



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월02일
 (11) 등록번호 10-1833974
 (24) 등록일자 2018년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0178401
 (22) 출원일자 2016년12월23일
 심사청구일자 2016년12월23일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020130117689 A
 KR1020160088699 A
 C. Ban et al., "Atomic layer deposition of amorphous TiO₂ on graphene as an anode for Li-ion batteries", Nanotechnology 24 (2013) 424002

(73) 특허권자
주식회사 포스코
 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
재단법인 포항산업과학연구원
 경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)
 (72) 발명자
박윤철
 부산 수영구 수영로408번길 55, 102동 1101호 (남천동, 우성보라아파트)
조문규
 경북 포항시 남구 지곡로 260, 107동 504호(지곡동, 그린아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극은 집전체 위에 금속 산화물층; 및 상기 금속 산화물층 위에 위치하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 금속 산화물층은 제1 금속을 포함하는 제1 금속 산화물층 및 제2 금속을 포함하는 제2 금속 산화물층을 포함하고, 상기 제1 금속과 상기 제2 금속은 상이하다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/0428 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

김진홍

경북 포항시 남구 지곡로 155, 7동 303호 (지곡동,
교수아파트)

김영상

인천광역시 연수구 송도문화로28번길 28, 102동
1704호(송도동, 송도글로벌캠퍼스푸르지오)

명세서

청구범위

청구항 1

집전체 위에 위치하는 금속 산화물층;

상기 금속 산화물층 위에 위치하는 음극 활물질층을 포함하고,

상기 금속 산화물층은 제1 금속을 포함하는 제1 금속 산화물층 및 제2 금속을 포함하는 제2 금속 산화물층을 포함하고,

상기 제1 금속과 상기 제2 금속은 상이한 리튬 이차전지용 음극.

청구항 2

제1항에서,

상기 제1 금속 및 상기 제2 금속은 Li, Al, Ti, Hf, Zr 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 3

제1항에서,

상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층 각각의 두께는 1 nm 내지 10 nm 인 리튬 이차전지용 음극.

청구항 4

제1항에서,

상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층은 교번하여 적층된 리튬 이차전지용 음극.

청구항 5

집전체 위에 위치하는 금속 산화물층을 형성하는 단계, 그리고

상기 금속 산화물층 위에 음극 활물질층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 금속 산화물층을 형성하는 단계는,

제1 금속을 포함하는 제1 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계, 및

제2 금속을 포함하는 제2 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계를 포함하고,

상기 제1 금속과 상기 제2 금속은 상이한 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 6

제5항에서,

상기 ALD 증착법은 100 내지 180도(°C)에서 수행되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 7

제5항에서,

상기 제1 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계는,

상기 제1 금속 산화물이 0.1 내지 0.2 nm의 두께로 증착되는 공정이 2회 이상 반복되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 8

제5항에서,

상기 제2 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계는,

상기 제2 금속 산화물이 0.1 내지 0.2 nm의 두께로 증착되는 공정이 2회 이상 반복되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 9

제5항에서,

상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층 각각의 두께는 1 nm 내지 10 nm 인 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 10

제5항에서,

상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층은 교번하여 적층되는 단계를 더 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 11

제5항에서,

상기 제1 금속 및 상기 제2 금속은 Li, Al, Ti, Hf, Zr 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 12

제5항에서,

상기 ALD 증착 단계는 0.1 내지 3.0 torr 에서 수행되는 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법.

청구항 13

양극,

음극, 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 분리막을 포함하고,

상기 음극은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 소형 전자기기의 전원으로 주목받는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation) 할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.

[0004] 그러나 음극은 충방전 시 리튬이 표면에 불균일하게 증착/탈리됨에 따라 액체 전해질과 반응하여 SEI(solid-electrolyte interface)층을 생성한다. 이에 음극은 리튬을 지속적으로 소모하고 다공성 덴드라이트 형상으로

바뀌게 된다. 이러한 형상은 전지의 저항을 증가시켜 수명을 급격히 저하시키거나 분리막을 통과하여 양극 활물질과 단락을 발생시켜 화재의 위험을 증가시킨다.

[0005] 이러한 음극 특성을 개선하기 위해 다양한 코팅 소재 및 코팅법, 전해액 조성의 변경 등에 대한 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 수명이 향상된 리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

[0007] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극은 집전체 위에 위치하는 금속 산화물층; 및 상기 금속 산화물층 위에 위치하는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 금속 산화물층은 제1 금속을 포함하는 제1 금속 산화물층 및 제2 금속을 포함하는 제2 금속 산화물층을 포함하고, 상기 제1 금속과 상기 제2 금속은 상이하다.

[0009] 상기 제1 금속 및 상기 제2 금속은 Li, Al, Ti, Hf, Zr 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함한다.

[0010] 상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층 각각의 두께는 1 nm 내지 10 nm 일 수 있다.

[0011] 상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층은 교번하여 적층될 수 있다.

[0012] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법은 집전체 위에 위치하는 금속 산화물층을 형성하는 단계; 그리고 상기 금속 산화물층 위에 음극 활물질층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 금속 산화물층을 형성하는 단계는, 제1 금속을 포함하는 제1 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계, 및 제2 금속을 포함하는 제2 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1 금속과 상기 제2 금속은 상이하다.

[0013] 상기 ALD 증착법은 100 내지 180도(℃)에서 수행될 수 있다.

[0014] 상기 제1 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계는, 상기 제1 금속 산화물이 0.1 내지 0.2 nm의 두께로 증착되는 공정이 2회 이상 반복될 수 있다.

[0015] 상기 제2 금속 산화물층을 ALD 증착법으로 형성하는 단계는, 상기 제2 금속 산화물이 0.1 내지 0.2 nm의 두께로 증착되는 공정이 2회 이상 반복될 수 있다.

[0016] 상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층 각각의 두께는 1 nm 내지 10 nm 일 수 있다.

[0017] 상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층은 교번하여 적층되는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 제1 금속 및 상기 제2 금속은 Li, Al, Ti, Hf, Zr 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 ALD 증착 단계는 0.1 내지 3.0 torr 에서 수행될 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고, 상기 음극은 전술한 음극을 포함한다.

발명의 효과

[0021] 이상에서 설명한 본 발명에 의하면 금속 산화물층이 얇은 두께의 다층 구조로 제공됨으로써, 음극의 저항 증가를 억제하면서 내수화성 및 텐드라이트 형성에 의한 미세 단락의 발생을 제어할 수 있다. 또한 전지의 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 음극을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명하면 다음과 같다. 다만, 본 기재를 설명함에 있어서, 이미 공지된 기능 혹은 구성에 대한 설명은, 본 기재의 요지를 명료하게 하기 위하여 생략하기로 한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 음극 집전체 상에 위치하는 금속 산화물층을 포함한다.
- [0024] 일 실시예에 따른 음극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께를 가진다. 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 일 예로 음극 집전체는 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것을 포함할 수 있다.
- [0025] 음극 집전체는 표면에 형성된 미세한 요철을 포함함으로써 음극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 따른 음극 집전체 위에 금속 산화물층이 위치할 수 있다. 금속 산화물층은 제1 금속을 포함하는 제1 금속 산화물층 및 제2 금속을 포함하는 제2 금속 산화물층을 포함할 수 있다. 이때 제1 금속과 제2 금속은 서로 다른 금속일 수 있다.
- [0027] 제1 금속 및 제2 금속은 Li, Al, Ti, Hf, Zr 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 포함한다. 제1 금속과 제2 금속은 서로 다른 금속인 어떠한 조합도 가능하다.
- [0028] 제1 금속 산화물층 및 제2 금속 산화물층 각각의 두께는 1 nm 내지 10 nm 일 수 있다. 제1 금속 산화물층 및 제2 금속 산화물층은 ALD 증착 공정을 통해 형성될 수 있다. 이때 1회 ALD 증착 공정을 실시하는 경우 형성되는 막의 두께는 0.1 내지 0.2 nm이다. 따라서 복수회 ALD 증착 공정을 실시하여 전술한 두께를 가지는 제1 금속 산화물층 및 제2 금속 산화물층을 형성할 수 있다.
- [0029] 또한 일 실시예에 따른 금속 산화물층은 복수의 제1 금속 산화물층 및 제2 금속 산화물층을 포함할 수 있다. 다시 말해, 상기 제1 금속 산화물층 및 상기 제2 금속 산화물층은 복수회 교번하여 적층될 수 있다.
- [0030] 일 실시예에 따른 음극은 원자층 증착법을 이용하여 복수회 증착되면서도 균일한 두께의 금속 산화물층을 포함한다. 이에 따르면 단일 성분을 포함하거나 단층으로 이루어진 산화물층 대비 동일 두께에서 음극의 물리적, 화학적 성능이 우수할 수 있다.
- [0031] 구체적으로 금속 산화물층들은 리튬 이차 전지의 초기 충전 시 리튬 이온과 반응하는 일정 수준의 리튬이온 전도 특성을 가지게 된다. 또한 총 두께 20nm 이하의 박막으로 증착할 경우 전지의 저항 증가에 미치는 영향이 적을 수 있다. 또한, 음극 표면이 내구성이 뛰어난 산화물층으로 형성됨으로써 외기 및 수분에 의한 수화를 지연시키고 전해액과의 부반응을 억제할 수 있다.
- [0032] 일 실시예에 따른 금속 산화물층 위에 위치하는 음극 활물질층을 더 포함할 수 있다. 음극 활물질층은 도전제, 바인더, 충전제 등을 선택적으로 포함할 수도 있다. 음극은 금속 산화물층 위에 음극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 슬러리를 도포한 후 건조하여 제조될 수 있으며, 필요에 따라서는 슬러리에 충전제를 더 첨가할 수도 있다.
- [0033] 음극 활물질은, 일 예로, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pd, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등일 수 있다. 그러나 이들에 제한되는 것은 아니고, 바람직하게는, 결정질 탄소, 비정질 탄소, 실리콘계 활물질, 주석계 활물질, 및 실리콘-탄소계 활물질로 이루어진 군에서 선택되어 단독 또는 둘 이상의 조합일 수 있다. 이들의 구체 예나 함량 등은 통상 첨가되는 수준이다.
- [0034] 음극 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 음극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 물론, 음극 바인더로 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수도 있다.
- [0035] 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

- [0036] 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0037] 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 알칼리 금속으로는 Na, K 또는Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0038] 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용된다. 구성되는 전지에 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 가지는 재료면 어떠한 재료도 사용 가능하다. 일 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0039] 충전제는 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 일 예로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용될 수 있다.
- [0040] 이하에서 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조 방법을 설명한다.
- [0041] 먼저, 구리 재질의 음극 집전체 위에 20um 내지 수백 um 두께의 순수 리튬을 형성한다. 상기 리튬은 열증착 또는 압연 공정을 통해 제조될 수 있다.
- [0042] 이후 상기 리튬 위에 ALD 증착법으로 금속산화물층을 형성한다.
- [0043] ALD 증착법은 상기 Cu-Li 음극 집전체를 챔버 내에 위치시키는 단계, 상기 챔버 내에 금속 원자 전구체를 첨가하는 단계, 상기 챔버 내에 퍼지 가스를 첨가하는 단계, 상기 챔버 내에 산소 또는 수증기를 첨가하는 단계, 및 상기 챔버 내에 퍼지 가스를 첨가하는 단계를 포함한다. 실시예에 따라 상기 산소 또는 수증기를 첨가하는 단계 전에 플라즈마를 제공하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0044] 챔버 내부의 온도는 100 내지 180도로 유지될 수 있다. 챔버 온도가 100도 미만이면 반응 물질의 반응성이 좋지 않고, 180도를 초과하면 리튬 금속의 용점에 가까워져 리튬 금속 표면 특성이 달라지기 때문이다.
- [0045] 챔버 내부의 압력은 0.1 내지 3.0 torr일 수 있다. 압력이 0.1torr 미만이면 후속 공정에서 첨가되는 금속 원자의 반응성이 용이하지 않고, 3.0torr를 초과하면 공정 제어가 용이하지 않기 때문이다.
- [0046] 전술한 온도와 압력 조건을 만족하는 챔버 내에 상기 Cu-Li 음극 집전체를 위치시킨 후, 챔버 내로 제1 금속 원자 전구체를 반응 물질로 첨가시킨다. 제1 금속 원자의 전구체는 Li, Al, Ti, Hf, Zn, Zr 등 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다. 전구체는 리튬 금속 표면의 천연 산화층과 화학적으로 흡착될 수 있다. 미반응 전구체는 물리적으로 흡착되거나, 챔버 내에 부유한다.
- [0047] 이후 챔버 내부에 퍼지 가스를 제공한다. 퍼지 가스는 일 예로 아르곤 gas와 같은 불활성 gas일 수 있다. 퍼지 가스는 0.06 내지 20초 동안 제공될 수 있다. 챔버 내부로 퍼지 가스를 제공함으로써, 상기 챔버 내에 표류하거나 물리 흡착된 금속 전구체는 제거될 수 있다.
- [0048] 상기와 같은 단계를 거친 후, 상기 챔버 내부에 산소 또는 수증기를 제공한다. 챔버 내부에 제공되는 산소 또는 수증기는 5 내지 20초 동안 제공될 수 있다. 이러한 단계를 통하여 제1 금속 산화물층이 약 0.1 내지 0.2nm 두께로 증착될 수 있다. 본 단계 이후 반응성을 향상시키기 위해 산소 플라즈마를 제공할 수 있다.
- [0049] 이후 금속 전구체와의 반응을 통해 생성된 물질, 미반응 산소 및 수증기를 제거하기 위해 전술한 바와 동일한 종류의 퍼지 가스를 첨가한다. 약 1 내지 10nm 두께를 가지는 제1 금속 산화물층을 형성하기 위해 전술한 공정을 반복할 수 있다.
- [0050] 다음 제1 금속 산화물층 위에 제2 금속 산화물층을 형성한다. 제2 금속 산화물층은 제1 금속 산화물층과 다른 종류의 금속 원자 전구체를 사용하여 형성될 수 있다. 제2 금속 원자의 전구체는 Li, Al, Ti, Hf, Zn, Zr 등 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹으로부터 선택되며, 제1 금속 산화물층의 제1 금속과는 다른 종류의 금속 원자의 전구체를 사용한다.
- [0051] 전술한 온도와 압력 범위에서 동일한 공정을 수행하여 제2 금속 산화물층을 형성할 수 있다. 또한 전지 성능의

최적화를 위해 전술한 제1 금속 산화물층 및 제2 금속 산화물층의 증착 공정을 반복 수행하여 교번하며 위치하는 제1 금속 산화물층 및 제2 금속 산화물층을 형성할 수 있다.

- [0052] 본 발명은 원자층 증착법을 이용하여 표면을 개질한 리튬 이차 전지용 음극에 관한 것이다. 일 실시예에 따른 음극은 균일하면서도 나노 두께의 금속 산화물층을 포함할 수 있으며, 이러한 금속 산화물층은 단일 성분으로 형성되거나 단층으로 형성된 산화물층 대비 음극의 물리적, 화학적 성능이 향상될 수 있다.
- [0053] 이후 금속 산화물층 상에 음극활물질, 도전제, 바인더 및 기타첨가제를 포함하는 음극 합제 슬러리를 도포시켜 음극 활물질층을 형성할 수 있다. 이는 당업계에 공지된 방법으로 수행되며, 특별히 한정되지 않는다.
- [0054] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 음극; 양극; 및 음극과 양극 사이에 위치하는 분리막을 포함하고, 상기 음극은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 음극일 수 있다.
- [0055] 리튬 이차 전지는 사용하는 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.
- [0056] 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $Li_aA_{1-b}X_bO_2-D_c(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $LiE_{1-b}X_bO_2-D_c(0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $LiE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c(0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a \leq 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < a < 2)$; $Li_aNi_bE_cG_dO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $Li_aNiG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aCoG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMnG_bO_2(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMn_2G_bO_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $Li_aMnG_bPO_4(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$; $LiFePO_4$
- [0057] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0058] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)으로 자세한 설명은 생략

하기로 한다.

- [0059] 양극 활물질층은 양극 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0060] 양극 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 양극 바인더로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나의 전극은, 상기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체를 포함하여야 한다.
- [0061] 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0062] 양극 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 각각 제조할 수 있다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다. 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0065] 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0066] 앞에서, 본 발명의 특정한 실시예가 설명되고 도시되었지만 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형할 수 있음은 이 기술의 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 일이다. 따라서, 그러한 수정예 또는 변형예들은 본 발명의 기술적 사상이나 관점으로부터 개별적으로 이해되어서는 안되며, 변형된 실시예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다 하여야 할 것이다.