

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷ (45) 공고일자 2005년12월19일
H01M 4/02 (11) 등록번호 10-0537613

(24) 등록일자 2005년12월13일

(21) 출원번호 10-2003-0040085

(65) 공개번호 10-2004-0110665

(22) 출원일자 2003년06월20일

(43) 공개일자 2004년12월31일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 최영민
경기도오산시원동오산운암주공2단지아파트205동1203호

백운규
서울특별시강남구압구정동한양아파트3동114호

김경호
충청남도천안시신방동874성지새마을아파트208동1202호

(74) 대리인 리엔목특허법인

심사관 : 채희각

(54) 리튬 전지용 음극 조성물과 이를 채용한 음극 및 리튬 전지

요약

본 발명은 리튬 전지의 음극 조성물, 이를 채용한 음극 및 리튬 전지에 관한 것으로서, 특히 인체에 무해한 물질을 사용하면서도 음극의 전극특성 및 전지특성의 개선이 가능한 리튬 전지용 음극 조성물 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

본 발명은 음극 활물질, 합성고무계 결합제, 셀룰로오스계 분산제 및 수용성 음이온계 다 전해질(polyelectrolyte)을 포함하는 리튬 전지용 음극 조성물을 제공한다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 음극을 사용하여 제조한 리튬 이차 전지의 저온(-10℃) 용량 특성을 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2에서 제조한 음극을 사용하여 제조한 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 전지의 음극 조성물과 이를 채용한 음극 및 리튬 전지에 관한 것으로서, 특히 인체에 무해한 물질을 사용하면서도 음극의 전극특성 및 전지특성의 개선이 가능한 리튬 전지용 음극 조성물 및 이를 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

현재 전자기기, 특히 PDA, 휴대전화나 노트북 등과 같은 휴대기기의 보급이 증가함과 더불어, 상기 휴대기기의 다양한 이용범위의 증가에 따라 이를 구동시키기 위한 전지의 소형화, 박형화, 경량화 및 고성능화가 요구되고 있으며, 이에 대한 활발한 연구가 진행되고 있다.

이들 전지 중에서도 리튬 전지는 경량이면서도 에너지 밀도가 높다는 장점으로 인해 이들 휴대기기의 주요 구동 전원으로서 사용되고 있다.

상기 리튬 전지의 양극 활물질 및 음극 활물질의 바람직한 예로서는 미국 특허 제5,837,015호, 제5,635,151호 및 제 5,501,548호 등에 개시되어 있다. 구체적으로는 상기 리튬이온전지의 양극 활물질에는 LiCoO_2 , LiNiO_2 등의 리튬함유 전이금속산화물이나 MoS_2 등의 칼코겐 화합물을 예로 들 수 있다. 이들 화합물은 층 형상의 결정 구조를 가지므로 리튬이온을 가역적으로 삽입 또는 탈리할 수 있으므로 리튬 전지의 양극 활물질로 널리 사용되고 있다.

또한 음극 활물질의 예로서 금속 리튬을 사용하기도 하였으나, 금속리튬을 이용하여 삽입 및 이탈을 하게 되면, 전지의 충방전시 리튬이 용해 석출 반응을 반복하기 때문에, 리튬 표면에 침상의 리튬 덴드라이트 석출물을 형성하게 된다. 이 침상의 리튬 덴드라이트 석출물의 형성은 충방전 효율을 저하시키는 요인이 될 뿐만 아니라, 상기 침상의 리튬 덴드라이트 석출물은 양극과 접촉하여 내부단락을 유발하는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하기 위하여 리튬을 가역적으로 흡입, 방출할 수 있는 재료로서 리튬합금, 금속분말, 흑연질 또는 탄소질의 탄소재료, 금속산화물 또는 금속 황화물이 음극 재료로서 검토되고 있다. 그러나 리튬합금을 시트형상으로 가공한 전극을 음극으로 이용하여 전지를 만든 경우, 충방전을 반복하면 시트형상 합금이 미세화하여 집전성이 저하하게 되므로 충방전 사이클 특성이 열화된다고 하는 문제가 있다.

또한 금속분말, 탄소재료, 금속산화물 또는 금속 황화물 등의 분말을 이용하여 시트형상 전극을 작성하는 경우는, 통상 이들 재료 단독으로는 전극을 형성할 수 없기 때문에, 결합제를 첨가하여 시트형상의 전극을 제조하게 된다. 예컨대, 탄소재료에 관해서는 탄성을 가진 고무계의 고분자 재료를 결합제로서 첨가하여 음극을 형성하는 방법이 일본 특허공개공보 평 4-255760호에 개시되어 있다.

그리고 금속 산화물, 금속 황화물을 음극으로 사용하는 경우에는 충방전 특성을 높이기 위해서 결합제에 추가로 도전제를 첨가하고 있다. 통상 탄소재료를 음극으로 사용하는 경우, 탄소재료를 분쇄하여 분말로 하고, 결합제를 이용하여 극판을 만들고 있다. 그러나 종래부터 이용되어 온 고무계 고분자 재료를 결합제로 이용한 경우 결합제의 함량에 따라 흑연입자를 피복시키는 현상이 발생하여 리튬이온의 삽입 및 탈리 반응이 저해되므로, 그 결과 전지의 고효율 방전특성이 현저히 저하된다.

또한 종래의 결합제만을 이용한 경우, 탄소재의 종류 및 형상에 관계없이, 금속제의 코어재료와의 결합력이 약하기 때문에 결합제를 다량 첨가할 필요가 있다. 그러나 결합력을 높이기 위해 다량의 결합제를 첨가하게 되면 결합제가 탄소재 표면을 피복하게 되어 고효율 방전 특성이 저하한다. 반대로 방전 특성의 유지를 위해 결합제의 첨가량을 적게 하면 극판 재료가 코어재료로부터 벗겨지는 등 시트형상의 전극제조가 어렵게 되고, 아울러 극판 제조시 불량률이 증가한다는 문제가 생긴다. 이러한 이유로 탄소재료를 음극 재료로 사용하는 리튬 전지에서 결합제를 많이 첨가하지 않고 전지의 극판 결합력을

높일 수 있는 방법이 요구되고 있다. 특히 이러한 문제점을 고려한 것으로서 미국특허 제5,380,606호에는 전극의 결합체로서, 폴리아믹 산과, 폴리아마이드 레진, 폴리비닐 피롤리돈 그리고 히드록시 알킬셀룰로오스로 된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 폴리머를 포함하는 혼합 결합체가 개시되어, 전지의 수명과 신뢰성을 향상시키고 있다.

그러나 상기의 혼합 결합체는 극판의 건조 공정시 추가된 폴리아믹 산을 제거하기 위해 200 내지 400℃에서 고온 열처리를 해야 하기 때문에, 공정 운영이 복잡해지며, 열 처리시 전극의 물성이 달라지는 문제점이 있다. 이에 따라 종래에는 전지의 음극에 사용하는 결합체로서 폴리비닐 피롤리돈과 스티렌 부타디엔 러버(SBR)의 2종을 함께 혼합한 것을 사용하지만, 2종의 결합체가 상호 접착력 차이로 인해 전극의 전체적인 균질성을 저하시키고, 이로 인해 충방전시 활물질이 탈락되거나 고형분을 들뜨게 하는 문제점이 있다.

한편, 지금까지 리튬 전지용 음극제조에 사용되는 결합체는 인체에 유해한 물질인 NMP(N-메틸-2-피롤리돈)로 된 유기용매를 사용하고 있으며, 이로 인한 제조공정이 복잡하고 여러 공정에 걸친 장비의 사용이 요구되고 있고, 유기용매의 사용시 오염원의 배출에 의한 환경오염을 일으키는 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 물을 용매로 하고, 물에 용해가 가능한 스티렌 부타디엔 러버(SBR)계 결합체를 사용하여 수계용 전극의 활물질 슬러리를 제조하는 방법이 일본 특허공개공보 평2-157556호, 평5-74461호에 개시되어 있다. 그러나 스티렌 부타디엔 러버(SBR)계 결합체만을 소량 사용한 경우에는 전술한 바와 같이 결합력 및 전지특성이 떨어지므로 리튬 전지용 극판의 결합성을 높이는 것에는 한계가 있다.

상기 스티렌 부타디엔 러버는 점접착성이 있고, 활물질과의 접촉면적이 좁기 때문에 접착력이 약하여, 극판으로부터 활물질을 탈락시키거나, 활물질간의 결합력을 저하시키기 쉬우므로, 스티렌 부타디엔 러버(SBR)만을 결합체로 사용한 리튬 전지는 싸이클 특성이 저하된다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 환경 친화적이며, 슬러리의 분산성이 향상되고, 시트형상의 극판 결합성이 개선된 리튬 전지용 수용성 음극 조성물을 제공하는데 있다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 수용성 음극 조성물을 채용하여 전기적 특성이 개선된 리튬 전지용 음극을 제공하는데 있다.

본 발명이 이루고자 하는 또 다른 기술적 과제는 상기 수용성 음극 조성물을 채용하여 전기적 특성이 개선된 리튬 전지를 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

상기 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

음극 활물질, 합성고무계 결합체, 셀룰로오스계 분산제 및 수용성 음이온계 다전해물(polyelectrolyte)을 포함하는 리튬 전지용 음극 조성물을 제공한다.

상기 조성물의 함량은 음극 활물질 90 내지 99중량%, 결합체 0.1 내지 4.0중량%, 분산제 0.1 내지 4.0중량%, 및 수용성 음이온계 다전해물 0.1 내지 4.0중량%이다.

상기 수용성 음이온계 다전해물로서는 시트르산염, 타르타르산염, 숙신산염, 폴리(메타)아크릴산염, 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

상기 수용성 음이온계 다전해물은 Na염 또는 NH₄염으로 치환된 것을 사용할 수 있다.

상기 합성고무계 결합체로서는 스티렌 부타디엔 러버, 니트릴 부타디엔 러버, 메틸 (메타)아크릴레이트 부타디엔 러버, 클로로프렌 러버, 카르복시 변성 스티렌 부타디엔 러버, 변성 폴리오가노실록산계 중합체, 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

상기 셀룰로오스계 분산제로서는 카르복시 메틸 셀룰로오스, 카르복시 에틸 셀룰로오스, 아미노 에틸 셀룰로오스, 옥시 에틸 셀룰로오스, 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

상기 셀룰로오스계 분산제는 Na염 또는 NH₄염으로 치환된 것을 사용할 수 있다.

상기 음극 활물질로서는 천연흑연, 인조흑연, 코크스 또는 탄소섬유의 흑연질 재료; Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물; Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물과 상기 흑연질 재료 및 탄소의 복합화물; 또는 리튬 함유 질화물을 사용한다.

상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은,

상기 음극 조성물을 채용한 음극 및 리튬 전지를 제공한다.

이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

본 발명은 인체에 무해한 물을 용매로 사용하는 수계용 리튬 전지의 음극 전극 재료에 수용성 음이온계 다전해물을 첨가하여 슬러리의 분산성 및 전극의 결합성을 향상시킴으로써 리튬 전지의 음극의 특성 및 전지 성능, 보다 상세하게는 저온에서의 용량특성 및 싸이클 특성이 우수하고 에너지밀도가 높은 리튬 전지를 제공하기 위한 것이다.

이를 위하여 본 발명에서는 수계용 리튬 전지 음극물질 슬러리를 제조함에 있어서, 음극 활물질에 합성고무계 결합제, 물 및 셀룰로오스계 분산제 외에 수용성 음이온계 다전해물(polyelectrolyte)을 첨가한다. 이와 같이 수용성 음이온계 다전해물을 음극 조성물에 첨가하게 되면 음극 슬러리가 보다 효율적으로 분산되어 전극의 결합력 및 전극내 고형분 함량이 증가하여 특성이 우수한 리튬 전지를 제조할 수 있게 된다.

본 발명에 따른 음극 조성물의 성분 중 하나인 음극 활물질로서는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 아무 제한 없이 사용할 수 있으나, 바람직하게는 천연흑연, 인조흑연, 코크스 또는 탄소섬유의 흑연질 재료; Li과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물; Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물과 상기 흑연질 재료 및 탄소의 복합화물; 또는 리튬 함유 질화물을 사용한다.

이와 같은 음극 활물질은 전지의 성능에 있어서 매우 중요한 역할을 수행하며, 전체 조성물 중에서 가능한 많은 함량으로 포함되는 것이 전지의 성능 향상에 바람직하다. 본 발명에서는 음극 활물질의 함량으로서 전체 음극 조성물에 대하여 90 내지 99중량%를 사용하며, 활물질의 함량이 90중량% 미만인 경우에는 활물질의 부족으로 인한 전지 성능의 저하를 초래하며, 99중량%를 초과하는 경우에는 전극에 대한 활물질의 분산성 및 결합력이 악화되어 바람직하지 않다.

수계용 리튬 전지 음극의 집전체로서는 구성된 전지에 있어서 화학변화를 일으키지 않는 전기 전도체로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 아무 제한없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 스테인레스강, 니켈, 구리, 티탄, 탄소, 또는 구리나 스테인레스강의 표면에 카본, 니켈, 티탄 또는 은을 부착처리 시킨 것 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서 구리 또는 구리 합금이 바람직하며, 구리가 더욱 바람직하다.

본 발명의 수계용 리튬 전지 음극 조성물이 포함하는 수용성 음이온계 다전해물(anionic polyelectrolyte)이란 사슬 가지에 해리기를 가지는 고분자 화합물 또는 이와 유사한 성질을 갖는 화합물로서 물 등의 용매에 용해시 상기 해리기, 예를 들어 나트륨 이온, 또는 수소이온이 해리되어 이온화됨으로써 분자 내에 음전하를 갖는 화합물을 나타내며, 이들은 음극 조성물 내에서 동일한 전하를 갖는 입자들 사이에서 전기적 상호작용에 의해 분산성을 향상시킬 수 있다. 이러한 물질로서는 시트르산염, 타르타르산염, 숙신산염, 폴리(메타)아크릴산염, 또는 이들의 혼합물을 예로 들 수 있으며, 이들은 물에 대한 용해도를 높이기 위해 Na 염 또는 NH₄ 염으로 치환된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

이와 같은 수용성 음이온계 다전해물은 음극 조성물 전체 함량에 대하여 0.1 내지 4.0중량%, 바람직하게는 0.2 내지 2.0 중량%의 함량으로 사용할 수 있으며, 상기 다전해물의 함량이 0.1중량% 미만이면 함량이 적어 목적하는 효과를 얻기가 곤란하며, 4중량%를 초과하는 경우에는 분산성의 향상에는 거의 차이가 없고 단지 점도만을 증가시키는 원인이 되므로 음극 재료 슬러리를 만드는데 적합하지 않다는 문제가 있다.

본 발명의 수계용 리튬 전지 음극 조성물이 포함하는 합성고무계 결합제로서는 예를 들어 스티렌 부타디엔 러버, 니트릴 부타디엔 러버, 메틸 (메타)아크릴레이트 부타디엔 러버, 클로로프렌 러버, 카르복시 변성 스티렌 부타디엔 러버, 변성 폴리오가노실록산계 중합체, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 합성고무계 결합제를 본 발명에 따른 수용성 음이온계 다 전해물과 함께 사용하는 경우, 결합제가 리튬 또는 리튬이온과 반응하지 않으므로 집전체와 탄소재와의 도전성을 손상시키지 않고 결합능력의 저하에 따른 박리 및 내부단락이 감소하므로 리튬 전지의 충방전 사이클 특성이 좋아진다. 또한 분산성을 향상시켜 탄소재료의 고형분량을 높임으로써 에너지 밀도가 높고 안전성이 우수한 리튬 전지를 얻을 수 있다.

이와 같은 합성 고무계 결합제는 조성물 전체 함량에 대하여 0.1 내지 4.0중량%, 바람직하게는 1.0 내지 3.0중량%의 함량으로 사용할 수 있으며, 상기 합성 고무계 결합제의 함량이 0.1중량% 미만이면 전극 재료가 코어재료로부터 벗겨지는 등 시트형상의 전극 제조가 곤란해질 뿐만 아니라 전극 제조시 불량률이 증가하게 되며, 4.0중량%를 초과하면 결합제가 음극 표면을 피복하게 되어 내부 저항이 증가하고, 전지의 고율 방전 용량이 감소되므로 바람직하지 않다.

본 발명의 수계용 리튬 전지 음극 조성물이 포함하는 셀룰로오스계 분산제로서는 예를 들어 카르복시 메틸 셀룰로오스, 카르복시 에틸 셀룰로오스, 아미노 에틸 셀룰로오스, 옥시 에틸 셀룰로오스, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 특히 상기 셀룰로오스계 분산제는 물에 대한 용해도가 증가하도록 Na염 또는 NH₄염으로 치환된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 셀룰로오스계 분산제는 음극 조성물 전체 중량에 대하여 0.1 내지 4.0중량%, 바람직하게는 1.0 내지 3.0중량%의 함량으로 사용할 수 있다. 상기 셀룰로오스계 분산제의 함량이 0.1중량% 미만이면 점도가 거의 없어 캐스팅이 곤란하며, 4.0중량%를 초과하는 경우에는 점도가 증가하여 슬러리를 코팅하기에 부적절한 상태가 되므로 결국 탄소재의 함량을 감소시켜야 하므로 음극의 전극 특성을 저하시키는 요인이 된다.

일반적으로 고용량의 리튬 전지를 제조하기 위해서는 단위 중량당 또는 단위 부피당 활물질의 함량을 증가시키는 것이 중요한데, 상술한 바와 같은 본 발명에 따른 수용성 음이온계 다 전해물을 음극 조성물에 첨가하면 수계용 리튬 전지 전극의 분산성을 향상시키며, 그 결과 리튬 전지의 성능이 향상된다. 특히 스티렌 부타디엔 러버(SBR)로 대표되는 합성고무계 결합제는 셀룰로오스계와 같은 수용성 고분자만을 분산제로 사용하는 것이 일반적이지만, 본 발명에서 사용된 수용성 음이온계 다 전해물을 같이 병용함으로써 결합제의 접착성이 증가되고 분산성이 향상된 전극 재료를 얻을 수 있으므로 리튬 전지의 성능을 향상시킬 수 있게 된다.

이하 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지를 제조하는 과정을 살펴보면 다음과 같다.

먼저 리튬 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 양극판을 제조한다. 이와 같은 양극판은 용매에 용해시킨 활물질 및 결합제를 포함하며, 가소제 또는 도전제를 더 포함할 수 있는 양극 도포용 물질을 알루미늄 호일에 캐스팅하고 건조하여 얻어진다. 이 때 양극 활물질로는 리튬복합산화물, 단체황, Li₂S_n(n≥1)이 용해된 캐슬라이트, 유기황 및 (C₂S_x)_y(x는 2.5-20, y≥2)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함한다.

본 발명에서 사용가능한 전해액에 포함되는 리튬염은 유기 용매 중에서 해리되어 리튬 이온을 내는 리튬 화합물이라면 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어 과염소산 리튬(LiClO₄), 사불화붕산 리튬(LiBF₄), 육불화인산 리튬(LiPF₆), 삼불화메탄술포산 리튬(LiCF₃SO₃) 및 리튬 비스트리플루오로메탄술포닐아미드(LiN(CF₃SO₂)₂)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 이온성 리튬염을 사용하고, 리튬염의 농도는 0.5 내지 2.0M인 것이 바람직하다. 만약 리튬염의 농도가 0.5M 미만이거나, 2.0M을 초과하면 충분한 이온 전도도를 나타내지 못하므로 바람직하지 않다. 이러한 무기염을 함유하는 유기 전해액이 투입되면 전류의 방향에 따라 리튬 이온을 이동시키는 경로로서 작용하게 된다.

본 발명에서 사용가능한 전해액에 포함되는 유기용매로서는 폴리글라임계 화합물, 옥소란계 화합물, 카보네이트계 화합물, 2-플루오로벤젠, 3-플루오로벤젠, 4-플루오로벤젠, 디메톡시에탄, 및 디에톡시에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 용매를 사용할 수 있다.

상기 폴리글라임계 화합물로서는 디에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₂OCH₃}, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₂OC₂H₅}, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르{CH₃(OCH₂CH₂)₃OCH₃} 및 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르{C₂H₅(OCH₂CH₂)₃OC₂H₅}로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

상기 디옥소란계 화합물로서는 1,3-디옥소란, 4,5-디에틸-디옥소란, 4,5-디메틸-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란, 및 4-에틸-1,3-디옥소란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용할 수 있다.

상기 카보네이트계 화합물로서는 메틸렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸카보네이트, γ -부티로락톤, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

바람직한 유기용매의 예로서는 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 플루오로벤젠(FB)의 혼합물; 디글라임(DGM)(일명, "디에틸렌글리콜 디메틸에테르"라고 함), 디메톡시에탄(DME) 및 1,3-디옥소란(DOX)의 혼합물; 등을 들 수 있다.

상기 용매의 사용량은 리튬 전지에서 사용하는 통상의 수준으로 사용된다.

상기와 같이 정의된 전해액은 통상적으로 사용되는 리튬 전지의 제조방법에 특별한 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들어

- (1) 음극/양극/세파레이터로 이루어지는 전극 조립체를 전지케이스에 수납한 후에 본 발명에 따른 상기 전해액을 가해서 리튬 전지를 제조하는 방법;
- (2) 매트릭스 형성용 고분자 수지 및 본 발명에 따르는 전해액을 혼합한 고분자 전해질을 전극이나 세파레이터에 도포한 후 이를 이용하여 전극 조립체를 형성하고, 이어서 상기 전극 조립체를 전지케이스에 수납하여 리튬 전지를 제조하는 방법; 또는
- (3) 매트릭스 형성용 수지로서 프리폴리머나 중합성 모노머를 사용하는 경우에는 상기 수지 및 본 발명에 따른 전해액을 포함하는 고분자 전해질 형성용 조성물을 전극이나 세파레이터에 도포한 후 이를 이용하여 전극 조립체를 형성하고, 이어서 상기 전극 조립체를 전지케이스에 수납한 후 전지 내 중합하여 리튬 전지를 제조하는 방법 등을 예로 들 수 있다.

상기 제조방법에서 사용되는 세파레이터로서는 리튬 전지에 사용되는 것이라면 어느 것이나 제한 없이 사용할 수 있으며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 이를 보다 구체적으로 설명하면, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 상기 조합물 중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태를 가질 수 있다. 바람직하게는 유기용매와 반응성이 적고 안전성에 적합한 폴리에틸렌 및/또는 폴리프로필렌 다공성 막을 사용할 수 있다.

상기 제조방법에서 사용되는 매트릭스 형성용 고분자 수지로서는 특별히 한정되지는 않으나, 전극판의 결합체에 사용되는 물질들이 모두 사용 가능하다. 여기에는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 및 그 혼합물을 사용할 수 있다.

상기 매트릭스 형성용 고분자 수지는 고분자 충전제를 더 포함할 수 있으며, 이와 같은 충전제는 고분자 전해질의 기계적 강도를 향상시켜 주는 역할을 하는 물질로서, 실리카, 카올린, 알루미늄 등을 사용할 수 있다. 또한 상기 매트릭스 형성용 고분자 수지는 필요시 가소제를 더 포함할 수 있다.

본 발명의 전해액을 함유하는 리튬 전지는 그 타입에 특별한 제한은 없으며, 1차 전지, 2차 전지, 설피 전지 모두 가능하다.

본 발명의 전해액을 함유하는 리튬 전지는 그 형태에 특별한 제한은 없으며, 각형, 원통형 모두 사용 가능하다.

이하, 본 발명의 실시예를 비교예와 비교하여 상세히 설명한다. 그러나 아래의 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예일 뿐, 본 발명이 아래에 제시한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

천연흑연 97중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 1.0중량%, 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 1.0중량%, 폴리메타크릴레이트 1.0중량%를 물과 같이 혼합한 후, 세라믹볼을 넣고 약 10시간 동안 혼련시켰다. 이 혼합물을 두께 12 μ m의 동박 위에 300 μ m 간격의 닥터 블레이드로 캐스팅하여 음극을 얻었다. 이것을 약 90 $^{\circ}$ C 오븐에 넣고 약 10시간 동안 건조하여 얻어진 극판을 다시 롤 프레싱하고 소정 치수로 절단하여 120 μ m 두께의 음극 극판을 제조하였다.

실시예 2

천연흑연 97중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 1.0중량%, 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 1.0중량%, 폴리아크릴레이트 1.0중량%를 물과 같이 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 음극 극판을 제조하였다.

실시예 3

천연흑연 95중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 2.0중량%, 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 2.0중량%, 폴리메타크릴레이트 1.0중량%를 물과 같이 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 음극 극판을 제조하였다.

실시예 4

천연흑연 96중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 1.5중량%, 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 1.0중량%, 시트르산염 0.9중량%, 타르타르산염 0.6중량%를 물과 같이 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 음극 극판을 제조하였다.

실시예 5

천연흑연 97중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 1.0중량%, 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 1.0중량%, 폴리나트륨아크릴레이트 [Poly(sodium acrylate)] 1.0중량%를 물과 같이 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 음극 극판을 제조하였다.

실시예 6

천연흑연 97중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 1.0중량%, 메틸 메타아크릴레이트 부타디엔 러버 1.0중량%, 폴리메타아크릴레이트 1.0중량%를 물과 같이 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 음극 극판을 제조하였다.

비교예 1

천연흑연 97중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 1.5중량%, 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 1.5중량%를 물과 같이 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 음극 극판을 제조하였다.

비교예 2

천연흑연 98중량%, 카르복시 메틸 셀룰로오스(CMC) 1.0중량%, 스티렌 부타디엔 러버(SBR) 1.0중량%를 물과 같이 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 음극 극판을 제조하였다.

<리튬 전지의 제조>

먼저 양극은 LiCoO₂ 96중량%, 결합제로 PVDF 2중량% 및 전자의 이동을 개선하기 위한 카본 도전제 2중량%를 혼합하고, 여기에 N-메틸피롤리돈(NMP) 100ml 및 세라믹볼을 부가한 다음, 이 혼합물을 200ml 플라스틱병에 넣고 10시간 동안 잘 혼련시켰다. 그리고 15 μ m 두께의 알루미늄박 위에 250 μ m 간격의 닥터 블레이드로 캐스팅을 실시하여 양극 극판을 얻었다. 이것을 약 110 $^{\circ}$ C 오븐에 넣고 약 12시간 동안 건조하여 NMP가 완전히 휘발되도록 만든 다음, 이것을 다시 롤프레싱하고 소정 치수로 절단하여 두께 95 μ m의 양극 극판을 제조하였다.

세퍼레이터로는 두께 20 μ m의 폴리에틸렌/폴리프로필렌 다공성막(미국 Celgard사)을 사용하였다.

상기 양극 극판과 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2에서 얻어진 음극 극판 사이에 상기 다공성막을 배치하고 이를 와인딩하여 전지 조립체를 만들었다. 이 젤리롤 방식으로 와인딩된 전지 조립체를 알루미늄 원통형 전지 케이스에 넣은 다음, 비수계 전해액을 주입하고 밀봉하여 1800mAh급 리튬 이차 전지를 완성하였다.

상기 비수계 전해액으로서, 1.1M 농도의 LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트(EC) / 에틸메틸 카보네이트(EMC) / 프로필렌 카보네이트(PC) / 플루오로벤젠(FB) (부피비로 EC/EMC/PC/FB의 혼합비는 30/55/5/10)의 혼합 유기용매 5.3g을 사용하였다.

<방전용량 측정시험>

상기 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조된 리튬 전지를 0.2C의 전류로 -10℃에서 방전을 실시한 경우에 있어서 용량을 측정하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 리튬 전지는 저온에서의 용량 특성이 우수하였다. 이는 실시예 1에서 사용된 폴리메타크릴레이트와 같은 수용성 음이온계 다전해물의 분산성 향상 효과에 의해 극판의 전기적 특성이 향상되었음을 나타내고 있다.

<결합력 평가시험>

극판의 결합력 평가는 폭 4mm의 스테인레스제 인소봉을 극판에 대하여 수직하게 배치하고, 이 인소봉에 관한 수직 하중을 변화시키면서 극판에 대하여 수직방향으로 긁어, 도포막이 동판으로부터 박리할 때의 수직하중을 측정하였다. 도포막 박리강도로서 극판 강도의 결과 값을 하기 표 1에 나타내었다

[표 1]

구분	결합력 (gf/mm)
실시예 1	0.9014
실시예 2	0.9073
실시예 3	0.9253
실시예 4	0.9007
실시예 5	0.9373
실시예 6	0.9168
비교예 1	0.5207
비교예 2	0.5138

<수명특성 시험>

실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2에서 제조한 리튬 이차전지에 대하여 실시한 수명 특성을 도 2에 나타내었다. 도 2는 표준용량 1800mAh인 원통형 리튬 이차전지를 1C rate로 충방전을 반복할 때, 200회 반복한 사이클 동안의 방전용량의 변화를 나타내고 있다. 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3의 리튬 이차전지의 경우에는 200 사이클 후에도 모두 약 1620mAh 이상의 방전용량을 유지하여 비교예 1 및 2에 따른 리튬 이차 전지의 경우와 비교하여 방전용량 유지율, 즉 수명특성이 더 뛰어났다.

하기 표 2는 도 2의 그래프로부터 얻은 결과를 표로 나타낸 것이다. 즉 표 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2에 따라 제조된 표준용량 1800mAh인 리튬 이차전지를 1C rate로 충방전을 반복할 때, 200회 후의 방전용량 및 표준용량 대비 방전용량 %를 측정한 결과이다.

[표 2]

	200 사이클후의 방전용량	200 사이클후의 방전용량 % (표준용량 1800mAh 대비)
실시예 1	1620 mAh	90.0 %
실시예 2	1630 mAh	90.6 %
실시예 3	1648 mAh	91.6 %
비교예 1	1471 mAh	81.7 %

비교예 2	1409 mAh	78.3 %
-------	----------	--------

상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 리튬 이차전지의 200회 충방전 후 방전용량은 표준용량 대비 각각 90.0%, 90.6%, 91.6%로서, 비교예 1 및 2의 각각 81.7%, 78.3%에 비하여 상당히 개선된 수명특성을 나타내고 있다. 이로부터 음극조성물에 본 발명에 따른 수용성 음이온계 다전해물을 첨가한 경우 상기 표 1에서 보는 바와 같이 극판의 결합력이 향상되어 전지수명 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.

발명의 효과

리튬 전지용 음극은 본 발명에 따른 수용성 음이온계 다전해물을 합성고무계 결합제 및 셀룰로오스계 분산제와 혼합하여 사용함으로써 슬러리의 분산성 및 극판의 결합력을 향상시킬 수 있다. 그 결과 본 발명에 의해 얻어진 음극을 사용한 리튬 전지의 경우 충방전 사이클을 반복할 때 발생하는 전지 내부 저항의 증가나 결합력의 저하에 따른 극판의 박리 및 내부단락의 개선이 가능해짐으로써 장수명을 가지는 우수한 리튬 전지를 얻을 수 있다. 또한 본 발명의 전극재료는 슬러리 분산성 향상을 통해 극판내 고형분 증가 및 전지로 제조할 경우 저온에서의 용량특성이 우수한 효과를 얻을 수 있다.

특히 본 발명에 따른 리튬전지는 현재 리튬 이차전지 공정에서 사용중인 비수계 공정에서 사용되는 인체에 유해한 유기용매 대신 인체에 무해한 수용성 물질과 물을 용매로 사용함으로써 용제 회수 문제가 없고, 환경오염을 방지 할 수 있으며, 본 발명을 통해 제조된 리튬 전지는 일반 전자기기 뿐만 아니라, 현재 휴대용전자기기로서 많이 사용되는 휴대폰, PDA, 노트북 등의 전원용으로 유용하게 사용할 수 있는 효과를 제공한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

음극 활물질, 합성고무계 결합제, 셀룰로오스계 분산제 및 수용성 음이온계 다전해물(polyelectrolyte)을 포함하며,

상기 음극 활물질이 90 내지 99중량%, 상기 결합제가 0.1 내지 4.0중량%, 상기 분산제가 1.0 내지 4.0중량%, 및 상기 수용성 음이온계 다전해물이 1.0 내지 4.0중량%의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극 조성물.

청구항 2.

삭제

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 수용성 음이온계 다전해물이 시트르산염, 타르타르산염, 숙신산염, 폴리(메타)아크릴산염, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 음극 조성물.

청구항 4.

제3항에 있어서, 상기 수용성 음이온계 다전해물이 Na염 또는 NH₄염으로 치환된 것을 특징으로 하는 음극 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 합성고무계 결합제가 스티렌 부타디엔 러버, 니트릴 부타디엔 러버, 메틸 (메타)아크릴레이트 부타디엔 러버, 클로로프렌 러버, 카르복시 변성 스티렌 부타디엔 러버, 변성 폴리오가노실록산계 중합체, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 음극 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 분산제가 카르복시 메틸 셀룰로오스, 카르복시 에틸 셀룰로오스, 아미노 에틸 셀룰로오스, 옥시 에틸 셀룰로오스, 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 음극 조성물.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 분산제가 Na염 또는 NH₄염으로 치환된 것을 특징으로 하는 음극 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 음극 활물질이 천연흑연, 인조흑연, 코크스 또는 탄소섬유의 흑연질 재료; Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물; Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소를 포함하는 화합물과 상기 흑연질 재료 및 탄소의 복합화물; 또는 리튬 함유 질화물인 것을 특징으로 하는 음극 조성물.

청구항 9.

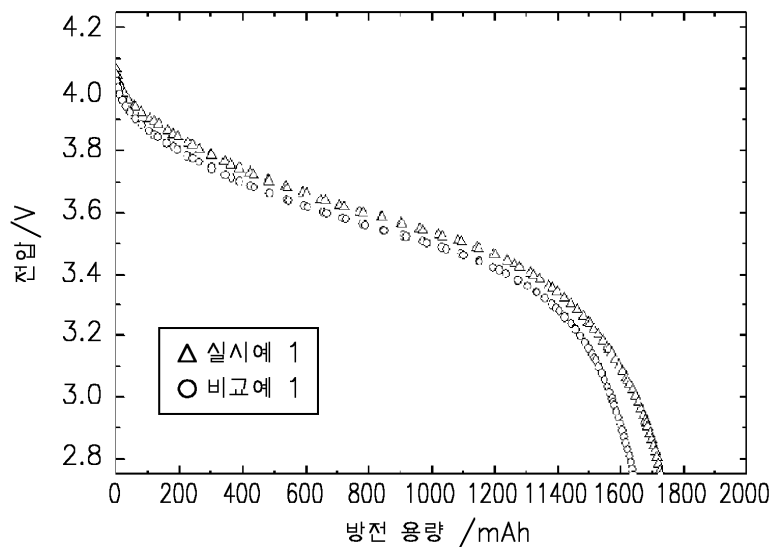
상기 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 음극 조성물을 채용한 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 10.

상기 제9항에 따른 음극을 채용한 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

도면

도면1



도면2

