



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0027953
 (43) 공개일자 2018년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0115261
 (22) 출원일자 2016년09월07일
 심사청구일자 2017년11월24일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
손병국
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
장민철
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
김성호, 박형달

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 전극용 다공성 집전체 및 이를 포함하는 리튬 전극**

(57) 요약

본 발명은 기공에 리튬 이온 전도성 물질이 코팅된 다공성 집전체 및 이를 포함하는 리튬 전극에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬 전극용 다공성 집전체는 탄성계수가 1 Gpa 초과 5 Gpa 미만인 리튬 이온 전도성 물질이 코팅되어 있어, 리튬 전극에 적용 시 리튬 덴드라이트의 형성 및 성장이 억제되는 효과를 나타낸다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

최정훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박창훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

표면에 리튬 이온 전도성 물질이 코팅된 다공성 집전체로서,

상기 리튬 이온 전도성 물질은 탄성계수가 1 Gpa 초과 5 Gpa 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체의 재질은 탄소; Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Ru, Pt, Ir, Al, Sn, Bi, Si, Sb 및 이들의 합금으로 구성되는 군에서 선택되는 금속; 또는 표면에 상기 금속이 코팅된 고분자 섬유 부직포;인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체의 리튬 이온 전도성 물질 코팅 전 기공도는 50 내지 99%인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체의 리튬 이온 전도성 물질 코팅 전 기공의 평균 입경은 5 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체의 두께는 10 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 물질은 리튬 이온 전도도가 10^{-7} S/cm 이상인 유기 또는 무기 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 물질은 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리에틸렌글리콜, 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌이민, 폴리페닐렌 테레프탈아미드, 폴리메톡시 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 및 폴리2-메톡시 에틸글리시딜에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 유기 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 물질은 LiPON, 하이드라이드계 화합물, 티오리시콘계 화합물, 나시콘계 화합물, 리시콘계 화합물 및 페로브스카이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 무기 화합물인 것을 특징으로

하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 물질은 1 내지 20 μm 두께로 코팅되는 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체.

청구항 10

다공성 집전체 및 리튬 금속을 포함하는 리튬 전극에 있어서,

상기 다공성 집전체는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 리튬 전극용 다공성 집전체인 것을 특징으로 하는 리튬 전극.

청구항 11

제10항의 리튬 전극을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기공에 리튬 이온 전도성 물질이 코팅된 다공성 집전체 및 이를 포함하는 리튬 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북, PC, 나아가 전기 자동차까지 에너지 저장 기술의 적용 분야가 확대되고 있다. 이에 따라 가볍고 오래 사용할 수 있으며 신뢰성이 높은 고성능의 이차전지 개발이 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0004] 리튬이차전지의 음극 활물질로는 리튬 금속, 탄소계 물질, 실리콘 등이 사용되고 있으며, 이 중 리튬 금속은 가장 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 장점을 지니고 있어, 지속적 연구가 이루어지고 있다.

[0005] 리튬 전극은 통상적으로 평면의 구리 또는 니켈 포일을 집전체로 하고, 그 위에 리튬 포일을 부착시켜 제조된다. 이러한 평면 집전체를 사용할 경우, 집전체를 통해 리튬 포일로 이동하는 전자는 단일 방향의 흐름으로 이동하게 되는데, 이로 인해 리튬 표면의 전자 밀도 불균일 현상이 발생하게 되며, 리튬 덴드라이트가 형성될 수 있는 문제점이 있다.

[0006] 이와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 다공성 집전체 및 상기 다공성 집전체의 기공 내에 삽입된 리튬 금속으로 이루어지는 리튬 전극이 제안되었다. 다공성 집전체를 이용한 리튬 전극은 활물질인 리튬 금속과 집전체의 접촉 면적이 넓으므로, 리튬 금속 표면의 전자 분포를 균일하게 할 수 있는 장점이 있다. 이로 인해 기존의 평면 집전체와 비교하여 리튬 이용률 및 사이클 수명이 증가되고, 리튬 덴드라이트 형성이 억제되는 효과를 나타낸다.

[0007] 그러나, 상기와 같은 구조의 리튬 전극은 리튬 금속 표면이 셀 적층 구조에 의한 압력을 받지 못하게 되므로, 압력에 의한 리튬 덴드라이트 성장 억제 효과는 얻을 수 없는 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제2002-42894호, 리튬 전지

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명자들은 상기한 문제를 해결하기 위하여, 리튬 금속에 일정한 압력을 가할 수 있도록 리튬 이온 전도성 물질을 코팅한 다공성 집전체를 제조하였고, 이렇게 제조된 다공성 집전체를 리튬 전극에 적용 시 리튬 덴드라이트의 성장이 억제되는 점을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있는 다공성 집전체 및 이를 포함하는 리튬 전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 기공에 리튬 이온 전도성 물질이 코팅된 다공성 집전체로서, 상기 리튬 이온 전도성 물질은 탄성계수가 1 Gpa 초과 5 Gpa 미만인 것을 특징으로 하는 리튬 전극용 다공성 집전체 및 이를 포함하는 리튬 전극을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따른 리튬 전극용 다공성 집전체는 탄성계수가 1 Gpa 초과 5 Gpa 미만인 리튬 이온 전도성 물질이 코팅되어 있어, 리튬 전극에 적용 시 리튬 덴드라이트의 형성 및 성장이 억제되는 효과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

리튬 전극용 다공성 집전체

- [0015] **리튬 전극용 다공성 집전체**
- [0016] 본 발명은 탄성계수가 1 Gpa 초과 5 Gpa 미만인 리튬 이온 전도성 물질이 코팅된 다공성 집전체를 제공한다.
- [0017] 집전체는 외부 도선에서 제공되는 전자를 전극 활물질로 공급하거나, 반대로 전극 반응의 결과 생성된 전자를 외부 도선으로 흘려주는 역할을 하는 것으로서, 리튬 전극의 경우 통상적으로 평면의 구리 또는 니켈 포일이 사용된다. 이러한 평면 집전체는 리튬 전극 표면에 전류 및 전위 분포가 일정치 못하여 리튬 덴드라이트의 형성이 유발되는 문제가 있다.
- [0018] 본 발명의 리튬 전극용 다공성 집전체는 활물질인 리튬과 집전체와의 접촉 면적이 넓으므로, 리튬 금속 표면의 전자 분포가 보다 균일하게 되는 장점이 있다. 이로 인해 기존의 평면 집전체와 비교하여 리튬 덴드라이트 형성이 억제되는 효과를 나타낸다. 또한, 기공에 코팅된 리튬 이온 전도성 물질에 의하여 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있으므로 리튬 전극용 집전체로 활용되기에 적합하다.
- [0019] 본 발명에 따른 리튬 전극용 다공성 집전체의 재질은 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에서 통상적으로 사용되는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로 본 발명의 다공성 집전체의 재질로는 탄소, 또는 Ni, Cu, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Mo, W, Ag, Au, Ru, Pt, Ir, Al, Sn, Bi, Si, Sb 및 이들의 합금으로 구성되는 군에서 선택되는 금속 등을 들 수 있다.
- [0020] 다공성 탄소계 물질은 예를 들어 활성탄소, 그래파이트(graphite), 그래핀(graphene), 탄소나노튜브(CNT), 탄소 섬유, 카본블랙 및 탄소에어로졸로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 또한, 상기 탄소계 물질로 표면 처리된 고분자 등이 사용될 수 있다. 상기 다공성 탄소계 물질의 형태는 다양할 수 있으며, 예를 들어 펠트(felt), 페이퍼(paper), 클로스(cloth), 폼(foam) 및 메쉬(mesh)등의 형태일 수 있다.
- [0021] 탄소계 물질은 일반적인 금속보다 가벼우므로, 다공성 탄소계 물질을 사용할 경우 금속 집전체보다 약 70% 정도 전극의 무게를 감소시킬 수 있는 효과가 있다. 이에 따라, 전지 중량당 에너지 밀도를 높일 수 있는 장점이 있다. 특히, 250 μm 이하의 두께로 전극을 형성할 때 금속 집전체에 비하여 다공성 탄소체를 사용할 경우 공정상 효율을 높일 수 있다.
- [0022] 다공성 집전체로 금속 재료를 사용할 경우, 금속은 메쉬, 발포 폼, 파이버(fiber), 에칭된 금속(etched metal), 또는 앞뒤로 요철화된 형태일 수 있다. 또한, 상기와 같은 다양한 형태를 가지는 합성 섬유를 침지, 분무, 또는 진공 증착 방식으로 도금하여 제작된 금속 도금 합성 섬유가 사용될 수도 있다. 이러한 금속 집전체는 기체의

유연성이 높아 공정 중 파단이 덜 일어나는 장점이 있다.

- [0023] 또한, 상기 다공성 집전체는 표면에 금속이 코팅된 고분자 섬유 부직포일 수 있다. 이러한 집전체는 금속 집전체에 비하여 가벼워 고 에너지 밀도 구현이 가능하고, 탄소계 집전체에 비하여 내구성이 우수한 장점이 있다.
- [0024] 상기 고분자 섬유로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 및 폴리아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며, 바람직하기로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 사용한다. PET는 비중이 작아 가볍고, 강도 및 유연성이 우수한 장점이 있다.
- [0025] 상기 고분자 섬유는 구체적으로 미세 기공을 갖는 다공성 부직포일 수 있다. 고분자 섬유 부직포는 직경 0.5 내지 20 μm 의 고분자 섬유가 서로 얽혀 3차원 네트워크 구조를 갖는 것으로서, 고분자 섬유 부직포는 시판되는 것을 사용하거나 직접 제조하여 사용할 수 있다.
- [0026] 고분자 섬유 부직포를 제조하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 고분자 용액을 이용한 전기 방사(electro-spinning), 멜트 스피닝(melt spinning), 전기 블로잉(electro-blowing), 멜트-블로잉(melt-blowing, 복합방사, 분할사), 스펠-본디드(spun-bonded), 에어 레이드(air laid), 또는 웨트 레이드(wet laid) 방법을 통해 제조될 수 있다. 이 중, 바람직하기로 전기 방사법을 사용한다.
- [0027] 상기 다공성 집전체는 상술한 고분자 섬유 부직포에 금속을 코팅하여 제조될 수 있다.
- [0028] 상기 고분자 섬유 부직포에 코팅되는 금속은 전도성 금속으로서 상술한 바와 같은 금속 재료가 제한 없이 사용될 수 있으나, 바람직하기로 구리, 니켈, 알루미늄, 크롬, 아연 및 스테인레스스틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있고, 바람직하기로 구리이다. 구리는 리튬 전극의 작동 범위에서 전기화학적으로 비활성을 나타내며, 환원 반응에 대하여 안정하고 전기 전도도가 높은 장점이 있다.
- [0029] 상기 고분자 섬유 부직포에 금속을 코팅하는 방법은 본 발명에서 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 도금, 스퍼터링, 이온 플레이팅, 아크 증착, 이온빔 보조 증착, 진공 증착 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0030] 또는, 기공 크기보다 작은 금속 분말을 바인더 및 용매와 혼합하여 슬러리를 형성한 후, 이를 고분자 섬유 부직포에 코팅, 스프레이, 디핑하고 열풍 건조 또는 열 압착 등을 통하여 금속 분말을 고정시키는 방법을 사용할 수 있다.
- [0031] 이 중 바람직하기로 부직포의 기공을 막지 않으면서 고르게 코팅될 수 있도록 도금 방법을 사용한다.
- [0032] 이때, 상기 금속은 리튬 전극 총 중량의 7 내지 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 만일 금속의 함량이 상기 범위 미만이면 고분자 섬유 부직포의 표면에 금속으로 완전히 코팅되기 어려우므로 집전체의 성능을 확보하기 어렵다. 또한, 상기 범위를 초과하면 집전체의 중량이 증가하며, 리튬 금속이 채워질 수 있는 기공 부피가 줄어들게 되므로 고용량 전극을 구현할 수 없는 문제점이 있다.
- [0033] 같은 이유로, 상기 금속은 고분자 섬유에 0.1 내지 2 μm 두께로 균일하게 코팅되는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명에서 사용되는 다공성 집전체는 리튬 이온 전도성 물질 코팅 전의 기공도가 50 내지 99%, 보다 바람직하기로 60 내지 90%이다. 이때 기공도는 다공성 집전체 전체 부피에 대하여 기공이 차지하는 부피비를 의미하는 것으로서, (다공성 집전체의 무게)/(다공성 집전체의 측정 부피*집전체의 이론 밀도)로 계산할 수 있다. 기공도가 상기 범위를 만족할 때, 활물질인 리튬 금속과의 접촉 표면적을 극대화 할 수 있으며 내구성이 높고 공정성이 우수하므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [0035] 상기 다공성 집전체의 리튬 이온 전도성 물질 코팅 전 기공의 평균 입경은 5 내지 500 μm , 바람직하기로 10 내지 100 μm 일 수 있다. 만일 기공의 평균 입경이 5 μm 미만이면 기공 내에 리튬 금속이 충분한 양으로 삽입될 수 없어 전지 용량이 저하되는 문제점이 있고, 100 μm 를 초과하면 내구성이 저하되고 리튬 덴드라이트 성장 억제 효과를 확보할 수 없으므로 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [0036] 상기 다공성 집전체의 두께는 바람직하기로 10 내지 200 μm , 보다 바람직하기로 50 내지 150 μm 이다. 10 μm 미만의 집전체 두께는 공정상 구현이 어렵고, 리튬 금속이 충분한 양으로 삽입될 수 없으므로 전지 용량을 확보할 수 없는 문제점이 있고, 집전체의 두께가 200 μm 를 초과하면 전극이 두꺼워짐에 따라 저항이 급증하여 전지 성능이 저하되는 문제점이 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [0037] 본 발명의 리튬 전극용 다공성 집전체는 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하기 위하여 탄성계수가 1 Gpa 초과 5

Gpa 미만인 리튬 이온 전도성 물질로 이루어진 코팅층을 포함한다.

- [0038] 다공성 집전체는 상기한 바와 같이 전극 활물질인 리튬 금속과의 접촉 표면적이 최대화되어 평면 집전체에 비하여 전류 밀도의 불균형이 감소하고, 이에 따라 리튬 덴드라이트 성장이 억제되는 장점이 있다. 그러나, 다공성 집전체를 사용한 리튬 전극의 경우 리튬 금속이 집전체의 기공 내에 삽입되어 있어 셀 적층 구조에 의한 압력을 받지 못하게 되고, 이에 따라 압력에 의한 리튬 덴드라이트 성장 억제 효과를 얻을 수 없는 단점이 있다. 결국, 생성되는 리튬 덴드라이트의 부피 및 표면적이 커지게 되어, 다공성 집전체를 사용함에 따른 효과를 더 이상 얻을 수 없게 된다.
- [0039] 본 발명은 이러한 문제점을 해결하고자, 다공성 집전체에 적절한 인장 강도를 가지는 리튬 이온 전도성 물질을 코팅하여, 기공에 충전되는 리튬 금속에 압력이 가해질 수 있도록 하였다.
- [0040] 이때 리튬 이온 전도성 물질은 탄성계수가 1 Gpa 초과 5 Gpa 미만인 것이 바람직하다.
- [0041] 탄성계수(modulus of elasticity)는 탄성 물질이 응력을 받았을 때 일어나는 변형률의 정도를 나타낸 것으로서, 물질이 압력에 저항하는 정도를 의미한다. 즉, 변형이 잘 일어나지 않는 단단한 물질일수록 큰 탄성계수 값을 갖는다. 본 명세서에서 의미하는 탄성계수는 체적 탄성계수(k)로서, 하기 수학적 1로 표현될 수 있다.
- [0042] [수학적 1]
- [0043] $k = \Delta P / (\Delta V / V)$
- [0044] (상기 수학적 1에서, ΔP 는 압력의 변화이며, ΔV 는 부피 변화, V 는 최초 부피를 의미한다)
- [0045] 상기 리튬 이온 전도성 물질은 탄성계수가 큰 물질일수록 충방전에 따른 전극의 부피변화에 높은 내성을 나타내며, 리튬 덴드라이트 억제 효과도 더 크게 나타난다. 그러나, 탄성계수가 커질수록 전지의 저항은 증가하며, 이에 따라 전지의 속도 및 출력 특성이 저하된다.
- [0046] 본 발명자들의 실험 결과, 리튬 이온 전도성 물질의 탄성계수가 상기 범위를 만족할 때, 전지 저항이 크게 증가하지 않는 범위 내에서 리튬 덴드라이트 억제 효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.
- [0047] 상기 리튬 이온 전도성 물질은 상기 탄성계수를 만족하며, 리튬 이온 전도도가 10^{-7} S/cm 이상인 유기 또는 무기 화합물일 수 있다.
- [0048] 상기 유기 화합물은 이온 전도성을 갖는 고분자일 수 있다. 이온 전도성 고분자는 사슬 내에 리튬 이온과 배위 결합을 형성할 수 있는 복수의 전자 주개 원자 또는 원자단을 가지며, 고분자 사슬 분절의 국부적 움직임에 의하여 배위결합이 가능한 위치들 사이에서 리튬 이온을 이동시킬 수 있다.
- [0049] 이러한 이온 전도성 고분자는 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-co-HFP), 폴리에틸렌이민, 폴리페닐렌 테레프탈아미드, 폴리메톡시 폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트, 및 폴리2-메톡시 에틸글리시딜에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하기로 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)를 사용한다.
- [0050] 상기 이온 전도성 고분자는 이온 전도도의 향상을 위하여 리튬 염을 더 포함할 수 있다. 이때 사용될 수 있는 리튬 염의 종류는 특별히 한정하지 않으며, 예를 들어 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, (FSO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 리튬 보레이트, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0051] 상기 무기 화합물은 예를 들어 LiPON, 하이드라이드(hydride)계 화합물, 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물, 나시콘(NASICON)계 화합물, 리시콘(LISICON)계 화합물 및 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0052] 상기 하이드라이드(hydride)계 화합물은 LiBH₄-Li, Li₃N, Li₂NH, Li₂BNH₆, Li_{1.8}N_{0.4}C_{10.6}, LiBH₄, Li₃P-LiCl, Li₄SiO₄, Li₃PS₄ 또는 Li₃SiS₄일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- [0053] 상기 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물은 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 또는 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 나시콘(NASICON)계 화합물은 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 또는 $\text{LiTi}_{0.5}\text{Zr}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 리시콘(LISICON)계 화합물은 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물은 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 1$) 또는 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 일 수 있고, 구체적으로 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 또는 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 본 발명에서 다공성 집전체에 코팅되는 리튬 이온 전도성 물질은 집전체 기공 내에 삽입되는 리튬 금속에 적절한 압력을 가함으로써 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하는 역할을 한다.
- [0058] 상기 리튬 이온 전도성 물질을 다공성 집전체에 코팅하는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 통상의 방법이 사용될 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 리튬 이온 전도성 물질이 이온 전도성 고분자인 경우, 스핀 코팅, 스프레이 코팅, 닥터블레이드 코팅, 딥 코팅 등과 같은 통상의 습식 공정에서 사용되는 방법을 사용할 수 있다. 바람직하기로, 다공성 집전체의 표면에 리튬 이온 전도성 물질이 고르게 코팅될 수 있도록 딥 코팅법을 사용한다.
- [0060] 리튬 이온 전도성 물질이 무기 화합물인 경우, 전자빔 증착법, 유기금속 화학 기상 증착법, 반응성 스퍼터링, 고주파 스퍼터링법, 및 마그네트론 스퍼터링법 중 선택된 방법이 이용될 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하기로 반응성 스퍼터링법을 사용한다.
- [0061] 상기 리튬 이온 전도성 물질은 1 내지 20 μm 의 두께로 다공성 집전체에 코팅된다. 만일, 코팅층의 두께가 상기 범위 미만이면 충분한 리튬 덴드라이트 성장 억제 효과를 얻을 수 없고, 상기 범위를 초과하면 전지의 저항이 증가하여 용량이 감소하는 문제가 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.

[0063] **리튬 전극**

- [0064] 본 발명은 전술한 바의 리튬 이온 전도성 물질이 코팅된 다공성 집전체를 포함하는 리튬 전극을 제공한다.
- [0065] 상기 리튬 전극은 활물질로 리튬 금속을 포함하며, 리튬 금속은 상기 다공성 집전체의 외부에 부착되거나 집전체 내부에 포함될 수 있다.
- [0066] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전극은 리튬 금속 포일이 다공성 집전체의 일면에 부착된 구조일 수 있다.
- [0067] 본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 리튬 금속은 다공성 집전체의 기공 내에 삽입된 구조일 수 있다. 이 경우, 리튬 금속을 기공 내에 삽입하는 방법은 특별히 제한되지 않으며 다양할 수 있다. 예를 들어, 전기 도금법, 용융법, 박막제조기술로 기공 내에 리튬 금속을 충전하거나, 페이스트 도포 방식으로 리튬 입자를 집전체 기공 내에 균일하게 충전하는 방법을 들 수 있다.
- [0068] 상기 '박막제조기술'은 수분이 없는 분위기하에서 물리적으로 증착하는 기술을 말하며, 이러한 박막제조기술의 예로는 가열 증착법, 전자선 증착법, 이온선 증착법, 스퍼터링법, 아크 증착법 및 레이저 어블레이션 증착법 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 페이스트 도포 방식은 리튬 또는 리튬 합금 입자와 용매를 페이스트화 하여 도포하거나, 리튬 입자와 PVDF 등의 결합제를 용매와 혼합하여 페이스트화하여 도포하는 방식을 들 수 있다.
- [0070] 또한, 다공성 집전체 위에 리튬 금속 포일을 올린 후 압착을 실시하여 고밀도의 리튬 전극을 제조할 수 있다. '압착'이라 함은 압력을 가해 고밀도화하는 것을 말하며, 압착에 사용되는 수단으로는 롤 프레스 또는 판상 프레스를 들 수 있고, 이 때 가해지는 압력은 통상 1 내지 10 kg/cm^2 이다.
- [0071] 이와 같이 제조된 리튬 전극에서 리튬 금속은 리튬 이온 전도성 물질의 코팅층 외부에 존재하게 되나, 전지의 충방전이 반복됨에 따라 리튬 이온은 다공성 집전체와 리튬 이온 전도성 물질의 코팅층 사이에 침투하고, 이것

이 환원되면 리튬 금속이 집전체와 코팅층 사이에 위치한 형태가 된다. 즉, 리튬 전극은 리튬 금속 표면에 보호층을 더 포함하는 것과 같은 구조가 되어, 리튬 덴드라이트의 생성 및 성장이 효과적으로 억제될 수 있게 된다.

[0072] 본 발명의 리튬 전극은 부가적으로 리튬 이온 전도성 보호막을 더 포함할 수 있다.

[0073] 상기 보호막은 리튬 전극의 적어도 일면에 부착되어 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하며, 분리막의 역할을 대신할 수도 있다. 이러한 보호막의 소재는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며 전술한 바의 리튬 이온 전도성 물질이 사용될 수 있다.

[0074] 상기 보호막의 두께는 얇을수록 전지의 출력 특성에 유리하나, 일정 두께 이상이어야만 리튬 덴드라이트 성장 억제 효과를 나타낼 수 있으므로, 0.5 내지 20 μm인 것이 바람직하다.

[0076] **리튬이차전지**

[0077] 본 발명은 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하고, 음극으로서 본 발명에 따른 리튬 전극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0078] 본 발명에 따른 리튬 전극은 리튬 이온 전도성 물질이 코팅된 다공성 집전체를 포함하여 전류 밀도의 불균형이 개선되고, 리튬 덴드라이트의 형성 및 성장이 억제되므로, 리튬이차전지에 적용 시 전지의 안정성 및 사이클 특성이 향상될 수 있다.

[0079] 상기 리튬이차전지의 양극, 분리막 및 전해질의 구성은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 공지된 바를 따른다.

[0080] 양극은 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질을 포함한다.

[0081] 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질과의 접촉력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.

[0082] 전극층을 구성하는 양극 활물질은 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용 가능하다. 이러한 양극 활물질의 구체적인 예로서, 리튬 금속; LiCoO₂ 등의 리튬 코발트계 산화물; Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄(여기서, x는 0 내지 0.33임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간계 산화물; Li₂CuO₂ 등의 리튬 구리산화물; LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x=0.01 내지 0.3임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; LiMn_{2-x}MxO₂(여기서, M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x=0.01 내지 0.1임) 또는 Li₂Mn₃MO₈(여기서, M=Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합산화물; Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(여기에서, 0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1)으로 표현되는 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물; LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 황 또는 디설파이드 화합물; LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄ 등의 인산염; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0083] 이때, 전극층은 양극 활물질 이외에 바인더 수지, 도전재, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0084] 상기 바인더 수지는 전극 활물질과 도전재의 결합과 집전체에 대한 결합을 위해 사용한다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴, 폴리이미드(PI), 알긴산(Alginic acid), 알지네이트(Alginate), 키토산(Chitosan), 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0085] 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의

카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.

- [0086] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0087] 분리막은 다공성 기재로 이루어질 수 있는데, 상기 다공성 기재는, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 상기 분리막은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 및 폴리에틸렌 나프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 다공성 기재일 수 있다.
- [0089] 상기 리튬 이차 전지의 전해질은 리튬염을 포함하는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있으나 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 비수계 유기용매는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아마이드, 디메틸포름아마이드, 디옥솔란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥솔란 유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0091] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSCN, LiC₄BO₈, LiCF₃CO₂, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂) · 2NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0092] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이차성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0093] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₅Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 예시로는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로펜 설통(PRS), 비닐렌 카보네이트(VC) 등을 들 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따른 리튬이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 그리고, 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0097] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

- [0099] [실시에]
- [0100] **제조예 1: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0101] (1) 실시예 1
- [0102] 하기의 방법으로 다공성 집전체 및 리튬 금속을 포함하는 리튬 전극을 제조하고, 이를 음극으로 하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0103] 직경 10 μm 의 PET 섬유로 이루어진 기공도 85%, 두께 120 μm 의 PET 부직포에 구리를 0.5 μm 두께로 도금하여, 기공도 85%, 기공 평균 입경 50 μm , 두께 120 μm 의 다공성 집전체를 제조하였다.
- [0104] 아세톤 8 ml에 PVDF-HFP(Arkema社 Kynar2751 model, elastic modulus: 2 GPa) 2 g을 녹여 코팅 용액을 제조하고, 딥 코팅법을 이용하여 상기 다공성 집전체에 5 μm 두께의 리튬 이온 전도성 물질층을 형성하였다.
- [0105] 상기 다공성 집전체의 일면에 두께 20 μm 의 리튬 금속 호일을 올리고, 롤 프레스를 이용한 압착법(압력 2kg/cm²)을 통해 리튬 금속을 다공성 집전체의 기공에 충전시켜, 구리 15 wt% 및 리튬 금속 13wt%를 포함하는 리튬 전극을 제조하였다.
- [0106] 양극 활물질로 LCO(LiCoO₂)를 사용하여 양극을 제조하였다. N-메틸피롤리돈(NMP)을 용매로, LCO: 슈퍼-피(Super-P): PVDF= 95 : 2.5 : 2.5 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하고 두께 12 μm 의 알루미늄 호일에 코팅하여 70 μm 두께의 양극을 제조하였다.
- [0107] 상기 양극 및 음극 사이에 두께 20 μm 의 폴리에틸렌을 분리막으로 개재시킨 다음, 에틸렌카보네이트(EC): 디에틸카보네이트(DEC): 디메틸카보네이트(DMC)=1:2:1 (v/v)용매에 리튬염으로 LiPF₆ 1.0 M, 첨가제로 비닐렌 카보네이트(VC) 2 중량%를 포함하는 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0109] (2) 실시예 2
- [0110] PVDF-HFP 코팅층의 두께를 1 μm 로 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0112] (3) 실시예 3
- [0113] PVDF-HFP 코팅층의 두께를 20 μm 로 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0115] (4) 실시예 4
- [0116] 탄성계수 1 GPa의 PVDF-HFP(Arkema社 Kynar2800 model)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0118] (5) 실시예 5
- [0119] 탄성계수 5 GPa의 PVDF-HFP(Arkema社 LBG model)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0121] (6) 비교예 1
- [0122] 두께 10 μm 의 구리 호일 상에 두께 20 μm 의 리튬 호일을 합지하여 리튬 전극을 제조하고, 실시예 1과 동일한 양극, 분리막, 전해액 조성으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0124] (7) 비교예 2

[0125] 다공성 집전체에 PVDF-HFP 코팅층을 형성하지 않고 리튬 금속을 합지한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0127] **실험예 1: 전지 성능 평가**

[0128] 상기 제조예 1에서 제조된 각 전지에 대하여 성능 평가를 수행하였다. 이때, 충전 및 방전 조건은 다음과 같다.

[0129] 충전: 율속 0.2C, 전압 4.25V, CC/CV (5% current cut at 1C)

[0130] 방전: 율속 0.5C, 전압 3V, CC

[0131] 상기 조건으로 사이클을 반복하면서 전지의 초기 용량과 대비하여 방전용량이 80%에 도달했을 때의 사이클 수를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2
방전용량 80%도달 사이클수	195	145	168	134	126	75	140

[0134] 실험 결과, 다공성 집전체를 사용한 전극이 평면 집전체를 사용한 전극에 비하여 우수한 결과를 나타내었다. 또한, 다공성 집전체에 2 Gpa의 탄성계수를 나타내는 이온 전도성 물질을 두께 1 내지 20 μm로 코팅하여 리튬 전극을 제조한 경우(실시예 1 내지 3), 코팅층이 없는 비교예 2와 비교하여 우수한 사이클 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 한편, 실시예 4 및 5의 경우는 코팅층이 없는 경우와 비교하여서도 다소 낮은 전지 수명을 나타내었다. 이로부터, 적절한 강도를 부여하여 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하기 위해서는 이온 전도성 물질의 탄성계수가 1 Gpa 초과 5 Gpa 미만의 범위를 갖는 것이 바람직함을 확인할 수 있다.