



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월18일
 (11) 등록번호 10-1990614
 (24) 등록일자 2019년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/134 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
 HO1M 10/42 (2014.01) HO1M 4/66 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 HO1M 4/134 (2013.01)
 HO1M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0115237
 (22) 출원일자 2016년09월07일
 심사청구일자 2017년11월24일
 (65) 공개번호 10-2018-0027945
 (43) 공개일자 2018년03월15일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020150030156 A*
 KR1020150058957 A*
 JP2010212244 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 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

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 **리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 표면에 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유로 이루어진 다공성 집전체 및 상기 집전체의 기공에 충전된 리튬 금속을 포함하는 리튬 전극에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬 전극은 다공성 집전체를 포함하여 리튬 금속과 집전체의 접촉 표면적이 증대된다. 이에 따라 전지 구동 중 전류 밀도의 불균일 현상이 해소되며, 리튬 덴드라이트의 성장이 방지되므로 리튬 이차 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 다공성 집전체는 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유 부직포로 이루어져 무게가 가벼우므로 전극의 에너지 밀도를 높일 수 있고, 유연성이 뛰어나므로 다양한 형상의 전극을 구현할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/667 (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

다공성 집전체; 및 상기 다공성 집전체의 기공 내 충전된 리튬 금속;을 포함하되,
 상기 다공성 집전체는 표면에 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유 부직포이고,
 상기 전도성 금속은 구리, 니켈, 알루미늄, 크롬, 아연 및 스테인레스스틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고,
 상기 고분자 섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 및 폴리아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고,
 상기 전도성 금속은 리튬 전극 총 중량의 15 내지 30 중량%로 포함되고,
 상기 고분자 섬유 부직포에 코팅된 전도성 금속의 두께는 0.5 내지 0.7 μm 이며,
 상기 다공성 집전체의 기공도는 70 내지 90%인 것을 특징으로 하는 리튬 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 전도성 금속은 구리이고, 상기 고분자 섬유는 폴리에틸렌 테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 리튬 전극.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 기공의 평균 입경은 5 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 다공성 집전체의 두께는 10 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,
 상기 리튬 금속은 리튬 전극 총 중량의 1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 리튬 전극의 적어도 일면에 형성된 리튬 이온 전도성 보호층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 전극.

청구항 9

제1항, 제2항, 제5항 내지 제8항 중 어느 한 항의 리튬 전극을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면에 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유로 이루어진 다공성 집전체 및 상기 집전체의 기공에 충전된 리튬 금속을 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] 리튬 이차 전지의 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.

[0006] 상기와 같은 리튬 전극의 경우, 전지의 구동 시 집전체를 통해 리튬 포일로 이동하는 전자는 단일 방향의 흐름으로 이동한다. 이로 인해 리튬 표면상에서 전자 밀도의 불균일화가 발생하게 되며, 이로써 리튬 덴드라이트(dendrite)가 형성될 수 있다.

[0007] 이러한 리튬 덴드라이트는, 종국적으로는 세퍼레이터의 손상을 유발시킬 수 있고, 리튬 이차 전지의 단락을 발생시킬 수도 있어 리튬 이차전지의 안전성을 해치게 되는 문제가 발생할 수 있다.

[0008] 또한, 종래의 금속 집전체는 부피가 크고 무거워, 전극의 부피 또는 중량 당 에너지 밀도를 높이는 데 있어서 한계가 있었다.

[0009] 이에, 리튬 이차 전지의 성능 향상을 위하여 리튬 덴드라이트의 형성이 억제될 수 있고, 전극의 중량 또는 부피 당 용량을 증가시킬 수 있는 새로운 리튬 전극 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 제2002-42894호, 리튬 전지

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 리튬 덴드라이트의 형성이 억제되고 에너지 밀도가 높은 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 다공성 집전체; 및 상기 다공성 집전체의 기공 내 충전된 리튬 금속;을 포함하되,

[0013] 상기 다공성 집전체는 표면에 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유 부직포이고,

[0014] 상기 전도성 금속은 구리, 니켈, 알루미늄, 크롬, 아연 및 스테인레스스틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종

이상이고,

[0015] 상기 고분자 섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 및 폴리아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 리튬 전극은 다공성 집전체를 포함하여 리튬 금속과 집전체의 접촉 표면적이 증대된다. 이에 따라 전지 구동 중 전류 밀도의 불균일 현상이 해소되며, 리튬 덴드라이트의 성장이 방지되므로 리튬 이차 전지의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0017] 또한, 상기 다공성 집전체는 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유 부직포로 이루어져 무게가 가벼우므로 전극의 에너지 밀도를 높일 수 있고, 유연성이 뛰어나므로 다양한 형상의 전극을 구현할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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.

[0020] 리튬 전극

[0021] 본 발명은 다공성 집전체; 및 상기 다공성 집전체의 기공 내 충전된 리튬 금속;을 포함하되,

[0022] 상기 다공성 집전체는 표면에 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유 부직포이고,

[0023] 상기 전도성 금속은 구리, 니켈, 알루미늄, 크롬, 아연 및 스테인레스스틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고,

[0024] 상기 고분자 섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 및 폴리아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전극을 제공한다.

[0025] 본 발명의 리튬 전극은 고분자 섬유 부직포 및 전도성 금속으로 이루어진 3차원의 다공성 집전체를 사용하므로, 집전체와 활물질인 리튬 금속의 접촉 면적을 극대화하여 전류 밀도의 불균형을 최소화 할 수 있다. 또한, 전극의 단위 중량 당 활물질의 로딩량을 높일 수 있으므로, 전극의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0026] 이에 따라, 본 발명의 리튬 전극을 적용한 리튬 이차 전지는 우수한 안전성, 용량 특성 및 수명 특성을 나타낸다.

[0027] 집전체는 외부 도선에서 제공되는 전자를 전극 활물질로 공급하거나, 반대로 전극 반응의 결과 생성된 전자를 모아 외부 도선으로 흘려주는 전달자 역할을 하는 것으로서, 본 발명에서는 표면에 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유인 다공성 집전체를 사용한다.

[0028] 상기 전도성 금속은 구리, 니켈, 알루미늄, 크롬, 아연 및 스테인레스스틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상으로서, 바람직하기로 구리를 사용한다. 구리는 리튬 전극의 작동 범위에서 전기화학적으로 비활성을 나타내며, 환원 반응에 대하여 안정하고 전기 전도도가 높은 장점이 있다.

[0029] 상기 고분자 섬유는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 및 폴리아크릴산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상으로서, 바람직하기로 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)를 사용한다. PET는 비중이 작아 가볍고, 강도 및 유연성이 우수한 장점이 있다.

[0030] 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.

[0031] 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), 스핀-본디드(spun-bonded), 에어 레이드(air laid), 또는 웨트 레이드(wet laid) 방법을 통해 제조될 수 있다. 이 중, 바람직하기로 전기 방사법을 사용한다.

- [0032] 상기 다공성 집전체는 상술한 고분자 섬유 부직포에 전도성 금속을 코팅하여 제조될 수 있다.
- [0033] 전도성 금속의 코팅 방법은 본 발명에서 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 도금, 스퍼터링, 이온 플레이팅, 아크 증착, 이온빔 보조 증착, 진공 증착 등의 방법을 사용할 수 있다.
- [0034] 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.
- [0035] 이 중 바람직하기로 부직포의 기공을 막지 않으면서 고르게 코팅될 수 있도록 도금 방법을 사용한다.
- [0036] 이때, 상기 전도성 금속은 리튬 전극 총 중량의 7 내지 30 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 만일 전도성 금속의 함량이 상기 범위 미만이면 고분자 섬유 부직포의 표면이 전도성 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.
- [0037] 같은 이유로, 상기 전도성 금속은 고분자 섬유에 0.3 내지 0.7 μm 두께로 균일하게 코팅되는 것이 바람직하다.
- [0038] 상기 다공성 집전체는 바람직하기로 기공도가 60 내지 90%, 보다 바람직하기로, 70 내지 90%일 수 있다.
- [0039] 이때, 상기 기공도(porosity)는 기공률이라고도 하며, 다공성 물질의 전체 부피에 대하여 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미한다.
- [0040] 또한, 본 발명에서 사용되는 다공성 집전체는 기공의 평균 입경이 5 내지 500 μm 인 것이 바람직하며, 10 내지 100 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 다공성 집전체의 기공도 및 기공 평균 입경이 상기 범위를 만족할 때, 우수한 내구성 및 공정성을 확보할 수 있으며, 활물질인 리튬 금속과의 접촉 표면적을 극대화 할 수 있다.
- [0042] 한편, 상기 다공성 집전체의 두께는 10 내지 200 μm 일 수 있으며, 보다 바람직하기로 50 내지 150 μm 일 수 있다. 10 μm 미만의 두께를 갖는 집전체는 공정상 제조가 어려우며, 충전되는 활물질의 양이 충분하지 않아 전지 용량 확보가 어려운 문제점이 있고, 집전체의 두께가 200 μm 를 초과하면 전극이 두꺼워짐에 따라 저항이 급증하여 전지 성능이 저하되는 문제점이 있으므로, 상기 범위 내에서 적절히 조절한다.
- [0043] 본 발명에 따른 리튬 전극은 상술한 다공성 집전체의 기공 내에 충전된 리튬 금속을 포함한다.
- [0044] 상기 리튬 금속은 전극 총 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%일 수 있으며, 바람직하기로 10 내지 20 중량%일 수 있다. 리튬 금속의 함량이 상기 범위를 만족할 때 충분한 전지 용량을 확보할 수 있으며, 리튬 덴드라이트의 형성 억제 효과를 얻을 수 있다.
- [0045] 리튬 금속을 다공성 집전체의 기공 내에 충전하는 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.
- [0046] 상기 '박막제조기술'은 수분이 없는 분위기 하에서 물리적으로 증착하는 기술을 말하며, 이러한 박막제조기술의 예로는 가열 증착법, 전자선 증착법, 이온선 증착법, 스퍼터링법, 아크 증착법 및 레이저 어블레이션 증착법 등을 들 수 있다.
- [0047] 상기 페이스트 도포 방식은 리튬 또는 리튬 합금 입자와 용매를 페이스트화 하여 도포하거나, 리튬 입자와 PVdF 등의 결합체를 용매와 혼합하여 페이스트화하여 도포하는 방식을 들 수 있다.
- [0048] 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 판상프레스를 들 수 있고, 이 때 가해지는 압력은 통상 1 내지 10 kg/cm^2 이다.
- [0049] 상기한 방법들 중, 본 발명에서는 바람직하기로 가열 증착법 또는 압착법을 사용한다.
- [0050] 본 발명에 따른 리튬 전극은 리튬 덴드라이트의 성장 방지 효과를 강화하기 위하여, 적어도 일면에 형성된 리튬 이온 전도성 보호층을 더 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 리튬 이온 전도성 보호층을 구성하는 리튬 이온 전도성 물질은 리튬 이온 전도도가 10^{-7} S/cm 이상인 유기

또는 무기 화합물일 수 있다.

- [0052] 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.
- [0053] 이러한 이온 전도성 고분자는 예를 들어 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPO), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리포스파젠, 폴리실록산, 폴리디메틸실록산, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴 폴루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 폴루오라이드-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.
- [0054] 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.
- [0055] 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.
- [0056] 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.
- [0057] 상기 티오리시콘(thio-LISICON)계 화합물은 Li₁₀GeP₂S₁₂, Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 또는 Li₂S-GeS-Ga₂S₃일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 나시콘(NASICON)계 화합물은 Li_{1.3}Al_{0.3}Ge_{1.7}(PO₄)₃, Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ 또는 LiTi_{0.5}Zr_{1.5}(PO₄)₃ 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 상기 리시콘(LISICON)계 화합물은 Li₁₄Zn(GeO₄)₄ 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 페로브스카이트(Perovskite)계 화합물은 Li_xLa_{1-x}TiO₃(0 < x < 1) 또는 Li₇La₃Zr₂O₁₂일 수 있고, 구체적으로 Li_{0.35}La_{0.55}TiO₃, Li_{0.5}La_{0.5}TiO₃ 또는 Li₇La₃Zr₂O₁₂ 일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 리튬 이온 전도성 보호층의 두께는 얇을수록 전지 출력 특성에 유리하나, 일정 두께 이상으로 형성되어야만 덴드라이트의 성장을 차단할 수 있다. 바람직하기로, 상기 리튬 이온 전도성 보호층의 두께는 0.01 내지 50 μm 이다.
- [0062] 상술한 본 발명에 따른 리튬 전극은 무게가 가볍고 기계적 강도 및 유연성이 우수한 다공성 집전체를 사용하여, 단위 중량 당 용량을 높일 수 있고, 공정성이 뛰어나다. 또한, 상기 다공성 집전체로 인해 집전체와 리튬 금속의 접촉 면적이 증가되고 전지 구동 중 전자 밀도 불균형 현상이 개선되므로, 리튬 덴드라이트의 형성이 억제되는 효과를 나타낸다. 이에, 리튬 이차 전지에 적용 시 전지 성능, 안정성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0064] **리튬 이차 전지**
- [0065] 본 발명은 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하고, 음극으로서 본 발명에 따른 리튬 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0066] 본 발명에 따른 리튬 전극은 다공성 집전체를 포함하여 전류 밀도의 불균형이 개선되고, 리튬 덴드라이트의 형성 및 성장이 억제되므로, 리튬 이차 전지에 적용 시 전지의 안정성 및 사이클 특성이 향상될 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 다공성 집전체는 전도성 금속이 코팅된 고분자 섬유로 이루어져 무게가 가볍고 유연성이 우수하므로, 전극의 중량 당 용량을 높일 수 있으며 다양한 형상의 전극을 구현할 수 있다.

- [0068] 상기 리튬 이차 전지의 양극, 분리막 및 전해질의 구성은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 공지된 바를 따른다.
- [0070] (1) 양극
- [0071] 양극은 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질을 포함한다.
- [0072] 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 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [0073] 전극층을 구성하는 양극 활물질은 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용 가능하다. 이러한 양극 활물질의 구체적인 예로서, 리튬 금속; LiCoO_2 등의 리튬 코발트계 산화물; $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2-x\text{O}_4$ (여기서, x는 0 내지 0.33임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간계 산화물; Li_2CuO_2 등의 리튬 구리산화물; LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의バナ듐 산화물; $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x=0.01 내지 0.3임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; $\text{LiMn}_2-x\text{MxO}_2$ (여기서, M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x=0.01 내지 0.1임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M=Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합산화물; $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$)으로 표현되는 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물; LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의バナ듐 산화물; 황 또는 디설파이드 화합물; LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , LiNiPO_4 등의 인산염; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 이때, 전극층은 양극 활물질 이외에 바인더 수지, 도전재, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [0075] 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(Alginate), 알지네이트(Alginate), 키토산(Chitosan), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 숄론화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0076] 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.
- [0077] 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.
- [0079] (2) 분리막
- [0080] 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.
- [0081] 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.

- [0082] (3) 전해질
- [0083] 상기 리튬 이차 전지의 전해질은 리튬염을 포함하는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있으나 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 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, 셀포란, 메틸셀포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0085] 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.
- [0086] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이차성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0087] 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.
- [0088] 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.
- [0090] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 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.
- [0092] 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.
- [0094] [실시예]
- [0095] **제조예 1: 리튬 이차 전지의 제조**
- [0096] (1) 실시예 1
- [0097] 하기의 방법으로 다공성 집전체 및 리튬 금속을 포함하는 리튬 전극을 제조하고, 이를 음극으로 하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0098] 직경 10 μm의 PET 섬유로 이루어진 기공도 85%, 두께 120 μm의 PET 부직포에 구리를 0.5 μm두께로 도금하여, 기공도 85%, 기공 평균 입경 50 μm, 두께 120 μm의 다공성 집전체를 제조하였다.
- [0099] 상기 다공성 집전체의 일면에 두께 20 μm의 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.
- [0100] 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 μm의 알루미늄 호일에 코팅하

여 70 μm 두께의 양극을 제조하였다.

[0101] 상기 양극 및 음극 사이에 두께 20 μm의 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.

[0103] (2) 실시예 2

[0104] PET 부직포에 구리를 0.3 μm 두께로 도금하여 전극 내 구리 함량이 7 wt%, 리튬 금속 함량이 14wt%인 리튬 전극을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0106] (3) 실시예 3

[0107] PET 부직포에 구리를 0.7 μm 두께로 도금하여 전극 내 구리 함량이 30 wt%, 리튬 금속 함량이 11wt%인 리튬 전극을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0109] (4) 실시예 4

[0110] 기공도 60%인 PET 부직포를 사용하여 구리 도금 두께 0.5 μm, 기공도 60%인 다공성 집전체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리 15 wt% 및 리튬 금속 13wt%를 포함하는 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0112] (5) 실시예 5

[0113] 기공도 95%인 PET 부직포를 사용하여 구리 도금 두께 0.5 μm, 기공도 95%인 다공성 집전체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구리 15 wt% 및 리튬 금속 13wt%를 포함하는 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0115] (6) 비교예 1

[0116] 두께 10 μm의 구리 호일 상에 두께 20 μm의 리튬 호일을 합지하여 리튬 전극을 제조하고, 실시예 1과 동일한 양극, 분리막, 전해액 조성으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0118] **실험예 1: 전지 성능 평가**

[0119] 상기 제조예 1에서 제조된 각 전지에 대하여 성능 평가를 수행하였다. 이때, 충전 및 방전 조건은 다음과 같다.

[0120] 충전: 율속 0.2C, 전압 4.25V, CC/CV (5% current cut at 1C)

[0121] 방전: 율속 0.5C, 전압 3V, CC

[0122] 상기 조건으로 사이클을 반복하면서 전지의 초기 용량과 대비하여 방전용량이 80%에 도달했을 때의 사이클 수를 측정하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0123]	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
방전용량 80% 도달 사이클수	140	51	138	94	35	75

[0125] 실험 결과, 기존의 평면 전극을 사용한 비교예 1에 비하여 본 발명의 리튬 전극을 사용한 실시예 1의 경우 전지의 수명 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0126] 실시예 1과 비교하여 집전체의 구리 코팅 두께 및 함량을 높인 실시예 3의 전지 역시 우수한 전지 성능을 나타냈으나, 전극 무게가 증가하게 되어 실시예 1(310Wh/kg)과 비교하여 낮은 에너지 밀도(280Wh/kg)를 나타내었다. 반대로, 집전체의 구리 코팅 두께 및 함량을 낮춘 실시예 2의 경우는 전지 용량이 빠른 속도로 감소하였는데, 이는 충분한 전기전도도가 확보되지 않아 전극 저항이 증가된 결과로 판단된다.

[0127] 상기 결과로부터, 다공성 집전체의 성능 확보를 위하여 전도성 금속은 두께 0.3 내지 0.7 μm로 코팅되고, 전극

내 함량이 7 내지 30 중량%를 만족하는 것이 바람직함을 확인할 수 있다.

[0128] 한편, 집전체의 기공도를 달리 한 실시예 4 및 5는 모두 실시예 1에 비하여 낮은 전지 성능을 나타내었다. 집전체의 기공도가 60%인 실시예 4의 경우는 충방전의 반복에 따라 일부 리튬 금속이 집전체 외부로 빠져 나와 호일 형태를 형성하는 것이 관찰되었으며, 이에 따라 실시예 1에 비하여 저하된 전지 성능을 나타내었다. 집전체의 기공도가 95%인 실시예 5의 경우는 리튬 덴드라이트 형성이 억제되지 못하여 전지 수명이 단축되었는데, 이는 집전체의 기공도가 너무 높아 충전 시 리튬 금속이 압력을 받지 못하고 자유롭게 성장하기 때문으로 판단된다.

[0129] 상기 결과로부터, 다공성 집전체의 효과를 얻기 위해서는 집전체의 기공도가 60 내지 90%인 것이 바람직함을 알 수 있다.