



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0160140  
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 10/058 (2022.05)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0067353

(22) 출원일자 2021년05월26일

심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지에너지솔루션  
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의  
도동, 파크원)

(72) 발명자  
이수민  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원  
오상승  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
김홍균

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전극 조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 전극 조립체 및 이를 함유하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로, 상기 전극 조립체는 양극 합제층 및 음극 합제층에 각각 함유된 양극 첨가제와 음극활물질인 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율간 비율( $CR_{lip}/CR_{Si}$ )을 특정 범위로 조절함으로써 초기 충방전 시 높은 충방전 용량과 충방전 효율을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 이후 충방전 시 용량 유지율이 우수하며, 이를 포함하는 리튬 이차전지는 고에너지 밀도와 장수명을 나타내는 이점이 있다.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/42* (2013.01)

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/364* (2013.01)

*H01M 4/386* (2013.01)

*H01M 4/483* (2013.01)

*H01M 4/587* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 4/625* (2013.01)

*H01M 2010/4292* (2013.01)

(72) 발명자

김혜현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

조치호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

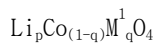
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

양극활물질과 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 양극 합제층에 포함하는 양극, 음극활물질로서 탄소 물질 및 규소(Si) 함유 물질을 음극 합제층에 포함하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막을 구비하고;  
 상기 양극 첨가제의 함량은 양극 합제층 100 중량부 기준 0.01 내지 5 중량부이되,  
 양극 합제층 전체 중량 기준 양극 첨가제의 함량 백분율(CR<sub>Li<sub>p</sub></sub>)과 음극 합제층 전체 중량 기준 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율(CR<sub>Si</sub>)간 비율(CR<sub>Li<sub>p</sub></sub>/CR<sub>Si</sub>)은 0.03 내지 0.30인 리튬 이차전지용 전극 조립체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M<sup>1</sup>은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

p 및 q는 각각 5 ≤ p ≤ 7 및 0 ≤ q ≤ 0.5이다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

양극 합제층 전체 중량 기준 양극 첨가제의 함량 백분율(CR<sub>Li<sub>p</sub></sub>)과 음극 합제층 전체 중량 기준 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율(CR<sub>Si</sub>)간 비율(CR<sub>Li<sub>p</sub></sub>/CR<sub>Si</sub>)은 0.05 내지 0.20인 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

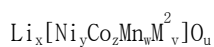
양극 첨가제는 공간군이 P4<sub>2</sub>/nmc인 정방정계 구조(tetragonal structure)를 갖는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

양극활물질은 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물인 리튬 이차전지용 전극 조립체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

M<sup>2</sup>는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

$x, y, z, w, v$  및  $u$ 는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0 \leq y < 0.95$ ,  $0 < z \leq 0.5$ ,  $0 < w \leq 0.5$ ,  $0 \leq v \leq 0.2$ ,  $1.5 \leq u \leq 4.5$ 이다.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

탄소 물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

탄소 물질은 그래핀 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하되, 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

양극 합재층은 전체 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량부의 도전제를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

양극 합재층은 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 및 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도전제를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

규소(Si) 함유 물질은 규소(Si), 일산화규소(SiO) 및 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

양극 합재층의 평균 두께는 50 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m이고,

음극 합재층의 평균 두께는 100 내지 300 $\mu$ m인 리튬 이차전지용 전극 조립체.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

음극 합재층 및 양극 합재층의 평균 면적 비율은 1.0 내지 1.1인 리튬 이차전지용 전극 조립체.

**청구항 12**

제1항에 따른 전극 조립체를 포함하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전극 조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당의 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에, 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 고용량화를 위해, 흑연보다도 높은 에너지 밀도를 갖는 비탄소계 음극 재료로서, 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등과 같이, 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 음극 재료가 개발, 사용되고 있다. 그러나, 이러한 비탄소계 음극 재료의 경우, 용량은 크지만, 초기 효율이 낮아 초기 충방전 동안의 리튬 소모량이 크고, 비가역 용량 손실이 크다는 문제가 있다.

[0005] 또한, 리튬 이차전지의 양극 재료로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO<sub>2</sub>, 스피넬 결정구조의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>)의 사용도 고려되고 있다.

[0006] 그러나, 상기 LiCoO<sub>2</sub>은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이고 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 다량 사용함에는 한계가 있다. 아울러, LiNiO<sub>2</sub>은 그것의 제조방법에 따른 특성상, 합리적인 비용으로 실제 양산 공정에 적용하기에 어려움이 있고, 충방전 시 발생하는 가스로 인해 음극에 리튬 플레이팅(Li plating)이 유도되므로 안전성은 물론 충방전 용량이 저하되는 한계가 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0023696호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 이에, 본 발명의 목적은 고에너지 밀도를 가지면서, 전지의 수명이 우수한 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 상술된 문제를 해결하기 위하여,

[0012] 본 발명은 일실시예에서,

- [0013] 양극활물질과 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 양극 합재층에 포함하는 양극,
- [0014] 음극활물질로서 탄소 물질 및 규소(Si) 함유 물질을 음극 합재층에 포함하는 음극, 및
- [0015] 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막을 구비하고;
- [0016] 상기 양극 첨가제의 함량은 양극 합재층 100 중량부 기준 0.01 내지 5 중량부이되,
- [0017] 양극 합재층 전체 중량 기준 양극 첨가제의 함량 백분율(CR<sub>LiP</sub>)과 음극 합재층 전체 중량 기준 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율(CR<sub>Si</sub>)간 비율(CR<sub>LiP</sub>/CR<sub>Si</sub>)은 0.03 내지 0.30인 리튬 이차전지용 전극 조립체를 제공한다:
- [0018] [화학식 1]
- [0019]  $Li_pCo_{(1-q)}M^1_qO_4$
- [0020] 상기 화학식 1에서,
- [0021] M<sup>1</sup>은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0022] p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이다.
- [0023] 이때, 상기 양극 합재층 전체 중량 기준 양극 첨가제의 함량 백분율(CR<sub>LiP</sub>)과 음극 합재층 전체 중량 기준 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율(CR<sub>Si</sub>)간 비율(CR<sub>LiP</sub>/CR<sub>Si</sub>)은 0.05 내지 0.20일 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 양극 첨가제는 공간군이 P4<sub>2</sub>/nmc인 정방정계 구조(tetragonal structure)를 가질 수 있다.
- [0025] 아울러, 상기 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물일 수 있다:
- [0026] [화학식 2]
- [0027]  $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_u$
- [0028] 상기 화학식 2에 있어서,
- [0029] M<sup>2</sup>는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0030] x, y, z, w, v 및 u는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0 \leq y < 0.95$ ,  $0 < z \leq 0.5$ ,  $0 < w \leq 0.5$ ,  $0 \leq v \leq 0.2$ ,  $1.5 \leq u \leq 4.5$ 이다.
- [0031] 또한, 상기 탄소 물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 상기 규소(Si) 함유 물질은 규소(Si), 일산화규소(SiO) 및 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0032] 이와 더불어, 상기 탄소 물질은 그래핀 및 탄소나노튜브 중 1종 이상을 포함하되, 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 양극 합재층은 전체 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량부의 도전제를 포함할 수 있다.
- [0034] 여기서, 상기 양극 합재층은 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 및 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도전제를 포함할 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 양극 합재층의 평균 두께는 50 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m일 수 있고, 상기 음극 합재층의 평균 두께는 100 내지 300 $\mu$ m일 수 있다.
- [0036] 아울러, 상기 음극 합재층 및 양극 합재층의 평균 면적 비율은 1.0 내지 1.1일 수 있다.
- [0038] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0039] 상술된 본 발명에 따른 전극 조립체를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0041] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 조립체는 양극 합재층 및 음극 합재층에 각각 함유된 양극 첨가제와 음극 활물질인 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율의 비율( $CR_{LiP}/CR_{Si}$ )을 특정 범위로 조절함으로써 초기 충방전 시 높은 충방전 용량과 충방전 효율을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 이후 충방전 시 용량 유지율이 우수하며, 이를 포함하는 리튬 이차전지는 고에너지 밀도와 장수명을 나타내는 이점이 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0043] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0044] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0045] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 또한, 본 발명에서, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부 뿐만 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.

[0048] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

**리튬 이차전지용 전극 조립체**

[0051] 본 발명은 일실시예에서,  
 [0052] 양극활물질과 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 양극 합재층에 포함하는 양극,  
 [0053] 음극활물질로서 탄소 물질 및 규소(Si) 함유 물질을 음극 합재층에 포함하는 음극, 및  
 [0054] 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막을 구비하고;  
 [0055] 상기 양극 첨가제의 함량은 양극 합재층 100 중량부 기준 0.01 내지 5 중량부이되,  
 [0056] 양극 합재층 전체 중량 기준 양극 첨가제의 함량 백분율( $CR_{LiP}$ )과 음극 합재층 전체 중량 기준 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율( $CR_{Si}$ )간 비율( $CR_{LiP}/CR_{Si}$ )은 0.03 내지 0.30인 리튬 이차전지용 전극 조립체를 제공한다:

[0057] [화학식 1]



[0059] 상기 화학식 1에서,

[0060]  $M^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

- [0061] p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이다.
- [0063] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 조립체는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 게재된 분리막을 포함하는 구조를 가지며, 이때, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합재층이 위치하는 형태를 갖고, 상기 양극 합재층은 활성을 나타내는 양극활물질과 비가역 용량을 부여하는 양극 첨가제를 포함한다. 구체적으로, 상기 양극 합재층은 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 양극활물질로서 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물을 포함한다:
- [0064] [화학식 2]
- [0065]  $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_u$
- [0066] 상기 화학식 2에 있어서,
- [0067]  $M^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0068] x, y, z, w, v 및 u는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0 \leq y < 0.95$ ,  $0 < z \leq 0.5$ ,  $0 < w \leq 0.5$ ,  $0 \leq v \leq 0.2$ ,  $1.5 \leq u \leq 4.5$ 이다.
- [0069] 상기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물은 리튬과 니켈을 포함하는 복합 금속 산화물로서,  $LiCoO_2$ ,  $LiCo_{0.5}Zn_{0.5}O_2$ ,  $LiCo_{0.7}Zn_{0.3}O_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNi_{0.5}Co_{0.5}O_2$ ,  $LiNi_{0.6}Co_{0.4}O_2$ ,  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Al_{1/3}O_2$ ,  $LiMnO_2$ ,  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ,  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ ,  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ ,  $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ ,  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$ , 및  $LiNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0070] 하나의 예로서, 상기 양극활물질은 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물로서  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ,  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  또는  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 를 각각 단독으로 사용하거나 또는 병용할 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 양극활물질의 함량은 양극 합재층 100 중량부에 대하여 85 내지 95 중량부 일 수 있고, 구체적으로는 88 내지 95 중량부, 90 내지 95 중량부, 86 내지 90 중량부 또는 92 내지 95 중량부일 수 있다.
- [0072] 아울러, 상기 양극 합재층은 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 포함한다:
- [0073] [화학식 1]
- [0074]  $Li_pCo_{(1-q)}M^1_qO_4$
- [0075] 상기 화학식 1에서,
- [0076]  $M^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0077] p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이다.
- [0078] 상기 양극 첨가제는 리튬을 과함유하여 초기 충전 시 음극에서의 비가역적인 화학적 물리적 반응으로 인해 발생된 리튬 소모에 리튬을 제공할 수 있으며, 이에 따라 전지의 충전 용량이 증가하고 비가역 용량이 감소하여 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0079] 그 중에서도 상기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제는 당업계에서 통용되고 있는 니켈 함유 산화물과 비교하여 리튬 이온의 함유량이 높아 전지의 초기 활성화 시 비가역 반응으로 손실된 리튬 이온을 보충할 수 있으므로, 전지의 충방전 용량을 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 당업계에서 통용되고 있는 철 및/또는 망간 함유 산화물과 비교하여 전지의 충방전 시 전이금속의 용출로 인하여 발생하는 부반응이 없으므로 전지의 안정성이 뛰어난 이점이 있다. 이러한 화학식 1로 나타내는 리튬 금속 산화물로는  $Li_6CoO_4$ ,  $Li_6Co_{0.5}Zn_{0.5}O_4$ ,  $Li_6Co_{0.7}Zn_{0.3}O_4$  등을 포함할 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제는 정방정계(tetragonal) 결정 구조를 가질 수 있으며, 이 중에서



도 코발트 원소와 산소 원소가 이루는 뒤틀린 사면체 구조를 갖는  $P4_2/nmc$ 의 공간군에 포함될 수 있다.

- [0081] 아울러, 상기 양극 첨가제의 함량은 양극활물질 전체 중량에 대하여 5 중량% 이하일 수 있으며, 구체적으로는 0.01 내지 5 중량%; 0.01 내지 4 중량%; 0.01 내지 3 중량%; 0.01 내지 2 중량%; 0.01 내지 1 중량%; 0.1 내지 0.9 중량%; 0.3 내지 0.9 중량%; 0.2 내지 0.7 중량%; 0.5 내지 0.9 중량%; 0.01 내지 0.5 중량%; 0.1 내지 0.4 중량%; 1 내지 5 중량부; 2 내지 4 중량부; 0.1 내지 2.5 중량부; 0.1 내지 1 중량부; 또는 0.5 내지 2.5 중량부일 수 있다.
- [0082] 나아가, 상기 양극 합재층은 양극활물질과 양극 첨가제와 함께 도전재, 바인더, 기타 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.
- [0083] 이때, 상기 도전재는 양극의 전기적 성능을 향상시키기 위해 사용될 수 있으며, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙 및 탄소섬유로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소계 물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전재는 아세틸렌 블랙을 포함할 수 있다.
- [0084] 또한, 상기 도전재는 합재층 100 중량부에 대하여 1~5 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 1~4 중량부; 2~4 중량부; 1.5 내지 5 중량부; 또는 도전재 1~3 중량부로 포함할 수 있다.
- [0085] 아울러, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVdF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride)를 포함할 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 바인더는 합재층은 전체 100 중량부에 대하여, 1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 2~8 중량부; 2~6 중량부; 1~5 중량부; 또는 2~4 중량부로 포함할 수 있다.
- [0087] 이와 더불어, 상기 양극은 양극 집전체로서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 아울러, 상기 집전체의 평균 두께는 제조되는 양극의 도전성과 총 두께를 고려하여 1~500  $\mu m$ 에서 적절하게 적용될 수 있다.
- [0088] 한편, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극활물질을 도포, 건조 및 프레스하여 제조되는 음극 합재층을 구비하며, 필요에 따라 양극에서와 같은 유기 바인더 고분자, 첨가제 등을 선택적으로 양극 합재층에 더 포함할 수 있다.
- [0089] 여기서, 상기 음극활물질은 탄소 물질과 규소(Si) 함유 물질을 포함할 수 있다. 상기 탄소 물질은 탄소 원자를 주성분으로 하는 탄소 물질을 의미하며, 이러한 탄소 물질로는 천연 흑연과 같이 층상 결정구조가 완전히 이루어진 그래파이트, 저결정성 층상 결정 구조(graphene structure; 탄소의 6각형 벌집 모양 평면이 층상으로 배열된 구조)를 갖는 소프트 카본 및 이런 구조들이 비결정성 부분들과 혼합되어 있는 하드 카본, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화 탄소, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄, 그래핀, 탄소나노튜브 등을 포함할 수 있고, 바람직하게는 천연 흑연, 인조 흑연, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 탄소 물질은 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 포함하고, 상기 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과 함께 그래핀 및 탄소나노튜브 중 어느 하나 이상을 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 탄소 물질은 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부의 그래핀 및/또는 탄소나노튜브를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부; 또는 0.1 내지 2 중량부의 그래핀 및/또는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 규소(Si) 함유 물질은 금속 성분으로 규소(Si)를 주성분으로 포함하는 물질로서, 규소(Si), 일산화규소(SiO) 또는 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)를 단독으로 포함하거나 또는 병용할 수 있다. 상기 규소(Si) 함유 물질로서 일산화규소(SiO) 및 이산화규소(SiO<sub>2</sub>)가 균일하게 혼합되거나 복합화되어 음극 합재층에 포함되는 경우 이들은 산화규소(SiO<sub>x</sub>, 단, 1 ≤ x ≤ 2)로 표시될 수 있다. 아울러, 상기 규소(Si) 함유 물질은 일산화규소(SiO) 입자 및 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 입자가 균일하게 혼합된 형태를 가질 경우 각 입자는 결정질 입자의 형태를 가질 수 있고, 일산화규소(SiO) 입자 및 이산화규소(SiO<sub>2</sub>) 입자가 복합화된 형태를 가질 경우 결정질 입자 또는 비결정질 입

자의 형태를 가질 수 있으며, 이 경우 상기 비결정질 입자의 비율은 규소(Si) 함유 물질 전체 100 중량부에 대하여 50 내지 100 중량부, 구체적으로는 50 내지 90 중량부; 60 내지 80 중량부 또는 85 내지 100 중량부일 수 있다. 본 발명은 규소(Si) 함유 물질에 포함된 비결정질 입자의 비율을 상기와 같은 범위로 제어함으로써 전극의 전기적 물성을 저하시키지 않는 범위에서 열적 안정성과 유연성을 향상시킬 수 있다.

[0091] 이와 더불어, 상기 음극활물질은 탄소 물질과 규소(Si) 함유 물질을 포함하되, 전체 100 중량부에 대하여 탄소 물질 75 내지 99 중량부 및 규소(Si) 함유 물질 1 내지 25 중량부를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 음극활물질은 전체 100 중량부에 대하여 탄소 물질 80 내지 95 중량부 및 규소(Si) 함유 물질 5 내지 20 중량부; 탄소 물질 90 내지 97 중량부 및 규소(Si) 함유 물질 3 내지 10 중량부; 탄소 물질 85 내지 92 중량부 및 규소(Si) 함유 물질 8 내지 15 중량부; 탄소 물질 82 내지 87 중량부 및 규소(Si) 함유 물질 13 내지 18 중량부; 또는 탄소 물질 93 내지 98 중량부 및 규소(Si) 함유 물질 2 내지 7 중량부로 함유할 수 있다. 본 발명은 음극활물질에 포함된 탄소 물질과 규소(Si) 함유 물질의 함량을 상기와 같은 범위로 조절함으로써 전지의 초기 충방전 시 리튬 소모량과 비가역 용량 손실을 줄이면서 단위 질량당 충전 용량을 향상시킬 수 있다.

[0092] 아울러, 상기 음극 합재층은 필요에 따라서 상술된 양극 합재층에서 언급된 도전재, 바인더, 기타 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.

[0093] 구체적으로, 상기 음극합재층은 음극활물질과 함께 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 그래핀 및 탄소나노튜브(예컨대, 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 도전재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전재는 아세틸렌 블랙을 포함할 수 있다.

[0094] 또한, 상기 도전재는 합재층 100 중량부에 대하여 0.1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 0.1~8 중량부; 0.1~5 중량부 또는 도전재 0.5~2 중량부로 포함할 수 있다.

[0095] 이와 더불어, 상기 바인더는 음극활물질들을 고착시키기 위한 것으로, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMMA), 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber; SBR), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC) 등에서 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0096] 또한, 상기 바인더의 함량은 음극활물질 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5 중량부일 수 있으며, 구체적으로는 0.5 내지 4 중량부, 또는 1 내지 3 중량부일 수 있다.

[0097] 아울러, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 구리나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리된 것을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질과의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 아울러, 상기 음극 집전체의 평균 두께는 제조되는 음극의 도전성과 총 두께를 고려하여 1~500  $\mu\text{m}$ 에서 적절하게 적용될 수 있다.

[0098] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 조립체는 양극과 음극을 구성하는 각 합재층의 평균 두께 및/또는 이들간의 평균 면적 비율이 일정 범위로 제어될 수 있다.

[0099] 구체적으로, 상기 양극 합재층의 평균 두께는 50 $\mu\text{m}$  내지 300 $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 100 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$ ; 80 $\mu\text{m}$  내지 150 $\mu\text{m}$ ; 120 $\mu\text{m}$  내지 170 $\mu\text{m}$ ; 150 $\mu\text{m}$  내지 300 $\mu\text{m}$ ; 200 $\mu\text{m}$  내지 300 $\mu\text{m}$ ; 150 $\mu\text{m}$  내지 190 $\mu\text{m}$ ; 130 $\mu\text{m}$  내지 160 $\mu\text{m}$ ; 100 $\mu\text{m}$  내지 150 $\mu\text{m}$ ; 또는 110 $\mu\text{m}$  내지 160 $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0100] 또한, 상기 음극 합재층은 100 $\mu\text{m}$  내지 300 $\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가질 수 있고, 보다 구체적으로는 100 $\mu\text{m}$  내지 250 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$  내지 180 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$  내지 150 $\mu\text{m}$ , 120 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$ , 140 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$  또는 140 $\mu\text{m}$  내지 160 $\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가질 수 있다.

[0101] 아울러, 음극 합재층의 평균 면적(NA)에 대한 양극 합재층의 평균 면적(PA)의 비율(NA/PA)은 1.0 내지 1.1일 수 있고, 구체적으로는 1.0 내지 1.08; 1.0 내지 1.06; 1.0 내지 1.04; 1.02 내지 1.1; 1.04 내지 1.1; 1.06 내지 1.1; 1.02 내지 1.08; 또는 1.04 내지 1.06일 수 있다.

[0102] 본 발명은 양극 합재층과 음극 합재층의 평균 두께 및/또는 평균 면적 비율을 상기와 같은 범위로 제어함으로써 반복되는 리튬 이차전지의 충방전 시 양극 합재층과 음극 합재층에 각각 함유된 양극 첨가제의 함량 백분율(CR<sub>lip</sub>)과 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율(CR<sub>Si</sub>)의 비율을 용이하게 제어할 수 있으며, 초기 충방전 시 높은

충방전 용량과 충방전 효율을 구현할 수 있다. 구체적으로, 양극 합재층과 음극 합재층의 평균 두께가 각각 300  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 리튬 이차전지의 고속 충전 및/또는 과충전 시 안전성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 평균 두께가 각각 50 $\mu\text{m}$  및 100 $\mu\text{m}$  미만인 경우 리튬 이차전지의 충방전 용량이 현저히 저하되는 한계가 있다. 또한, 양극 합재층의 평균 두께가 과도하게 두껍거나 및/또는 평균 면적이 넓어 평균 면적 비율(NA/PA)이 1.0 미만인 경우 리튬 이차전지의 충방전 시 전지 내부에서 상당량의 가스가 발생되어 팽창될 수 있으므로 안전성이 낮아질 수 있고, 음극 합재층의 평균 두께가 과도하게 두껍거나 및/또는 평균 면적이 과도하게 넓어 평균 면적 비율(NA/PA)이 1.1을 초과하는 경우 리튬 이차전지의 충방전 시 비가역 용량이 현저히 증가하여 충방전 용량 및 출력이 저하되는 한계가 있다.

[0103] 이와 더불어, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 조립체는 양극 합재층 전체 중량 기준 양극 첨가제의 함량 백분율( $CR_{LiP}$ )과 음극 합재층 전체 중량 기준 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율( $CR_{Si}$ )간 비율( $CR_{LiP}/CR_{Si}$ )이 0.03 내지 0.30일 수 있으며, 구체적으로는 0.03 내지 0.25; 0.03 내지 0.20; 0.03 내지 0.19; 0.03 내지 0.15; 0.03 내지 0.1; 0.05 내지 0.25; 0.1 내지 0.25; 0.12 내지 0.2; 0.15 내지 0.2; 0.15 내지 0.19; 0.05 내지 0.2; 0.05 내지 0.18; 0.08 내지 0.19; 0.09 내지 0.17; 0.1 내지 0.2; 0.1 내지 0.15; 또는 0.12 내지 0.18일 수 있다.

[0104] 본 발명은 양극과 음극에 각각 함유된 양극 첨가제와 규소(Si) 함유 물질은 비가역 반응에 참여하는 물질로서 본 발명은 양극 첨가제의 함량 백분율( $CR_{LiP}$ )과 음극 합재층 전체 중량 기준 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율( $CR_{Si}$ )간 비율( $CR_{LiP}/CR_{Si}$ )을 상기 범위로 제어함으로써 초기 충방전 시 높은 충방전 용량과 충방전 효율을 구현할 수 있다.

[0106] 나아가, 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는, 내화확성 및 소수성의 폴리프로필렌; 유리섬유; 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있으며, 경우에 따라서는, 상기 시트나 부직포와 같은 다공성 고분자 기재에 무기물 입자/유기물 입자가 유기 바인더 고분자에 의해 코팅된 복합 분리막이 사용될 수도 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 아울러, 상기 분리막의 기공 직경은 평균 0.01~10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 평균 5~300  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0108] **리튬 이차전지**

[0109] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[0110] 상술된 전극 조립체를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0112] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 상기 전극 조립체에 리튬염 함유 전해액이 함침되어 있는 구조를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 전극 조립체는 젤리롤 형태로 권취되어 원통형 전지, 각형 전지 또는 파우치형 전지에 수납되거나, 또는 폴딩 또는 스택앤폴딩 형태로 파우치형 전지에 수납될 수 있고, 이렇게 전극 조립체가 수납되면 전지 내에 리튬염을 함유하는 전해액을 주입하여 전극 조립체에 전해액이 함침되도록 함으로써 제조될 수 있다.

[0113] 이때, 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어질 수 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.

[0114] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0115] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드

드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0116] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어,  $Li_3N$ ,  $LiI$ ,  $Li_5Ni_2$ ,  $Li_3N-LiI-LiOH$ ,  $LiSiO_4$ ,  $LiSiO_4-LiI-LiOH$ ,  $Li_2SiS_3$ ,  $Li_4SiO_4$ ,  $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$ ,  $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0117] 상기 리튬염은 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiB10Cl_{10}$ ,  $LiPF_6$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiCF_3CO_2$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiSbF_6$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $CH_3SO_3Li$ ,  $(CF_3SO_2)_2NLi$ , 클로로보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4-페닐보론산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0118] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환된 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화 탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄소 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0120] **전지모듈**

[0121] 나아가, 본 발명은 일실시예에서, 상술된 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공하고, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.

[0122] 상기 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있으며, 이러한 중대형 디바이스의 구체적인 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워툴(power tool); 전기 자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있고, 좀더 구체적으로는 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0124] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0125] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0127] **실시예 1~6 및 비교예 1~8.**

[0128] 호모 믹서(homo mixer)에 N-메틸피롤리돈 용매를 주입하고, 양극 합재층을 구성하기 위하여 양극활물질인  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ , 도전제인 카본블랙, 바인더인 PVdF 및 양극 첨가제인  $Li_6CoO_4$ 를 하기 표 1 및 표 2에 나타낸 바와 같이 칭량하여 투입하고, 3,000rpm에서 60분 동안 혼합하여 양극 슬러리를 각각 준비하였다. 준비된 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 다음 100℃에서 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 양극 합재층의 총 두께 및 평균 면적은 각각 130 $\mu$ m 및 1260 $\pm$ 50mm<sup>2</sup>이었고, 제조된 양극의 총 두께는 약 200 $\mu$ m이었다.

[0129] 또한, 음극활물질인 천연 흑연 및 규소(SiOx, 단, 1 $\leq$ x $\leq$ 2) 입자; 도전제인 카본 블랙 및 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 혼합물(혼합비율=1:1 wt./wt.); 및 바인더인 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카복시메틸셀룰로오스(CMC)를 준비하고, 하기 표 1 및 표 2를 참고하여 양극 슬러리를 제조하는 방식과 동일한 방식으로 음극 슬러리를 준비하였다. 이때, 음극 합재층 제조 시 사용되는 흑연은 천연 흑연(평균 입도: 10~30 $\mu$ m)이고, 규소(SiOx) 입자는 3~10 $\mu$ m의 평균 입도를 갖는 것을 사용하였다. 준비된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 도포한 다음 100℃에서 건조하고 압연하여 음극을 제조하였다. 이때, 음극 합재층의 총 두께 및 평균 면적은 각각 150 $\mu$ m 및 1333 $\pm$ 50mm<sup>2</sup>이었고, 제조된 음극의 총 두께는 약 250 $\mu$ m이었다.

[0130] 여기서, 양극 합재층 전체 중량 기준 양극 첨가제의 함량 백분율(CR<sub>Liip</sub>)과 음극 합재층 전체 중량 기준 규소(SiO<sub>x</sub>) 입자의 함량 백분율(CR<sub>Si</sub>)간 비율(CR<sub>Liip</sub>/CR<sub>Si</sub>)은 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0131] 그런 다음, 제조된 양극과 음극 사이에 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 분리막(두께: 약 16 $\mu$ m)을 개재하고 전해액로 E2DVC를 주입하여 풀셀(full cell) 형태의 셀을 제작하였다.

[0132] 여기서, "E2DVC"란 카보네이트계 전해액의 일종으로서, 에틸렌카보네이트(EC):디메틸카보네이트(DMC):디에틸카보네이트(DEC)=1:1:1 (부피비)의 혼합물에, 리튬 헥사플루오로 포스페이트(LiPF<sub>6</sub>, 1.0M) 및 비닐카보네이트(VC, 2 중량%)를 혼합한 용액을 의미한다.

표 1

[0133]

성분 함량 [단위: 중량부]		실시예					
		1	2	3	4	5	6
양극 합재층	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	94	94	94	94	93.5	93
	카본블랙	2	2	2	2	2	2
	PVdF	3	3	3	3	3	3
	Li <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	1	1	1	1	1.5	2
	총 함량	100	100	100	100	100	100
음극 합재층	음극활물질 (흑연+SiO <sub>x</sub> )	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5
	도전재 (카본블랙+SWCNT)	1	1	1	1	1	1
	CMC	1	1	1	1	1	1
	SBR	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	총 함량	100	100	100	100	100	100
CR <sub>Liip</sub> /CR <sub>Si</sub>		0.3	0.167	0.067	0.05	0.125	0.1

표 2

[0134]

성분 함량 [단위: 중량부]		비교예							
		1	2	3	4	5	6	7	8
양극 합재층	LiNi <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub>	94	95	94	94	94.99	88	94.99	88
	카본블랙	2	2	2	2	2	2	2	2
	PVdF	3	3	3	3	3	3	3	3
	Li <sub>6</sub> CoO <sub>4</sub>	1	0	1	1	0.01	7	0.2	7
	총 함량	100	100	100	100	100	100	100	100
음극 합재층	음극활물질 (흑연+SiO <sub>x</sub> ) (SiO <sub>x</sub> 미 함유)	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5	95.5
	도전재 (카본블랙+SWCNT)	1	1	1	1	1	1	1	1
	CMC	1	1	1	1	1	1	1	1
	SBR	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	총 함량	100	100	100	100	100	100	100	100
CR <sub>Liip</sub> /CR <sub>Si</sub>		-	0	2	0.02	0.01	7	0.01	0.35

[0136] 실험예.

[0137] 본 발명에 따라 제조된 전극 조립체의 성능을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0139] 가) 가스 방출량 측정

[0140] 실시예 1~6와 비교예 1~8에서 준비된 셀에 대하여, 25℃에서 0.1C/0.1C 조건으로 1회 충방전을 실시하여 화성 (formation)을 진행하면서, 발생하는 산소 가스량을 분석하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[0142] 나) 전기적 성능 평가

[0143] 실시예 1~6와 비교예 1~8에서 제작된 셀에 대하여 25℃의 온도에서 0.05C의 충전 전류로 충전 종지전압 4.2~4.25 V까지 충전하고, 0.02V에서 전류밀도가 0.01C가 될 때까지 충전하였다. 이후, 0.05C의 방전 전류로 종지전압 2V까지 방전시켜 1회 충방전(=초기 충방전)을 수행하였으며, 수행 시 셀의 충방전 용량을 측정하여 하기 식 1에 따라 초기 효율을 산출하였다. 1회 충방전 이후에는 0.5C의 전류로 충방전하여 100 사이클을 반복 수행하였으며, 초기 충방전 때와 동일한 방식으로 셀의 충방전 용량을 측정하고, 하기의 식 2에 따라 100회 충방전 후 용량유지율을 산출하였다. 그 결과들은 하기 표 3에 나타내었다.

[0144] [식 1]

[0145] 초기 효율(%) = (1회에서의 방전용량/1회에서의 충전용량) X 100

[0146] [식 2]

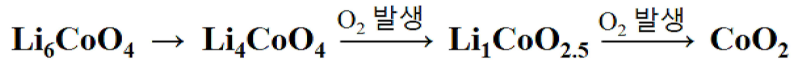
[0147] 용량유지율(%) = (100회에서의 방전용량/1회에서의 방전용량) X 100

표 3

[0148]	CR <sub>Lip</sub> /CR <sub>Si</sub>	O <sub>2</sub> 가스 발생량 [ml/g]	1사이클 충방전		100사이클 충방전
			셀 용량 [mAh]	효율 [%]	충방전 용량 유지율 [%]
실시예 1	1	101.8	50.7±0.2	80.6	91
실시예 2	0.167	102.1	51.6±0.2	82.7	90
실시예 3	0.067	102.2	51.3±0.2	81.2	92
실시예 4	0.05	102.7	50.9±0.2	81.1	92
실시예 5	0.125	102.8	51.6±0.2	82.5	89
실시예 6	0.1	103.5	51.6±0.2	82.2	88
비교예 1	-	102.9	50.2±0.2	79.8	82
비교예 2	0	24.6	51.0±0.2	75.2	87
비교예 3	2	102.4	51.6±0.2	80.7	79
비교예 4	0.02	102.5	50.9±0.2	79.6	85
비교예 5	0.01	90.9	48.6±0.2	80.3	86
비교예 6	7	142.6	48.8±0.2	79.9	81
비교예 7	0.01	98.7	49.2±0.2	76.4	86
비교예 8	0.35	145.2	50.7±0.2	81.4	84

[0150] 상기 표 3에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 실시예의 전극 조립체는 전지의 성능을 향상시키는 효과가 있음을 알 수 있다.

[0151] 구체적으로, 실시예의 전극 조립체는 초기 충방전 용량과 효율이 각각 50.7 mAh 이상 및 80.6% 이상으로 높고, 100회 충방전을 반복 수행한 이후에도 셀 용량을 88% 이상으로 유지시키는 것으로 나타났다. 뿐만 아니라, 리튬 이차전지용 전극 조립체는 양극 첨가제로 인해 하기 반응식에 따라 산소 가스가 발생되는데, 실시예의 전극 조립체들은 비교예의 전극 조립체들과 비교하여 동량의 양극 첨가제를 양극 합제층에 함유하더라도 산소 가스 발생량이 적은 것으로 확인되었다.



[0152]

[0154]

이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 조립체는 양극 합재층 및 음극 합재층에 각각 함유된 양극 첨가제와 음극활물질인 규소(Si) 함유 물질의 함량 백분율간 비율( $CR_{Li}/CR_{Si}$ )을 특정 범위로 조절함으로써 전극 조립체 내 리튬 이온의 가역 반응과 비가역 반응 비율 및/또는 효율을 제어할 수 있으므로 초기 충방전 시 높은 충방전 용량과 충방전 효율을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 이후 충방전 시 용량 유지율이 우수하며, 이를 포함하는 리튬 이차전지는 고에너지 밀도와 장수명을 나타내는 이점이 있다.

[0156]

이상에서는 본 발명 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0157]

따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.