



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월16일
(11) 등록번호 10-2303569
(24) 등록일자 2021년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2014-0126797
(22) 출원일자 2014년09월23일
심사청구일자 2019년07월01일
(65) 공개번호 10-2016-0035334
(43) 공개일자 2016년03월31일
(56) 선행기술조사문헌
JP2005294168 A*
KR1020120090969 A*
KR1020130122285 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
한정우
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
이시да 스미히토
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
안정우
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항

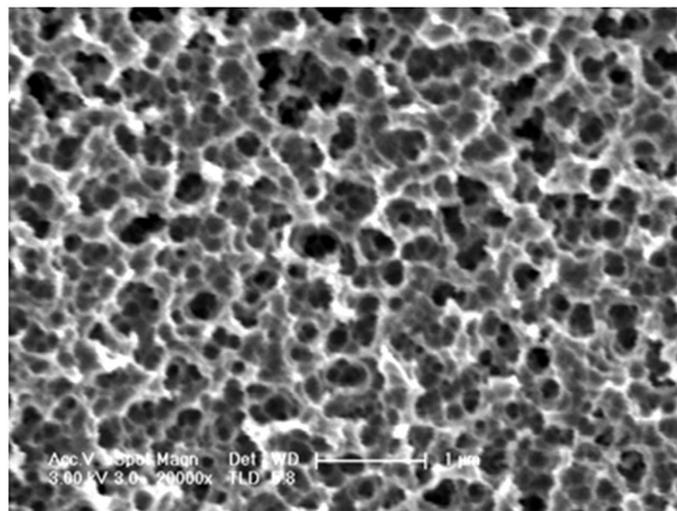
심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

표면에 공극을 포함하는 집전체, 그리고 상기 집전체 위에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질은 1차 입자 및 상기 1차 입자들이 응집되어 형성되는 2차 입자를 포함하는 리튬 금속 화합물을 포함하고, 상기 집전체의 공극의 평균직경이 상기 1차 입자의 평균입경(D50) 보다 크고 상기 2차 입자의 평균입경(D50) 보다 작은 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

대표도 - 도2c



명세서

청구범위

청구항 1

표면에 공극을 포함하는 집전체; 및

상기 집전체 위에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층

을 포함하고,

상기 양극 활물질은 1차 입자 및 상기 1차 입자들이 응집되어 형성되는 2차 입자를 포함하는 리튬 금속 화합물을 포함하고,

상기 집전체의 공극의 평균직경이 상기 1차 입자의 평균입경(D50) 보다 크고 상기 2차 입자의 평균입경(D50) 보다 작은 것이고,

상기 공극의 평균직경은 0.4 μm 내지 10 μm 이고,

상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 0.2 μm 내지 1 μm 이고,

상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 1 μm 내지 15 μm 인

리튬 이차 전지용 양극.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 집전체의 공극은 상기 집전체의 표면을 에칭하여 형성되는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속 화합물은 LiFePO_4 , $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.2 \leq a \leq 0.6$, $0.2 \leq b \leq 0.6$, $0.2 \leq c \leq 0.6$), 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 활성탄을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 리튬 금속 화합물은 상기 리튬 금속 화합물 및 상기 활성탄의 총량에 대하여 55.5 중량% 내지 99.5 중량%

로 포함되는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 9

제1항, 제3항, 제6항 내지 제8항 중 어느 한 항의 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해액

을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 음극 활물질은 비정질 탄소를 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 첨단 전자산업의 발달로 전자 장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

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

[0004] 한편 ISG(idle stop and go) 시스템은 향후 전기자동차의 상용화 이전 단계에서 널리 사용될 시스템으로, ISG 자동차용 리튬 이차 전지는 고입출력 특성이 요구된다. 이러한 고입출력 특성을 향상시키기 위해 양극, 음극, 전해액 등 여러 방면으로 연구가 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 고출 충방전 특성과 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 구현예는 표면에 공극을 포함하는 집전체; 및 상기 집전체 위에 위치하고 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질은 1차 입자 및 상기 1차 입자들이 응집되어 형성되는 2차 입자를 포함하는 리튬 금속 화합물을 포함하고, 상기 집전체의 공극의 평균직경이 상기 1차 입자의 평균입경(D50) 보다 크고 상기 2차 입자의 평균입경(D50) 보다 작은 리튬 이차 전지용 양극을 제공한다.

[0008] 상기 공극의 평균직경은 0.2 μm 내지 10 μm 일 수 있다.

[0009] 상기 집전체의 공극은 상기 집전체의 표면을 에칭하여 형성될 수 있다.

[0010] 상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 0.2 μm 내지 1 μm 일 수 있다.

[0011] 상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 1 μm 내지 15 μm 일 수 있다.

[0012] 상기 리튬 금속 화합물은 LiFePO₄, LiNi_aCo_bMn_cO₂(0.2 ≤ a ≤ 0.6, 0.2 ≤ b ≤ 0.6, 0.2 ≤ c ≤ 0.6), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- [0013] 상기 양극 활물질은 활성탄을 더 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 리튬 금속 화합물은 상기 리튬 금속 화합물 및 상기 활성탄의 총량에 대하여 55.5 중량% 내지 99.5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0015] 다른 일 구현예는 상기 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0016] 상기 음극 활물질은 비정질 탄소를 포함할 수 있다.
- [0017] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0018] 고율 충방전 특성과 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.
- 도 2a는 실시예 1의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 1차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2b는 실시예 1의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 2차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2c는 실시예 1의 양극 제조시 사용된 집전체의 공극 단면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3a는 실시예 2의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 1차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3b는 실시예 2의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 2차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3c는 실시예 2의 양극 제조시 사용된 집전체의 공극 단면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0021] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, 평균입경(D50)은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다.
- [0022] 또한 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, 집전체의 공극의 평균직경은 주사전자현미경(SEM) 이미지를 통해 미세 구조를 확인하는 방법으로 측정될 수 있고, 1차 입자 및 2차 입자의 평균입경은 레이저 회절 입도 분석기에 의해 측정될 수 있다.
- [0023] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극은 집전체, 그리고 상기 집전체 위에 위치하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더, 그리고 선택적으로 도전제를 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 집전체는 알루미늄(Al)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 상기 집전체는 다공성일 수 있고, 구체적으로 집전체의 표면에 공극을 가질 수 있다. 상기 공극은 집전체의 표면을 에칭하여 형성될 수 있다.
- [0026] 상기 집전체의 표면에 공극을 형성할 경우, 양극 활물질층에 존재하는 양극 활물질과 집전체와의 접촉점, 또한 양극 활물질층에 선택적으로 존재하는 도전제와 집전체와의 접촉점을 증가시킬 있다. 따라서 표면에 공극이 형성된 집전체를 사용할 경우, 집전체의 표면적이 넓어짐에 따라 전자가 흐르는 경로(path)가 증가되어 전도도가 증가되므로 리튬 이차 전지의 고율 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 표면에 공극이 형성된 집전체를 사용할 경우, 집전체의 넓은 표면적에 의해 결합력이 증가되므로 리튬 이차 전지의 수명 특성 또한 향상시킬 수 있다.
- [0027] 상기 공극의 평균직경은 0.2 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 구체적으로는 0.4 μm 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 공극의 평균직경이 상기 범위 내일 경우 집전체의 표면적이 넓어지게 되어 전기전도도와 결합력이 증가할 수 있다.
- [0028] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 리튬 금속 화합물

을 포함할 수 있다.

- [0029] 상기 리튬 금속 화합물은 리튬과 금속을 함유하는 산화물 또는 인산화물 일 수 있다. 이들 중 구체적으로 1차 입자, 그리고 상기 1차 입자들이 응집되어 형성되는 2차 입자로 이루어진 산화물 또는 인산화물을 사용할 수 있다.
- [0030] 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자로 이루어진 리튬 금속 화합물은 구체적으로 LiFePO_4 , $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.2 \leq a \leq 0.6$, $0.2 \leq b \leq 0.6$, $0.2 \leq c \leq 0.6$), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0031] 상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 $0.2 \mu\text{m}$ 내지 $1 \mu\text{m}$ 일 수 있고, 구체적으로는 $0.2 \mu\text{m}$ 내지 $0.7 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 또한 상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 $1 \mu\text{m}$ 내지 $15 \mu\text{m}$ 일 수 있고, 구체적으로는 $2 \mu\text{m}$ 내지 $8 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자의 평균입경이 각각 상기 범위 내일 경우 집전체의 공극과 양극 활물질의 접촉되는 점이 많아져 전류의 흐름성이 우수하며, 이에 따라 리튬 이차 전지의 고율 충방전 특성 및 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0032] 또한 상기 집전체의 표면에 형성된 공극의 크기와 상기 양극 활물질의 크기를 조절함으로써 리튬 이차 전지의 고율 충방전 특성 및 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0033] 구체적으로, 상기 집전체의 공극의 평균직경은 상기 양극 활물질의 1차 입자의 평균입경(D50) 보다는 크고 상기 2차 입자의 평균입경(D50) 보다는 작을 수 있다. 집전체의 공극의 크기와 양극 활물질의 크기 비율을 이와 같이 조절할 경우, 극판 내부의 저항을 감소시키면서 상기 집전체와 상기 양극 활물질 간의 접촉점을 최대한 얻을 수 있음에 따라 전기전도도 및 결합력 증가에 의해 우수한 고율 충방전 특성과 수명 특성을 확보할 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 집전체의 공극의 평균직경은 $0.4 \mu\text{m}$ 내지 $5 \mu\text{m}$ 이고, 상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 $0.2 \mu\text{m}$ 내지 $0.7 \mu\text{m}$ 이고, 상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 $2 \mu\text{m}$ 내지 $8 \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0034] 상기 양극 활물질은 상기 리튬 금속 화합물 외에도 활성탄을 함께 사용할 수 있다. 상기 활성탄을 함께 사용할 경우 물리적인 흡착 및 탈착 효과로 인하여 고율 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0035] 상기 리튬 금속 화합물은 상기 양극 활물질의 총량, 구체적으로 상기 리튬 금속 화합물 및 상기 활성탄의 총량에 대하여 55.5 중량% 내지 99.5 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 70 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 상기 리튬 금속 화합물과 상기 활성탄을 상기 비율 범위 내로 혼합 사용할 경우 고율 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0036] 상기 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 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.
- [0037] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질 및 상기 도전재 외에 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시킬 뿐 아니라 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 이하에서는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차 전지에 대하여 도 1을 참고하여 설명한다.
- [0040] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.
- [0041] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 전극 조립체(10), 상기 전극 조립체(10)를 담고 있는 전지 용기(20), 그리고 상기 전극 조립체(10)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극탭(13)을 포함할 수 있다. 상기 전지 용기(20)의 두 면은 서로 마주보는 면을 겹쳐 밀봉하게 된다. 또한 상기 전극 조립체(10)를 담고 있는 전지 용기(20) 내부로 전해액이 주입된다.
- [0042] 상기 전극 조립체(10)는 양극, 상기 양극과 대향하는 음극, 그리고 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터로 구성된다.

- [0043] 상기 리튬 이차 전지는 그 형태나 종류에 한정이 없다. 일 예로 원통형, 각형, 과우치형 등을 들 수 있다.
- [0044] 상기 양극은 전술한 바와 같다.
- [0045] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 집전체는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속 이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0047] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 물질을 들 수 있다. 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0050] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0<x<2), Si-C 복합체, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-C 복합체, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0052] 상기 전이 금속 산화물로는 마나뎀 산화물, 리튬 마나뎀 산화물 등을 들 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 따르면 상기 음극 활물질 중에서 좋게는 상기 비정질 탄소를 사용할 수 있다. 상기 비정질 탄소를 사용함으로써 저항이 낮으므로 고율 충방전 특성이 개선될 수 있다.
- [0054] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소 섬유 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.
- [0056] 상기 양극과 상기 음극은 각각의 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조한다. 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.
- [0057] 상기 전해액은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0058] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양성자성 용매에서 선택

될 수 있다.

- [0059] 상기 카보네이트계 용매로는 예컨대 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC) 등이 사용될 수 있다.
- [0060] 특히, 사슬형 카보네이트 화합물 및 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 유전율을 높이는 동시에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있어서 좋다. 이 경우 환형 카보네이트 화합물 및 사슬형 카보네이트 화합물은 약 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0061] 또한 상기 에스테르계 용매로는 예컨대 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르 용매로는 예컨대 디부틸에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산올 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 비수성 유기 용매는 단독 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [0063] 상기 전해액은 에틸렌카보네이트, 피로카보네이트 등의 과충전 방지제와 같은 첨가제를 더 포함할 수도 있다.
- [0064] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.
- [0065] 상기 리튬염의 구체적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0066] 상기 리튬염의 농도는 약 0.1M 내지 약 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0067] 상기 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다.
 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0068] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 여러 전자 기기에 적용될 뿐만 아니라, ISG(idle stop and go) 시스템으로 구동되는 ISG 자동차에도 적용 가능하다.
- [0069] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0070] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- [0071] **(양극 제조)**
- [0072] **실시예 1**
- [0073] 1차 입자의 평균입경(D50)이 0.4 μm 이고 2차 입자의 평균입경(D50)이 5 μm 인 LiFePO_4 85 중량%, 활성탄(Kuraray社 YP 50) 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 0.6 μm 의 평균직경을 가지는 공극이 표면에 형성

된 알루미늄(A1) 박막(JCC KOREA社 CS)에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 1차 입자 및 2차 입자의 평균입경은 레이저 회절 입도 분석기에 의해 측정되었고, 공극의 평균직경은 주사전자현미경(SEM) 이미지를 통한 미세구조 분석에 의해 측정되었다.

[0074] 실시예 2

1차 입자의 평균입경(D50)이 0.4 μm 이고 2차 입자의 평균입경(D50)이 5 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 0.6 μm 의 평균직경을 가지는 공극이 표면에 형성된 알루미늄(A1) 박막(JCC KOREA社 CS)에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0076] 실시예 3

1차 입자의 평균입경(D50)이 0.3 μm 이고 2차 입자의 평균입경(D50)이 5 μm 인 LiFePO_4 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 0.6 μm 의 평균직경을 가지는 공극이 표면에 형성된 알루미늄(A1) 박막(JCC KOREA社 CS)에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0078] 실시예 4

1차 입자의 평균입경(D50)이 0.3 μm 이고 2차 입자의 평균입경(D50)이 5 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 0.6 μm 의 평균직경을 가지는 공극이 표면에 형성된 알루미늄(A1) 박막(JCC KOREA社 CS)에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0080] 비교예 1

평균입경(D50)이 4 μm 인 LiCoO_2 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 0.6 μm 의 평균직경을 가지는 공극이 표면에 형성된 알루미늄(A1) 박막(JCC KOREA社 CS)에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0082] 비교예 2

평균입경(D50)이 4 μm 인 LiMnO_2 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 0.6 μm 의 평균직경을 가지는 공극이 표면에 형성된 알루미늄(A1) 박막(JCC KOREA社 CS)에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0084] 비교예 3

1차 입자의 평균입경(D50)이 1 μm 이고 2차 입자의 평균입경(D50)이 5 μm 인 LiFePO_4 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 0.6 μm 의 평균직경을 가지는 공극이 표면에 형성된 알루미늄(A1) 박막(JCC KOREA社 CS)에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0086] 비교예 4

1차 입자의 평균입경(D50)이 0.4 μm 이고 2차 입자의 평균입경(D50)이 5 μm 인 LiFePO_4 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄(A1) 박막에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0088] 비교예 5

1차 입자의 평균입경(D50)이 0.4 μm 이고 2차 입자의 평균입경(D50)이 5 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 85 중량%, 활성탄 5 중량%, 카본블랙 4 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 6 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄(A1) 박막에 도포 및 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다.

[0090] (리튬 이차 전지 제작)

[0091] 소프트 카본 90 중량%, 카본블랙 5 중량%, 그리고 폴리비닐리덴플루오라이드 5 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 구리 호일에 도포 및 건조하고 압연하여 음극을 제조하였다.

[0092] 전해액은 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디메틸카보네이트(DMC)를 3:4:4의 부피비로 혼합한 유기용매에 1M의 LiPF₆을 용해하여 제조하였다.

[0093] 위에서 제조된 양극, 음극 및 전해액과 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 50mAh급 파우치형 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0094] **평가 1: 양극의 SEM 분석**

[0095] 실시예 1 및 2에서 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 1차 입자 및 2차 입자와 집전체의 공극에 대하여 각각 주사전자현미경(SEM) 분석을 실시하여, 그 결과를 도 2a 내지 2c 및 도 3a 내지 3c에 나타내었다.

[0096] 도 2a는 실시예 1의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 1차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 2b는 실시예 1의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 2차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 2c는 실시예 1의 양극 제조시 사용된 집전체의 공극 단면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0097] 도 3a는 실시예 2의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 1차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 3b는 실시예 2의 양극 제조시 사용된 리튬 금속 화합물의 2차 입자에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이고, 도 3c는 실시예 2의 양극 제조시 사용된 집전체의 공극 단면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[0098] 도 2a 내지 2c와 도 3a 내지 3c를 참고하면, 실시예 1 및 2의 경우 집전체의 공극의 평균직경이 리튬 금속 화합물의 1차 입자의 평균입경(D50) 보다 크고 리튬 금속 화합물의 2차 입자의 평균입경(D50) 보다 작음을 알 수 있다.

[0099] **평가 2: 리튬 이차 전지의 율 특성**

[0100] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에 따른 리튬 이차 전지를 다음과 같은 조건으로 충방전 후 율 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0101] 1C 전류에서 정전류 충전을 하고 전지전압이 4.2V 에서 충전을 종료시키고, 30C 전류에서 2.0V까지 방전시켰다.

[0102] 하기 표 1에서 율 유지율(%)은 1 C-rate 에서의 방전용량 대비 30 C-rate에서의 방전용량의 백분율로 얻어진다.

[0103] **평가 3: 리튬 이차 전지의 수명 특성**

[0104] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 5에 따른 리튬 이차 전지를 다음과 같은 조건으로 충방전 후 사이클 수명 특성을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0105] 1C 전류에서 정전류 충전을 하고 전지전압이 4.2V 에서 충전을 종료시키고, 30C 전류에서 2.0V까지 방전시켰다.

[0106] 하기 표 1에서 수명 유지율(%)은 30 C-rate에서 1 사이클시의 방전용량 대비 1000 사이클시의 방전용량의 백분율로 얻어진다.

표 1

[0107]

	초기용량(mAh)	30C/1C 율 유지율(%)	1000 th /1 th (30C) 수명 유지율(%)
실시예 1	150	92	97
실시예 2	150	92	97
실시예 3	150	90	95
실시예 4	150	90	95
비교예 1	150	90	93
비교예 2	130	90	93
비교예 3	150	87	91
비교예 4	150	87	91

비교예 5	150	87	91
-------	-----	----	----

[0108] 상기 표 1을 통하여, 일 구현예에 따라 집전체의 공극의 평균직경이 리튬 금속 화합물의 1차 입자의 평균입경(D50) 보다 크고 리튬 금속 화합물의 2차 입자의 평균입경(D50) 보다 작은 비율로 양극을 형성한 실시예 1 내지 4의 경우, 1차 입자의 형성이 어려운 리튬 금속 화합물을 사용한 비교예 1 및 2, 집전체의 공극의 평균직경이 리튬 금속 화합물의 1차 입자의 평균입경(D50) 보다 작은 비율로 양극을 형성한 비교예 3의 경우, 그리고 표면에 공극이 형성되지 않은 집전체를 사용한 비교예 4 및 5의 경우와 비교하여, 고율 충방전 특성과 사이클 수명 특성이 모두 우수함을 알 수 있다.

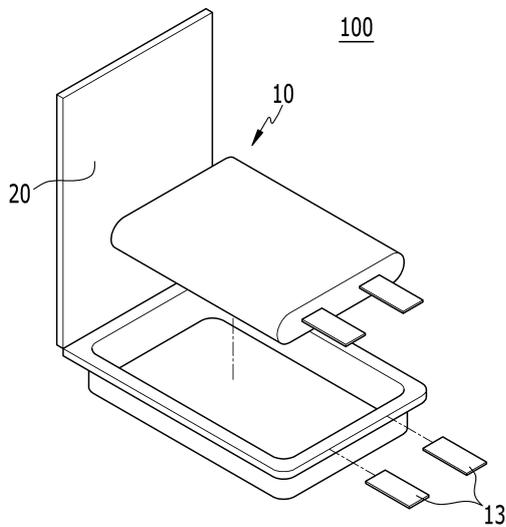
[0109] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

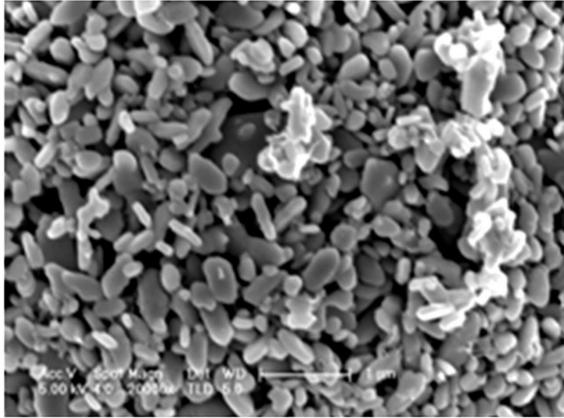
- [0110] 100: 리튬 이차 전지
- 10: 전극 조립체
- 20: 전지 용기
- 13: 전극탭

도면

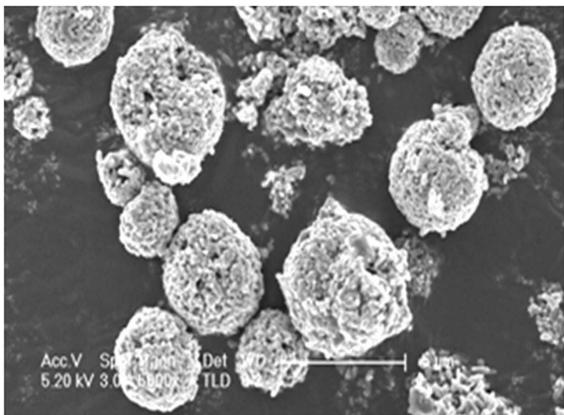
도면1



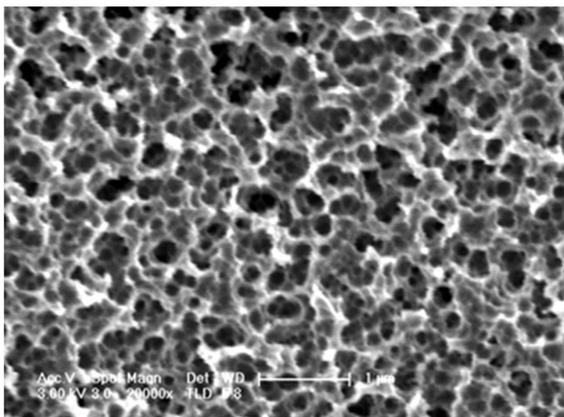
도면2a



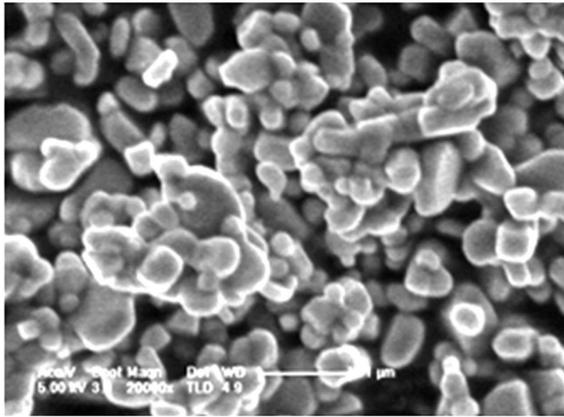
도면2b



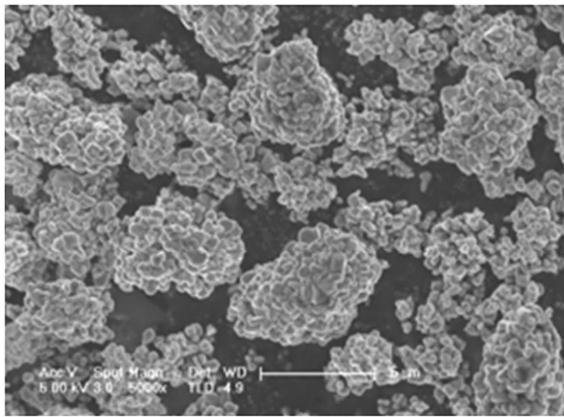
도면2c



도면3a



도면3b



도면3c

