



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월10일
(11) 등록번호 10-2530157
(24) 등록일자 2023년05월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0012626
(22) 출원일자 2019년01월31일
심사청구일자 2020년07월02일
(65) 공개번호 10-2020-0095039
(43) 공개일자 2020년08월10일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150014877 A*
KR1020150110797 A*
KR1020170020850 A
KR1020180057513 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의
도동, 파크원)
(72) 발명자
김예리
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
우상욱
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
채오병
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 12 항

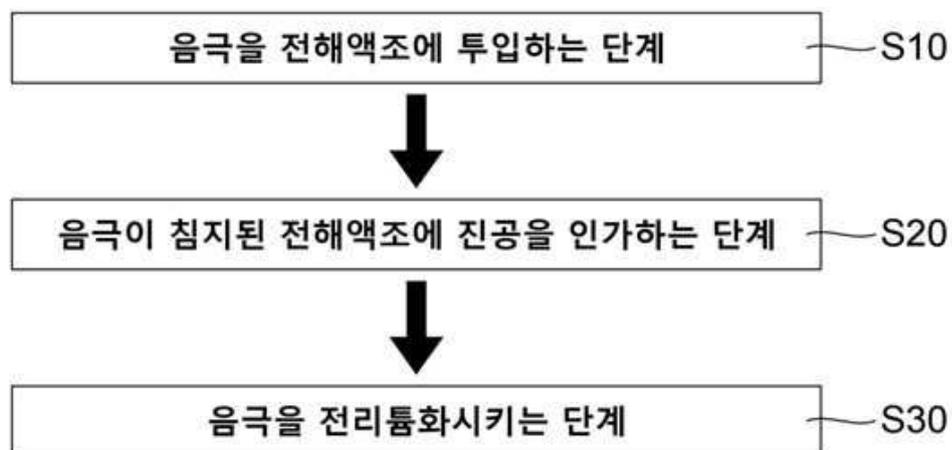
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극의 전리튬화 방법

(57) 요약

본 발명은 전리튬화에 소요되는 시간을 줄이고, 전극의 부피 변화를 감소시키기 위한 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에 관한 것으로서, 이차전지용 음극을 전해액에 침지시키는 전해액 함침 단계; 및 상기 음극을 전리튬화시키는 전리튬화 단계; 를 포함하고, 상기 전해액 함침 단계; 는 상기 제조된 음극을 전해액이 담긴 전해액조에 투입하는 단계; 및 상기 음극이 침지된 상기 전해액조에 진공을 인가하여 음극 내 기포 및 수분을 제거하는 진공 인가 단계; 를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0459 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

이차전지용 음극을 전해액에 침지시키는 전해액 함침 단계; 및

상기 음극을 전리튬화시키는 전리튬화 단계; 를 포함하고,

상기 전해액 함침 단계; 는 상기 제조된 음극을 전해액이 담긴 전해액조에 투입하는 단계; 및 상기 음극이 침지된 상기 전해액조에 진공을 인가하여 음극 내 기포 및 수분을 제거하는 진공 인가 단계;를 포함하고,

상기 전해액 함침 단계에서 음극을 전해액에 침지시키는 시간은 6시간 내지 48시간이며,

상기 진공 인가 단계에서, 상기 전해액조에 진공이 인가되는 총 시간은 30초 내지 300초인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 진공 인가 단계에서, 상기 진공을 반복하여 2회 이상 인가하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 각 회당 진공이 인가되는 시간은 1초 내지 60초인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 진공 인가 단계에서, 진공이 인가되는 간격은 1초 내지 60초인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 진공 인가는 상기 음극을 전해액조에 투입 후 5분 내지 60분 이내에 수행되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 전리튬화 단계; 는 물리화학적 또는 전기화학적 방법으로 리튬 이온을 음극 활물질 상에 도입하는 단계인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 전리튬화 단계; 는 리튬화된 음극을 방치하는 안정화 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 물리화학적 방법은 상기 음극에 리튬 금속을 직접 접촉시키는 방법인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 음극과 리튬 금속의 접촉 시간은 30분 내지 10시간인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 11

제 7항에 있어서,

상기 전기화학적 방법은 상기 음극에 전류 또는 전압을 걸어 충전함으로써 음극의 표면을 리튬화시키는 방법인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 충전은 0.01C 내지 0.5C의 전류량으로 CC충전하고, 0.001V 내지 0.01V에 도달하였을 때 CV 충전을 하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

음극 활물질, 도전재, 바인더를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하는 단계;

집전체 상에 상기 음극 슬러리를 코팅하는 단계;

상기 음극 슬러리가 코팅된 집전체를 압연하고 단위 전극으로 타발 및 건조하는 단계;

상기 단위 전극을 제 1항 내지 제 4항 및 제 6항 내지 제 12항 중 어느 하나의 항에 따른 전리튬화 방법에 따라 전리튬화하는 단계; 를 포함하는 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에 관한 것으로, 상세하게는 리튬 이차 전지를 조립하기 전 단계에서, 음극을 전해액에 침지하여 함침(wetting)시키고, 함침 후 진공을 인가한 후 전리튬화를 시켜 주는 음극의 전리튬화 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 본 발명은 이차전지용 음극 활물질, 이를 포함하는 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 사이클 스웰링 및 고율 충전 특성이 향상된 음극 활물질, 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0003] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격이 상승하고, 환경오염에 대한 관심이 증폭되면서 친환경 대체 에너지

원에 대한 요구가 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있고, 특히, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있다.

- [0004] 대표적으로 전지의 형상 면에서는 얇은 두께로 휴대폰 등과 같은 제품들에 적용될 수 있는 각종 이차전지와 파워형 이차전지에 대한 수요가 높고, 재료 면에서는 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성의 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.
- [0005] 일반적으로, 이차전지는 집전체의 표면에 전극활물질을 포함하는 전극 합체를 도포하여 양극과 음극을 구성하고 그 사이에 분리막을 개재하여 전극조립체를 만든 후, 원통형 또는 각형의 금속 캔이나 알루미늄 라미네이트 시트의 파워형 케이스 내부에 장착하고, 상기 전극조립체에 주로 액체 전해질을 주입 또는 함침시키거나 고체 전해질을 사용하여 제조된다.
- [0006] 또한 이차전지는 양극/분리막/음극 구조의 전극조립체가 어떠한 구조로 이루어져 있는지에 따라 분류되기도 하는 바, 대표적으로는, 긴 시트형의 양극들과 음극들을 분리막이 개재된 상태에서 권취한 구조의 젤리-롤(권취형) 전극조립체, 소정 크기의 단위로 절취한 다수의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 순차적으로 적층한 스택형(적층형) 전극조립체, 소정 단위의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 적층한 바이셀(Bi-cell) 또는 풀셀(Full cell)들을 분리막 시트로 권취한 구조의 스택/폴딩형 전극조립체 등을 들 수 있다.
- [0007] 한편, 전극은 이온의 교환을 통해서 전류를 발생시키는데, 전극을 이루는 양극 및 음극은 금속으로 이루어진 전극 집전체에 전극 활물질이 도포된 구조로 이루어진다.
- [0008] 그 중 상기 음극의 경우 종래에는, 이차전지는 음극으로 리튬 금속이 사용되었으나, 덴드라이트(dendrite) 형성에 따른 전지 단락과, 이에 의한 폭발의 위험성이 알려지면서, 구조적 및 전기적 성질을 유지하면서, 가역적인 리튬이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능한 실리콘계 화합물 또는 탄소계 화합물로 대체되고 있다.
- [0009] 그러나 음극으로 사용되는 활물질 재료로서 탄소의 이론 용량 밀도는 372mAh/g(833mAh/cm³)이다. 따라서 음극의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 리튬과 합금화하는 규소(Si), 주석(Sn)이나 이들의 산화물 및 합금 등이 음극재료로 검토된다. 그 중에서도 실리콘계 재료는 저렴한 가격 및 높은 용량(4200mAh/g)으로 인하여 주목받아 왔다.
- [0010] 그러나, 상기 실리콘은 리튬이온의 삽입/탈리 과정에서 부피 변화(수축 또는 팽창)가 발생되어 기계적 안정성이 떨어지고, 그 결과 사이클 특성이 저해되며 초기 비가역 용량이 크다는 문제점이 있다. 따라서, 구조적인 안정성을 가짐으로 전기화학소자의 활물질로 사용시 안정성이 우수하고, 사이클 특성을 확보할 수 있는 재료의 개발이 필요하다.
- [0011] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 음극을 전리튬화 하는 방법이 알려져 있다. 전리튬화 방법으로는 음극 활물질을 물리화학적 방법에 의해 리튬화 시킨 후 전극을 제조하는 방법 및 음극을 전기화학적으로 전리튬화 시키는 방법 등이 알려져 있다.
- [0012] 한국공개특허 10-2015-0014676호에는 음극 전극의 표면을 전리튬화시키는 방법에 대해 개시하고 있다. 구체적으로 음극 전극의 양면에 금속 리튬을 맞대어 압연시킨 롤을 전해액 용액에 담가 음극 전극의 표면을 리튬화시키는 전리튬화 방법에 대해 개시하고 있다. 상기 방법을 통해 음극 전극 표면 상에 안정한 피막이 형성되고 초기 충전시 나타나는 피막 형성 반응을 미리 진행시켰기 때문에 용량 저하가 발생하지 않게 된다.
- [0013] 그러나 상기 종래 기술의 경우 전극을 전해액에 담가 함침시키는 과정에서 전극 속 미세기공에 존재하는 기포 및 수분이 제거되지 않아 이후의 전리튬화 과정에서 리튬 이온이 활물질 사이로 들어가기 어렵게 되므로 전리튬화에 오랜 시간이 소요되고, 기포 및 수분으로 인하여 전극의 두께가 두꺼워진다는 문제가 있다.
- [0014] 따라서 상기와 같은 문제의 해결을 위한 기술 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 창안된 것으로서, 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에 있어서, 전리튬화 과정에 소요되는 시간을 단축하고 전리튬화 이후 전극의 부피 변화를 최소화하는 전리튬화 방법과 상기 방법에 따라 제조된 이차전지용 음극 및 그 제조방법을 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법은,
- [0017] 이차전지용 음극을 전해액에 침지시키는 전해액 함침 단계; 및
- [0018] 상기 음극을 전리튬화시키는 전리튬화 단계; 를 포함하고,
- [0019] 상기 전해액 함침 단계; 는 상기 제조된 음극을 전해액이 담긴 전해액조에 투입하는 단계; 및 상기 음극이 침지된 상기 전해액조에 진공을 인가하여 음극 내 기포 및 수분을 제거하는 진공 인가 단계;
- [0020] 를 포함할 수 있다.
- [0021] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 진공 인가 단계에서, 상기 진공을 반복하여 2회 이상 인가할 수 있다.
- [0022] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 진공 인가 단계에서, 상기 각 회당 진공이 인가되는 시간은 1초 내지 60초일 수 있다.
- [0023] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 진공 인가 단계에서 진공이 인가되는 간격은 1초 내지 60초일 수 있다.
- [0024] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 진공 인가 단계에서, 상기 전해액조에 진공이 인가되는 총 시간은 30초 내지 300초일 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 진공 인가는 전해액조에 음극 투입 후 5분 내지 60분 이내에 수행될 수 있다.
- [0026] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 전리튬화 단계; 는 물리화학적 또는 전기화학적 방법으로 리튬 이온을 음극 활물질 상에 도입하는 단계일 수 있다.
- [0027] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 전리튬화 단계; 는 리튬화된 음극을 방치하는 안정화 단계; 를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 물리화학적 방법은 상기 음극에 리튬 금속을 직접 접촉시키는 방법일 수 있다.
- [0029] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 음극과 리튬 금속의 접촉 시간은 30분 내지 10시간일 수 있다.
- [0030] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 전기화학적 방법은 상기 음극에 전류 또는 전압을 걸어 충전함으로써 음극의 표면을 리튬화시키는 방법일 수 있다.
- [0031] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서 상기 충전은, 0.01C 내지 0.5C의 전류량으로 CC충전하고, 0.001V 내지 0.01V 구간에서 CV충전을 하는 것일 수 있다.
- [0032] 또한 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 상기 전해액 함침 단계에서 음극을 전해액에 투입 후 침지시키는 시간은 6시간 내지 48시간일 수 있다.
- [0033] 또한 본 발명은 이차전지용 음극의 제조방법을 제공하는바 상기 이차전지용 음극의 제조방법은,
- [0034] 음극 활물질, 도전제, 바인더를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하는 단계;
- [0035] 집전체 상에 상기 음극 슬러리를 코팅하는 단계;
- [0036] 상기 음극 슬러리가 코팅된 집전체를 압연하고 단위 전극으로 타발 및 건조하는 단계;
- [0037] 상기 단위 전극을 상기한 방법에 따라 전리튬화하는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0038] 또한 본 발명은 상기 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지를 제공하는바, 상기 음극은 상술한 바와 같다.

발명의 효과

- [0039] 본 발명에서 제공하는 이차전지용 음극의 전리튬화 방법을 사용할 경우 전리튬화 과정에 소요되는 시간을 단축하고 전리튬화 이후 전극의 부피 변화를 최소화할 수 있다. 또한 그에 따라 전극의 접촉 손실을 감소시키고, 이에 따라 사이클 성능 및 용량 유지율이 우수한 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1은 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법의 흐름을 나타낸 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 음극에 진공을 인가하기 위한 장치 및 진공 인가 방법을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 음극에 리튬 금속을 접촉시켜 전리튬화를 하는 방법을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예에 도식된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시양태에 불과하고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물 및 변형예가 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0042] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」뿐만 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 「전기적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다.
- [0043] 본원 명세서 전체에서, "포함하다" 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, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 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 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부뿐 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.
- [0044] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0046] 이하 본 발명을 자세히 설명한다.
- [0047] 도 1은 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법의 흐름을 나타낸 순서도이다.
- [0048] 도 1을 참조하면, 이차전지용 음극을 전해액에 침지시키는 전해액 함침 단계; 및 상기 음극을 전리튬화시키는 전리튬화 단계(S30); 를 포함하고,
- [0049] 상기 전해액 함침 단계; 는 상기 제조된 음극을 전해액이 담긴 전해액조에 투입하는 단계(S10); 및 상기 음극이 침지된 상기 전해액조에 진공을 인가하여 음극 내 기포 및 수분을 제거하는 진공 인가 단계(S20); 를 포함할 수 있다.
- [0050] 구체적으로 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법은 음극을 전해액조에 투입하여 전해액을 함침시키는 과정에서 진공을 인가하고 그 이후 상기 음극을 전리튬화시키는 것이다.
- [0051] 전술한 바와 같이, 음극활물질 중에서도 실리콘계 음극활물질을 이용하는 경우 초기 비가역 용량이 큰 문제가 발생한다. 리튬 이차전지의 충방전 반응에 있어서 충전시에는 양극으로부터 방출된 리튬이 음극에 삽입되고, 방전시에는 음극으로부터 탈리되어 다시 양극으로 돌아가는데, 실리콘계 음극활물질의 경우 부피변화와 표면 부반응이 심하다. 구체적으로 상기 실리콘계 음극활물질은 전환반응 또는 합금화 반응으로 인해 부피 변화가 크다. 합금화 반응의 경우, Si 원소 또는 금속 원소를 포함하는 음극 활물질은 금속이 Li와 합금화하는 과정에서 구조적으로 큰 변화가 일어나고 큰 부피팽창이 발생한다. $Li^+_xM^-_x$ 의 형성시 호스트 금속(M)은 Li 이온을 축적할 뿐 아니라 Li 이온과 동일한 수의 전자도 받아들여지게 된다. 즉 금속은 다음의 전하 이동(charge transfer) 반응에 의해 중성 원자에 비해 반경이 큰 음이온 상태가 된다.

- [0052] $M^0 + xe^- \leftrightarrow M^{x-}$
- [0053] 이러한 결과로 Li이 없을 경우에 비해 Li이 삽입된 금속은 부피가 100 내지 400 % 정도 증가하게 된다.
- [0054] 이로 인해 초기 충전시 음극에 삽입된 리튬 중 많은 양이 다시 양극으로 돌아가지 못하고, 따라서 초기 비가역 용량이 커지는 문제가 발생한다. 초기 비가역 용량이 커지면 전지 용량과 사이클이 급격히 감소하는 문제가 발생한다.
- [0055] 한편, 비가역 용량이란, 초회 충전에서 손실되는 용량이다. 즉, 종래의 이차전지의 충전 반응에 있어서는, 충전시에는 양극으로부터 방출된 리튬이 음극에 흡장되고, 방전시에는 음극으로부터 방출된 리튬이 양극에 흡장된다. 그 때문에 초회 충전시에 음극에서의 비가역 용량이 크면, 음극과 양극이 본래 보유하는 가역 용량의 일부가 손실되기 때문에, 전지 용량이 이차전지가 얻어지지 않는 것이다. 여기서, 음극의 비가역 용량은, 충전시에 일어나는 전해액과의 부반응에 의해 리튬이 일부 불활성화되는 것이나 리튬의 흡장/방출 전위의 히스테리시스(hysteresis)에 기인하는 가역 리튬의 잔류로 되어, 이용가능한 가역 용량의 감소 원인으로 여겨지고 있다.
- [0056] 따라서 본 발명에 따른 이차전지용 음극 활물질의 전리튬화 방법은 음극 활물질을 초기 충전 전에 미리 리튬화시킴으로써 그 이후에 활물질이 리튬화된 만큼 충전 과정에 비가역이 덜 발생하게 되므로 전극의 초기 비가역 정도를 제어할 수 있게 된다.
- [0057] 상기 전해액 함침 단계에서, 음극은 전해액이 담긴 전해액조에 투입되어 침지된다. 상기 전해액은 리튬염이 용매에 용해된 형태로서, 음극 활물질이 초기 충전시 겪게 될 부반응을 촉진시키는 것이면 종류는 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬염으로는 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있고, 용매로는 N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0058] 상기 전해액 용액에는 SEI 피막 형성 첨가제를 첨가함으로써, 음극 전극의 특성에 맞는 피막을 형성할 수 있다.
- [0059] 상기와 같이 음극이 전해액에 침지되어 함침됨으로써, 음극의 부피는 일정 수준 팽창하고 음극 활물질 입자 사이의 거리가 적당히 증가하여 전해액이 입자 사이사이로 깊숙이 침투되게 된다. 따라서 전해액과 음극의 접촉면적이 늘어나 직접접촉에 의해 리튬 이온이 음극 내부로 더 잘 침투할 수 있게 된다.
- [0060] 상기 전해액 함침 단계에서 음극을 전해액에 침지시키는 시간은 6시간 내지 48시간일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 12시간 내지 36시간일 수 있다. 상기 전해액 침지시간이 6시간 미만일 경우 음극이 충분히 팽창하지 않고 전해액이 충분히 음극 내부로 깊숙이 침투하지 못해 이후 단계에서의 직접접촉에 의한 전리튬화가 충분히 일어나지 않으므로 바람직하지 않고, 전해액 침지시간이 48시간을 초과할 경우 음극이 전해액에 너무 오래 노출되게 되어 형태안정성이 떨어지며 전극의 접착력이 떨어지게 되어 셀 밸런스가 감소하므로 바람직하지 않다.
- [0061] 상기 음극이 전해액조에 투입되면, 상기 전해액조에 진공을 인가한다. 진공을 인가함으로써 음극 내 기포 및 수분이 미리 제거되어 전리튬화 과정에 소모되는 시간이 단축되고, 셀 제조 이후 충전 과정에서 발생하는 셀 두께 증가율을 감소시킬 수 있다.
- [0062] 도 2는 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에서, 음극에 진공을 인가하기 위한 장치 및 진공 인가 방법을 나타낸 모식도이다.
- [0063] 도 2를 참조하면 상기 진공을 인가하기 위한 장치(200)는 진공챔버(210), 진공펌프(220), 지지대(230), 밸브(240) 및 제어 장치(미도시)를 포함한다.
- [0064] 구체적으로 상기 진공챔버(210)는 음극(250)이 투입된 전해액조(260)를 수용하고, 진공 상태를 만들기 위한 공간이다. 상기 진공챔버(210)는 상기 전해액조(260)를 1개 이상 수용할 수 있으며, 그 형태에는 제한이 없으며, 도 2에는 한 개의 전해액조(260)가 수용되는 모습을 도시하였으나, 전지 생산의 효율을 위해 최대한 많은 전해액조가 수용될 수 있는 크기가 바람직하다. 또한 전해액조(260)에는 다수의 음극(250)이 투입되어 전해액 함침 과정을 거칠 수 있으며, 상기 다수의 음극을 지지할 수 있는 지그(270)를 구비하고 있다.

- [0065] 또한 상기 진공챔버(210) 내에는 전해액조(260)를 지지할 수 있는 지지대(230)가 구비될 수 있으며, 상기 지지대(230)에는 전해액조(260)를 지지 또는 고정할 수 있도록 수용 홈(미도시)이 구비되어 있다. 또한 상기 진공 챔버(210)에는 배기관(280)이 접속되고, 배기관(280)에는 밸브(240) 및 진공 펌프(220)가 접속되어 있다.
- [0066] 상기 진공 펌프(220)는 진공 챔버(210) 내의 공기를 배기하여 상기 진공 챔버(210) 내부를 진공 분위기로 만드는 장치이며, 진공 펌프(220)가 작동할 경우 진공 챔버(210) 내의 공기가 배기관(280)을 통해 빠져나간다.
- [0067] 즉 본 발명에 따른 전리튬화 방법의 진공 인가 단계에서, 음극(250)이 투입된 전해액조(260)는 밀폐된 진공 챔버(210) 내의 지지대(230)에 고정된 상태에서, 진공 펌프(220)에 의해 진공 챔버(210) 내의 공기가 배기관(280)을 통해 제거(A)됨으로써 진공이 인가된다.
- [0068] 이 때 상기 밸브(240)는 상기 진공 챔버(210)의 진공 상태를 제어한다. 구체적으로 상기 밸브(240)는 전해액 함침 단계 동안 진공을 인가하는 시간 및 그 횟수를 제어한다. 밸브(240)의 작동은 제어 장치에 의해 제어된다.
- [0069] 상기 진공 인가 단계는 진공을 반복하여 2회 이상 인가할 수 있으며, 바람직하게는 3회 이상 인가할 수 있다.
- [0070] 또한 상기 진공 인가 단계에서, 상기 각 회당 진공이 인가되는 시간은 1초 내지 60초일 수 있으며, 바람직하게는 10초 내지 50초, 더욱 바람직하게는 20초 내지 40초일 수 있다. 진공 인가 시간이 상기 범위 이내일 때 전극 내의 기포 및 수분을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0071] 각 회당 진공 인가 시간이 1초 미만일 경우 진공 인가 시간이 지나치게 짧으므로 진공을 인가하여도 전극 내부 미세기공에 존재하는 수분 및 기포 제거가 원활하지 않을 수 있고, 진공 인가 시간이 60초를 초과할 경우 기포 및 수분 제거의 효율성이 감소하여 바람직하지 않다.
- [0072] 즉 진공 인가 단계에서, 진공은 장시간 동안 1회 인가하는 것보다 짧은 시간 동안 수 회 반복하여 인가하는 것이 기포 및 수분 제거 측면에서 바람직하다. 예를 들어, 진공을 90초 동안 1회 인가하는 것보다 30초를 일정 간격을 두고 3회 반복하여 인가하는 것이 효율적이다.
- [0073] 상기와 같이 진공을 수 회 인가할 경우 진공 인가 사이의 시간 간격은 1초 내지 60초일 수 있고, 더욱 바람직하게는 5초 내지 45초일 수 있으며, 가장 바람직하게는 10초 내지 30초일 수 있다. 상기 시간 간격이 1초 미만일 경우 진공을 장시간 1회 인가하는 것과 효과의 차이가 크지 않고, 시간 간격이 60초를 초과할 경우 진공 인가 사이의 시간 간격 동안 다시 기포 등이 발생할 수 있어 진공 인가의 효과가 크지 않을 수 있다.
- [0074] 또한 상기 진공 인가 단계에서, 상기 전해액조에 진공이 인가되는 총 시간은 30초 내지 300초일 수 있고, 더욱 바람직하게는 60초 내지 200초일 수 있으며, 가장 바람직하게는 90초 내지 150초일 수 있다. 여기서 진공이 인가되는 총 시간이란 각 회당 진공이 인가되는 각각의 시간을 합산한 시간을 의미한다. 진공이 인가되는 총 시간이 30초 미만일 경우 진공 인가 시간이 지나치게 부족하여 전극 내부 미세기공에 존재하는 수분 및 기포 제거가 원활하지 않은 결과 이후 전지의 충방전시 두께 변화량이 커질 수 있고, 총 시간이 300초를 초과할 경우 진공 인가에 의해 전해액 함침 과정이 원활하지 않을 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0075] 또한 상기 진공 인가의 단계는, 전해액 조에 음극을 투입한 후 일정 시간 이내에 진공을 인가함으로써 수분이나 기포가 상당 부분 제거된 상태의 음극을 전해액에 의해 웨팅되도록 하는 것이 바람직하다. 진공을 인가하여 음극 내의 수분이나 기포를 제거한다고 해도 음극 내에 기포 등이 일부 잔류할 수 있기 때문에, 위와 같이 우선적으로 진공을 인가해 음극 내 기포 등을 상당 부분 제거한 후, 음극의 웨팅을 통해 남은 기포 등을 제거하는 방법이 음극 내 존재하는 기포 등을 효과적으로 제거할 수 있고, 음극 내 전해액이 잘 함침되도록 할 수 있다. 구체적으로 진공을 인가하는 단계는 전해액조에 음극 투입 후 5분 내지 60분 이내에 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 10분 내지 30분 이내에 수행될 수 있다. 상기 진공 인가가 전해액조에 음극을 투입한 이후 5분 미만의 시간 이내에 수행될 경우 기포 또는 수분 제거의 효율성이 감소하고, 진공 인가가 전해액조에 음극 투입 후 60분이 초과된 시간 이내에 수행될 경우 진공 인가가 너무 늦어져 그 만큼 전리튬화 준비에 소요되는 시간이 증가될 수 있다.
- [0076] 상기 전해액 함침 단계가 완료되면 상기 음극은 전리튬화 단계를 거친다. 상기 전리튬화 단계는 물리화학적 또는 전기화학적 방법으로 리튬 이온을 음극 활물질 상에 도입하는 단계이다.
- [0077] 도 3은 음극에 리튬 금속을 접촉시켜 전리튬화를 하는 방법을 나타낸 모식도이다.
- [0078] 도 3을 참조하면, 상기 물리화학적 방법은 상기 음극(310)에 리튬 금속(320)을 직접 접촉시키는 방법이다. 구체적으로 전리튬화용 지그(330)에 음극(310)과 리튬 금속(320)을 맞댄 상태에서 고정시킬 수 있으며, 이 과정은

전해액(340) 속에서 실시될 수 있다. 이 경우 음극(310)과 리튬 금속(320)의 직접 접촉에 의해 초기 비가역 상황과 유사하게 리튬이 음극(310) 사이로 들어가 자리를 잡게 되고, 그 공간만큼 이후의 충전에서 비가역이 덜 발생하게 되므로 음극(310)의 초기 비가역 정도를 제어할 수 있게 된다. 또한 리튬 금속(320)은 음극(310) 전체를 덮을 수 있는 면적인 것이 바람직하다.

[0079] 아울러, 상기 리튬 금속(320)을 음극(310)과 접촉시킬 때 상기 전리튬화용 지그(330)를 통해 음극(310) 및 리튬 금속(320)에 소정의 압력을 가할 수 있다. 음극(310) 위에 리튬 금속(320)을 올려놓고 위와 아래에서 일정한 힘을 가하여 음극(310)과 리튬 금속(320)을 직접 접촉시킨다. 이 때 리튬 금속(320)에 힘을 가하는 방법은 한정되지 않는다. 음극(310)에 리튬 금속(320)을 올리고 전리튬화용 지그(330)를 체결하여 음극(310)과 리튬 금속(320) 접촉면의 위와 아래에서 중심을 향해 압력을 가할 수 있다. 또한 프레스기 등을 이용하여 음극과 리튬 금속의 접촉면에 압력을 가할 수도 있다.

[0080] 제 1 단계의 전리튬화를 위해 압력을 가할 경우 그 압력은 1 내지 50 kgf, 바람직하게는 10 내지 40kgf, 가장 바람직하게는 20 내지 30kgf이다. 1kgf 미만일 경우에는 전리튬화가 충분히 일어나지 않아 초기 비가역이 크게 발생하고, 전리튬화 과정에 부피 팽창을 억제시키지 못해 활물질간 접촉을 좋지 않게 하여 바람직하지 않으며, 50kgf를 초과할 경우에는 전리튬화가 과도하게 진행되어 전극 용량이 감소하는 문제가 생길 수 있고, 전극에 과한 압력이 가해지기 때문에 활물질 손상의 문제가 발생할 수 있다.

[0081] 또한 전극과 리튬 금속을 접촉시키는 시간은 30분 내지 10시간, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 5 시간, 가장 바람직하게는 0.5 내지 3시간일 수 있다. 접촉 시간이 30분 미만일 경우 전리튬화가 충분히 일어나지 않아 초기 비가역이 크게 발생할 수 있으며, 10시간을 초과할 경우 전리튬화가 과도하게 진행되어 전극 용량이 감소하는 문제가 생길 수 있다.

[0082] 다음으로, 상기 전리튬화 단계에서, 상기 전기화학적 방법은 상기 음극에 전류 또는 전압을 걸어 충전함으로써 음극의 표면을 리튬화시키는 방법일 수 있다. 이는 이후의 초기 충전 과정에 나타나는 초기 비가역 반응을 미리 수행하는 것이다. 이 때 상기 음극에는 리튬 금속이 도포될 수 있으며, 음극에 리튬 금속을 도포하는 방법에는 특별한 제한은 존재하지 않는다. 상기 충전은 상기 리튬 금속이 도포된 음극을 포함하는 전지셀을 제작하여 실시할 수 있다.

[0083] 전기화학적 방법에 의한 전리튬화 방법은, 전리튬화 할 음극 전극과 리튬 금속 사이에 분리막을 개재시키고, 음극 전극과 리튬 금속 각각에 도선을 연결한 뒤, 두 개의 도선을 충전장치에 연결하여 전류를 인가해 충전하는 방식으로 수행될 수 있다. 상기 충전은 CC(Constant Current) 충전방식으로 전류를 흘려주거나, CC/CV(Constant Current/ Constant Voltage) 충전방식으로 전류를 흘려줄 수 있다.

[0084] 상기 CC/CV 충전은 0.01C 내지 1C 이하의 전류량으로 CC충전을 하고, 0.001V 내지 0.01V에 도달하면 CV충전을 하는 것일 수 있다. CC/CV 충전방식의 일 실시예로써, 0.1C의 일정 전류값으로 충전하다가 0.005V에 도달하면 0.005V의 일정 전압으로 충전하고, 충전 종료 조건은 충전하고자 하는 비가역 용량으로 설정할 수 있다. 이때 반드시 비가역 용량분만 충전해야 하는 것은 아니고, 전지의 성능 향상을 위하여 보상할 초기효율을 약간 초과한 용량으로 설정할 수도 있다.

[0085] 만일, 상기 충전이 0.01C 미만의 전류량으로 수행될 경우에는, 음극 표면의 리튬화에 소요되는 시간이 길어지고, 이에 따라, 공정의 효율성이 저하될 수 있다. 반대로 충전 전류량이 1C를 초과할 경우 초기 비가역 반응 이전에 지나치게 높은 C-rate의 전류가 인가되므로, 음극의 표면에 덴드라이트(dendrite)가 형성될 수 있다.

[0086] 또한 상기 충전이 0.01V를 초과하는 구간에서 수행될 경우에는, 음극 표면에 안정적인 피막이 형성되기 어렵고, 0.001V 미만의 구간에서 수행될 경우에는, 음극의 표면에 덴드라이트가 형성될 수 있다.

[0087] 상기 충전은 총 충전량이 목표한 용량(보상하고자 하는 비가역 용량)에 도달하면 종료된다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 전리튬화 방법은, 전리튬화 단계 이후 음극의 안정화 공정을 더 포함할 수 있다. 상기 안정화 공정은 리튬화된 음극을 방지하는 단계이다. 전리튬화 공정을 마친 전극이라도, 리튬 이온이 전극 안에서 확산을 통해 이동함에 따라 전극의 부피 변화가 있을 수 있고, 이 같은 부피 변화는 전극의 비가역 용량을 증가시키므로, 본 발명에서는 전극의 부피 변화를 보다 완화하기 위해 전극에 압력을 가하는 안정화 공정을 수행하는 것이다. 상기 안정화 단계는 전해액 내부에서 이루어질 수도 있다. 특히, 안정화 단계는 전리튬화 단계의 지그를 통해 상기 음극에 소정의 압력을 가하는 상태에서 상기 음극을 방지하는 단계일 수 있다.

- [0089] 상기 안정화 단계의 온도 조건은, 섭씨 -10도 내지 70도, 바람직하게는 10도 내지 50도일 수 있다. 상기 안정화 단계가 섭씨 -10도 미만의 온도에서 이루어질 경우에는 안정한 피막 형성이 어려울 수 있고, 70도를 초과하는 경우에는 음극 표면 상에 형성된 피막이 열적 분해 반응을 일으킬 수 있어 바람직하지 않다.
- [0090] 또한, 안정화 단계를 수행하는 시간은, 12시간 내지 48시간이 바람직하고, 더욱 바람직하기로는 18시간 내지 36시간, 가장 바람직하기로는 20시간 내지 30시간일 수 있다. 안정화 단계의 압력을 가하는 시간이 12시간 미만이면 본 발명의 목적을 달성하기가 어렵고, 48시간을 초과할 경우 전극의 형태안정성이 떨어지는 문제가 발생하므로 바람직하지 않다.
- [0092] 다음으로, 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 전리튬화 방법에 사용되는 이차전지용 음극에 대해 설명한다.
- [0093] 상기 이차전지용 음극은 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합체를 도포한 후 건조하여 제조될 수 있으며, 상기 음극 합체에는 필요에 따라 바인더, 도전재, 충전재 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [0094] 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$, $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$, $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x < 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다. 특히 초기 비가역 용량 및 부피 변화 등을 고려했을 때 흑연계 화합물 또는 실리콘계 화합물이 바람직하고, 실리콘계 화합물이 가장 바람직하다. 상기 실리콘계 화합물 중에서는 SiO와 같은 실리콘 산화물이 가장 바람직하다.
- [0095] 음극 집전체용 시트의 경우, 일반적으로 3 ~ 500 μm의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0096] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 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, 퍼네이스 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 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기 충전재는 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.
- [0099] 점도 조절제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다. 점도 조절제는 전극 합체의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합체의 점도를 조절하는 성분으로서, 음극 합체 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시 메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.
- [0100] 상기 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.

- [0101] 본 발명은 또한 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [0102] 상기 이차전지용 음극의 제조방법은, 음극 활물질, 도전재, 바인더를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하는 단계;
- [0103] 집전체 상에 상기 음극 슬러리를 코팅하는 단계;
- [0104] 상기 음극 슬러리가 코팅된 집전체를 압연하고 단위 전극으로 타발 및 건조하는 단계;
- [0105] 상기 단위 전극을 상기 전리튬화 방법에 따라 전리튬화 하는 단계; 를 포함한다. 이 때 상기 음극 활물질, 도전재, 바인더, 집전체 및 전리튬화 방법은 전술한 바와 같다.
- [0107] 본 발명은 또한 본 방법에 의해서 제조된 음극을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 이차 전지는 본 발명에 의해 제조된 이차전지용 음극을 포함하고, 상기 음극과 양극 사이에 분리막이 개재된 상태로 권취된 것을 특징으로 하는 전극조립체가 전지 케이스에 내장되어 있는 구조이며, 상기 전극 조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조이다. 이 때 상기 음극은 전극조립체로 조립된 후 전해액과 함께 전지케이스에 밀봉되어 활성화 공정을 거쳐 리튬 이차전지로 제조될 수 있다. 상기 이차전지는 원통형 전지, 각형 전지, 파우치형 전지, 코인형 전지일 수 있으며, 전지의 형상에 특별한 제한이 있는 것은 아니다.
- [0108] 상기 전극조립체는 양극과 음극 및 그 사이에 개재되어 있는 분리막으로 이루어진 구조라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 폴딩형 구조, 또는 스택형 구조, 또는 스택/폴딩형(SNF) 구조, 또는 라미네이션/스택형(LNS)구조 구조일 수 있다.
- [0109] 상기 폴딩형 구조의 전극조립체는, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 및 양극과 음극의 사이에 개재되는 하나 이상의 분리막을 포함하고, 양극, 분리막, 및 음극이, 각각의 일단과 타단이 서로 교차하지 않는 구조일 수 있다.
- [0110] 또한 상기 스택형 구조의 전극조립체는, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 및 양극과 음극의 사이에 개재되는 하나 이상의 분리막을 포함하고, 양극, 분리막, 및 음극이, 각각의 일단과 타단이 서로 교차하는 구조일 수 있다.
- [0111] 상기 스택/폴딩형 구조의 전극조립체는, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 및 양극과 음극의 사이에 개재되는 하나 이상의 분리막을 포함하고, 상기 분리막은, 제1 분리막과 제2 분리막을 포함하고, 상기 양극, 제1 분리막 및 음극은 각각의 일단과 타단이 서로 교차하지 않고, 상기 제2 분리막은, 전극 탭이 형성되지 않은 전극의 측면을 감싸고 있는 구조일 수 있다.
- [0112] 상기 라미네이션/스택형 구조의 전극조립체는, 일면 또는 양면에 분리막이 접합(laminate)되어 있는 개량된 전극을 하나 이상 포함하고 있을 수 있다. 상기 개량된 전극은, 예를 들어, 분리막이 양극 또는 음극의 일면에, 접합되어 있는 구조로 구현될 수 있다. 또한, 분리막이 양극의 양면 또는 음극의 양면에, 접합되어 있는 구조로 구현될 수 있다. 또한, 양극과 음극의 사이에 분리막이 개재된 상태에서 양극, 분리막 및 음극이 서로 접합되어 있는 구조로 구현될 수 있다.
- [0113] 본 발명에 따른 이차전지에서, 상기 양극은 집전체 상에 양극 활물질을 포함하고 있는 전극 합체를 도포한 후 건조하여 제조될 수 있으며 상기 양극 합체에는 필요에 따라 바인더, 도전재, 충전재 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [0114] 본 발명에서, 양극 집전체의 경우 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0115] 본 발명에서 양극 활물질은, 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn 또는 Ga 이고 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함, $0.01 \leq y \leq 0.7$ 임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 등과 같이

$Li_{1+z}Ni_bMn_cCo_{1-(b+c+d)}M_dO_{(2-e)}A_e$ (여기서, $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d < 1$ 임, $M = Al, Mg, Cr, Ti, Si$ 또는 Y 이고, $A = F, P$ 또는 Cl 임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 화학식 $Li_{1+x}M_{1-y}M'{}_yPO_{4-z}X_z$ (여기서, $M =$ 전이금속, 바람직하게는 Fe, Mn, Co 또는 Ni 이고, $M' = Al, Mg$ 또는 Ti 이고, $X = F, S$ 또는 N 이며, $-0.5 \leq x \leq +0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [0116] 상기 양극에서 바인더, 도전재, 충진제 등의 첨가 물질은 전술한 바와 같다.
- [0117] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 극박이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0118] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0119] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0120] 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, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0121] 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.
- [0122] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, $LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4, LiBF_4, LiB_{10}Cl_{10}, LiPF_6, LiCF_3SO_3, LiCF_3CO_2, LiAsF_6, LiSbF_6, LiAlCl_4, CH_3SO_3Li, (CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0123] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0124] 하나의 바람직한 예에서, $LiPF_6, LiClO_4, LiBF_4, LiN(SO_2CF_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.
- [0126] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 의해 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0128] [실시예 1]
- [0129] 음극의 제조

- [0130] 흑연과 SiO₂가 3:7의 중량비로 혼합된 음극 활물질 92 중량%, 도전재로 카본 블랙 3 중량%, 바인더로 SBR 3중량%, 증점제로 CMC 1.5중량%를 수계 용제에 첨가하여 혼합함으로써 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 음극판인 두께 10 μ m의 구리(Cu) 박막에 도포, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0132] 전리튬화 준비(전해액 함침) 과정
- [0133] 전리튬화 진행 전 상기 음극을, LiPF₆ 1M이 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)가 부피비로 3:7인 용매에 용해되고, 3중량%의 비닐렌 카보네이트가 포함된 전해액이 담겨 있는 전해액조에 투입하여 전해액에 24시간 동안 전해액 함침(wetting)을 실시하였다. 이때, 상기 음극이 전해액조에 투입된지 10분 후에 상기 음극이 전해액조에 담겨 있는 상태에서 진공을 인가하여 전극 내 기포 및 수분을 제거하는 과정을 30초씩 3회 반복하여 총 90초 동안 실시하였다. 이 때 각 진공 인가 사이의 간격은 10초였다.
- [0135] 전리튬화 진행
- [0136] 상기 전해액 내에서 상기 음극 전극과 리튬 금속 사이에 폴리올레핀의 다공성 분리막을 개재시킨 후, 상기 음극 전극 및 상기 리튬 금속에 각각 도선을 연결하여 충전하였다. 상기 충전은 0.1C의 일정한 전류값으로 CC충전하다가, 0.005V에 도달하면, CV충전을 하였으며, 총 충전량은 음극의 비가역 용량을 보상하여 음극의 초기효율이 100%가 되는 시점에서 컷-오프하였다. 이후 리튬 금속을 음극으로부터 제거하였다. 이후 상기 음극을 상온에서 24시간 동안 방치하여 안정화 과정을 진행하였다.
- [0138] 리튬 이차전지의 제조
- [0139] 상기 제조된 음극과 LiCoO₂를 양극 활물질로 사용한 양극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시켜 스택킹(stacking) 방식으로 조립함으로써 전극 조립체를 제조하였다.
- [0140] 상기 양극판 및 음극판으로부터 각각 양극 탭, 음극 탭을 도출한 후, 상기 양극 탭과 음극 탭이 실링부와 겹치는 부분을 모두 포함할 수 있도록, 상기 양극탭과 음극탭 각각을 동일 재질 및 동일 두께의 접착성 탭필름으로 감쌌다.
- [0141] CPP 재질의 열융착층(두께 40 μ m) 위에 알루미늄 포일 금속박층을 형성한 다음, 상기 알루미늄 포일 금속박층 위에 나일론 재질의 절연층을 적층하여 파우치 외장재를 제조하였다. 상기 제조된 파우치 외장재를 절곡하여 상부 외장재 및 하부 외장재를 형성한 후, 하부 외장재에 프레스(press) 가공을 통해 전극조립체 수납부를 형성하였다.
- [0142] 상기 전극조립체를 상기 수납부에 수용한 다음, 상기 전해액(LiPF₆ 1M이 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)가 부피비로 3:7인 용매에 용해되고, VC와 FEC 등의 첨가제가 더 포함된 전해액)을 주입하였다.
- [0143] 이어서 상기 상부 외장재와 하부 외장재를 접착시킨 후 실링부를 열융착하여 밀봉을 형성하여 파우치형 전지셀을 제조하였다.
- [0145] 실시예 2
- [0146] 전리튬화 준비 과정에서, 상기 진공을 45초 동안 총 2회 인가한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.
- [0148] 실시예 3
- [0149] 전리튬화 준비 과정에서, 상기 진공을 60초 동안 4회 반복하여 인가한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.
- [0151] 실시예 4
- [0152] 전리튬화 준비 과정에서, 상기 음극을 30시간 동안 전해액에 함침시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.
- [0154] 실시예 5
- [0155] 전리튬화 시, 전기화학적 방법이 아닌 리튬 금속의 직접 접촉법에 의한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다. 직접 접촉법에 의한 전리튬화는, 실시예 1의 전해액 내에서 상기 음극에 리튬 금

속을 접촉시킨 후 20kgf의 압력을 가한 상태에서 30분 동안 전리튬화를 진행하였다. 전리튬화가 끝난 이후 상기 리튬 금속을 음극으로부터 제거하였다. 이후 상기 음극을 상온에서 24시간 동안 방치하여 안정화 과정을 진행하였다.

[0157] 실시예 6

[0158] 전리튬화 준비 과정에서, 상기 음극을 60시간 동안 전해액에 함침시킨 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.

[0160] 실시예 7

[0161] 전리튬화 준비 과정에서 상기 진공을 40초 동안 10회 인가한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.

[0163] 실시예 8

[0164] 전리튬화 준비 과정에서 상기 진공을 400초 동안 1회 인가한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.

[0166] 비교예 1

[0167] 전리튬화 진행 전 전해액 함침 과정을 진행하지 않고 진공을 인가하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.

[0169] 비교예 2

[0170] 전리튬화 진행 전 상기 음극을 48시간 동안 전해액에 함침시키고, 진공을 인가하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 파우치형 전지셀을 제조하였다.

[0172] [실험예 1]

[0173] 상기 실시예 및 비교예의 리튬 이차전지를 20mAh의 정전류에서 만충전(SOC 100)하고 이어서 만방전(SOC 0)시켰으며, 만충전 상태일 때의 셀 두께 및 만방전 상태일 때의 셀 두께를 측정하였다. 이어서 하기 식 1과 같이 셀 두께 증가율을 계산하였다. 그 결과는 하기 표 1에 도시하였다.

[0174] (식 1)

$$\text{셀 두께 증가율}(\%) = \frac{\text{만충전두께} - \text{만방전두께}}{\text{만방전두께}} \times 100$$

[0175]

표 1

[0176]

| | 진공 인가조건 | 전해액 함침시간(시간) | 두께 증가율(%) |
|-------|------------|-----------------|-----------|
| 실시예 1 | 30초*3회 | 24 | 4.08 |
| 실시예 2 | 45초*2회 | 24 | 5.23 |
| 실시예 3 | 60초*4회 | 24 | 5.97 |
| 실시예 4 | 30초*3회 | 30 | 4.38 |
| 실시예 5 | 30초*3회 | 24 | 6.39 |
| 실시예 6 | 30초*3회 | 60 | 11.87 |
| 실시예 7 | 40초*10회 | 24 | 6.79 |
| 실시예 8 | 400초*1회 | 24 | 7.00 |
| 비교예 1 | X | X | 10.77 |
| 비교예 2 | X | 48 | 7.84 |

[0178]

상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 전해액 함침 시간이 24시간 내지 30시간인 실시예 1 내지 5 및 실시예 7,8의 전지와 전해액 함침 시간이 48시간인 비교예 2의 전지를 비교하였을 때, 상기 실시예들의 전지들은 전해액 함침시간이 비교예 2의 전지보다 더욱 짧았음에도 불구하고, 두께 증가율이 비교예 2의 전지보다 더욱 작다는 것을 알 수 있다. 이 같은 실험결과로부터 본 발명의 전리튬화 방법은 전해액 함침시간을 단축시키고 전지의

두께 증가율을 감소시키는 효과가 있다는 점을 알 수 있다.

[0179] 또한, 실시예 6의 전지는 다른 실시예들의 전지들과 비교해 전지의 두께 증가율이 큰데, 이것은 전리튬화되지 않은 상태에서 전해액 함침 시간이 너무 길어져 오히려 전극 접촉력의 저하로 전지의 두께 증가율이 커진 것으로 추측된다. 따라서 본 발명의 전리튬화 방법에 있어서, 음극의 전해액 함침 시간은 60시간 미만인 것이 바람직할 것이다.

[0180] 또한, 진공인가를 10회 수행한 실시예 7의 전지와 400초 동안 1회 진공인가를 수행한 실시예 8의 전지는 실시예 1 내지 6의 전지들과 비교하여, 두께 증가율이 더 큰 것으로 나타났다. 이는 진공인가의 횟수가 너무 많거나, 한 번에 진공을 너무 길게 인가하게 될 경우 전해액의 증발로 인해 전해액 조성이 바뀔 수 있고, 이는 안정적인 피막 형성에 부정적 영향을 미치기 때문인 것으로 추측된다. 따라서 본 발명의 전리튬화 방법에 있어서, 적당한 시간 동안 적당한 횟수로 진공을 인가하는 것이 발명의 효과를 극대화할 수 있을 것으로 생각된다.

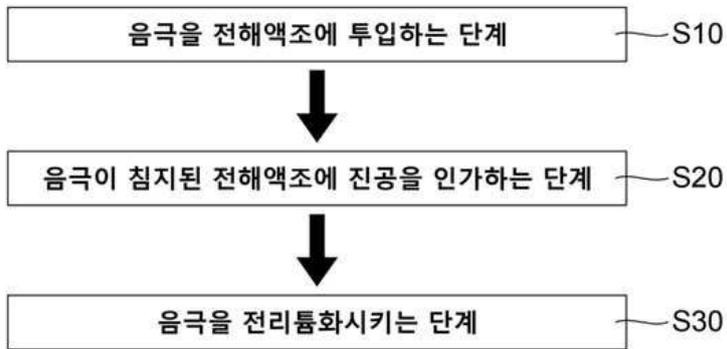
[0182] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

부호의 설명

- [0183] 200: 진공 인가 장치
- 210: 진공 챔버
- 220: 진공 펌프
- 230: 지지대
- 240: 밸브
- 250: 음극
- 260: 전해액조
- 270: 지그
- 280: 배기관
- 310: 음극
- 320: 리튬 금속
- 330: 전리튬화용 지그
- 340: 전해액

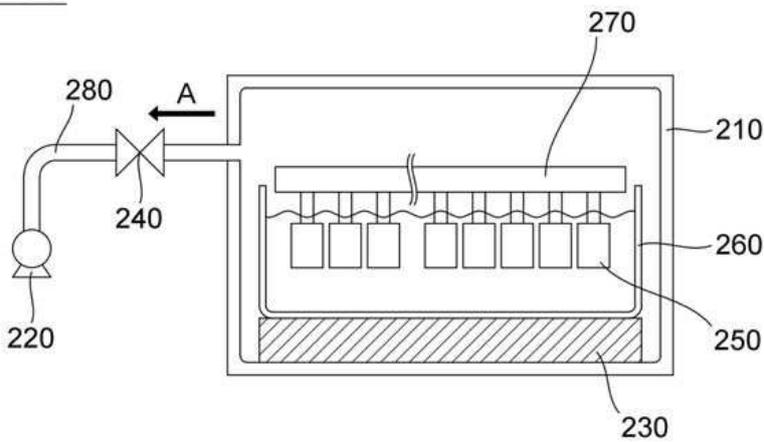
도면

도면1



도면2

200



도면3

