전극을 진공 건조(Vacuum Dry)한 후에, Tesa社의 두께 측정 장치를 이용하여 진공 건조 후의 전극 전체 두께 T'_{total}(단위: ㎛)과 전극 집전체 두께 T'_c(단위: ㎛)을 측정하고, 진공 건조 후의 전극 전체 두께 T'_{total}과 전극 집전체 두께 T'_c, 전극 로딩량 R(단위: g/25cm^2)과 전극 밀도 D(단위: g/cc)를 하기 [식 3]에 대입하여 측정하였다.

[48] [식 3] 공극율(%) = (D - R/25) / [D × {(T_{total} - T_c) × 0.00005}]

[49]

[50] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

[51]

[52] 본 발명자들은 에너지 밀도가 높고 안전성 및 전기화학적 특성이 우수한 전지를 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 양극 활물질로 단입자 및/또는 유사-단입자를 50중량% 이상 포함하고, 음극 활물질로 Si/C 복합체와 탄소계 음극 활물질을 혼합하여 사용함으로써, 에너지 밀도가 높고, 저항 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[53] 구체적으로는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 전해질; 및 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 전지 케이스를 포함하며, 상기 양극 활물질은 1개의 노듈(nodule)로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노듈들의 복합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 제1리튬 니켈계 산화물을 전체 양극 활물질 중량의 50중량% 이상의 양으로 포함하고, 상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질의 혼합물인 것을 그 특징으로 한다.

[54] 이하, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 각 구성에 대해 보다 자세히 설명한다.

[55]

[56] 전극 조립체

[57] 본 발명에 따른 전극 조립체는 상술한 양극, 분리막 및 음극을 포함한다. 전극 조립체의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 당해 기술 분야에 알려진 다양한 전극 조립체들, 예를 들면, 젤리-롤형, 스택형, 스택 앤 라미네이션형, 또는 스택 앤 폴딩형 전극 조립체일 수 있다.

[58] 바람직하게는, 상기 전극 조립체는 시트(sheet) 형상의 양극, 시트(sheet) 형상의 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막이 일 방향으로 권취된 젤리-롤 타입의 전극 조립체일 수 있다.

[59] 도 1에는 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 조립체의 권취 전 적층 구조가 도시되어 있으며, 도 2에는 본 발명이 일 구현예에 따른 전극(양극 또는 음극)의 단면 구조가 도시되어 있다.

[60] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 전극 조립체는 분리막(12), 양극(10), 분리막(12), 음극(11)이 순차적으로 적어도 1회 적층하여 형성된 적층체를 일 방향(X)으로 권취시킴으로써 제조될 수 있다.

[61] 이때, 상기 양극(10)과 음극(11)은, 도 2에 도시된 바와 같이, 시트 형상의 집전체(20)에 활물질층(21)이 형성된 구조를 가지며, 집전체(20)의 일부 영역에 활물질층(21)이 형성되지 않은 무지부(22)를 포함할 수 있다.

[62] 상기와 같이 양극(10) 및 음극(11)이 무지부(22)를 포함하는 경우, 별도의 전극 탭을 구비하는 대신 양극(10) 및 음극(11)의 무지부의 적어도 일부를 전극 탭으로 활용할 수 있다. 예를 들면, 상기 무지부(22)는 집전체(20)의 일변 단부에 권취 방향(X)을 따라 길게 형성될 수 있으며, 상기 양극 무지부와 음극 무지부 각각에 집전 플레이트를 결합하고, 상기 집전 플레이트를 전극 단자와 연결함으로써, 전극 무지부가 전극탭을 정의하는 전지(편의상, 탭-리스(Tab-less) 전지라 함)를 구현할 수 있다. 종래의 캔형 전지는, 양극 집전체와 음극 집전체의 일부를 절단 가공하여 폭이 좁은 스트립(strip) 형상의 양극 탭 및 음극 탭을 형성한 후, 상기 양극 탭 및 음극 탭을 캡 플레이트 및 전지 캡에 전기적으로 연결하는 구조를 갖는다. 그러나, 이와 같은 구조를 갖는 종래의 캔형 전지의 경우, 스트립 형태의 전극 탭에 전류가 집중되어 저항이 크고, 열이 많이 발생하며, 집전 효율이 좋지 않다는 문제점이 있다. 특히, 급속 충전 시에는 이러한 현상이 심화되어 전지 발화나 폭발이 발생할 위험성이 있다. 이에 비해, 상기와 같이 양극판과 음극판의 무지부를 전극탭으로 사용하는 탭-리스 전지의 경우, 전류가 통과하는 면적이 증가하여 전류 집중이 감소하기 때문에 전지 내부의 발열을 효과적으로 감소시킬 수 있고, 이에 따라 전지의 열 안전성이 더욱 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[63]

[64] 다음으로, 본 발명의 전극 조립체를 구성하는 양극, 음극 및 분리막에 대해 보다 자세히 설명한다.

[65]

[66] 양극

[67] 상기 양극은 시트 형상의 양극 집전체의 일면 또는 양면에 양극 활물질층이 형성된 구조로 이루어질 수 있으며, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며, 선택적으로 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[68] 예를 들면, 상기 양극은 양극 활물질, 도전재, 및 바인더를 디메틸셀폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone), 물 등과 같은 용매에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하고, 상기 양극 슬러리를 시트 형상의 양극 집전체의 일면 또는 양면에 도포한 다음, 건조 공정을 통해 양극 슬러리의 용매를 제거한 후, 압연시키는 방법으로 제조될 수 있다. 한편, 상기 양극 슬러리 도포 시에 양극 집전체의 일부 영역, 예를 들면 양극 집전체의 일 단부에 양극 슬러리를 도포하지 않는 방법으로 무지부를 포함하는 양극을 제조할 수 있다.

[69] 상기 양극 집전체로는, 당해 기술 분야에서 사용되는 다양한 양극 집전체들이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체로는, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 상기 양극 집전체는 통상적으로 3㎛ 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 상기 양극 집전체는 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[70]

[71] 본 발명에 있어서, 상기 양극 활물질은 1개의 노듈(nodule)로 이루어진 단입자 및/또는 30개 이하의 노듈들의 집합체인 유사-단입자 형태를 갖는 제1리튬 니켈계 산화물을 포함한다.

[72] 종래의 리튬 니켈계 산화물은 수십 ~ 수백개의 1차 입자들이 응집된 구형의 2차 입자 형태인 것이 일반적이었다. 그러나 이와 같이 많은 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 리튬 니켈계 산화물의 경우, 양극 제조 시에 압연 공정에서 1차 입자들이 떨어져나가는 입자 깨짐이 발생하기 쉽고, 충방전 과정에서 입자 내부에 크랙이 발생한다는 문제점이 있다. 양극 활물질의 입자 깨짐이나 입자 내부의 크랙이 발생할 경우, 전해액과의 접촉 면적이 증가하게 되기 때문에 전해액과의 부반응으로 인한 가스 발생이 증가한다는 문제점이 있다. 전지 내부에서 가스 발생이 증가하면 전지 내부의 압력이 증가하여 전지 폭발이 발생될 위험이 있다. 특히, 전지의 부피를 증가시킬 경우, 부피 증가에 따라 전지 내부의 활물질 양이 증가하고, 이로 인해 가스 발생량도 현저하게 증가하기 때문에 전지의 발화 및/또는 폭발 위험성이 더 커지게 된다.

[73] 이에 비해, 1개의 노듈로 이루어진 단입자 및/또는 2 ~ 30개의 노듈들의 집합체인 유사-단입자 형태로 이루어진 리튬 니켈계 산화물은 1차 입자가 수십~수백개 응집되어 있는 기존의 2차 입자 형태의 리튬 니켈계 산화물에 비해 입자 강도가 높기 때문에 압연 시에 입자 깨짐이 거의 발생하지 않는다. 또한, 단입자 및/또는

유사-단입자 형태의 리튬 니켈계 산화물의 경우, 입자를 구성하는 하부 입자 단위체인 노듈의 개수가 적기 때문에 충방전 시에 부피 팽창, 수축에 따른 변화가 적고, 이에 따라 입자 내부의 크랙 발생도 현저하게 감소한다. 따라서, 양극 활물질로 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 리튬 니켈계 산화물을 포함할 경우, 입자 깨짐 및 내부 크랙 발생으로 인한 가스 발생량 및 금속 용출을 현저하게 감소시킬 수 있으며, 이에 따라 대형 전지에서도 우수한 안전성을 구현할 수 있다.

[74] 한편, 상기 제1리튬 니켈계 산화물은 양극 활물질 총 중량을 기준으로 50중량% 이상, 바람직하게는 50중량% 내지 100중량%의 양으로 포함될 수 있다. 제1리튬 니켈계 산화물이 전체 양극 활물질 중 50중량% 미만의 양으로 포함될 경우, 압연 시 입자 깨짐 억제 효과가 미미하며, 이에 따라, 충분한 가스 발생 및 전이금속 용출 억제 효과를 얻을 수 없다.

[75]

[76] 한편, 상기 제1리튬 니켈계 산화물은, 노듈(nodule)의 평균 입경이 5㎛ 이하, 4㎛ 이하, 3㎛ 이하, 또는 2㎛ 이하일 수 있으며, 예를 들면, 0.5㎛ 내지 5㎛, 바람직하게는 1㎛ 내지 5㎛, 더 바람직하게는 2㎛ 내지 5㎛일 수 있다. 노듈의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 경우, 전기 화학적 특성이 우수한 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질을 형성할 수 있다. 노듈의 평균 입경이 너무 작으면, 압연 시에 입자 깨짐 발생 억제 효과가 떨어지고, 노듈의 평균 입경이 너무 크면 입자 내부에서의 리튬 확산 경로가 길어져 저항이 증가하고 출력 특성이 떨어질 수 있다.

[77] 한편, 본 발명에서, 상기 제1리튬 니켈계 산화물은 D_{50}이 3㎛ 내지 10㎛, 바람직하게는 3㎛ 내지 8㎛일 수 있다. 제1리튬 니켈계 산화물의 D_{50}이 너무 크면, 양극 활물질 입자 내부에서 리튬 이동성이 떨어져 용량 및 출력 특성에 악영향을 미칠 수 있고, 너무 작으면, 양극 슬러리의 상 안정성이 떨어져 코팅 공정성이 저하될 수 있다.

[78] 또한, 상기 제1리튬 니켈계 산화물은 D_{90}이 10㎛ 이하, 바람직하게는 5㎛ 내지 10㎛일 수 있다. 제1리튬 니켈계 산화물의 D_{90}이 너무 크면 용량 및 출력 특성이 저하될 수 있다.

[79] 또한, 상기 제1리튬 니켈계 산화물은 D_{10}은 4㎛ 이하, 바람직하게는 1㎛ 내지 4㎛일 수 있다. 제1리튬 니켈계 산화물의 D_{10}이 상기 범위를 만족할 때, 열 안정성 및 전기화학적 특성이 더욱 우수하게 나타난다.

[80]

[81] 한편, 상기 양극 활물질은, 필요에 따라, 상기 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 제1리튬 니켈계 산화물 이외에 40개 이상의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 제2리튬 니켈계 산화물을 더 포함될 수 있다. 2차 입자 형태의 양극 활물질을 추가로 포함할 경우, 전해질 함침성 및 압연성 개선 효과를 얻을 수 있다.

[82] 2차 입자 형태의 양극 활물질을 추가로 포함할 경우, 상기 2차 입자 형태의 양극 활물질은 양극 활물질층에 포함되는 전체 양극 활물질 중량을 기준으로 50 중량% 이하, 바람직하게는 10 내지 50중량%, 더 바람직하게는 20 내지 50중량%의 양으로 포함될 수 있다. 2차 입자 형태의 양극 활물질의 함량이 너무 많으면 가스 발생이 증가하여 안전성 개선 효과가 떨어질 수 있다.

[83] 한편, 본 발명에서, 상기 제2리튬 니켈계 산화물은 D_{50}이 8㎛ 내지 20㎛, 바람직하게는 10㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 제2리튬 니켈계 산화물의 D_{50}이 상기 범위를 만족할 때 양극의 패킹 밀도가 높아져 에너지 밀도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[84] 또한, 상기 제2리튬 니켈계 산화물은 D_{90}이 25㎛ 이하, 바람직하게는 10㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 제2리튬 니켈계 산화물의 D_{90}이 너무 크면 전극 제조 시 압연성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[85] 또한, 상기 제2리튬 니켈계 산화물은 D_{10}은 7㎛ 이하, 바람직하게는 2㎛ 내지 6㎛일 수 있다. 제2리튬 니켈게 산화물의 D_{10}이 상기 범위를 만족할 때, 열 안정성 및 전기화학적 특성이 더욱 우수하게 나타난다.

[86]

[87] 한편, 상기 제1리튬 니켈계 산화물과 제2리튬 니켈계 동일하거나 상이한 조성을 가질 수 있다.

[88] 구체적으로는, 상기 제1리튬 니켈계 산화물 및 제2리튬 니켈계 산화물은, 각각 독립적으로 전이금속 전체 몰수를 기준으로 Ni을 80몰% 이상의 양으로 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들면, Ni을 80몰% 이상 100몰% 미만, 83몰% 이상 100몰% 미만, 85몰% 이상 100몰% 미만 또는 90몰% 내지 98몰%로 포함할 수 있다. 상기와 같이 Ni 함량이 높은 리튬 니켈계 산화물을 사용할 경우, 높은 용량을 구현할 수 있다.

[89] 더 구체적으로는, 상기 제1리튬 니켈계 산화물 및 제2리튬 니켈계 산화물은 각각 독립적으로 하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 가질 수 있다.

[90] [화학식 1]

[91] $Li_{1+x}Ni_aCo_bM^1_cM^2_dO_2$

[92] 상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합일 수 있으며, 바람직하게는 Mn 또는 Mn 및 Al일 수 있다.

[93] 상기 M^2는 Zr, W, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는 Zr, Y, Mg, 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 더 바람직하게는 Zr, Y 또는 이들의 조합일 수 있다. M^2 원소는 필수적으로 포함되는 것은 아니나, 적절한 양으로 포함될 경우, 소성 시의 입 성장을 촉진하거나, 결정 구조 안정성을 향상시키는 역할을 수행할 수 있다.

[94] 상기 1+x는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬 몰비를 나타내는 것으로, $0 \le x \le 0.5$, $0 \le x \le 0.3$, 또는 $0 \le x \le 0.2$일 수 있다. 리튬의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 니켈계 산화물의 결정 구조가 안정적으로 형성될 수 있다.

[95] 상기 a는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈의 몰비를 나타내는 것으로, $0.8 \le a < 1$, $0.83 \le a < 1$, $0.85 \le a < 1$ 또는 $0.90 \le a \le 0.98$ 일 수 있다. 니켈의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 높은 에너지 밀도를 나타내어 고용량 구현이 가능하다.

[96] 상기 b는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬을 제외한 전체 금속 중 코발트 몰비를 나타내는 것으로, $0 < b < 0.2$, $0 < b < 0.17$, $0.01 \le b \le 0.15$, 또는 $0.01 \le b \le 0.10$일 수 있다. 코발트의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 양호한 저항 특성 및 출력 특성을 구현할 수 있다.

[97] 상기 c는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬을 제외한 전체 금속 중 M^1 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < c < 0.2$, $0 < c < 0.17$, $0.01 \le c \le 0.15$ 또는 $0.01 \le c \le 0.10$일 수 있다. M^1 원소의 몰비가 상기 범위를 만족할 때, 양극 활물질의 구조 안정성이 우수하게 나타난다.

[98] 상기 d는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬을 제외한 전체 금속 중 M^2 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \le d \le 0.05$, $0 \le d \le 0.03$, 또는 $0 \le d \le 0.02$일 수 있다.

[99] 한편, 상기 제1리튬 니켈계 산화물 및 제2리튬 니켈계 산화물은, 필요에 따라, 입자 표면에 Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb. Mo, Sr, Sb, Bi, Si 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 코팅 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 코팅 원소는 Al, B, Co 또는 이들의 조합일 수 있다. 리튬 니켈계 산화물 입자 표면에 코팅층이 존재할 경우, 코팅층에 의해 전해질과 리튬 복합전이금속 산화물의 접촉이 억제되며, 이로 인해 전해질과의 부반응으로 인한 전이금속 용출이나 가스 발생을 감소시키는 효과를 얻을 수 있다.

[100]

[101] 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 바람직하게는 85 내지 99중량%, 더 바람직하게는 90 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[102]

[103] 한편, 상기 양극은 양극 활물질 이외에 도전재 및/또는 바인더를 더 포함할 수 있다.

[104] 상기 도전재는, 전극에 도전성을 개선하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 도전재로 사용될 수 있다.

[105] 바람직하게는, 상기 도전재로 탄소나노튜브를 포함할 수 있다. 구체적으로는 상기 도전재로 단일벽 탄소나노튜브, 다중벽 탄소나노튜브 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 단일벽 탄소나노튜브를 포함하는 것이 특히 더 바람직하다. 단일벽 탄소나노튜브는 다른 도전재들에 비해 길이가 길어 커버리지(coverage)가 넓다. 따라서 단일벽 탄소나노튜브를 도전재로 포함할 경우, 도전재 사용량을 줄이고, 양극 활물질 함량을 증가시킬 수 있어 용량 개선에 효과적이다.

[106] 상기 도전재는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 2중량% 이하, 0.01중량% 내지 2중량%, 또는 0.01중량% 내지 1중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[107]

[108] 다음으로, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 수행하는 것으로, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[109]

[110] 한편, 상기 양극은 로딩 밀도가 5.35mAh/cm^2 이상, 바람직하게는 5.35mAh/cm^2 내지 6.0mAh/cm^2, 더 바람직하게는 5.35mAh/cm^2 내지 5.80cm^2일 수 있다. 양극 로딩 밀도가 상기 범위를 만족할 때, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있으며, Si/C 복합체를 포함하는 고용량 음극과 용량 발란스를 맞출 수 있다.

[111] 또한, 상기 양극은 공극율이 22% 내지 25%, 바람직하게는 22.5% 내지 25%, 더 바람직하게는 22.8% 내지 24.2%일 수 있다. 양극 공극율이 상기 범위를 만족할 때, 용량 및 출력 특성이 우수하게 나타난다.

[112] 또한, 상기 양극은 크랙율이 30% 이하, 바람직하게는 1 내지 30%, 더 바람직하게는 1 내지 20%일 수 있다. 양극의 크랙율이 상기 범위를 만족할 때, 가스 발생 및 금속 용출을 효과적으로 억제할 수 있다.

[113]

[114] 음극

[115] 상기 음극은 시트 형상의 음극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 활물질층이 형성된 구조로 이루어질 수 있으며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.

[116] 구체적으로는 상기 음극은 시트 형상의 음극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 활물질, 도전재, 및 바인더를 디메틸셀폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone), 물 등과 같은 용매에 분산시켜 제조된 음극 슬러리를 도포하고, 건조 공정을 통해 음극 슬러리의 용매를 제거한 후, 압연시키는 방법으로 제조될 수 있다. 한편, 상기 음극 슬러리 도포 시에 음극 집전체의 일부 영역, 예를 들면 음극 집전체의 일 단부에 음극 슬러리를 도포하지 않는 방법으로 무지부를 포함하는 음극을 제조할 수 있다.

[117]

[118] 본 발명에 있어서, 상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질을 포함한다.

[119] 이차 전지의 용량을 증가시키기 위해 이론 용량이 높은 실리콘계 음극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지에 대한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 특히 실리콘계 음극 활물질로 산화 실리콘을 사용하는 기술들이 많이 연구되고 있다. 그러나, 산화 실리콘의 경우, 비가역 용량이 커 초기 효율이 85% 이하로 낮아 용량 증가에 한계가 있다. 한편, 상기 Si/C 복합체는 탄소와 실리콘이 복합화된 물질로, SiOx 대비 용량 및 초기 효율이 높다. 이에 본 발명에서는 이론 방전 용량이 1600mAh/g 이상으로 산화 실리콘보다 방전 용량이 높고 초기 효율이 85%이상으로 우수한 Si/C 복합체를 적용함으로써, 종래에 비해 에너지 밀도가 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있도록 하였다.

[120] 또한, 본 발명자들의 연구에 따르면, 본 발명과 같이 Si/C 복합체를 적용할 경우, 산화 실리콘을 적용한 경우보다 전극 및 셀 저항이 낮아져 우수한 출력 특성을 구현할 수 있다. 단입자/유사-단입자 양극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지의 경우, 안전성 및 수명 특성이 우수하다는 장점이 있으나, 저항이 높아 출력 특성이 떨어진다는 문제점이 있었다. 그러나, 본 발명과 같이, 음극 활물질로 Si/C 복합체를 포함할 경우, 전극 및 셀 저항이 낮아져 우수한 출력 특성을 구현할 수 있다.

[121] 상기 Si/C 복합체는 그레인 사이즈(grain size)가 20nm 이하, 바람직하게는 1nm ~ 20nm, 더 바람직하게는 1nm ~ 18nm인 것일 수 있다. Si/C 복합체의 그레인 사이즈가 상기 범위를 만족할 때, 셀 저항 특성 및 수명 특성 개선 효과가 우수하게 나타난다.

[122] 또한, 상기 Si/C 복합체는 D_{50}이 1㎛ 내지 15㎛, 바람직하게는 2㎛ 내지 10㎛, 더 바람직하게는 3㎛ 내지 10㎛일 수 있다. 또한, 상기 Si/C 복합체는 D_{10}이 5㎛ 이하, 바람직하게는 1 ~ 5㎛일 수 있고, D_{90}이 6㎛ 내지 20㎛, 바람직하게는 6㎛ 내지 15㎛ 일 수 있다. Si/C 복합체의 입도 분포가 상기 범위를 만족할 때, 음극 전극 밀도가 높아져 고에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[123]

[124] 한편, 상기 탄소계 음극 활물질은, 예를 들면, 인조 흑연, 천연 흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소, 연화탄소 (soft carbon), 경화탄소 (hard carbon) 등일 수 있으며, 바람직하게는 인조 흑연, 천연 흑연 및 이들의 조합일 수 있다.

[125]

[126] 한편, 본 발명의 음극 활물질은 Si/C 복합체 이외의 실리콘계 음극 활물질(예를 들면, 산화 실리콘, 실리콘)은 포함하지 않는 것이 바람직하다. Si/C 복합체 이외의 실리콘계 음극 활물질이 포함될 경우, 용량 개선 효과가 미미하고, 수명 특성이 저하될 수 있다. 더 바람직하게는, 본 발명에 따른 음극 활물질은 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질로 이루어질 수 있다.

[127] 본 발명에 있어서, 상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 : 탄소계 음극 활물질을 1 : 99 내지 20 : 80, 바람직하게는 1 : 99 내지 15 : 85, 더 바람직하게는 4 : 96 내지 10 : 90의 중량비로 포함하는 것일 수 있다. Si/C 복합체와 탄소계 음극 활물질의 혼합비가 상기 범위를 만족할 때, 용량 특성 및 수명 특성이 모두 우수하게 나타난다.

[128]

[129] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 바람직하게는 85 내지 99중량%, 더 바람직하게는 90 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[130]

[131] 한편, 상기 음극 집전체로는, 당해 기술 분야에서 일반적으로 사용되는 음극 집전체들이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 상기 음극 집전체는 통상적으로 3㎛ 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[132] 상기 도전재는 음극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 통상적으로 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[133] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들 간의 부착 및 음극 활물질과 음극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-

co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[134]

[135] 한편, 상기 음극은 음극 활물질층이 단일층 또는 2 이상의 층으로 구성된 다층 구조일 수 있다. 예를 들면, 상기 음극은 음극 집전체 상에 형성되는 제1음극 활물질층과, 상기 제1음극 활물질 상에 형성되는 제2음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[136] 음극 활물질층이 2 이상의 층으로 구성된 다층 구조일 경우, 각 층은 음극 활물질의 종류, 바인더 및/또는 도전재의 종류 및/또는 함량이 서로 상이할 수 있다.

[137] 예를 들면, 제1음극 활물질층(하부층)과 제2음극 활물질층(상부층)이 음극 활물질로 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질을 포함하되, 상기 제1음극 활물질층과 제2음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질의 종류를 상이하게 할 수 있다. 구체적으로는, 제1음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연이고, 제2음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질은 인조 흑연일 수 있다. 하부층의 탄소계 음극 활물질로 천연 흑연을 사용할 경우, 집전체와의 밀착력이 개선되는 효과를 얻을 수 있으며, 상부층의 탄소계 음극 활물질로 인조 흑연을 사용할 경우, 리튬과의 반응 속도가 빨라져 출력 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[138] 또는 제1음극 활물질층(하부층)에서는 전체 음극 활물질 중 탄소계 음극 활물질의 함량을 제2음극 활물질층(상부층) 대비 높게 형성하고, 제2음극 활물질층에서 전체 음극 활물질 중 Si/C 복합체의 함량을 제1음극 활물질층보다 높게 형성하거나, 또는, 제2음극 활물질층(상부층)의 도전재 함량을 제1음극 활물질층(상부층)에 비해 높게 형성할 수 있다. 이와 같이 음극 활물질층을 다층 구조로 형성하고, 각 층의 조성을 달리함으로써, 전지의 성능 특성을 개선할 수 있다. 예를 들면, 상부층에 도전재나 Si/C 복합체 함량을 하부층보다 높게 형성할 경우, 급속 충전 성능이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[139]

[140] 한편, 상기 음극은 로딩 밀도가 5.70mAh/cm^2 이상, 바람직하게는 5.70mAh/cm^2 내지 6.50mAh/cm^2, 더 바람직하게는 5.70mAh/cm^2 내지 6.20cm^2일 수 있다. 음극 로딩 밀도가 상기 범위를 만족할 때, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있으며, 양극과 용량 발란스(N/P ratio)를 맞출 수 있다.

[141] 또한, 상기 음극은 공극율이 24% 내지 30%, 바람직하게는 24% 내지 28%, 더 바람직하게는 24.8% 내지 26.2%일 수 있다. 음극 공극율이 상기 범위를 만족할 때, 용량 및 출력 특성이 우수하게 나타난다.

[142]

[143] **분리막**

[144] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하다. 구체적으로는 상기 분리막으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있다.

[145]

[146] **<u>전해질</u>**

[147] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지에 사용 가능한 다양한 전해질들, 예를 들면, 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등이 사용될 수 있으며, 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다.

[148] 구체적으로는, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[149] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고

유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다.

[150] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 5.0M, 바람직하게는 0.1 내지 3,0M 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.

[151] 한편, 상기 전해질에는 상기 성분들 외에도 전지의 수명 특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 전해질은, 환형 카보네이트계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 설톤계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 벤젠계 화합물, 아민계 화합물, 실란계 화합물 및 리튬염계 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 첨가제를 포함할 수 있다.

[152] 상기 환형 카보네이트계 화합물의 예로는 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있다.

[153] 상기 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물의 예로는 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 들 수 있다.

[154] 상기 설톤계 화합물의 예로는 1,3-프로판 설톤(PS), 1,4-부탄 설톤, 에텐설톤, 1,3-프로펜 설톤(PRS), 1,4-부텐 설톤 및 1-메틸-1,3-프로펜 설톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

[155] 상기 설페이트계 화합물의 예로는 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS)을 들 수 있다.

[156] 상기 포스페이트계 화합물의 예로는 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있다.

[157] 상기 보레이트계 화합물의 예로는 테트라페닐보레이트, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 리튬 비스옥살레이토보레이트(LiB(C2O4)2, LiBOB)를 들 수 있다.

[158] 상기 니트릴계 화합물의 예로는 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.

[159] 상기 벤젠계 화합물의 예로는, 플루오로벤젠을 들 수 있고, 상기 아민계 화합물의 예로는 트리에탄올아민 또는 에틸렌 디아민 등을 들 수 있으며, 상기 실란계 화합물의 예로는 테트라비닐실란을 들 수 있다.

[160] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수 전해질에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, 리튬 다이플르오로포스페이트(LiDFP), $LiPO_2F_2$ 또는 $LiBF_4$ 등을 들 수 있다.

[161] 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[162]

[163] <u>리튬 이차 전지</u>

[164] 다음으로 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명한다.

[165] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체; 전해질; 및 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 전지 케이스;를 포함한다. 전극 조립체의 각 구성 성분 및 전해질은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명은 생략한다.

[166]

[167] 한편, 상기 전지 케이스는 당해 기술 분야에서 사용되는 각형 케이스, 원통형 케이스, 파우치형 케이스 등일 수 있으며, 바람직하게는 원통형 케이스일 수 있다. 구체적으로는, 상기 전지 케이스는 상기 전극 조립체 및 전해질이 수납되는 전지 캔, 및 상기 전지 캔의 개방 단부를 밀봉하는 밀봉체를 포함하는 캔형 전지 케이스일 수 있다.

[168] 바람직하게는, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 원통형 전지 케이스를 포함하는 원통형 전지일 수 있으며, 더 바람직하게는, 폼 팩터의 비(원통형전지의 직경을 높이로 나눈 값, 즉 높이(H) 대비 직경(Φ)의 비로 정의됨)가 0.4 이상인 대형 원통형 전지일 수 있다. 여기서, 폼 팩터란, 원통형 전지의 직경 및 높이를 나타내는 값을 의미한다.

[169] 본 발명에 따른 원통형 전지는, 예를 들면, 46110 셀(직경 46mm, 높이 110mm, 폼 팩터 비 0.418), 4875 셀(직경 48mm, 높이 75mm, 폼 팩터 비 0.640), 48110 셀(직경 48mm, 높이 110mm, 폼 팩터 비 0.436), 4880 셀(직경 48mm, 높이 80mm, 폼 팩터 비 0.600), 4680셀((직경 46mm, 높이 80mm, 폼 팩터 비 0.575)일 수 있다. 폼 팩터를 나타내는 수치에서 앞의 숫자 2개는 셀의 직경을 나타내고, 그 다음 숫자 2개 또는 3개는 셀의 높이를 나타낸다.

[170] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 단입자 및/또는 유사-단입자 형태의 양극 활물질을 포함하기 때문에 종래에 비해 가스 발생량이 적어 폼 팩터의 비가 0.4 이상인 경우에도 우수한 열적 안전성을 구현할 수 있다.

[171]

[172] 도 3 및 도 4에는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 구현예들이 도시되어 있다. 이하에서는 도 3 및 도 4를 참조하여 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명한다. 다만, 도 3 및 도 4는 본 발명의 일 구현예를 보여주는 것일 뿐, 본 발명의 전지의 구조가 도 3 또는 도 4에 개시된 범위로 한정되는 것은 아니다.

[173]

[174] 먼저, 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 전지(140)는 젤리-롤 타입의 전극 조립체(141)와, 상기 전극 조립체(141) 및 전해질이 수납되는 전지 캔(142), 및 상기 전지 캔(142)의 개방 단부를 밀봉하는 밀봉체(143)를 포함한다.

[175] 전지 캔(142)은 상방에 개구부가 형성된 용기로, 알루미늄이나 스틸과 같은 도전성을 갖는 금속 재질로 이루어진다. 전지 캔은 상단 개구부를 통해 내측 공간에 전극 조립체(141)를 수용하며, 전해질도 함께 수용한다.

[176] 전지 캔(142)은 음극판의 무지부(146b)와 전기적으로 연결되며, 외부 전원과 접촉하여 외부 전원으로부터 인가된 전류를 음극판으로 전달하는 음극 단자로 기능한다.

[177] 필요에 따라, 상기 전지 캔(142)의 상단에 비딩부(147) 및 크림핑부(148)가 구비될 수 있다. 상기 비딩부(147)는 전지 캔(142)의 외주면 둘레를 D1의 거리까지 압입하여 형성될 수 있다. 비딩부(147)는 전지 캔(142)의 내부에 수용된 전극 조립체(141)가 전지캔(142)의 상단 개구부를 통해 빠져 나오지 못하도록 하며, 밀봉체(143)가 안착되는 지지부로 기능할 수 있다.

[178] 상기 크림핑부(148)는 상기 비딩부(147)의 상부에 형성될 수 있으며, 비딩부(147) 상에 배치되는 캡 플레이트(143a)의 외주면과 캡 플레이트(143a)의 상면 일부를 감싸도록 연장 및 절곡된 형태를 갖는다.

[179] 다음으로, 상기 밀봉체(143)는, 전지 캔(142)의 개방 단부를 밀봉하기 위한 것으로, 캡 플레이트(143a), 캡 플레이트(143a)와 전지 캔(142) 사이에 기밀성을 제공하며 절연성을 가지는 제1가스켓(143b)을 포함하며, 필요에 따라. 캡 플레이트(143a)와 전기적 및 기계적으로 결합된 연결 플레이트(143c)을 더 포함할 수 있다. 상기 캡 플레이트(143a)는 전지 캔(142)에 형성된 비딩부(147) 상에 압착되며, 크림핑부(148)에 의해 고정될 수 있다.

[180] 캡 플레이트(143a)는 전도성을 갖는 금속 재질로 이루어진 부품으로, 전지 캔(142)의 상단 개구부를 커버한다. 캡 플레이트(143a)는 전극 조립체(141)의 양극판과 전기적으로 연결되며, 전지 캔(142)과는 제1가스켓(143b)을 통해 전기적으로 절연된다. 따라서, 캡 플레이트(143a)는 이차 전지의 양극 단자로서 기능할 수 있다. 캡 플레이트(143a)는 그 권취 중심 C로부터 상방으로 돌출된 형성된 돌출

부(143d)를 구비할 수 있으며, 상기 돌출부(143d)가 외부 전원과 접촉하여 외부 전원으로부터 전류가 인가되도록 할 수 있다.

[181] 캡 플레이트(143a)와 크림핑부(148) 사이에는 전지 캔(142)의 기밀성을 확보하고, 전지 캔(142)과 캡 플레이트(143a) 사이의 전기적 절연을 위해 제1가스켓(143b)이 개재될 수 있다.

[182] 한편, 본 발명에 따른 전지(140)는, 필요에 따라, 집전 플레이트(144, 145)를 더 포함할 수 있다. 상기 집전 플레이트는 양극판 무지부(146a)와 음극판의 무지부(146b)에 결합되며, 전극 단자(즉, 양극 단자 및 음극 단자)와 연결된다.

[183] 구체적으로는, 본 발명에 따른 전지(140)는 전극 조립체(141) 상부에 결합되는 제1집전 플레이트(144) 및 전극 조립체(141)의 하부에 결합되는 제2집전 플레이트(145)를 포함할 수 있다.

[184] 제1집전 플레이트(144) 및/또는 제2집전 플레이트(145)를 더 포함할 수 있다.

[185] 제1집전 플레이트(144)는 전극 조립체(141)의 상부에 결합된다. 제1집전 플레이트(144)는 알루미늄, 구리, 니켈 등과 같은 도전성 금속 재질로 이루어지며, 양극판의 무지부(146a)와 전기적으로 연결된다. 제1집전 플레이트(144)에는 리드(149)가 연결될 수 있다. 리드(149)는 전극 조립체(141)의 상방으로 연장되어 연결 플레이트(143c)에 결합되거나 캡 플레이트(143a)의 하면에 직접 결합될 수 있다. 리드(149)와 다른 부품의 결합은 용접을 통해 이루어질 수 있다. 바람직하게는 제1집전 플레이트(144)는 리드(149)와 일체로 형성될 수 있다. 이 경우, 리드(149)는 제1집전 플레이트(144)의 중심부로부터 외측으로 연장된 길다란 플레이트 형상을 가질 수 있다.

[186] 한편, 상기 제1집전 플레이트(144)는 양극판의 무지부(146a)의 단부에 결합되며, 상기 결합은, 예를 들면, 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접, 솔더링 등의 방법으로 이루어질 수 있다.

[187] 제2집전 플레이트(145)는 전극 조립체(141)의 하부에 결합된다. 제2집전 플레이트(145)는 알루미늄, 구리, 니켈 등과 같은 도전성 금속 재질로 이루어지며, 음극판의 무지부(146b)와 전기적으로 연결된다. 제2집전 플레이트(145)의 일면은 음극판의 무지부(146b)와 결합될 수 있으며, 반대쪽 면은 전지 캔(142)의 내측 바닥 면과 결합될 수 있다. 이때, 상기 결합은 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접, 솔더링 등의 방법으로 이루어질 수 있다.

[188] 한편, 본 발명에 따른 전지(140)는, 필요에 따라, 인슐레이터(146)를 더 포함할 수 있다. 인슐레이터(146)는, 제1집전 플레이트(144)의 상면을 커버하도록 배치될 수 있다. 인슐레이터(146)가 제1집전 플레이트(144)을 커버함으로써, 제1집전 플레이트(144)와 전지 캔(142)의 내주면이 직접 접촉되는 것을 방지할 수 있다.

[189] 인슐레이터(146)는 제1집전 플레이트(144)로부터 상방으로 연장되는 리드(149)가 인출될 수 있도록 리드 홀(151)을 구비한다. 리드(149)는 리드 홀(151)을 통해 상방으로 인출되어 연결 플레이트(143c)의 하면 또는 캡 플레이트(143a)의 하면에 결합된다.

[190] 인슐레이터(146)는 절연성이 있는 고분자 수지, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트 등과 같은 고분자 수지 재질로 이루어질 수 있다.

[191] 한편, 본 발명에 따른 전지(140)는, 필요에 따라, 전지 캔(142)의 하면에 형성된 벤팅부(152)를 더 구비할 수 있다. 벤팅부(152)는 전지 캔(142)의 하면 중 주변 영역과 비교하여 더 얇은 두께를 갖는 영역에 해당한다. 벤팅부(152)는 두께가 얇기 때문에 주변 영역과 비교하여 구조적으로 취약하다. 따라서, 전지(140) 내부의 압력이 일정 수준 이상으로 증가하면 벤팅부(152)가 파열되면서 전지 캔(142) 내부의 가스가 외부로 배출되어 전지가 폭발하는 것을 방지할 수 있도록 해준다.

[192]

[193] 다음으로, 도 4를 참조하여 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명한다.

[194] 도 4를 참조하면, 본 발명의 다른 실시예에 따른 전지(170)는 도 3에 도시된 전지(140)와 비교하여 전지 캔 및 밀봉체의 구조가 상이하며, 전극 조립체 및 전해질의 구성은 실질적으로 동일하다.

[195] 구체적으로, 전지(170)는 리벳 단자(172)가 관통 설치된 전지 캔(171) 을 포함한다. 리벳 단자(172)는 전지 캔 (171)의 일 말단의 부분적으로 폐쇄된 폐쇄면(도면의 상부면)에 설치된다. 리벳 단자(172)는 절연성이 있는 제2가스켓(173)이 개재된 상태에서 전지 캔 (171)의 관통 홀(제1말단의 제1 개구)에 리벳팅된다. 리벳 단자(172)는 중력 방향과 반대 방향을 향해 외부로 노출된다.

[196] 리벳 단자(172)는, 단자 노출부(172a) 및 단자 삽입부(172b)를 포함한다. 단자 노출부(172a)는, 전지 캔(171)의 폐쇄면의 외측으로 노출된다. 단자 노출부(172a)는, 전지 캔(171)의 부분적으로 폐쇄된 면의 대략 중심부에 위치할 수 있다. 단자 노출부(172a)의 최대 지름은 전지 캔(171)에 형성된 관통 홀의 최대 지름보다 더 크게 형성될 수 있다. 단자 삽입부(172b)는, 전지 캔(171)의 부분적으로 폐쇄된 폐쇄면의 대략 중심부를 관통하여 양극판의 무지부(146a)와 전기적으로 연결될 수 있다. 단자 삽입부(172b)는, 전지 캔(171)의 내측 면 상에 리벳(rivet) 결합될 수 있다. 즉, 단자 삽입부(172b)의 단부는, 전지 캔(171)의 내측 면을 향해 휘어진 형태를 가질 수 있다. 단자 삽입부(172b)의 단부의 최대 지름은 전지 캔(171)의 관통 홀의 최대 지름보다 더 클 수 있다.

[197] 단자 삽입부(172b)의 하단면은 양극판의 무지부(146a)에 연결된 제1집전 플레이트(144)와 용접될 수 있다. 제1집전 플레이트(144)와 전지 캔(171)의 내측면 사이에는 절연 물질로 이루어진 절연 캡(174)이 개재될 수 있다. 절연 캡(174)은 제1집전 플레이트(144)의 상부와 전극 조립체(141)의 상단 가장 자리 부분을 커버한다. 이로써, 전극 조립체(141)의 외주측 무지부(B3)가 다른 극성을 가진 전지 캔(171)의 내측면과 접촉하여 단락을 일으키는 것을 방지할 수 있다. 리벳 단자(172)의 단자 삽입부(172b)는 절연 캡(174)을 관통하여 제1집전 플레이트(144)에 용접될 수 있다.

[198] 제2가스켓(173)은 전지 캔(171)과 리벳 단자(172) 사이에 개재되어 서로 반대 극성을 갖는 전지 캔(171)과 리벳 단자(172)가 전기적으로 접촉되는 것을 방지한다. 이로써 대략 플랫(flat)한 형상을 갖는 전지 캔(171)의 상면이 전지(170)의 양극 단자로 기능할 수 있다.

[199] 제2가스켓(173)은, 가스켓 노출부(173a) 및 가스켓 삽입부(173b)를 포함한다. 가스켓 노출부(173a)는 리벳 단자(172)의 단자 노출부(172a)와 전지 캔(171) 사이에 개재된다. 가스켓 삽입부(173b)는 리벳 단자(172)의 단자 삽입부(172b)와 전지 캔(171) 사이에 개재된다. 가스켓 삽입부(173b)는, 단자 삽입부(172b)의 리벳팅(reveting) 시에 함께 변형되어 전지 캔(171)의 내측 면에 밀착될 수 있다. 제2가스켓(173)은, 예를 들어 절연성을 갖는 고분자 수지로 이루어질 수 있다.

[200] 제2가스켓(173)의 가스켓 노출부(173a)는, 리벳 단자(172)의 단자 노출부(172a)의 외주면을 커버하도록 연장된 형태를 가질 수 있다. 제2가스켓(173)이 리벳 단자(172)의 외주면을 커버하는 경우, 버스바 등의 전기적 연결 부품을 전지 캔(171)의 상면 및/또는 리벳 단자(172)에 결합시키는 과정에서 단락이 발생되는 것을 방지할 수 있다. 도면에 도시되어 있지는 않으나, 가스켓 노출부(173a)는, 단자 노출부(172a)의 외주면뿐만 아니라 상면의 일부도 함께 커버하도록 연장된 형태를 가질 수 있다.

[201] 제2가스켓(173)이 고분자 수지로 이루어지는 경우에 있어서, 제2가스켓(173)은 열 융착에 의해 전지 캔(171) 및 리벳 단자(172)와 결합될 수 있다. 이 경우, 제2가스켓(173)과 리벳 단자(172)의 결합 계면 및 제2가스켓(173)과 전지 캔(171)의 결합 계면에서의 기밀성이 강화될 수 있다. 한편, 제2가스켓(173)의 가스켓 노출부(173a)가 단자 노출부(172a)의 상면까지 연장된 형태를 갖는 경우에 있어서, 리벳 단자(172)는 인서트 사출에 의해 제2가스켓(173)과 일체로 결합될 수 있다.

[202] 전지 캔(171)의 상면 중에서 리벳 단자(172) 및 제2가스켓(173)이 차지하는 영역을 제외한 나머지 영역(175)이 리벳 단자(172)와 반대 극성을 갖는 음극 단자에 해당한다.

[203] 제2집전 플레이트(176)는, 전극 조립체(141)의 하부에 결합된다. 제2집전 플레이트(176)는 알루미늄, 스틸, 구리, 니켈 등의 도전성을 갖는 금속 재질로 이루어지며, 음극판의 무지부(146b)와 전기적으로 연결된다.

[204] 바람직하게는, 제2집전 플레이트(176)는, 전지 캔(171)과 전기적으로 연결된다. 이를 위해, 제2집전 플레이트(176)는 가장 자리 부분의 적어도 일부가 전지 캔(171)의 내측면과 제1가스켓(178b) 사이에 개재되어 고정될 수 있다. 일 예에서, 제2집전 플레이트(176)의 가장 자리 부분의 적어도 일부는 전지 캔(171)의 하단에 형성된 비딩부(180)의 하단면에 지지된 상태에서 용접에 의해 비딩부(180)에 고정될 수 있다. 변형예에서, 제2집전 플레이트(176)의 가장자리 부분의 적어도 일부는 전지 캔(171)의 내벽 면에 직접적으로 용접될 수 있다.

[205] 제2집전 플레이트(176)는, 무지부(146b)와 대향하는 면 상에 방사상으로 형성된 복수의 요철을 구비할 수 있다. 요철이 형성된 경우, 제2집전 플레이트(176)을 눌러서 요철을 무지부(146b)에 압입시킬 수 있다.

[206] 바람직하게, 제2집전 플레이트(176)와 무지부(146b)의 단부는 용접, 예컨대 레이저 용접에 의해 결합될 수 있다.

[207] 전지 캔(171)의 하부 개방단을 밀봉하는 밀봉체(178)는 캡 플레이트(178a)와 제1가스켓(178b)을 포함한다. 제1가스켓(178b)은 캡 플레이트(178a)와 전지 캔(171)을 전기적으로 분리시킨다. 크림핑부(181)는 캡 플레이트(178a)의 가장자리와 제1가스켓(178b)을 함께 고정시킨다. 캡 플레이트(178a)에는 벤트부(179)가 구비된다. 벤트부(179)의 구성은 상술한 실시예와 실질적으로 동일하다.

[208] 바람직하게, 캡 플레이트(178a)는 도전성이 있는 금속 재질로 이루어진다. 하지만, 캡 플레이트(178a)와 전지 캔(171) 사이에 제1가스켓(178b)이 개재되어 있으므로, 캡 플레이트(178a)는 전기적 극성을 띠지 않는다. 밀봉체(178)는 전지 캔(171) 하부의 개방단을 밀봉시키고 배터리 셀(170)의 내부 압력이 임계치 이상 증가하였을 때 가스를 배출시키는 기능을 한다.

[209] 바람직하게, 양극판의 무지부(146a)와 전기적으로 연결된 리벳 단자(172)는 양극 단자로 사용된다. 또한, 제2집전 플레이트(176)를 통해 음극판의 무지부(146b)와 전기적으로 연결된 전지 캔(171)의 상부 표면 중에서 리벳 단자(172)를 제외한 부분(175)는 음극 단자로 사용된다. 이처럼, 2개의 전극 단자가 전지의 상부에 위치할 경우, 버스바 등의 전기적 연결 부품을 전지(170)의 일 측에만 배치시키는 것이 가능한다. 이는, 배터리 팩 구조의 단순화 및 에너지 밀도의 향상을 가져올 수 있다. 또한, 음극 단자로 사용되는 부분(175)은 대략 플랫한 형태를 가지므로 버스바 등의 전기적 연결 부품을 접합시키는데 있어서 충분한 접합 면적을 확보할 수 있다. 이에 따라, 전지(170)는 전기적 연결 부품의 접합 부위에서의 저항을 바람직한 수준으로 낮출 수 있다.

[210]

[211] 상기와 같은 본 발명의 리튬 이차 전지는 배터리 팩을 제조하는데 사용될 수 있다. 상기 배터리 팩은 본 발명에 따른 리튬 이차 전지가 전기적으로 연결된 집합체 및 이를 수용하는 팩 하우징을 포함하며, 상기 팩 하우징은 리튬 이차 전지들을 전기적 연결을 위한 버스바, 냉각 유닛, 외부 단자 등을 포함할 수 있다. 상기 배터리 팩은 자동차에 탑재될 수 있다. 자동차는 일 예로 전기 자동차, 하이브리드 자동차 또는 플러그인 하이브리드 자동차일 수 있다. 자동차는 4륜 자동차 또는 2륜 자동차를 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

[212] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 자세히 설명한다.

[213]

[214] **실시예 1**

[215] < 양극 제조 >

[216] 양극 활물질 : 다공성 카본 : 탄소나노튜브 : PVdF 바인더를 97.09 : 0.6 : 0.02의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질로 단입자 및 유사-단입자가 혼재된 붕소(B) 코팅된 $Li[Ni_{0.93}Co_{0.05}Mn_{0.016}Al_{0.004}]O_2$을 사용하였다.

[217] 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 이때, 상기 양극의 로딩 밀도는 650mg/25cm^2 (5.40mAh/cm^2), 양극 공극율은 23.5%, 양극 두께는 163㎛였다.

[218]

[219] <음극 제조>

[220] 제1음극 활물질 : 도전재 : 바인더 : 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC)를 98.04 : 0.06 : 1 : 0.9의 중량비로 물 중에서 혼합하여 제1음극 슬러리를 제조하였다. 이때, 제1음극 활물질로 천연 흑연 : Si/C 복합체를 85 : 15의 중량비로 혼합하여 사용하였으며, 도전재로 단일벽 CNT, 바인더로 스티렌-부타디엔 고무(SBR)을 사용하였다.

[221] 다음으로, 제2음극 활물질 : 도전재 : 바인더 : CMC를 98.04 : 0.06 : 1 : 0.9의 중량비로 물 중에서 혼합하여 제1음극 슬러리를 제조하였다. 이때, 제2음극 활물질로 인연 흑연 : Si/C 복합체를 85 : 15의 중량비로 혼합하여 사용하였으며, 도전재로 단일벽 CNT, 바인더로 SBR을 사용하였다.

[222] 상기 제1음극 슬러리 및 제2음극 슬러리를 구리 집전체 시트 표면에 순차적으로 도포한 후 150℃에서 건조 후 압연하여 음극을 제조하였다. 상기 음극의 로딩 밀도는 283mg/25cm^2(5.94mAh/cm^2), 음극 공극율은 25.1%, 음극 두께는 143 ㎛였다.

[223]

[224] <리튬 이차 전지 제조>

[225] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 분리막/양극/분리막/음극 순서로 적층한 후 권취하여 전극 조립체를 제조하였다. 상기와 같이 제조된 전극 조립체를 원통형 전지 캔에 삽입한 후 전해질을 주입하고 밀봉하여 4680 셀을 제조하였다.

[226]

[227] **실시예 2**

[228] 제1음극 활물질로 천연 흑연 : Si/C 복합체를 91.5 : 8.5의 중량비로 혼합하여 사용하고, 제2음극 활물질로 인조 흑연 : Si/C 복합체를 91.5 : 8.5의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 양극, 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[229]

[230] **실시예 3**

[231] 제1음극 활물질로 천연 흑연 : Si/C 복합체를 88.5 : 11.5의 중량비로 혼합하여 사용하고, 제2음극 활물질로 인조 흑연 : Si/C 복합체를 88.5 : 11.5의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 양극, 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[232]

[233] **실시예 4**

[234] 양극 활물질로 단입자 및 유사-단입자가 혼재된 붕소(B) 코팅된 $Li[Ni_{0.93}Co_{0.05}Mn_{0.016}Al_{0.004}]O_2$과 2차 입자 형태의 붕소(B) 코팅된 $Li[Ni_{0.89}Co_{0.066}Mn_{0.043}Al_{0.001}]O_2$을 50 : 50의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[235]

[236] **비교예 1**

[237] 양극 활물질 : 다공성 카본 : 탄소나노튜브 : PVdF 바인더를 96.45 : 0.6 : 0.02의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질로 단입자 및 유사-단입자가 혼재된 붕소(B) 코팅된 $Li[Ni_{0.93}Co_{0.05}Mn_{0.016}Al_{0.004}]O_2$을 사용하였다.

[238] 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 상기 양극의 로딩 밀도는 640mg/25cm^2(5.29mAh/cm^2), 양극 공극율은 23.0%, 양극 두께는 162㎛였다.

[239]

[240] <음극 제조>

[241] 제1음극 활물질 : 도전재 : 바인더 : CMC를 98.04 : 0.06 : 1 : 0.9의 중량비로 물 중에서 혼합하여 제1음극 슬러리를 제조하였다. 이때, 제1음극 활물질로 천연 흑연 : SiO를 85 : 15의 중량비로 혼합하여 사용하였으며, 도전재로 단일벽 CNT, 바인더로 스티렌-부타디엔 고무(SBR)을 사용하였다.

[242] 다음으로, 제2음극 활물질 : 도전재 : 바인더 : CMC를 98.04 : 0.06 : 1 : 0.9의 중량비로 물 중에서 혼합하여 제1음극 슬러리를 제조하였다. 이때, 제2음극 활물질로 인연 흑연 : SiO를 85 : 15의 중량비로 혼합하여 사용하였으며, 도전재로 단일벽 CNT, 바인더로 스티렌-부타디엔 고무(SBR)을 사용하였다.

[243] 상기 제1음극 슬러리 및 제2음극 슬러리를 구리 집전체 시트 표면에 순차적으로 도포한 후 150℃에서 건조 후 압연하여 음극을 제조하였다. 상기 음극의 로딩 밀도는 356mg/25cm^2(5.69mAh/cm^2), 음극 공극율은 25.0%, 음극 두께는 179 ㎛였다.

[244]

[245] <리튬 이차 전지 제조>

[246] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 분리막/양극/분리막/음극 순서로 적층한 후 권취하여 전극 조립체를 제조하였다. 상기와 같이 제

조된 전극 조립체를 원통형 전지 캔에 삽입한 후 전해질을 주입하고 밀봉하여 4680 셀을 제조하였다.

[247]

[248] **비교예 2**

[249] 양극 활물질 : 다공성 카본 : 탄소나노튜브 : PVdF 바인더를 97.12 : 0.6 : 0.02의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하고, 양극의 로딩 밀도가 632mg/25cm^2(5.33mAh/cm^2), 양극 공극율이 23.7%, 양극 두께가 160㎛이 되도록 양극을 제조하고, 음극 로딩 밀도가 396mg/25cm^2(5.94mAh/cm^2), 음극 공극율이 25.0%, 음극 두께가 189㎛가 되도록 음극을 제조한 점을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[250]

[251] **비교예 3**

[252] 양극 활물질 : 다공성 카본 : 탄소나노튜브 : PVdF 바인더를 97.09 : 0.4 : 0.02의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조 양극 활물질로 2차 입자 형태의 붕소(B) 코팅된 $Li[Ni_{0.89}Co_{0.066}Mn_{0.043}Al_{0.001}]O_2$을 사용한 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[253]

[254] **비교예 4**

[255] 양극 활물질로 단입자 및 유사-단입자가 혼재된 붕소(B) 코팅된 $Li[Ni_{0.93}Co_{0.05}Mn_{0.016}Al_{0.004}]O_2$과 2차 입자 형태의 붕소(B) 코팅된 $Li[Ni_{0.89}Co_{0.066}Mn_{0.043}Al_{0.001}]O_2$을 30 : 70의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[256]

[257] **비교예 5**

[258] 제1음극 활물질로 천연 흑연 : SiO를 88.5 : 11.5의 중량비로 혼합하여 사용하고, 제2음극 활물질로 인조 흑연 : SiO를 88.5 : 11.5의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 양극, 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[259]

[260] **비교예 6**

[261] 제1음극 활물질로 천연 흑연 : SiO : Si/C 복합체를 88.5 : 9.2 : 2,3의 중량비로 혼합하여 사용하고, 제2음극 활물질로 인조 흑연 : SiO : Si/C 복합체를 88.5 : 9.2 : 2,3의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 양극, 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[262]

[263] **실험예 1 - 음극 저항 평가**

[264] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에 의해 제조된 각각의 리튬 이차 전지의 음극의 전극층 저항, 음극 집전체와 음극 활물질층 사이의 계면 저항 및 전체 면저항을 MP 저항기로 측정하였다.

[265]

[266] 측정 결과는 하기 표 1, 도 5 및 도 6에 나타내었다. 도 5는 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에 의해 제조된 리튬 이차 전지의 전극층 저항을 나타낸 그래프이며, 도 6은 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에 의해 제조된 리튬 이차 전지의 계면 저항을 나타낸 그래프이다.

[267]

[268] [표1]

	전극층 저항($\Omega \cdot cm^2$)	계면 저항($\Omega \cdot cm^2$)	전체 면저항($\Omega \cdot cm^2$)
실시예 1	0.0019	0.0044	0.00063
실시예 2	0.00016	0.0039	0.0054
실시예 3	0.00015	0.0051	0.0066
비교예 1	0.00032	0.0143	0.0175
비교예 2	0.00030	0.0107	0.0137

[269] 상기 표 1 및 도 5 ~ 도 6을 통해, 음극 활물질로 Si/C 복합체와 흑연을 혼합하여 사용한 실시예 1 ~ 3의 리튬 이차 전지가 음극 활물질로 SiO와 흑연을 혼합하여 사용한 비교예 1 ~ 2의 리튬 이차 전지에 비해 더 낮은 저항 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[270] **실험예 2**

[271] 실시예 3 ~ 4 및 비교예 5 ~ 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지의 직류 저항(DC-IR) 및 교류 저항(AC-IR)을 측정하였다. 측정 결과는 도 7 및 도 8에 나타내었다.

[272]

[273] 도 7 및 도 8을 통해, Si/C 복합체 및 흑연의 혼합물로 음극 활물질로 사용한 실시예 3 및 4의 리튬 이차 전지의 저항 특성이 음극 활물질로 SiO와 흑연 혼합물을 사용한 비교예 5, 음극 활물질로 SiO, Si/C 복합체 및 흑연의 혼합물을 사용한 비교예 6에 비해 낮게 나타남을 확인할 수 있다.

[274]

[275] **실험예 3**

[276] 실시예 3 ~ 4 및 비교예 3 ~ 4에서 제조된 양극의 공극율(%), 압연율(%) 및 크랙율(%)을 측정하여 하기 [표 2]에 나타냈다. 이때, 상기 크랙율(%)은, 양극의 단면 SEM 이미지를 측정한 후, 상기 SEM 이미지로부터 측정된 이미지 전체 면적 중 크랙이 발생한 입자가 차지하는 면적의 비율로 계산하였다.

[277] 또한, 도 9 ~ 11에 실시예 4, 비교예 3 및 비교예 4에 의해 제조된 양극의 압연 후 상태를 보여주는 SEM 사진을 도시하였다.

[278]

[279] [표2]

	실시예 3	실시예 4	비교예 3	비교예 4
2차 입자 : 단입자/유사-단입자 중량비	0 : 100	50 : 50	100 : 0	70 : 30
공극율(%)	23.5	24.2	24.0	24.5
압연율(%)	32.1	32.3	32.6	32.8
크랙(crack)율(%)	7.6	7.8	40.6	37.4

[280] 상기 [표 2] 및 도 9 ~11을 통해, 전체 양극 활물질 중 단입자의 중량비율이 50% 이상인 경우(실시예 3 및 4)에 입자 크랙율이 현저하게 감소함을 확인할 수 있다.**실험예 4 - 가스 발생량**

[281] 실시예 3 ~ 4 및 비교예 4에 의해 제조된 리튬 이차 전지를 72℃에서 3일간 저장한 후 발생한 가스량을 가스 크로마토그래피를 이용하여 측정하였다. 측정 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[282] [표3]

	실시예 3	실시예 4	비교예 4
H_2	0.5	0.8	0.7
CO	3.4	5.1	8.1
CO_2	1.3	4.4	9.0
CH_4	18.0	14.0	15.0
C_2H_2	<0.1	<0.1	<0.1
C_2H_4	0.1	0.1	0.1
C_2H_6	0.3	0.3	0.3
C_3H_6	<0.1	<0.1	<0.1
C_3H_8	<0.1	<0.1	<0.1
Total(ml)	23.7	23.8	32.4

[283] 상기 [표 3]을 통해, 양극 활물질 내 단입자/유사-단입자의 함량이 증가할수록 가스 발생량이 저하됨을 확인할 수 있다.

[284] **실험예 5 - 금속 용출량**

[285] 실시예 3 ~ 4 및 비교예 4에 의해 제조된 리튬 이차 전지를 72℃에서 0.2C으로 4.2V까지 충전한 후, 0.2C으로 2.5V까지 방전시켜 활성화한 후에, 80℃에서 1일 동안 보관하였다. 활성화 직후 및 80℃ 보관 후에 리튬 이차 전지를 분해하여 음극을 재취한 후, ICP-OES(Avio 550 MAX, Perkinelme) 장치를 이용하여 상기 음극

표면에 부착된 금속 용출량을 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 4]에 나타내었다.

[286] [표4]

구분	측정 시점	금속 용출량(mg/kg)						
		Ni	Co	Mn	Al	Zr	B	합계
실시예 3	활성화 후	3	<1	7	2	2	<1	16
	고온 보관 후	14	<1	8	2	3	4	32
실시예 4	활성화 후	7	<1	4	2	4	3	21
	고온 보관 후	19	<1	12	2	4	5	43
비교예 4	활성화 후	9	<1	5	3	2	9	29
	고온 보관 후	40	<1	11	3	3	75	133

[287] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 양극 활물질 내 단입자 함량이 50중량% 이상인 실시예 3 및 실시예 4의 경우, 활성화 후 대비 고온 보관 후 금속 용출량 증가율이 100% ~ 105% 수준인데 반해, 양극 활물질 내 단입자 함량이 30중량%인 비교예 4의 경우, 활성화 후 대비 고온 보관 후 금속 용출량 증가율이 358%로 금속 용출량 증가가 실시예 3 및 4에 비해 매우 높게 나타났다.

[288] **실험예 6 - 수명 평가**

[289] 실시예 3, 비교예 5 및 비교예 6에 의해 제조된 리튬 이차 전지를 0.2C으로 4.25V까지 충전한 후, 0.2C으로 2.5V까지 방전하는 것을 1사이클로 하여, 충방전을 반복하여 100사이클, 200사이클 및 300사이클 후의 용량 유지율(%) 및 저항 증가율(%)을 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 5]에 나타냈다.

[290] [표5]

	실시예 3		비교예 5		비교예 6	
	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)	용량 유지율(%)	저항 증가율(%)
초기	100	0	100	0	100	0
100사이클	96.7	13.3	95.1	23.6	92.9	51.8
200사이클	95.2	23.4	91.5	55.8	87.6	83.6
300사이클	93.2	34.4	88.0	97.7	84.5	109.9

[291] 상기 [표 5]를 통해, 실시예 3의 리튬 이차 전지가 비교예 5 및 6의 리튬 이차 전지에 비해 우수한 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극 조립체; 전해질; 및 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 전지 케이스를 포함하는 리튬 이차 전지이며,
상기 양극 활물질은 1개의 노듈(nodule)로 이루어진 단입자 및 30개 이하의 노듈들의 집합체인 유사-단입자 중 적어도 하나의 형태인 제1리튬 니켈계 산화물을 전체 양극 활물질 총 중량에 대하여 50중량% 이상의 양으로 포함하고,
상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질로 이루어지는 것인, 리튬 이차 전지.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 40개 이상의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태인 제2리튬 니켈계 산화물을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

[청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 제1리튬 니켈계 산화물 및 제2리튬 니켈계 산화물은 각각 독립적으로 하기 [화학식 1]로 표시되는 것인 리튬 이차 전지.
[화학식 1]
$Li_{1+x}Ni_aCo_bM^1_cM^2_dO_2$
상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이며, M^2는 W, Zr, Y, Ba, Ca, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고, $0\leq x\leq 0.5$, $0.8\leq a<1$, $0<b<0.2$, $0<c<0.2$, 및 $0\leq d\leq 0.05$임.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1리튬 니켈계 산화물은 D_{50}이 3㎛ 내지 10㎛인 리튬 이차 전지.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1리튬 니켈계 산화물은 D_{90}이 10㎛ 이하이고, D_{10}이 4㎛ 이하인 리튬 이차 전지.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 양극의 로딩 밀도가 5.35mAh/cm^2 이상인 리튬 이차 전지.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 양극은 공극율이 22% 내지 25%인 리튬 이차 전지.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 양극은 크랙율이 30% 이하인 리튬 이차 전지.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 음극 활물질은 Si/C 복합체 : 탄소계 음극 활물질을 1 : 99 ~ 20 : 80의 중량비로 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

[청구항 10] 제1항에 있어서,

상기 Si/C 복합체는 그레인 사이즈(grain size)가 20nm 이하인 리튬 이차 전지.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 Si/C 복합체는 D_{50}이 1㎛ 내지 10㎛인 리튬 이차 전지.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 음극은 로딩 밀도가 5.7mAh/cm^2 이상인 리튬 이차 전지.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 음극은 공극율이 24% 내지 30%인 리튬 이차 전지.

[청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 음극은 집전체; 상기 집전체 상에 형성되는 제1음극 활물질층 및 상기 제2음극 활물질층 상에 형성되는 제2음극 활물질층을 포함하고,
상기 제1음극 활물질층 및 제2음극 활물질층은 음극 활물질로 Si/C 복합체 및 탄소계 음극 활물질을 포함하되, 상기 제1음극 활물질층과 제2음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질이 서로 상이한 것인 리튬 이차 전지.

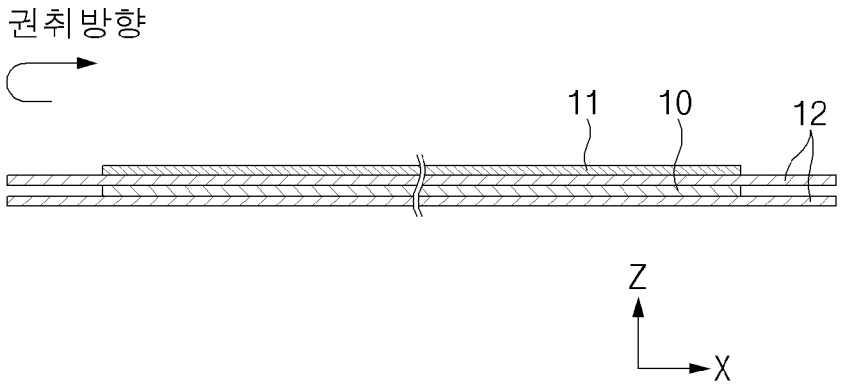
[청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 제1음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연이고,
상기 제2음극 활물질층에 포함되는 탄소계 음극 활물질은 인조 흑연인 리튬 이차 전지.

[청구항 16] 제1항에 있어서,
상기 전극 조립체는 젤리-롤 형 전극 조립체인 리튬 이차 전지.

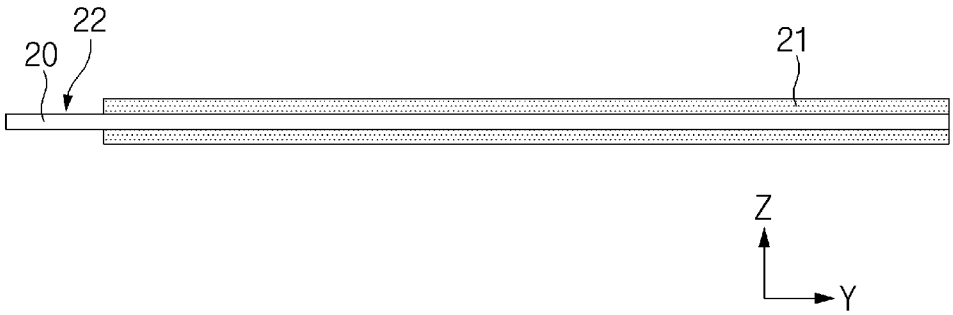
[청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 전지 케이스는 원통형 케이스인 리튬 이차 전지.

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지는 폼 팩터의 비가 0.4 이상인 리튬 이차 전지.

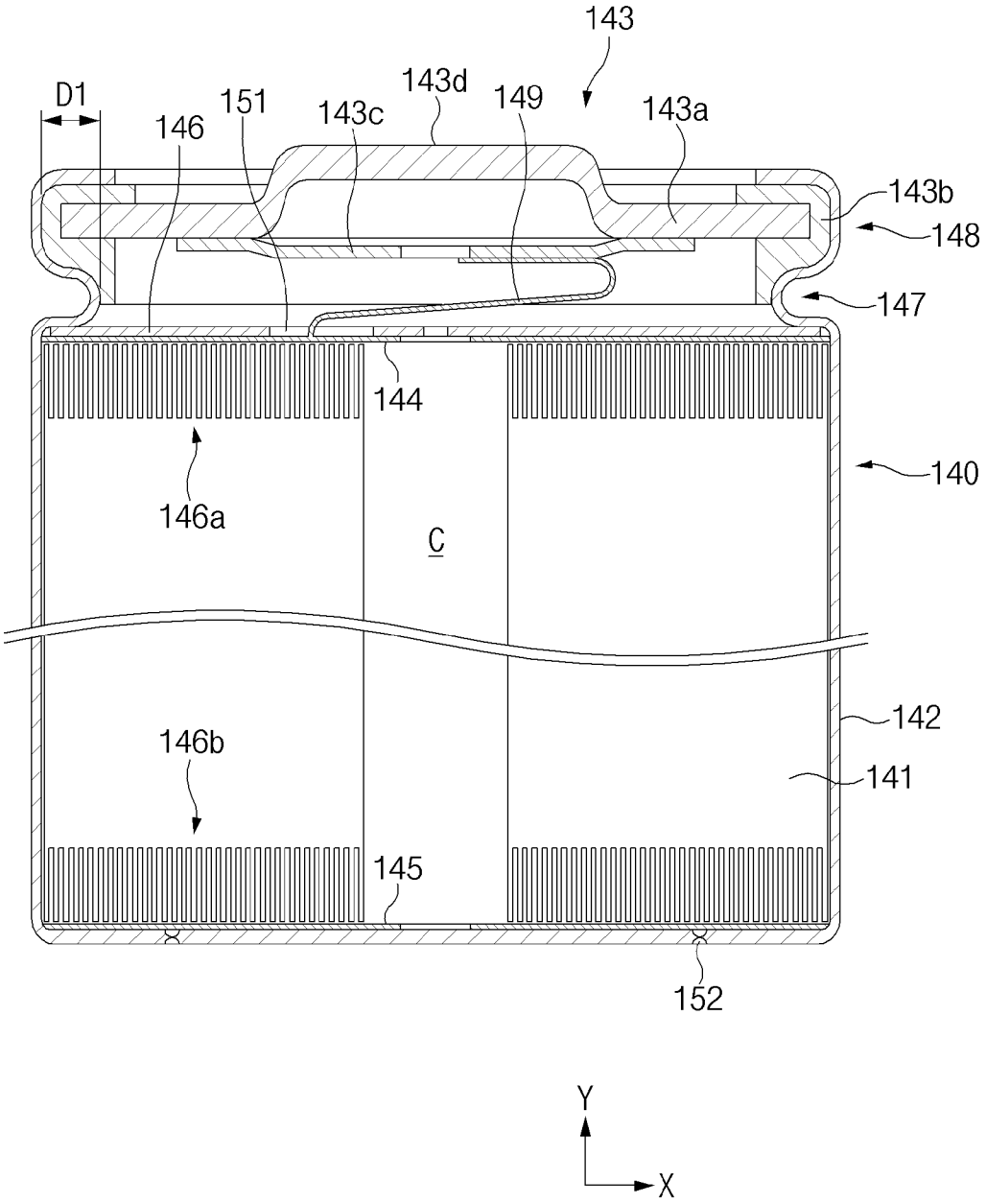
[도1]



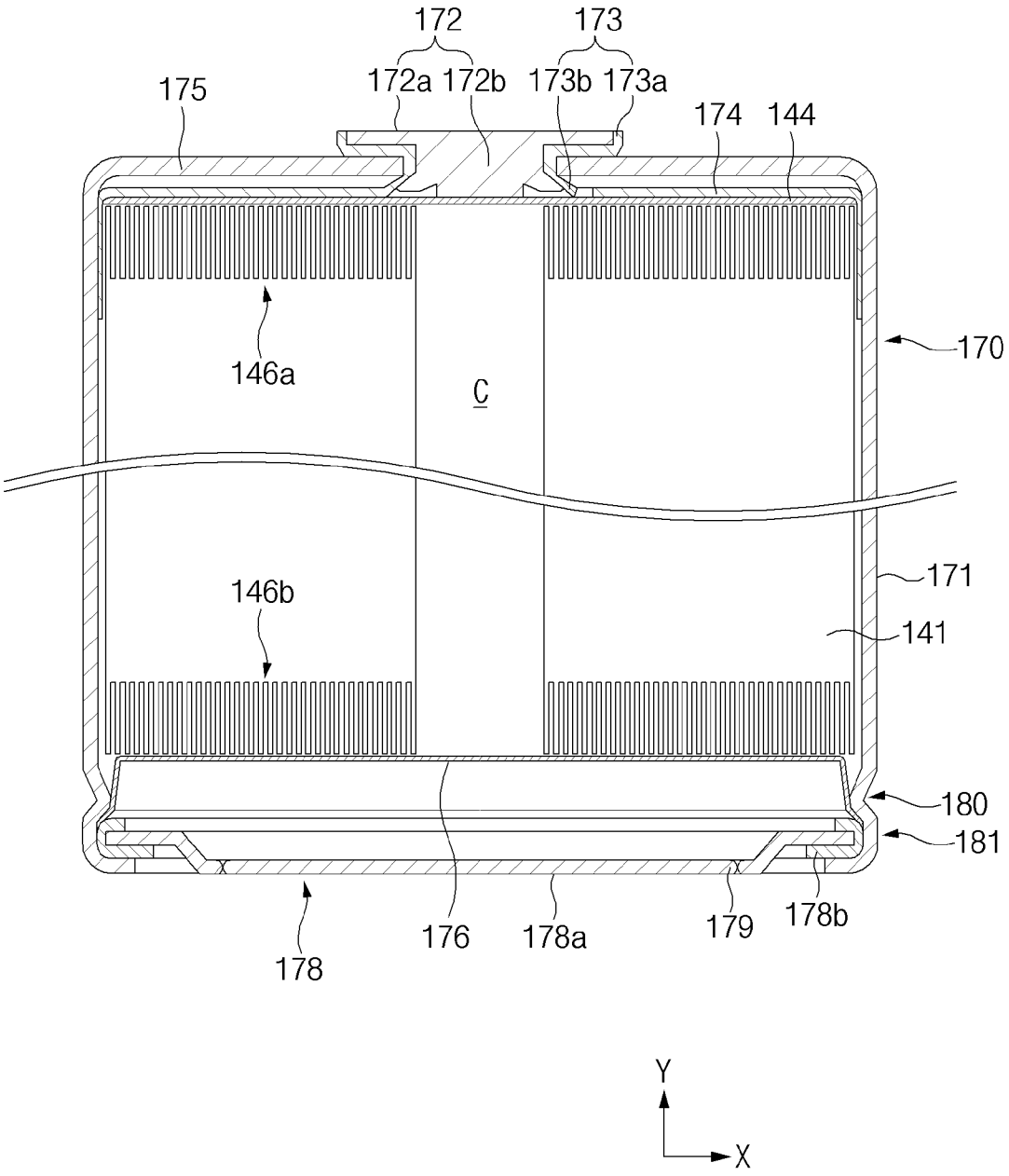
[도2]



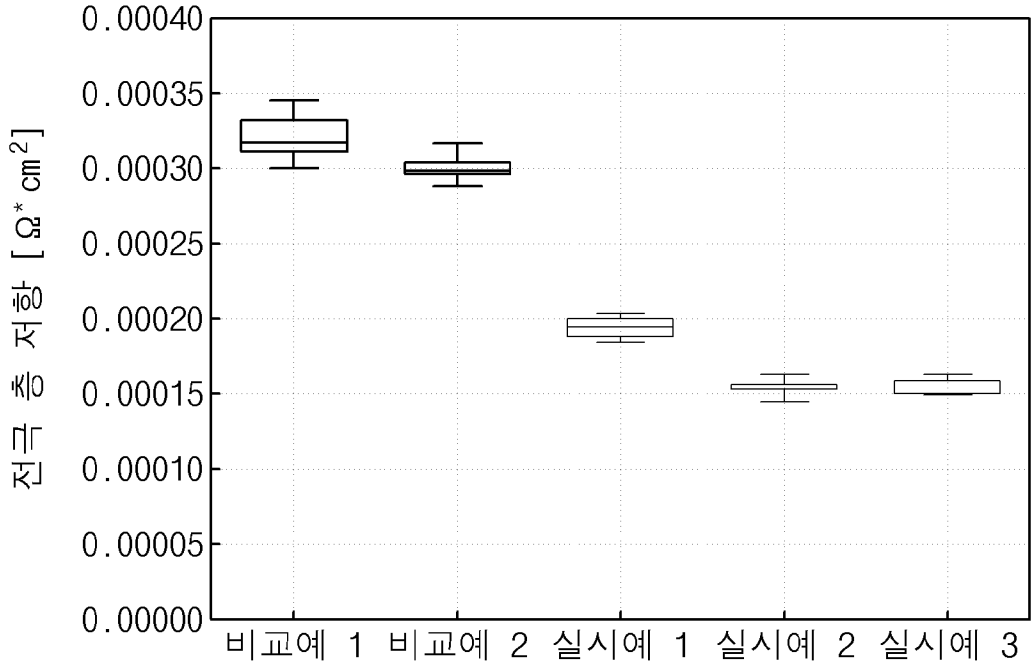
[도3]


143
D1
146
151
143c
143d
149
143a
143b
148
147
144
140
146a
C
142
146b
141
145
152
Y
X

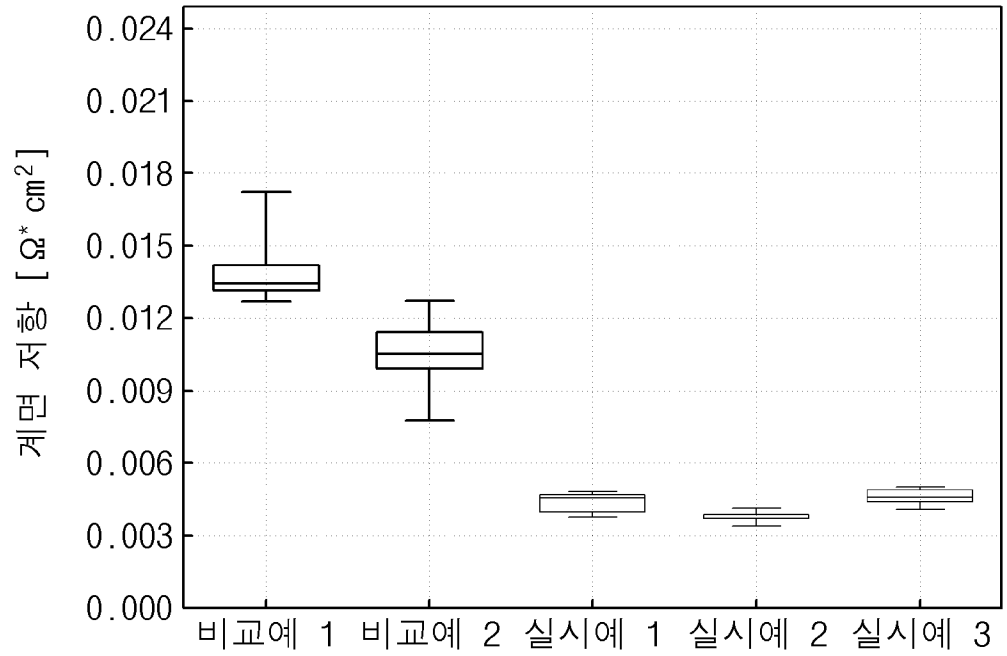
[도4]


172
173
172a
172b
173b
173a
175
174
144
146a
C
170
146b
171
141
180
181
178
176
178a
179
178b
Y
X

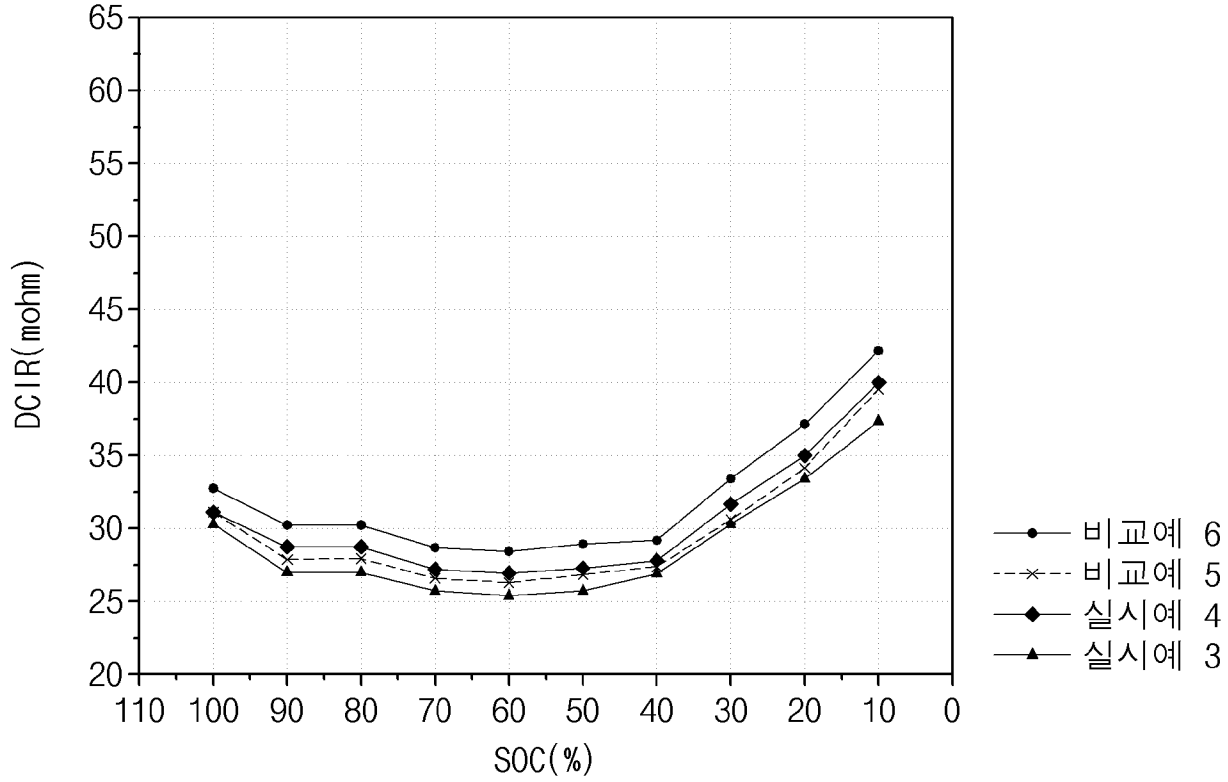
[도5]


0.00040
0.00035
0.00030
0.00025
0.00020
0.00015
0.00010
0.00005
0.00000
전극 층 저항 [Ω* cm2]
비교예 1
비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3

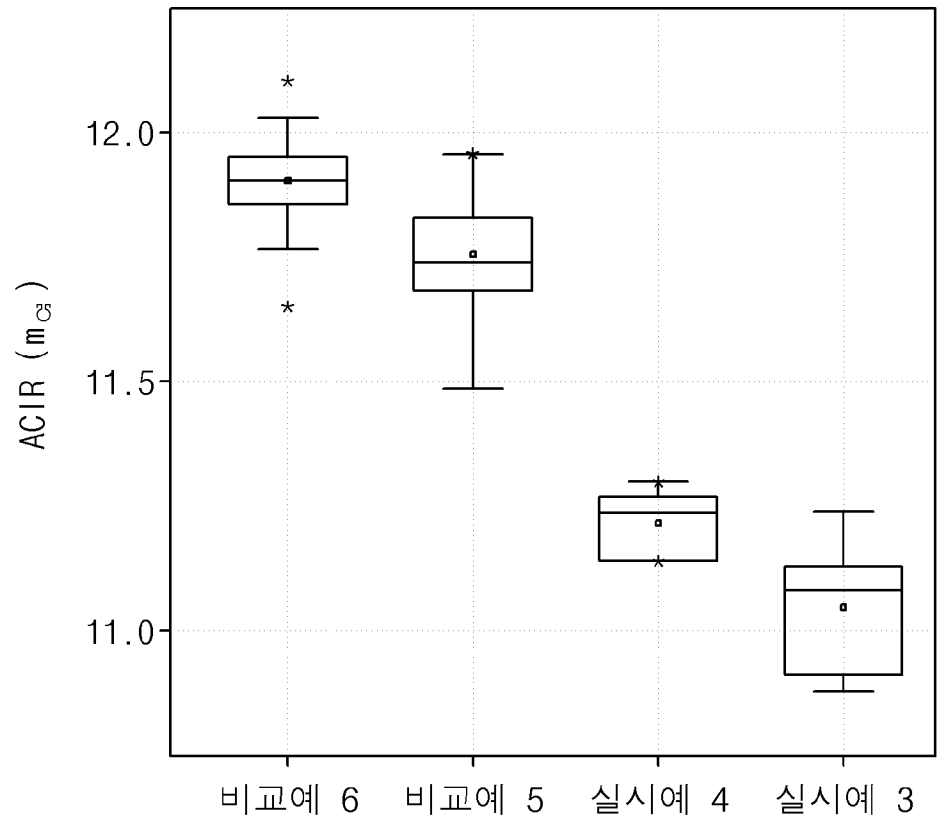
[도6]


0.024
0.021
0.018
0.015
0.012
0.009
0.006
0.003
0.000
계면 저항 [Ω* cm2]
비교예 1
비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3

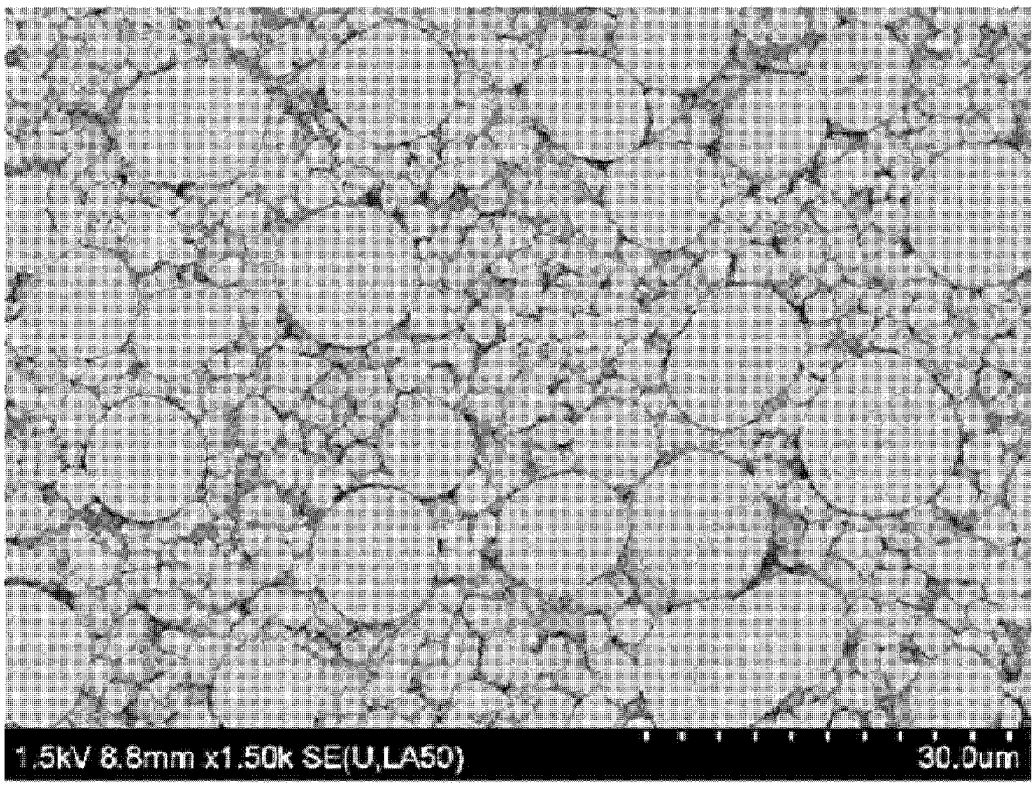
[도7]



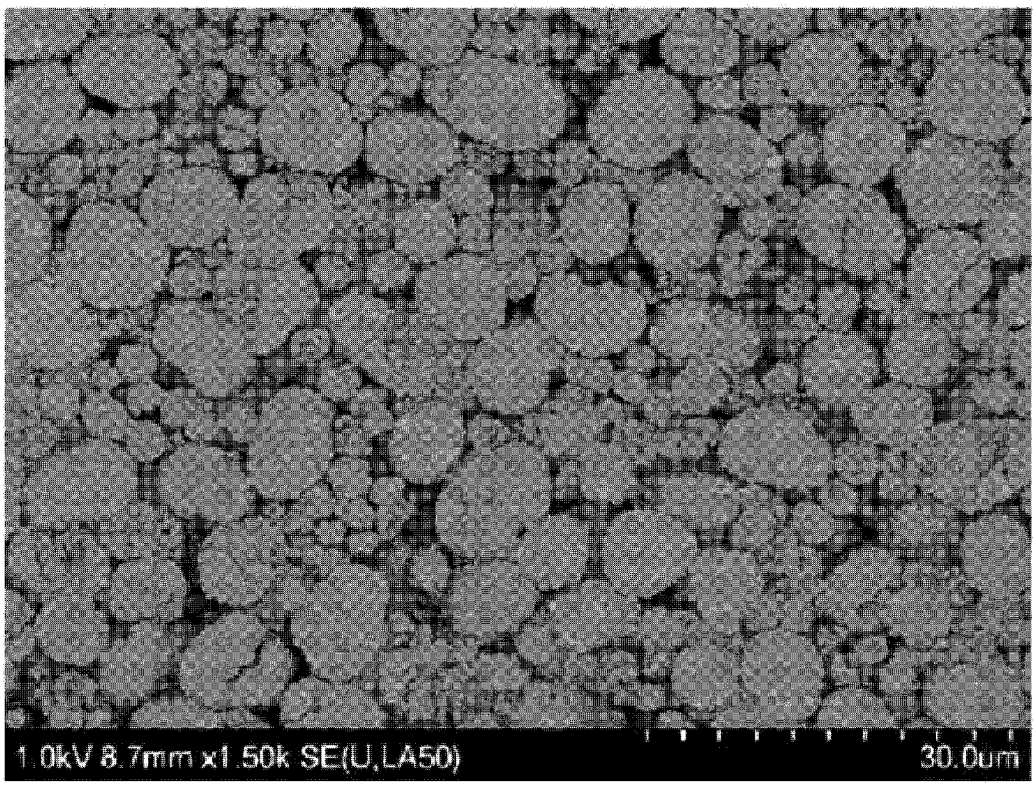
[도8]



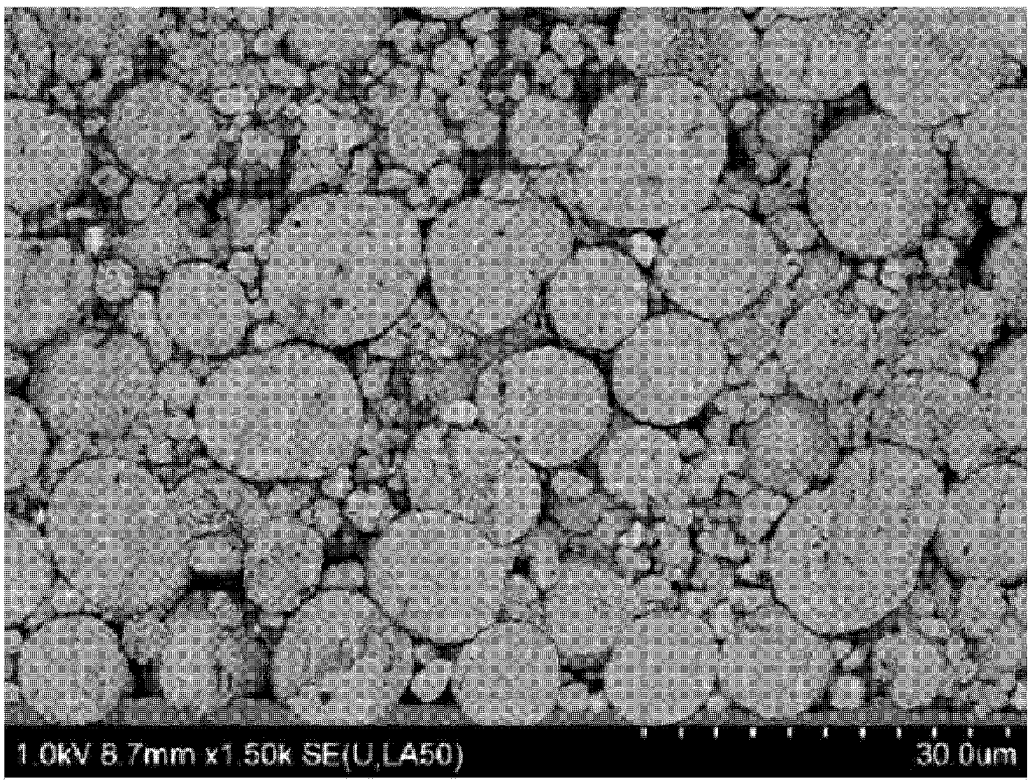
[도9]


1.5kV 8.8mm x1.50k SE(U,LA50)
30.0um

[도10]


1.0kV 8.7mm x1.50k SE(U,LA50)
30.0um

[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021165

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/0587**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 50/107**(2021.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 단입자(single particle), 2차 입자(secondary particle), Si/C, 흑연(graphite), 공극(porosity), 크랙(crack)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0080727 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 14 June 2022 (2022-06-14) See claims 1, 4, 10 and 11; paragraphs [0070]-[0074], [0163], [0174], [0178], [0205] and [0231]; and table 1.	1-8,10,12,13,16-18
Y		9,11,14,15
Y	KR 10-2009-0067769 A (LG CHEM, LTD.) 25 June 2009 (2009-06-25) See claims 1-6; and paragraph [0064].	9,11
Y	KR 10-2021-0143853 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 29 November 2021 (2021-11-29) See claim 1; and paragraph [0080].	14,15
A	KR 10-2016-0035334 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 31 March 2016 (2016-03-31) See entire document.	1-18

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 April 2024	**01 April 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/021165

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0051863 A (LG CHEM, LTD.) 15 May 2019 (2019-05-15) See entire document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/021165

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0080727 A	14 June 2022	CN 116569361 A	08 August 2023
		EP 4250398 A1	27 September 2023
		JP 2023-553058 A	20 December 2023
		WO 2022-124774 A1	16 June 2022
KR 10-2009-0067769 A	25 June 2009	KR 10-1225882 B1	24 January 2013
KR 10-2021-0143853 A	29 November 2021	CN 113875046 A	31 December 2021
		CN 113875046 B	18 July 2023
		CN 116741938 A	12 September 2023
		EP 3926713 A1	22 December 2021
		EP 3926713 A4	13 April 2022
		EP 3926713 B1	17 May 2023
		HU E061914 T2	28 August 2023
		JP 2022-530744 A	01 July 2022
		JP 7295265 B2	20 June 2023
		KR 10-2539346 B1	02 June 2023
		US 11450842 B2	20 September 2022
		US 2022-0093906 A1	24 March 2022
		WO 2021-217576 A1	04 November 2021
KR 10-2016-0035334 A	31 March 2016	KR 10-2303569 B1	16 September 2021
		US 10879524 B2	29 December 2020
		US 2016-0087261 A1	24 March 2016
KR 10-2019-0051863 A	15 May 2019	CN 110574194 A	13 December 2019
		CN 110574194 B	03 June 2022
		CN 110582875 A	17 December 2019
		CN 110582875 B	21 April 2023
		CN 111213264 A	29 May 2020
		CN 111213264 B	24 June 2022
		EP 3609002 A2	12 February 2020
		EP 3609002 A4	05 August 2020
		EP 3609003 A1	12 February 2020
		EP 3609003 A4	22 April 2020
		EP 3683873 A2	22 July 2020
		EP 3683873 A4	05 August 2020
		EP 3683873 B1	12 April 2023
		JP 2020-525990 A	27 August 2020
		JP 2020-532842 A	12 November 2020
		JP 2020-537324 A	17 December 2020
		JP 7045549 B2	01 April 2022
		JP 7045586 B2	01 April 2022
		JP 7047217 B2	05 April 2022
		KR 10-2019-0051862 A	15 May 2019
		KR 10-2019-0051864 A	15 May 2019
		KR 10-2264736 B1	15 June 2021
		KR 10-2460353 B1	31 October 2022
		US 11258056 B2	22 February 2022
		US 11532807 B2	20 December 2022
		US 2020-0083524 A1	12 March 2020
		US 2020-0119341 A1	16 April 2020
		US 2020-0343536 A1	29 October 2020

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/021165

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/0587**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 50/107**(2021.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 단입자(single particle), 2차 입자(secondary particle), Si/C, 흑연(graphite), 공극(porosity), 크랙(crack)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0080727 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.06.14 청구항 1, 4, 10, 11; 단락 [0070]-[0074], [0163], [0174], [0178], [0205], [0231]; 표 1	1-8,10,12,13,16-18
Y		9,11,14,15
Y	KR 10-2009-0067769 A (주식회사 엘지화학) 2009.06.25 청구항 1-6; 단락 [0064]	9,11
Y	KR 10-2021-0143853 A (컨템포러리 엠퍼렉스 테크놀로지 씨오., 리미티드) 2021.11.29 청구항 1; 단락 [0080]	14,15
A	KR 10-2016-0035334 A (삼성에스디아이 주식회사) 2016.03.31 전체 문헌	1-18
A	KR 10-2019-0051863 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.15 전체 문헌	1-18

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년04월01일(01.04.2024)	**2024년04월01일(01.04.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

허주형

전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/021165

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0080727 A	2022/06/14	CN 116569361 A	2023/08/08
		EP 4250398 A1	2023/09/27
		JP 2023-553058 A	2023/12/20
		WO 2022-124774 A1	2022/06/16
KR 10-2009-0067769 A	2009/06/25	KR 10-1225882 B1	2013/01/24
KR 10-2021-0143853 A	2021/11/29	CN 113875046 A	2021/12/31
		CN 113875046 B	2023/07/18
		CN 116741938 A	2023/09/12
		EP 3926713 A1	2021/12/22
		EP 3926713 A4	2022/04/13
		EP 3926713 B1	2023/05/17
		HU E061914 T2	2023/08/28
		JP 2022-530744 A	2022/07/01
		JP 7295265 B2	2023/06/20
		KR 10-2539346 B1	2023/06/02
		US 11450842 B2	2022/09/20
		US 2022-0093906 A1	2022/03/24
		WO 2021-217576 A1	2021/11/04
KR 10-2016-0035334 A	2016/03/31	KR 10-2303569 B1	2021/09/16
		US 10879524 B2	2020/12/29
		US 2016-0087261 A1	2016/03/24
KR 10-2019-0051863 A	2019/05/15	CN 110574194 A	2019/12/13
		CN 110574194 B	2022/06/03
		CN 110582875 A	2019/12/17
		CN 110582875 B	2023/04/21
		CN 111213264 A	2020/05/29
		CN 111213264 B	2022/06/24
		EP 3609002 A2	2020/02/12
		EP 3609002 A4	2020/08/05
		EP 3609003 A1	2020/02/12
		EP 3609003 A4	2020/04/22
		EP 3683873 A2	2020/07/22
		EP 3683873 A4	2020/08/05
		EP 3683873 B1	2023/04/12
		JP 2020-525990 A	2020/08/27
		JP 2020-532842 A	2020/11/12
		JP 2020-537324 A	2020/12/17
		JP 7045549 B2	2022/04/01
		JP 7045586 B2	2022/04/01
		JP 7047217 B2	2022/04/05
		KR 10-2019-0051862 A	2019/05/15
		KR 10-2019-0051864 A	2019/05/15
		KR 10-2264736 B1	2021/06/15
		KR 10-2460353 B1	2022/10/31
		US 11258056 B2	2022/02/22
		US 11532807 B2	2022/12/20
		US 2020-0083524 A1	2020/03/12
		US 2020-0119341 A1	2020/04/16
		US 2020-0343536 A1	2020/10/29