

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 5월 9일 (09.05.2019)



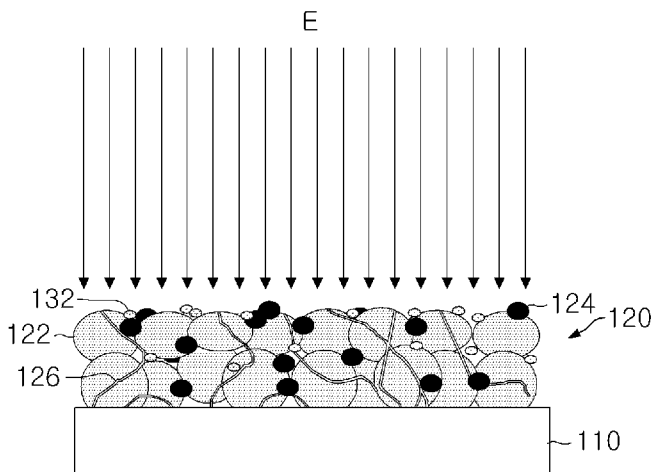
(10) 국제공개번호

WO 2019/088758 A2

- (51) 국제특허분류: H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/013253
- (22) 국제출원일: 2018년 11월 2일 (02.11.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0145554 2017년 11월 2일 (02.11.2017) KR
10-2018-0131263 2018년 10월 30일 (30.10.2018) KR
- (71) 출원인: 한국전기연구원 (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) [KR/KR]; 51543 경상남도 창원시 성산구 불모산로 10번길 12, Gyeongsangnam-do (KR).
- (72) 발명자: 최정희 (CHOI, Jeong Hee); 48107 부산시 해운대구 세실로 80, 101동 501호, Busan (KR). 이상민 (LEE, Sang Min); 51587 경상남도 창원시 진해구 석동로 67번길 5, 205호, Gyeongsangnam-do (KR). 이민호 (LEE, Min Ho); 51543 경상남도 창원시 성산구 불모산로 10번길 12, Gyeongsangnam-do (KR). 이철호 (LEE, Cheol Ho); 53330 경상남도 거제시 동부면 함박금길 10, Gyeongsangnam-do (KR). 배중욱 (BAE, Jong Wook); 47017 부산시 사상구 주례로 93, 103동 1401호, Busan (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 총정 (HMP IP GROUP); 06251 서울시 강남구 역삼로 120, 5층 (역삼동, 정보역삼빌딩), 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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).

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE FOR RAPIDLY RECHARGEABLE LITHIUM SECONDARY BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 급속 충전 가능한 리튬 이차전지용 음극 및 그 제조방법



(57) Abstract: Disclosed is a rapidly rechargeable lithium secondary battery. The present invention provides a negative electrode for a lithium secondary battery, the negative electrode being characterized by including: a current collector; a negative electrode material layer which is formed on the current collector and includes negative electrode active material particles, conductive material particles, and a binder; and a surface layer which is formed on the surface of the negative electrode material layer, is formed of insulating particles that are inert with respect to lithium, and partially covers the negative electrode material layer. According to the present invention, a negative electrode for a lithium secondary battery having a high charging speed without lifetime degradation can be provided.

(57) 요약서: 급속 충전 가능한 리튬 이차 전지가 개시된다. 본 발명은 집전체; 상기 집전체 상에 형성되며, 음극 활물질 입자, 도전체 입자 및 바인더를 포함하는 음극재층; 및 상기 음극재층 표면에 형성되며, 리튬에 대하여 비활성인 절연성 입자이고 상기 음극재층을 부분적으로 차폐하는 표면층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다. 본 발명에 따르면, 높은 충전 속도 및 수명 저하가 없는 리튬 이차 전지용 음극을 제공할 수 있게 된다.

WO 2019/088758 A2

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 급속 충전 가능한 리튬 이차전지용 음극 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 급속 충전 가능한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차전지는 크게 양극, 전해질 및 음극으로 구성된다. 보편적으로 상용화된 리튬 이차전지는 유기용매와 리튬염으로 구성된 액체 전해질내에 15~25 μm 두께의 고분자 분리막이 추가된 구조로 되어, 방전시에는 Li^+ 이온이 음극에서 양극으로 이동하고 Li 이 이온화되면서 발생된 전자도 음극에서 양극으로 이동하며, 충전시에는 이와 반대로 이동한다. 이러한 Li^+ 이온 이동의 구동력은 두 전극의 전위차에 따른 화학적 안정성에 의해 발생된다. 음극에서 양극으로 또 양극에서 음극으로 이동하는 Li^+ 이온의 양에 의해 전지의 용량(capacity, Ah)이 결정된다.
- [3] 전지의 충방전에서 충전속도라는 용어를 사용하는데, 충전속도는 전지 용량에 대한 상대적인 개념으로서, 1C의 충전속도는 전지의 용량에 해당하는 전하량을 1시간에 충전 또는 방전하는 전류를 말한다. 리튬이온전지는 충전 속도가 보통 0.2~0.3C 정도로서 완전 충전을 위해서는 3 ~ 5시간 정도 소요된다.
- [4] 특히 전기 자동차용 리튬 이차 전지는 주행거리를 늘리기 위하여 에너지 밀도를 증가시켜야 하는데, 이에 수반되는 긴 충전 시간으로 불편이 있고, 이는 전기 자동차 시장의 확대에 걸림돌로 작용하고 있다.
- [5] 급속 충전을 위해서 보다 높은 충전 속도를 이용할 수 있지만, 이 때 극판이 얇거나 낮은 로딩 레벨에서는 양호한 급속 충전 특성을 나타내나 높은 로딩 레벨에서는 전극 특히 음극의 열화가 발생하게 된다.
- [6] 종래에는 음극 활물질인 흑연의 표면 처리를 통해 활성화 사이트를 늘려 이온 전도도나 전기 전도도를 높여 급속 충전 특성을 높이거나, 활물질에 다공성 구조를 도입하거나, 도전성 재료와 복합화하는 방식 등으로 급속 충전 특성을 개선하고자 하는 시도가 있었다. 그러나, 이러한 접근 방법은 초기효율의 저하나 부피당 에너지 밀도 감소를 유발하거나 급속 충전에는 효과가 있으나 급속 방전에는 그다지 큰 효과를 나타내지 않는 경우가 많았다. 또한, 종래의 방법들은 제조 방법이 복잡하여 제조 비용이 소요된다는 단점을 갖고 있다.
- [7] 따라서, 셀의 에너지 밀도의 감소를 최소화하면서 급속충전이 가능한 음극 제조 기술의 확보가 중요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 급속 충전용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 또한 본 발명은 간단한 제조 방법으로 낮은 제조 비용이 소요되는 급속 충전용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [10] 또한 본 발명은 전술한 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 집전체; 상기 집전체 상에 형성되며, 음극 활물질 입자, 도전재 입자 및 바인더를 포함하는 음극재층; 및 상기 음극재층 표면에 형성되며, 리튬에 대하여 비활성인 절연성 입자이고 상기 음극재층을 부분적으로 차폐하는 표면층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- [12] 본 발명에서 상기 표면층은, 상기 음극재의 표면 면적에서 표면층이 차지하는 면적은 50% 미만, 더 바람직하게는 10% 미만일 수 있다.
- [13] 본 발명에서 상기 표면층은 절연성의 금속 산화물, 금속 질화물 및 금속 산질화물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함할 수 있고, 구체적으로 상기 표면층은 Al_2O_3 , ZnO , CuO , BeO , Be_2O , Be_2O_3 , Be_6O , Na_2O , MgO , P_2O_5 , K_2O , CaO , MoO , MoO_2 , MoO_3 , NiO , NiO_2 , CoO , CoO_3 , CoO_2 , Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 및 ZrO_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 산화물을 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명에서 상기 표면층의 절연성 입자는 음극 활물질 입자 사이에서 상기 음극 활물질 입자가 접촉하여 생성되는 네크(neck) 부근 또는 입자의 에지(edge)에 집중될 수 있다.
- [15] 상기 표면층은 음극재 표면으로부터의 침투 깊이가 1~10 마이크로미터 미만인 것이 바람직하다.
- [16] 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은, 집전체 상에 음극 활물질, 도전재 및 바인더로 이루어진 음극재를 도포하는 단계; 및 상기 음극재 표면을 리튬에 대하여 비활성인 절연성 입자로 표면 처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 음극 제조 방법을 제공한다.
- [17] 본 발명에서 상기 표면 처리 단계는 기상 증착법에 의해 수행될 수 있다.
- [18] 이와 달리, 상기 표면 처리 단계는, 절연성 입자를 용매에 분산하여 코팅 용액을 제조하는 단계; 코팅 용액을 상기 음극재 상에 도포하는 단계; 및 도포된 코팅 용액을 건조하여 표면층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 용매는 글리세롤이고, 상기 코팅 용액의 절연성 입자 농도는 2~8 wt%인 것이 바람직하다.
- [19] 본 발명에서 상기 건조 단계는 100~150 °C에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따르면, 높은 충전 속도 및 수명 저하가 없는 리튬 이차 전지용 음극을 제공할 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 본 발명의 음극 구조를 모식적으로 설명하는 도면이다.
- [22] 도 2는 종래의 음극 구조에서 충전시 전극 내에서의 전계 분포를 모식적으로 도시한 도면이다.
- [23] 도 3은 도 1의 음극 구조의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 음극 구조를 모식적으로 도시한 도면이다.
- [24] 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 샘플의 충전 속도에 따른 충전 거동을 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 5는 본 발명의 실시예에 따라 제조된 샘플의 충전 시간을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [26] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 샘플의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 7은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 각 셀의 사이클 특성을 도시한 그래프이다.
- [28] 도 8은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 셀의 사이클 테스트 전후의 음극 표면을 관찰한 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써 본 발명을 상술한다.
- [30] 도 1은 본 발명의 음극 구조를 모식적으로 설명하는 도면이다.
- [31] 도 1을 참조하면, 음극(100)은 집전체(110), 음극재(120) 및 표면층(130)을 포함하여 구성된다. 상기 음극재는 음극 활물질 입자(122), 도전재 입자(122) 및 바인더(126)를 포함하여 구성된다. 상기 음극재(120)의 표면에는 상기 음극재(120)를 부분적으로 차폐하는 표면층(130)이 형성되어 있다. 상기 표면층(130)은 매우 낮은 농도($\#/cm^2$)의 물질층이다. 구체적으로, 상기 음극재의 표면적을 100%라고 할 때, 상기 음극재 표면 중 표면층(130)이 차지하는 면적은 약 50% 미만, 약 40% 미만, 약 30% 미만, 약 20% 미만, 약 10% 미만, 약 5% 미만, 약 1% 미만일 수 있다.
- [32] 도 2 및 3은 본 발명의 일실시예에 따른 음극의 급속 충전 메커니즘을 설명하기 위한 도면이다.
- [33] 먼저, 도 2는 종래의 음극 구조에서 충전시 전극 내에서의 전계 분포를 모식적으로 도시한 도면이다.
- [34] 도 2를 참조하면, 집전체(10) 상의 음극재(20)는 음극 활물질 입자(22), 도전재 입자(24) 및 바인더(26)를 포함하여 구성된다.
- [35] 도시된 바와 같이, 음극재(20)는 활물질 입자(22), 도전재 입자(24) 및

바인더(26)로 구성되어 국부적으로 표면 구조 및/또는 조성의 불균일성이 존재할 수 있다. 즉, 음극 표면에는 위치에 따른 조성 변화가 존재하며 저항은 국부적으로 불균일하게 되며, 이에 따라, 음극(20) 표면에는 위치에 따라 인가되는 전계 밀도가 상이하게 될 수 있다. 예컨대, 음극 표면 중 특히 활물질 입자가 접촉하는 neck(neck) 부분에는 높은 전계 밀도가 가해질 수 있다. 급속 충방전시 국부적으로 매우 높은 전계 밀도가 가해지면 해당 부분의 급속한 열화가 발생하며, 이는 사이클 특성의 저하로 이어지게 된다. 또한 전극 표면 내에 에지 효과(edge effect)에 의해 전류밀도가 입자의 에지(edge) 부분에 상대적으로 집중되는 현상으로 인해 음극의 열화가 발생한다.

[36] 도 3는 도 2의 음극 구조의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 음극 구조를 모식적으로 도시한 도면이다.

[37] 도 3을 참조하면, 음극재(120)는 활물질 입자(122), 도전재 입자(124) 및 바인더(126)를 포함할 수 있다.

[38] 본 발명에서 상기 활물질로는 탄소재, 리튬 금속, 실리콘, 주석, 안티몬, 인 또는 이들 금속의 합금을 사용할 수 있다. 또한, 상기 탄소재로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유, 열분해 탄소 등의 결정질 또는 비정질 탄소로 이루어진 물질 중에서 적어도 하나가 사용될 수 있다. 또한, 상기 활물질로는 상기 탄소재 입자 표면을 Nb_2O_5 , SiO_x , 금속 인화물($MePx$), LTO, CNT 등으로 표면 처리한 것을 사용할 수도 있다.

[39] 또한, 상기 도전재 입자(124)는 카본블랙(carbon black), 흑연, 탄소섬유, 카본 나노튜브, 금속분말, 도전성 금속산화물, 유기 도전재 등을 사용할 수 있다. 또한, 상기 바인더로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, styrene butadiene rubber), 카르복시메틸 셀룰로스(CMC, carboxymethyl cellulose) 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[40] 본 발명에서 절연성 입자(132)로 구성되는 상기 절연성 표면층(130)의 기능은 다음의 메커니즘으로 설명할 수 있다. 다만, 후술하는 메커니즘은 본 발명의 이해를 도모하기 위한 것으로 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것은 아니다.

[41] 절연성 입자(132)로 구성되는 상기 절연성 표면층(130)은 국부적인 전계 밀도의 분포를 개선할 수 있다. 본 발명에서 도입된 절연성 입자(128)는 음극재 표면을 전기적으로 차폐하여 표면에 가해지는 전계밀도를 변화시킨다. 도시된 바와 같이 도 2의 국부적인 전계 밀도의 집중이 절연성 입자(128)의 존재에 의해 균질화 될 수 있다. 예컨대, 활물질이 접촉하는 neck 부분에 높은 빈도 및 밀도로 존재하여, 이 부분에 집중되는 전계 밀도를 감소시킬 수 있다. 물론, 전계 밀도의 변화에는 다른 양상 예컨대 전술한 것과 달리 균질화된 전계밀도를

비균질화하는 메커니즘이 작용할 수도 있을 것이다.

- [42] 또한, 본 발명에서 상기 절연성 표면층(130)은 음극재층 표면을 물리적으로 스크리닝한다. 국부적으로 존재하는 절연성 입자는 리튬과 반응하지 않으므로 해당 표면 영역에서의 리튬 삽입이 제한되고, 음극재와 전해질의 물리적인 접촉 또한 제한된다.
- [43] 전술한 음극재 표면 특성의 변화는 후술하는 충방전 특성의 향상을 설명할 수 있는 주요한 원인으로 이해할 수 있다.
- [44] 본 발명에서 상기 절연성 표면층은 음극재 표면으로부터의 침투 깊이가 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 10 μm 초과인 경우 입자층의 절연 효과로 전류를 방해하여 용량, 출력 등의 성능 저하가 발생할 수 있다. 또한 본 발명에서 상기 절연성 표면층은 음극재 표면에 걸쳐 단속적으로 분포되며, 활물질 입자의 에지(edge) 및 입자 사이에 집중될 수 있다.
- [45] 본 발명에서 상기 절연성 입자는 예컨대 Al_2O_3 , ZnO , CuO , BeO , Be_2O , Be_2O_3 , Be_6O , Na_2O , MgO , P_2O_5 , K_2O , CaO , MoO , MoO_2 , MoO_3 , NiO , NiO_2 , CoO , CoO_3 , CoO_2 , Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 및 ZrO_2 와 같은 절연성을 갖는 금속의 산화물, 금속 질화물 또는 금속 산질화물일 수 있다. 본 발명에서 상기 음극(120)의 표면은 절연성 표면층으로 표면 처리되어 있다. 본 발명에서 상기 절연성 입자(132)는 충방전 상황에서 전해질 내의 리튬 금속 또는 리튬 이온에 대하여 실질적으로 비활성인 물질로 이루어져 있다. 따라서, 리튬 이차 전지의 음극 활물질은 상기 절연성 입자에서 배제된다.
- [46] 본 발명에서 절연성 표면층은 다양한 방식으로 도입될 수 있다. 예컨대, 절연성 입자 슬러리의 도포 또는 기상 증착과 같은 증착 방식이 사용될 수 있다. 상술한 방식들에서 미량의 절연성 입자는 상대적으로 불안정한 사이트인 활물질 입자 간의 네크 부분이나 인접한 활물질 입자 사이에 집중될 수 있다.
- [47] 기상 증착 방식의 경우 원자층 증착 기법(Atomic Layer Deposition)과 같은 매우 얇은 두께의 절연성 입자층의 구현이 가능한 기법이 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [48] 이하에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한다.
- [49]
- [50] <실시예 1>
- [51] 먼저, 양극으로 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 양극 활물질, 슈퍼 P를 도전제, PVDF를 바인더로 95:2.5:2.5의 중량비로 혼합하여 양극재를 제조하였다. 제조된 양극재를 로딩 레벨을 3.0 mAh/cm² 기준으로 L/L=16.4 mg/cm², 합제밀도:3.0 g/cc로 Al 호일 상에 도포하여 양극을 제조하였다.
- [52] 다음으로, 음극으로 그래파이트를 음극 활물질, PVDF를 바인더로 96:4의 중량비로 혼합하여 음극재를 제조하였다. 제조된 음극재를 Cu 호일 상에 L/L=11.1 mg/cm², 합제밀도:1.5 g/cc로 도포하였다. 이어서, 제조된 음극재 표면을

알루미늄으로 표면 처리하였다. 표면 처리 방법은 다음과 같다. 먼저, 평균 입경 50 nm 이하인 알루미늄 분말을 글리세롤에 분산하여 4wt% 농도의 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 12 시간 동안 교반한 후 분산된 용액을 음극재 표면에 도포한 후 200°C의 온도에서 건조하여 음극을 제조하였다.

[53] 전해액으로는 EC/EMC/DEC가 부피비 3:5:2로 함유된 혼합물에 1M LiPF₆ 전해액을 제조하였다.

[54] 제조된 양극을 직경 14 mm, 음극을 직경 16 mm로 편칭하여 2032 코인셀을 제조하였다.

[55]

[56] 실시예 1과의 비교를 위하여 표면 처리를 하지 않은 음극을 사용하여 동일한 방식으로 2032 코인셀을 제조하였다.

[57]

[58] <실시예 2>

[59] 그라파이트 표면에 MoP 코팅된 음극재를 사용한 것 외에는 실시예 1과 마찬가지로 음극을 제조하였다. MoP 코팅된 음극재의 표면을 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 표면 처리하였다. 그 외의 코인 셀 구성은 실시예 1과 동일하게 하였다.

[60]

[61] 실시예 1 및 2에서 제조된 코인 셀의 충전 특성을 측정하였다. 충전 속도는 0.5C, 1C, 3C 및 6C로 달리하여 CC/CV 충전하고 방전은 1C로 CC 방전하였다. 전압 범위는 2.5~4.2V로 하여 각 방전 속도에서 5회의 사이클을 반복하였다.

[62] 도 4는 실시예 1 및 2의 충전 속도에 따른 충전 거동을 나타낸 그래프이다.

[63] 도 4를 참조하면, 실시예 1(MO-treated) 및 실시예 2(MO-treated after MP-coated)의 코인 셀에서 비교예(reference) 보다 고율 충전시의 용량이 높게 나타남을 알 수 있다.

[64] 도 5는 실시예 1 및 2의 충전 시간을 측정한 결과를 나타낸 그래프이고, 아래 표 1은 각 샘플별로 SOC 80% 도달 시간을 정리하여 나타낸 표이다.

[65] [표1]

구분	SOC 80% 도달시간
Reference	X (SOC 79% 도달 -19분 소요)
MO-treated	14분
MP-coated	11.7분
MO-treated after MP-coated	11.2분

[66] 도 5 및 표 1을 참조하면, 총 충전량을 100%로 가정할 경우, 6C rate로 충전을 80%에 도달하는 도달 시간을 측정하였을 때, 표면 산화물 처리한 샘플(MO-treated)의 경우 비교예(reference)에 비해 충전 시간 단축 효과를 확인할

수 있다. 한편, MoP 처리 후 표면 산화 처리한 샘플(MO-treated after MP-coated)의 경우에도 MoP 처리만 행한 샘플(MP-coated)에 비해 충전 시간 단축 효과가 있음을 보여준다. 도 6은 실시예 1 및 2의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 사이클 수명 측정을 위한 충방전 조건은 충전 : 6C CC/CV to 1/10C, 방전 : 1C / CC 전압 범위 : 2.5 ~ 4.2 V로 하였다.

[67] 도 6을 참조하면, 금속 산화물 표면 처리(MO-treated, MO-treated after MP-coated)한 경우 전극의 사이클 수명이 향상됨을 확인할 수 있다.

[68]

[69] <실시예 3>

[70] 실시예 1과 마찬가지로 방식으로 양극 및 음극을 제조하되, 음극재의 표면에 알루미늄, 산화아연(ZnO) 및 산화구리(CuO)로 표면 처리한 후, EC/EMC/DEC 가 부피비 3:5:2로 함유된 혼합물에 1M LiPF₆ 전해액으로 2032 코인 셀을 제조하고, 충방전 특성을 측정하였다. 테스트 조건은 1.7C CC/CV to 1/10C, Discharge : 1C / CC, Potential range : 2.5 ~ 4.2 V로 하였다.. 다만 이 때 실시예 1 보다 로딩 레벨(4.0 mAh/cm² 기준)을 높게 하였는데, 본 실시예에서의 각 전극의 로딩 레벨 및 충방전 용량 특성을 표 2에 나타내었다.

[71] [표2]

구분		L/L(mg/cm ²)	Density(g/c c)	Charge(mAh /g)	Discharge(mA h/g)	ICE(%)
Ref	음극	14.1	1.68	205	178	86.8
	양극	24.2	2.93			
Al ₂ O ₃	음극	14.2	1.66	207	180	86.9
	양극	24.3	2.87			
ZnO	음극	14.1	1.63	208	181	87.0
	양극	24.1	2.89			
CuO	음극	14.3	1.61	204	177	86.7
	양극	24.1	2.91			

[72] 도 7은 제조된 각 셀의 사이클 특성을 도시한 그래프이다. 도 7을 참조하면 로딩 레벨이 증가한 경우에도 Ref 샘플에 비해 표면 처리된 샘플들의 특성이 향상됨을 알 수 있다. 또한, 알루미늄 이외에 산화아연(ZnO) 및 산화구리(CuO)를 표면 처리하는 경우에도 비슷한 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[73] <실시예 4>

[74] 로딩 레벨을 2.0 mAh/cm² 기준으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 셀을 제조하였다. 제조된 셀을 500 사이클의 충방전 테스트를 수행하였다. 비교를 위해 실시예 2의 Ref. 셀도 마찬가지로 조건으로 테스트하였다.

- [75] 도 8은 사이클 테스트 전후의 셀의 음극 표면을 관찰한 사진이다.
- [76] 도 8의 (a)는 Ref. 셀의 테스트 전 사진, (b)는 Ref. 셀의 테스트 후 사진, (c)는 본 실시예의 셀의 테스트 전 사진이고, (d)는 본 실시예의 셀의 테스트 후 사진이다.
- [77] 위 사진들로부터 Ref. 셀의 경우 사이클 테스트를 거치면서 수지상(dendrite)의 리튬 석출이 발생하였으나, 본 실시예에서 제조된 셀의 음극에서는 이러한 현상이 발견되지 않음을 알 수 있다.
- [78] 한편, 도 9는 본 실시예의 셀의 테스트 후의 단면을 촬영한 전자현미경 사진이다. 도 9의 (a)는 단면을 촬영한 전자현미경 사진이고, (b) 내지 (f)는 (a) 사진의 영역을 EDS 분석한 결과를 나타낸 사진이다. 도 9의 (a), (c) 및 (e)를 참조하면, 음극재 입자 사이 또는 네크 부근에서 Al_2O_3 가 하방으로 침투하였음을 알 수 있고, 침투 깊이는 음극재 표면으로부터 대략 $10 \mu m$ 정도임을 알 수 있다.
- [79]
- [80] <실시예 5>
- [81] 로딩 레벨 2.0 mAh/cm^2 기준으로 셀을 제조하였다. 이 때, 음극재 표면 처리를 위한 알루미늄의 농도를 달리하여 음극 표면을 처리하여 셀을 제조하였다. 나머지 제조 조건은 실시예 1과 동일하게 하였다. 충방전 과정은 Charge : 6C CC/CV to 1/10C, Discharge : 1C / CC, Potential range : 2.5 ~ 4.2 V로 하였다.
- [82] 표 3에 50 사이클에서의 잔류 용량비 측정 결과를 나타내었다.

[83] [표3]

구분		잔류용량비(%)
Ref.		83.7
Al_2O_3	2 wt%	90.1
	4 wt%	93.0
	6 wt%	92.0
	8 wt%	89.2

- [84] 이상, 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용하여 당업자가 가할 수 있는 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것임을 잘 알 수 있을 것이다.

산업상 이용가능성

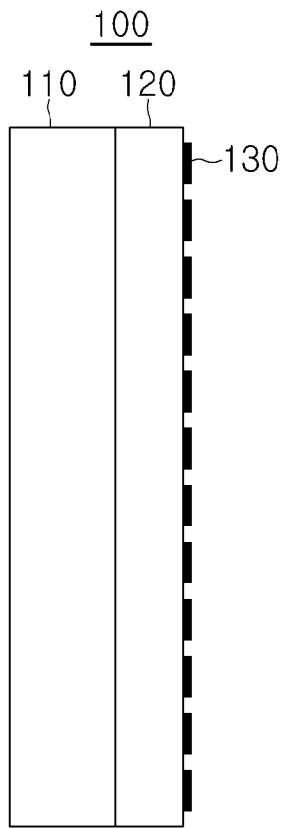
- [85] 본 발명은 리튬 이차전지에 적용 가능하다.
- [86]

청구범위

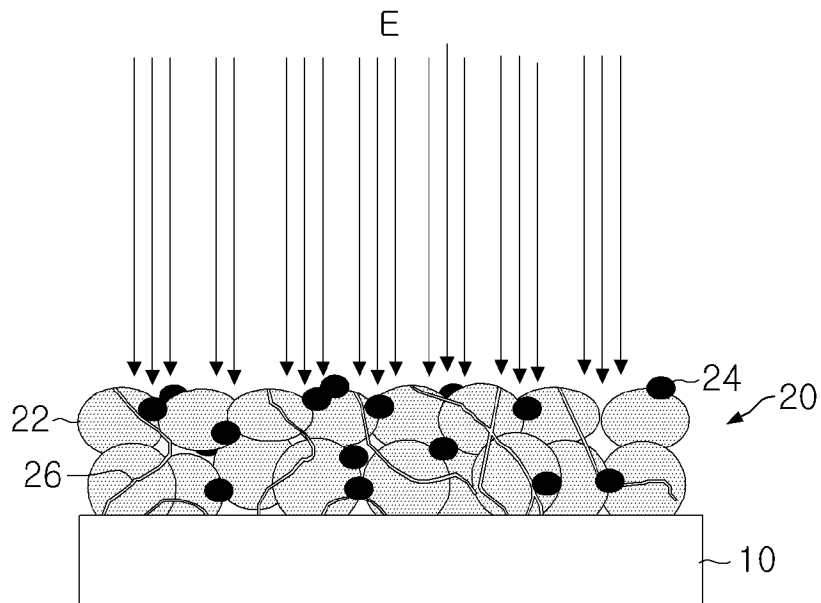
- [청구항 1] 집전체;
 상기 집전체 상에 형성되며, 음극 활물질 입자, 도전재 입자 및 바인더를 포함하는 음극재층; 및
 상기 음극재층 표면에 형성되며, 리튬에 대하여 비활성인 절연성 입자이고 상기 음극재층을 부분적으로 차폐하는 표면층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 표면층은,
 상기 음극재의 표면 면적에서 표면층이 차지하는 면적은 50% 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 표면층은,
 상기 음극재 표면적에서 표면층이 차지하는 면적은 10% 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 표면층은 절연성의 금속 산화물, 금속 질화물 및 금속 산질화물로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 표면층은 Al_2O_3 , ZnO , CuO , BeO , Be_2O , Be_2O_3 , Be_6O , Na_2O , MgO , P_2O_5 , K_2O , CaO , MoO , MoO_2 , MoO_3 , NiO , NiO_2 , CoO , CoO_3 , CoO_2 , Cr_2O_3 , Cr_3O_4 , NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 및 ZrO_2 로 이루어진 그룹 중에서 선택된 최소한 1종의 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 표면층의 절연성 입자는 음극 활물질 입자 사이에 집중되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 표면층은 상기 음극 활물질 입자가 접촉하여 생성되는 네크(neck) 부근 또는 입자의 에지(edge)에 집중되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 표면층은 음극재 표면에서부터 음극재로 침투하고 침투 깊이는 10 마이크로미터 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 9] 집전체 상에 음극 활물질, 도전재 및 바인더로 이루어진 음극재를 도포하는 단계; 및
 상기 음극재 표면을 리튬에 대하여 비활성인 절연성 입자로 표면

- 처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지의 음극 제조 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 표면 처리 단계는 기상 증착법에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 음극 제조 방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 표면 처리 단계는,
절연성 입자를 용매에 분산하여 코팅 용액을 제조하는 단계;
코팅 용액을 상기 음극재 상에 도포하는 단계; 및
도포된 코팅 용액을 건조하여 표면층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 용매는 글리세롤인 것을 특징으로 하는 음극의 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 코팅 용액의 절연성 입자 농도는 2~8 wt%인 것을 특징으로 하는 음극의 제조 방법.
- [청구항 14] 제9항에 있어서,
상기 건조 단계는 100~150 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 음극의 제조 방법.
- [청구항 15] 제9항에 있어서,
상기 표면층의 침투 깊이는 10 마이크로미터 이하인 것을 특징으로 하는 음극의 제조 방법.

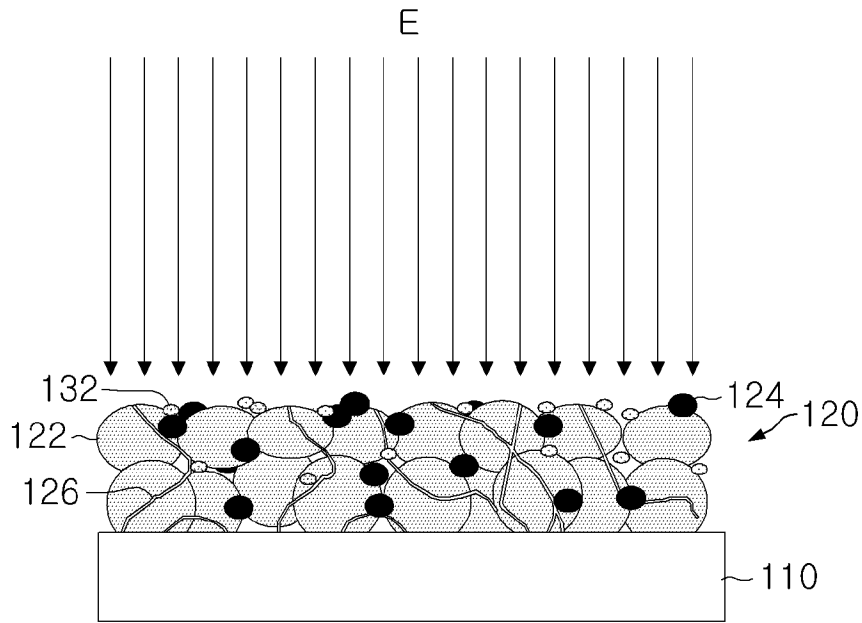
[도1]



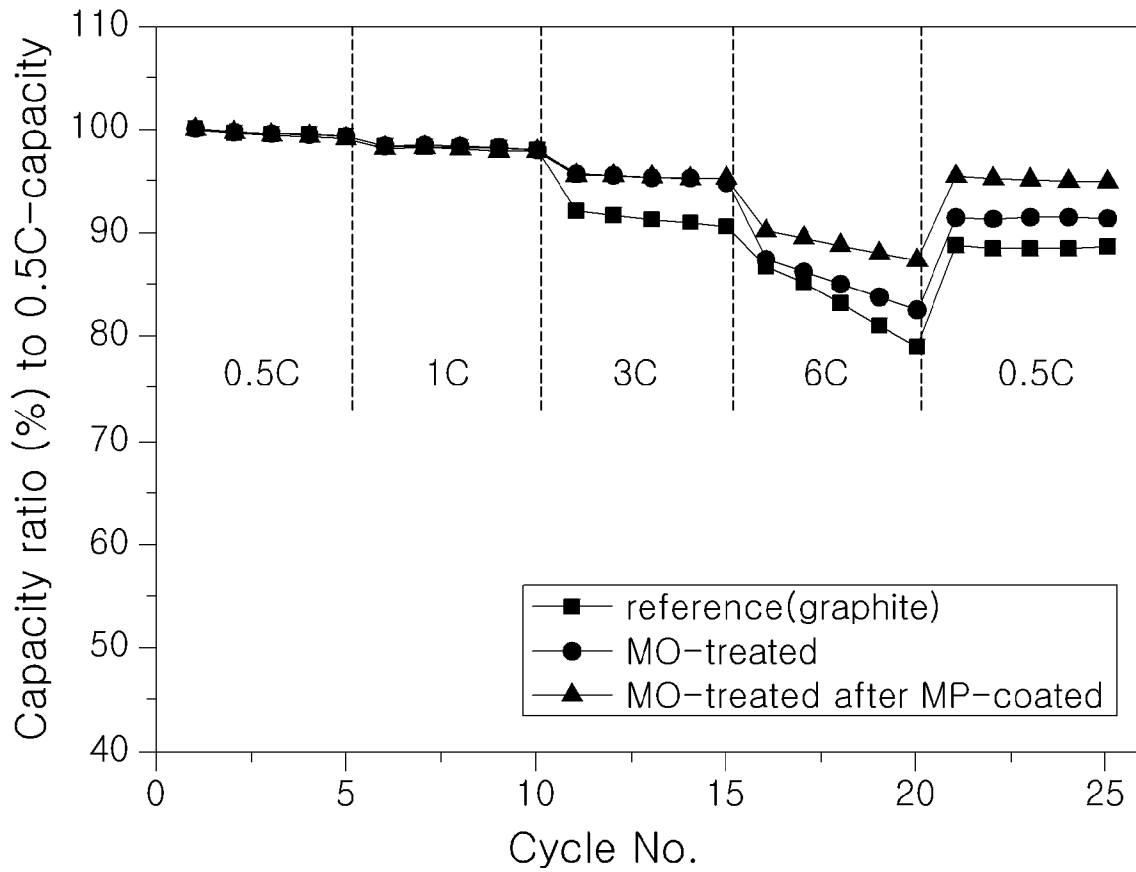
[도2]



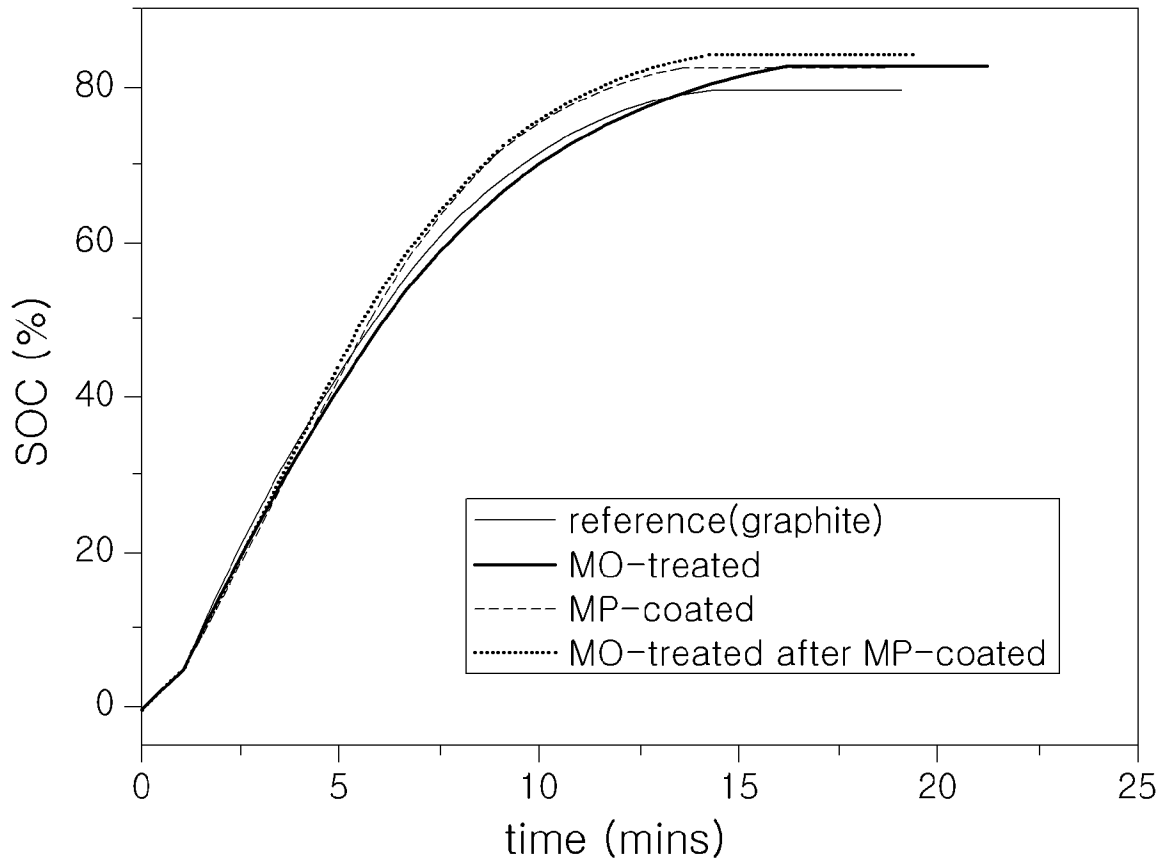
[도3]



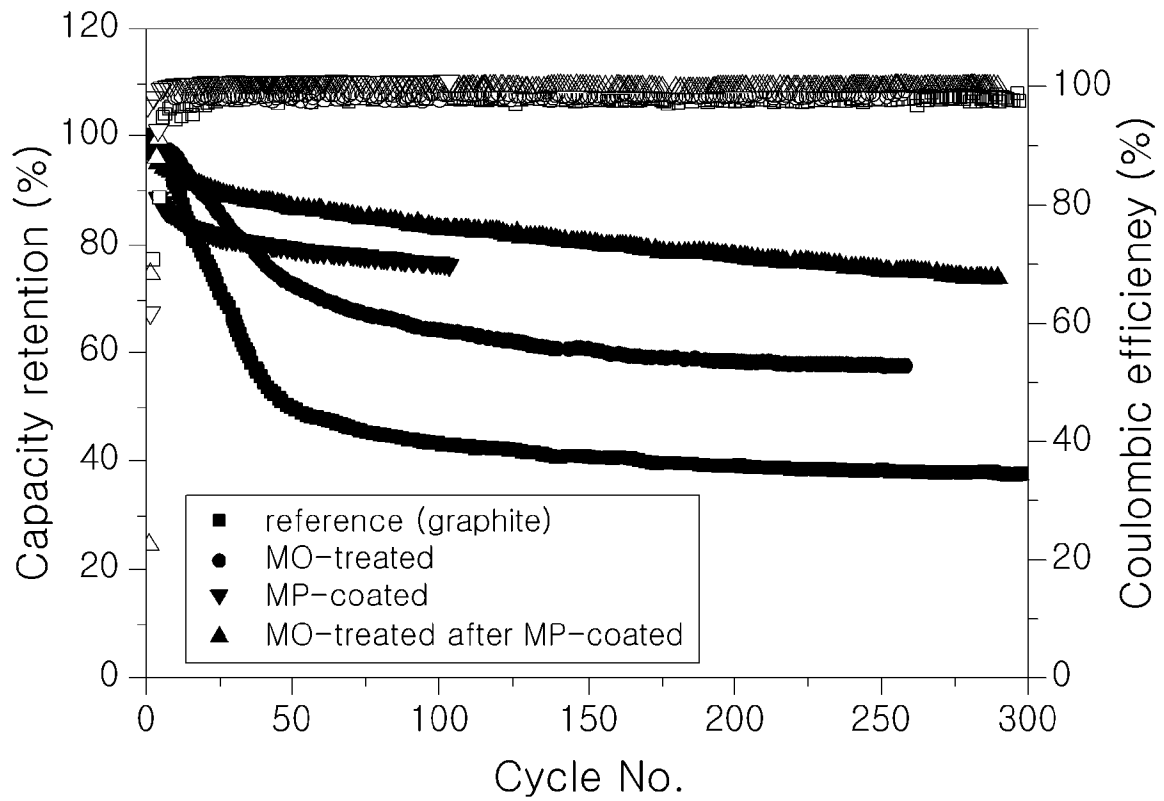
[도4]



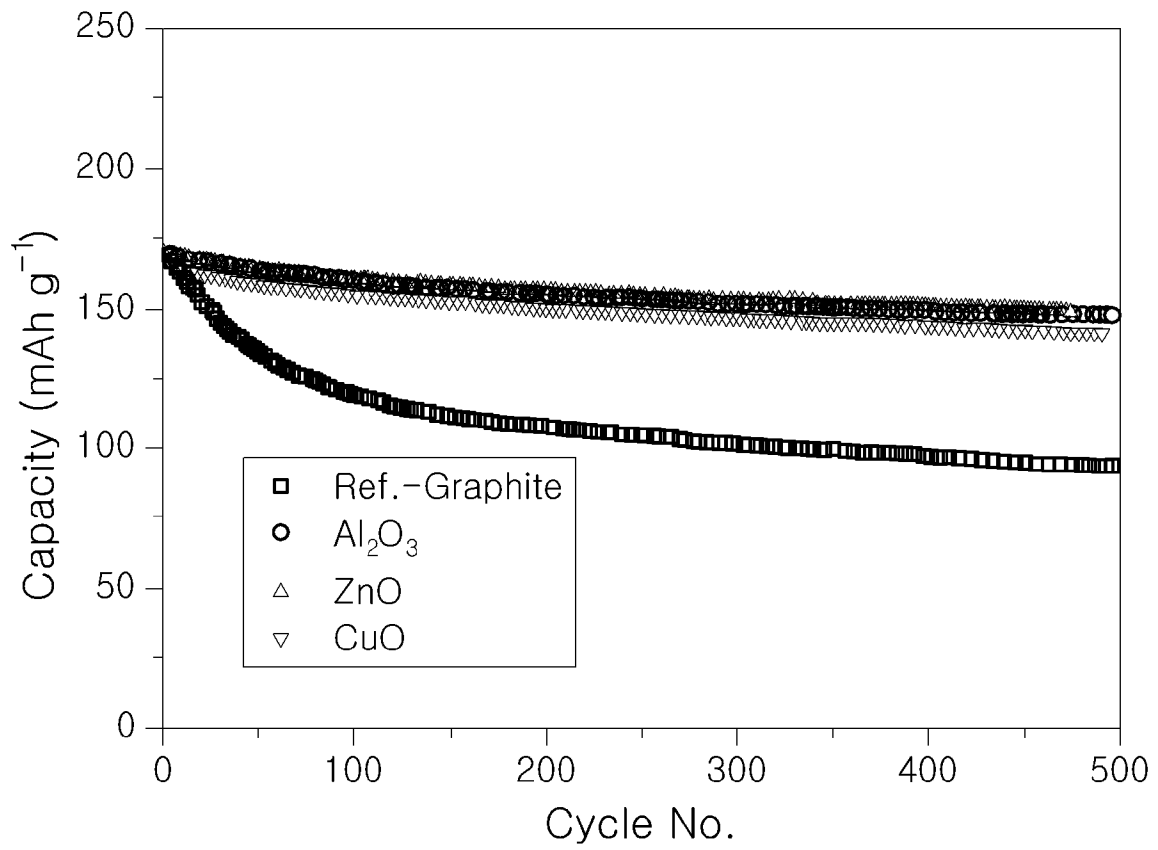
[도5]



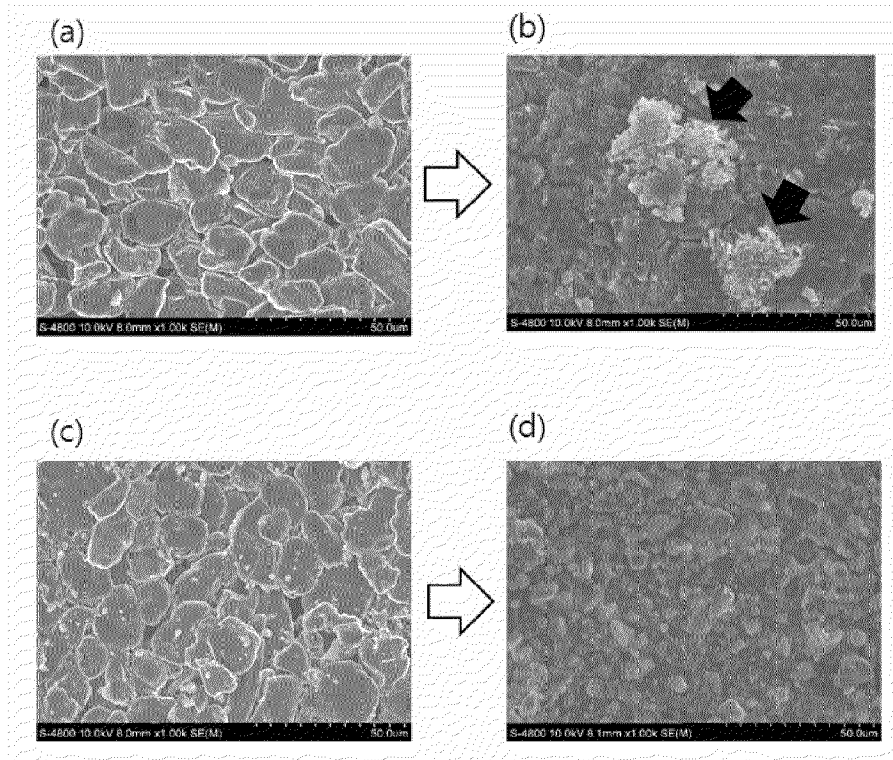
[도6]



[도7]



[도8]



[도9]

