



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월14일
(11) 등록번호 10-1511935
(24) 등록일자 2015년04월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/04 (2015.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0091539
(22) 출원일자 2013년08월01일
심사청구일자 2013년08월01일
(65) 공개번호 10-2014-0018137
(43) 공개일자 2014년02월12일
(30) 우선권주장
1020120084470 2012년08월01일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100131921 A
KR1020040026378 A
KR1020060091486 A
KR1020020025815 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김수정
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
정재빈
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
박병오
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
(74) 대리인
손창규

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 노석철

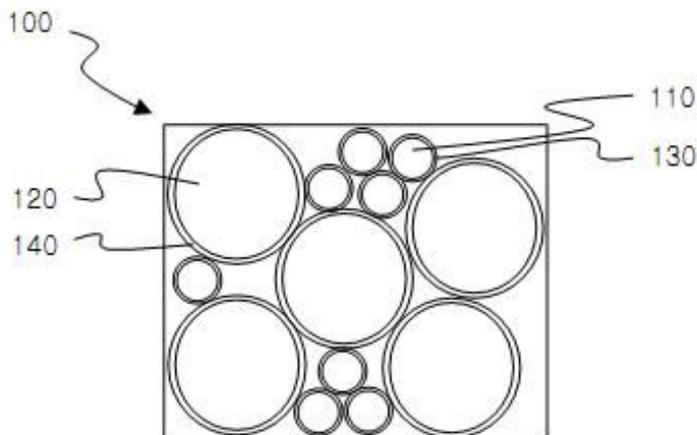
(54) 발명의 명칭 이차전지용 전극조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 이차전지용 전극조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전극조립체로서, 상기 양극은 양극 활물질로서 리튬 코발트계 산화물, 및 불소 함유 폴리머와 반응하여 그 표면에 코팅층을 형성한 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로서 탄소 및 실리콘 산화물을 포함하며, 작동 전압 영역이 2.50V 내지 4.35V이고, 상기 양극 활물질은 상기 코발트계 산화물의 평균 입경과 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경이 서로 다른 바이모달(bimodal) 형태에 의해 높은 압연 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 전극조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

본 발명은 또한, 리튬 코발트계 산화물 표면에 알루미늄나(Al₂O₃)가 코팅되어 있는 전극 조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전극조립체로서,

상기 양극은 양극 활물질로서 리튬 코발트계 산화물, 및 불소 함유 폴리머와 반응하여 그 표면에 코팅층을 형성한 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로서 탄소 및 실리콘 산화물을 포함하며,

작동 전압 영역이 2.50V 내지 4.35V이고,

상기 양극 활물질은 상기 코발트계 산화물의 평균 입경과 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경이 서로 다른 바이모달(bimodal) 형태에 의해 높은 압연 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 2

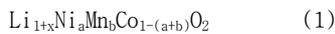
제 1 항에 있어서, 상기 리튬 코발트계 산화물의 평균 입경은 16 ~ 25 μm 이고, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경은 2 ~ 10 μm 인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 코발트계 산화물의 평균 입경은 2 ~ 10 μm 이고, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경은 16 ~ 25 μm 인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물인 것을 특징으로 하는 전극조립체:



상기 식에서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.5 \leq a \leq 0.6$, $0.2 \leq b \leq 0.3$ 이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 불소 함유 폴리머는 PVdF 또는 PVdF-HFP인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 코팅층의 불소 함유량은 리튬 니켈계 복합 산화물 전체 중량에 대해 0.001 내지 3000 ppm인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 0.5 nm 내지 2 nm인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 코팅층은 리튬 니켈계 복합 산화물의 표면 전체에 형성된 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 코팅은 습식법 또는 건식법에 의해 이루어진 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 양극 활물질의 전체 중량 대비 10 내지 50 중량%로 포함되

어 있는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 코발트계 산화물은 표면에 Al_2O_3 이 코팅되어 있고, Al의 함유량은 리튬 코발트계 산화물 전체 중량에 대해 0.001 내지 2000 ppm인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 의 코팅 두께는 0.5 nm 내지 2 nm인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 13

제 11 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 은 리튬 코발트계 산화물의 표면 전체에 코팅된 것을 특징을 하는 전극조립체.

청구항 14

제 11 항에 있어서, 상기 Al_2O_3 은 습식법에 의해 코팅된 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 코발트계 산화물은 이종 금속원소로 도핑되고 하기 화학식 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 전극조립체:



상기 식에서,

$$0.1 \leq a \leq 0.2;$$

상기 M은 Mg, K, Na, Ca, Si, Ti, Zr, Sn, Y, Sr, Mo, 및 Mn 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 M은 Mg 및/또는 Ti인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 17

제 1 항에 있어서, 상기 양극 활물질의 압연 밀도는 3.8 내지 4.0 g/cc 인 것을 특징으로 하는 전극 조립체.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘 산화물은 하기 화학식 3으로 표현되는 것을 특징으로 하는 전극조립체:



상기 식에서, $-0.5 \leq x \leq 0.5$ 이다.

청구항 19

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘 산화물은 음극 활물질의 전체 중량 대비 3 내지 20 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 20

제 1 항에 있어서, 상기 분리막은 SRS 분리막인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 21

제 1 항에 따른 전극조립체를 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 전극조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전극조립체로서, 상기 양극은 양극 활물질로서 리튬 코발트계 산화물, 및 불소 함유 폴리머와 반응하여 그 표면에 코팅층을 형성한 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로서 탄소 및 실리콘 산화물을 포함하며, 작동 전압 영역이 2.50V 내지 4.35V이고, 상기 양극 활물질은 상기 코발트계 산화물의 평균 입경과 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경이 서로 다른 바이모달(bimodal) 형태에 의해 높은 압연 밀도를 가지는 것을 특징으로 하는 전극조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 사용량이 증가하고 있는 리튬 이차전지는 양극 활물질로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용하고 있고, 그 외에 층상 결정 구조의 LiMnO₂, 스피넬 결정 구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용도 고려되고 있다.

[0003] 상기 양극 활물질들 중 LiCoO₂은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 상대적으로 고가이고, 충방전 전류량이 약 150 mAh/g 정도로 낮으며, 4.3V 이상의 전압에서는 결정구조가 불안정하고, 전해액과 반응을 일으켜 발화의 위험성을 갖고 있는 등 여러 가지 문제점을 갖고 있다.

[0004] 이와 관련하여, 고전압에서 작동할 수 있도록 LiCoO₂의 외면을 금속(알루미늄 등)으로 코팅하는 기술, LiCoO₂를 열처리하거나 다른 물질과 혼합 하는 기술 등이 제시되기도 하였으나, 이러한 양극 재료로 구성된 이차전지는 고전압에서 취약한 안전성을 나타내거나, 양산 공정에서의 적용에 한계가 있다.

[0005] LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO₂를 대체할 수 있는 양극 활물질로서 많은 관심을 모으고 있으나, 이들 리튬 망간 산화물은 용량이 작고, 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.

[0006] LiNiO₂ 등의 리튬 니켈계 산화물은 상기 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.3V로 충전되었을 때, 높은 방전 용량을 나타내는 바, 도핑된 LiNiO₂의 가역 용량은 LiCoO₂의 용량(약 165 mAh/g)을 초과하는 약 200 mAh/g에 근접한다. 그러나, LiNiO₂계 산화물은 충방전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정 구조의 급격한 상전이가 나타나고, 사이클 동안 과량의 가스가 발생하는 등의 문제가 있다.

[0007] 이러한 문제를 해결하기 위해 니켈의 일부를 망간, 코발트 등의 다른 전이금속으로 치환한 형태의 리튬 전이금속 산화물이 제안되었다. 그러나, 이러한 금속 치환된 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 상대적으로 사이클 특성 및 용량 특성이 우수하다는 장점이 있지만, 이 경우에도 장기간 사용시에는 사이클 특성이 급격히 저하되고, 고온 저장시 안전성 문제는 여전히 해결되지 못하고 있다.

[0008] 또한, 최근에는 모바일 기기가 지속적으로 경량화, 소형화 되면서도 다양한 기능이 부여되는 등 점차 고기능화 되어가고, 이차전지가 화석 연료를 사용하는 기존의 가솔린 차량, 디젤 차량 등의 대기오염 등을 해결하기 위한 방안으로 제시되고 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로서도 주목받고 있음에 따라, 그것의 사용량이 더욱 증가할 것으로 예상되고 있으므로, 상기와 같은 문제점들 뿐만 아니라, 높은 수준의 용량, 고전위 상태에서 전지의 안전성과 고온 저장 특성에 대한 문제점이 부각되고 있다.

[0009] 따라서, 고용량화에 적합하면서도 고온 안전성 문제를 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 표면 처리된 리튬 코발트계 산화물 및 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 바이모달(bimodal) 형태의 양극 활물질과 탄소 및 실리콘 산화물을 포함하는 음극 활물질을 사용하여 전극조립체를 제조하는 경우, 전압 영역이 확장되고 방전 종료 전압을 낮출 수 있어 용

량을 극대화 시킬 수 있고, 양극 활물질의 압연 밀도가 향상되어 부피당 용량도 증가할 뿐만 아니라 고온 저장 특성 역시 향상되는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0012] 따라서, 본 발명에 따른 전극조립체는 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 전극조립체로서, 상기 양극은 양극 활물질로서 리튬 코발트계 산화물, 및 불소 함유 폴리머와 반응하여 그 표면에 코팅층을 형성한 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하고, 상기 음극은 음극 활물질로서 탄소 및 실리콘 산화물을 포함하며, 작동 전압 영역이 2.50V 내지 4.35V이고, 상기 양극 활물질은 상기 코발트계 산화물의 평균 입경과 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경이 서로 다른 바이모달(bimodal) 형태에 의해 높은 압연 밀도를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 코발트계 산화물의 평균 입경은 16 ~ 25 μm 이고, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경은 2 ~ 10 μm 일 수 있고, 그 반대로 상기 리튬 코발트계 산화물의 평균 입경이 2 ~ 10 μm 이고, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경이 16 ~ 25 μm 일 수도 있다.
- [0014] 도 1에는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 양극 활물질의 부분 모식도가 나타나 있고, 도 2에는 SEM 사진이 나타나 있다. 도 1의 부분 모식도를 참조하면, 양극 활물질(100)은, 평균 입경이 작은 리튬 니켈-망간-코발트 산화물(110)의 입자가 평균 입경이 큰 리튬 코발트 산화물(120)의 입자들 사이의 빈 공간(interstitial volume)에 채워진 바이모달(bimodal)의 형태로 이루어져 있다.
- [0015] 이러한 구조에서, 리튬 코발트 산화물(120)의 입경은 리튬 니켈-망간-코발트 산화물(110)의 입경보다 대략 3 내지 4배 큰 것을 확인할 수 있다. 다만, 이는 본 발명을 예시하기 위한 것이고, 리튬 코발트 산화물이 작은 평균 입경을 갖고 리튬 니켈계 복합 산화물이 큰 평균 입경을 갖는 반대의 경우도 본 발명의 범주에 포함되는 것은 당연하다.
- [0016] 이와 관련하여, 본 출원의 발명자들은, 평균 입경이 서로 다른 우수한 사이클 특성을 갖는 리튬 코발트계 산화물과, 고전압에서 안정하여 높은 전위 작동 범위를 가짐과 동시에 용량 특성이 우수한 리튬 니켈계 복합 산화물을 혼합하는 경우에는 상기 산화물들을 단독으로 사용한 경우, 또는 평균 입경이 비슷한 혼합 양극 활물질을 사용한 경우보다 압연 밀도를 향상시켜 부피당 용량이 증가될 뿐만 아니라, 작동 전압 영역이 종래의 3.0V 내지 4.35V인 것과 비교하여 2.50V 내지 4.35V로 확장되고 방전 종료 전압이 낮아져 용량의 극대화가 가능함을 확인하였다.
- [0017] 하나의 구체적인 예에서, 평균 입경이 서로 다른 리튬 코발트 산화물과 불소 함유 폴리머와 반응하여 그 표면에 코팅층을 형성한 리튬 니켈계 산화물을 혼합 사용한 양극 활물질 압연 밀도는, 상세하게는 3.8 내지 4.0 g/cc일 수 있다. 이는, 바이모달(bimodal) 형태가 아닌 평균 입경이 유사한 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈계 산화물의 혼합 양극 활물질의 압연밀도가 3.6 내지 3.7 g/cc인 것과 비교하여 현저히 증가되었음을 확인할 수 있다.
- [0018] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물일 수 있다.
- [0019]
$$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_2 \quad (1)$$
- [0020] 상기 식에서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.5 \leq a \leq 0.6$, $0.2 \leq b \leq 0.3$ 이다.
- [0021] 이상에서 설명한 바와 같이, 니켈의 일부를 망간, 코발트 등의 다른 전이금속으로 치환한 형태의 리튬 전이금속 산화물은 상대적으로 고용량이고 높은 사이클 안전성을 발휘한다.
- [0022] 다만, 사이클 동안에 과량의 가스가 발생하는 등의 문제가 있으므로, 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명에 따른 리튬 니켈계 복합 산화물은 그 표면에 불소 함유 폴리머와 반응하여 형성된 코팅층을 포함한다.
- [0023] 이 때, 상기 불소 함유 폴리머는 예를 들어 PVdF 또는 PVdF-HFP일 수 있다.
- [0024] 다시 도 1을 참조하면, 리튬 니켈-망간-코발트 산화물(110)의 표면에는 불소 함유 폴리머와 반응하여 생성된 코팅층(130)이 형성되어 있다.
- [0025] 하나의 구체적인 예에서, 상기 코팅층의 불소 함유량은, 상세하게는 리튬 니켈계 복합 산화물 전체 중량에 대해 0.001 내지 3000 ppm일 수 있고, 더욱 상세하게는 1000 내지 2000 ppm일 수 있다.
- [0026] 상기 코팅층의 두께는, 예를 들어, 0.5 nm 내지 2 nm일 수 있다.

- [0027] 상기 코팅층이 불소를 3000 ppm 이상으로 함유하거나 상기 코팅층의 두께 이상으로 코팅된 경우에는 상대적으로 리튬 니켈계 복합 산화물의 양이 줄어 소망하는 용량을 얻을 수 없고, 함량이 지나치게 낮거나 코팅층의 두께가 너무 얇은 경우에는 가스 발생 억제 효과를 얻을 수 없다.
- [0028] 하나의 구체적인 예에서, 상기 코팅층은 습식 코팅법 또는 건식 코팅법으로 리튬 니켈계 복합 산화물의 표면 전체에 형성될 수 있다.
- [0029] 상기 습식 코팅법 또는 건식 코팅법에 대해서는 당업계에 이미 알려져 있으므로 본 명세서에는 설명을 생략한다.
- [0030] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은, 상세하게는 양극 활물질의 전체 중량 대비 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 더욱 상세하게는 20 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.
- [0031] 리튬 니켈계 복합 산화물이 10 중량% 미만으로 포함되는 경우, 우수한 고전압, 고온 저장 특성을 얻을 수 없고, 50 중량%를 초과하는 경우, 상대적으로 리튬 코발트계 산화물의 양이 줄어 우수한 사이클 특성 등을 달성하기 어려우며 용량이 감소된다.
- [0032] 본 발명은 고전압, 고온 저장 특성을 더욱 향상시키기 위해, 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 코발트계 산화물의 표면을 알루미늄(Al_2O_3)로 코팅할 수도 있다.
- [0033] 또 다시 도 1을 참조하면, 리튬 코발트 산화물(120)의 표면에는 Al_2O_3 의 코팅층(140)이 형성되어 있다.
- [0034] 이 경우에, Al의 함유량은, 상세하게는 리튬 코발트계 산화물 전체 중량에 대해 0.001 내지 2000 ppm일 수 있고, 더욱 상세하게는, 350 내지 500 ppm일 수 있다.
- [0035] 상기 Al_2O_3 의 코팅 두께는 0.5 nm 내지 2 nm일 수 있다.
- [0036] Al을 2000 ppm 이상으로 함유하거나 Al_2O_3 가 상기 코팅 두께 이상으로 코팅된 경우에는 상대적으로 리튬 코발트계 산화물의 양이 줄어 소망하는 용량을 얻을 수 없고, 함량이 지나치게 낮거나 코팅 두께가 너무 얇은 경우에는 소망하는 고온 저장 특성 개선 효과를 얻을 수 없다.
- [0037] 하나의 구체적인 예에서, 상기 Al_2O_3 은 습식 코팅법으로 리튬 코발트계 산화물의 표면 전체에 코팅될 수 있다.
- [0038] 상기 습식 코팅법에 대해서는 당업계에 이미 알려져 있으므로 본 명세서에는 설명을 생략한다.
- [0039] 더 나아가, 양극 구조의 안정성, 전자 전도도 및 레이트(rate) 특성의 개선을 위해, 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 코발트계 산화물을 이중 금속원소로 도핑할 수도 있다. 이 때, 도핑된 리튬 코발트계 산화물은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.
- [0040] $Li(Co_{(1-a)}M_a)O_2$ (2)
- [0041] 상기 식에서,
- [0042] $0.1 \leq a \leq 0.2$;
- [0043] 상기 M은 Mg, K, Na, Ca, Si, Ti, Zr, Sn, Y, Sr, Mo, 및 Mn 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0044] 예를 들어, 상기 M은 상세하게는 Mg 및/또는 Ti일 수 있고, 더욱 상세하게는 Mg 및 Ti일 수 있다. 본 출원의 발명자들은, Mg으로 도핑하는 경우에 양극 구조가 보다 안정해지고, Ti으로 도핑하는 경우에 전자 전도도 및 레이트 특성이 향상되는 것을 확인하였다.
- [0045] 본 발명은, 방전 전압을 낮은 전지에서 용량 증가를 극대화를 위하여 상기와 같은 양극 활물질을 사용하는 것 이외에 탄소 및 실리콘 산화물을 포함하는 음극 활물질을 사용한다.
- [0046] 하나의 구체적인 예에서, 음극 활물질에 포함되는 상기 실리콘 산화물은 하기 화학식 3으로 표현될 수 있다.
- [0047] SiO_{1-x} (3)
- [0048] 상기 식에서, $-0.5 \leq x \leq 0.5$ 이다.
- [0049] 상기 화학식 3으로 표현되는 실리콘 산화물은 Si 및 SiO_2 를 특정 몰비로 혼합한 후 그 혼합물을 감압 열처리하

여 얻을 수 있다.

- [0050] 하나의 구체적인 예에서, 상기 실리콘 산화물은, 상세하게는 음극 활물질의 전체 중량 대비 3 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 더욱 상세하게는 10 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.
- [0051] 실리콘 산화물이 음극 활물질의 전체 중량 대비 20 중량%를 초과하는 경우에는 전지의 사이클 동안 SiO_{1-x} 의 과도한 부피 팽창으로 인해 사이클 특성이 나빠질 뿐 아니라 스웰링 현상이 심해지고, 반면에, 3 중량% 미만인 경우에는, 소망하는 용량을 구현하는 것이 어렵다.
- [0052] 본 발명은 또한, 작동 전압 영역이 확대됨에 따라 전지의 안전성 향상을 위하여, 하나의 구체적인 예에서, 상기 분리막으로 SRS 분리막을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 SRS 분리막은 유/무기 복합 다공성 분리막으로서 폴리올레핀 계열 분리막 기재상에 무기물 입자와 바인더 고분자를 활성층 성분으로 사용하여 제조되며, 이때 분리막 기재 자체에 포함된 기공 구조와 더불어 활성층 성분인 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)에 의해 형성된 균일한 기공 구조를 갖는다.
- [0054] 이러한 유/무기 복합 다공성 분리막을 사용하는 경우 통상적인 분리막을 사용한 경우에 비하여 화성 공정(Formation)시의 스웰링(swelling)에 따른 전지 두께의 증가를 억제할 수 있다는 장점이 있고, 바인더 고분자 성분으로 액체 전해액 함침시 겔화 가능한 고분자를 사용하는 경우 전해질로도 동시에 사용될 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 유/무기 복합 다공성 분리막은 활성층 및 폴리올레핀 계열 분리막 기재 모두에 균일한 기공 구조가 다수 형성되어 있으며, 이러한 기공을 통해 리튬 이온의 원활한 이동이 이루어지고, 다량의 전해액이 채워져 높은 함침율을 나타낼 수 있으므로, 전지의 성능 향상을 함께 도모할 수 있다.
- [0056] 상기 무기물 입자 및 바인더 고분자로 이루어진 유/무기 복합 다공성 분리막은 무기물 입자의 내열성으로 인해 고온 열수축이 발생하지 않는다. 따라서, 상기 유/무기 복합 다공성 필름을 분리막으로 이용하는 전기 화학 소자에서는 고온, 과충전, 외부 충격 등의 내부 또는 외부 요인으로 인한 과도한 조건에 의해 전지 내부에서 분리막이 파괴되더라도, 유/무기 복합 다공성 활성층에 의해 양 전극이 완전히 단락되기 어려우며, 만약 단락이 발생하더라도 단락된 영역이 크게 확대되는 것이 억제되어 전지의 안전성 향상이 도모될 수 있다.
- [0057] 상기 유/무기 복합 다공성 분리막은 폴리올레핀 계열 분리막 상에 직접 코팅하여 형성된 것이므로, 폴리올레핀 계열 분리막 기재 표면의 기공과 활성층이 상호 엉켜있는 형태(anchoring)로 존재하여 활성층과 다공성 기재가 물리적으로 견고하게 결합된다. 따라서, 부서짐(brittle) 등과 같은 기계적 물성의 문제점이 개선될 수 있을 뿐만 아니라 폴리올레핀 계열 분리막 기재와 활성층 사이의 계면 접착력이 우수하게 되어 계면 저항이 감소하게 되는 특징이 있다. 실제로, 상기 유/무기 복합 다공성 분리막은 형성된 유/무기 복합 활성층과 다공성 기재가 서로 유기적으로 결합하여 있을 뿐만 아니라, 상기 활성층으로 인해 다공성 기재 내 존재하는 기공 구조가 영향을 받지 않고 그대로 유지됨과 동시에 활성층 자체 내에서도 무기물 입자로 인한 균일한 기공 구조가 형성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 기공 구조는 추후 주입되는 액체 전해질로 채워지게 되는데, 이로 인해 무기물 입자들 사이 또는 무기물 입자와 바인더 고분자 사이에서 발생하는 계면 저항이 크게 감소하는 효과를 나타내게 된다.
- [0058] 상기 유/무기 복합 다공성 분리막은 분리막 내 활성층 성분인 무기물 입자와 바인더 고분자의 함량 조절에 의해 우수한 접착력 특성을 나타낼 수 있으므로, 전지 조립 공정이 용이하게 이루어질 수 있다는 특징이 있다.
- [0059] 상기 유/무기 복합 다공성 분리막에서, 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 표면 및/또는 기재 중 기공부 일부에 형성되는 활성층 성분 중 하나는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 무기물 입자이다. 상기 무기물 입자는 무기물 입자들간 빈 공간의 형성을 가능하게 하여 미세 기공을 형성하는 역할과 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 겸하게 된다. 또한, 상기 무기물 입자는 일반적으로 200℃ 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 유/무기 복합 다공성 필름이 탁월한 내열성을 갖게 된다.
- [0060] 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우, 전기 화학 소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있으므로, 가능한 이온 전도도가 높은 것이 바람직하다. 또한, 상기 무기물 입자가 높은 밀도를 갖는 경우, 코팅시 분산시키는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전지 제조시 무게 증가의 문제점도 있으므로, 가능한 밀도가 작은 것이 바람직하다. 또한, 유전율이 높은 무기물인 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상

시킬 수 있다.

- [0061] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체가 바람직하다.
- [0062] 상기 압전성(piezoelectricity) 무기물 입자는 상압에서는 부도체이나, 일정 압력이 인가되었을 경우 내부 구조 변화에 의해 전기가 통하는 물성을 갖는 물질을 의미하는 것으로서, 유전율 상수가 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 한 면은 양으로, 반대편은 음으로 각각 대전됨으로써, 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 기능을 갖는 물질이다.
- [0063] 상기와 같은 특징을 갖는 무기물 입자를 다공성 활성층 성분으로 사용하는 경우, Local crush, Nail 등의 외부 충격에 의해 양(兩) 전극의 내부 단락이 발생하는 경우 분리막에 코팅된 무기물 입자로 인해 양극과 음극이 직접 접촉하지 않을 뿐만 아니라, 무기물 입자의 압전성으로 인해 입자 내 전위차가 발생하게 되고 이로 인해 양(兩) 전극 간의 전자 이동, 즉 미세한 전류의 흐름이 이루어짐으로써, 완만한 전지의 전압 감소 및 이로 인한 안전성 향상을 도모할 수 있다.
- [0064] 상기 압전성을 갖는 무기물 입자의 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) hafnia (HfO₂) 또는 이들의 혼합체 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지 내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다.
- [0066] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 예로는 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0<x<4, 0<y<13), 리튬탄타티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 등과 같은 리튬게르마니움티오포스페이트(Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), Li₃N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등과 같은 SiS₂ 계열 glass(Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4), LiI-Li₂S-P₂S₅ 등과 같은 P₂S₅ 계열 glass (Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7), 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 또한, 유전율 상수 5 이상인 무기물 입자의 예로는 SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전술한 고유전율 무기물 입자, 압전성을 갖는 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우, 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- [0068] 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 분리막 기재의 활성층 구성 성분인 무기물 입자의 크기, 무기물 입자의 함량 및 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성을 조절함으로써, 분리막 기재에 포함된 기공과 더불어 활성층의 기공 구조를 형성할 수 있으며, 또한 상기 기공 크기 및 기공도를 함께 조절할 수 있다.
- [0069] 상기 무기물 입자의 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 필름 형성 및 적절한 공극률을 위하여 가능한 한 0.001 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하다. 0.001 μm 미만인 경우 분산성이 저하되어 유/무기 복합 다공성 분리막의 물성을 조절하기가 어려우며, 10 μm를 초과하는 경우 동일한 고형분 함량으로 제조되는 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.
- [0070] 상기 무기물 입자의 함량은 특별한 제한이 없으나, 유/무기 복합 다공성 분리막을 구성하는 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물 100 중량% 당 50 내지 99 중량% 범위가 바람직하며, 특히 60 내지 95 중량%가 더욱 바람직하다. 50 중량% 미만일 경우, 고분자의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기될 수 있다. 반대로, 99 중량%를 초과할 경우, 고분자 함량이 너무 적기 때문에 무기물 사이의 접촉력 약화로 인해 최종 유/무기 복합 다공성 분리막의 기계적 물성이 저하된다.

- [0071] 본 발명에 따른 유/무기 복합 다공성 분리막에서, 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 표면 및/또는 상기 기재 중 기공부 일부에 형성되는 활성층 성분 중 다른 하나는 당업계에서 통상적으로 사용되는 고분자이다. 특히, 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)가 가능한 낮은 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 -200 내지 200°C 범위이다. 이는 최종필름의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 상기 고분자는 무기물 입자와 입자 사이, 무기물 입자들과 분리막 기재의 표면 및 분리막 중 기공부 일부를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 최종 제조되는 유/무기 복합 다공성 분리막의 기계적 물성 저하를 방지한다.
- [0072] 또한, 상기 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기 화학 소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하다.
- [0073] 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 상기 고분자의 유전율 상수가 높을수록 본 발명의 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 상기 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상인 것이 바람직하다.
- [0074] 전술한 기능 이외에, 상기 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겹화되어 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 실제로, 상기 바인더 고분자가 전해액 함침율이 우수한 고분자인 경우, 전지 조립 후 주입되는 전해액은 상기 고분자로 스며들게 되고, 흡수된 전해액을 보유하는 고분자는 전해질 이온 전도 능력을 갖게 된다. 따라서, 종래 유/무기 복합 전해질에 비하여 전기 화학 소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 종래 소수성 폴리올레핀 계열 분리막에 비해 전지용 전해액에 대한 젖음성(wetting)이 개선될 뿐만 아니라 종래에 사용되기 어려웠던 전지용 극성 전해액의 적용도 가능하다는 장점이 있다. 추가적으로, 상기 고분자가 전해액 함침시 겹화 가능한 고분자인 경우, 이후 주입된 전해액과 고분자가 반응하여 겹화됨으로써 겹형 유/무기 복합 전해질을 형성할 수 있다. 이와 같이 형성된 전해질은 종래 겹형 전해질에 비해 제조 공정이 용이할 뿐만 아니라 높은 이온 전도도 및 전해액 함침율을 나타내어 전지의 성능 향상을 도모할 수 있다. 따라서, 가능하면 용해도 지수가 15 내지 45 MPa^{1/2}인 고분자가 바람직하며, 15 내지 25 MPa^{1/2} 및 30 내지 45 MPa^{1/2} 범위가 더욱 바람직하다. 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과하는 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵게 된다.
- [0075] 사용 가능한 바인더 고분자의 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 혼합체 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상술한 특성을 포함하는 물질이라면 어느 재료라도 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 활성층 성분인 무기물 입자 및 바인더 고분자의 조성비는 크게 제약은 없으나, 10:90 내지 99:1 중량% 비 범위 내에서 조절 가능하며, 80:20 내지 99:1 중량% 비 범위가 바람직하다. 10:90 중량% 비 미만인 경우, 고분자의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성된 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기되며, 반대로 99:1 중량% 비를 초과하는 경우, 고분자 함량이 너무 적기 때문에 무기물 사이의 접착력 약화로 인해 최종 유/무기 복합 다공성 분리막의 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0077] 상기 유/무기 복합 다공성 분리막 중 활성층은 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 통상적으로 알려진 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 유/무기 복합 다공성 분리막에서, 상기 활성층 구성 성분인 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 코팅되는 기재(substrate)는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀 계열 분리막일 수 있다. 상기 폴리올레핀 계열 분리막 성분의 예로는 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴

리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 유도체 등이 있다.

- [0079] 상기 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 100 μm 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 μm 범위이다. 1 μm 미만인 경우 기계적 물성을 유지하기가 어렵고, 100 μm 를 초과하는 경우 저항층으로 작용할 수 있다.
- [0080] 폴리올레핀 계열 분리막 기재 중 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나, 기공도는 10 내지 95% 범위, 기공 크기(직경)는 0.1 내지 50 μm 가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.1 μm 및 10% 미만인 경우 저항층으로 작용하게 되며, 기공 크기 및 기공도가 50 μm 및 95%를 초과할 경우에는 기계적 물성을 유지하기가 어렵게 된다. 또한, 상기 폴리올레핀 계열 분리막 기재는 섬유 또는 막(membrane) 형태일 수 있다.
- [0081] 폴리올레핀 분리막 기재상에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 형성된 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은, 전술한 바와 같이 분리막 기재 자체 내에 기공부가 포함되어 있을 뿐만 아니라, 기재 상에 형성된 무기물 입자들간의 빈 공간으로 인해 기재와 활성층 모두 기공 구조를 형성하게 된다. 상기 유/무기 복합 다공성 분리막의 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 1 μm 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우 형성되는 기공 역시 1 μm 이하를 나타내게 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 따라서, 상기 기공의 크기 및 기공도는 유/무기 복합 다공성 분리막의 이온 전도도 조절에 중요한 영향 인자이다.
- [0082] 폴리올레핀 분리막 기재상에 상기 혼합물로 코팅하여 기공 구조가 형성된 활성층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 0.01 내지 100 μm 범위가 바람직하다. 또한, 상기 활성층의 기공 크기 및 기공도(porosity)는 각각 0.001 내지 10 μm 및 5 내지 95% 범위인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0083] 상기 유/무기 복합 다공성 분리막의 기공 크기 및 기공도(porosity)는 각각 0.001 내지 10 μm , 5 내지 95% 범위인 것이 바람직하다. 또한, 상기 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께는 특별한 제한은 없으며, 전지 성능을 고려하여 조절될 수 있다. 1 내지 100 μm 범위가 바람직하며, 특히 1 내지 30 μm 범위가 더욱 바람직하다.
- [0084] 본 발명에 따른 전극조립체의 기타 성분에 대해서는 이하에서 설명한다.
- [0085] 상기 양극은 예를 들어, 양극 집전체 상에 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [0086] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다.
- [0087] 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 스테인레스 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.
- [0088] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 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.
- [0089] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 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.
- [0090] 상기 충전제는 양극의 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.
- [0091] 상기 음극은 음극 집전체 상에 상기 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서

와 같은 도전재, 바인더, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

- [0092] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μ m의 두께로 만들어진다.
- [0093] 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 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 표면처리한 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0094] 본 발명은 또한, 상기 전극조립체를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0095] 상기 리튬 이차전지는 상기 전극조립체 및 리튬염 함유 비수 전해질을 포함한다.
- [0096] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있고, 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0097] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜산, 메틸 설펜산, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0098] 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.
- [0099] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₃Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0100] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0101] 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, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 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.
- [0102] 하나의 바람직한 예에서, LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiN(SO₂CF₃)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.

발명의 효과

- [0103] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전극조립체는 양극 활물질로서 리튬 코발트계 산화물, 및 불소 함유 폴리머와 반응하여 그 표면에 코팅층을 형성한 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함하는 양극, 음극 활물질로서 탄소 및 실리콘 산화물을 포함하는 음극을 포함함으로써, 전압 영역 확장 및 방전 종료 전압을 낮출 수 있어 용량을 극대화시킬 수 있으며, 상기 양극 활물질은 상기 코발트계 산화물의 평균 입경과 리튬 니켈계 복합 산화물의 평균 입경이 서로 다른 바이모달(bimodal) 형태인 바, 높은 압연밀도를 가지므로 부피당 용량 역시 증가하는 효과가 있다.
- [0104] 또한, 본 발명에 따른 전극조립체는 양극 활물질을 이루는 리튬 코발트계 산화물 및 리튬 니켈계 복합 산화물을

표면 처리함으로써 고온 저장 특성 향상 및 고전압에서의 안전성이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0105] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 양극 활물질의 부분 모식도이다;
- 도 2는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 양극 활물질의 SEM 사진이다;
- 도 3는 실험예 1, 비교예 1 및 2에 따른 리튬 이차전지의 용량 비교 그래프이다;
- 도 4는 실험예 2 및 비교예 3에 따른 온도 변화와 리튬 이차전지의 고온 저장 특성 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0106] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0107] <실시예 1>

양극의 제조

[0109] $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 와 PVdF를 혼합한 후 150-600 °C의 온도 범위에서 9시간 동안 가열처리하여 표면에 LiF 표면 필름이 형성된 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0110] 단일상 구조로서 대략 16 ~ 25 μm 의 D_{50} 를 가진 LiCoO_2 와 약 2 ~ 10 μm 의 D_{50} 를 가진 상기 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 를 70:30의 비율로 혼합하여 혼합 양극 재료를 제조하였다.

[0111] 상기 제조된 혼합 양극 재료를 도전재인 Denka black 및 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride)를 중량비 96:2:2으로 혼합한 후, NMP(N-methyl pyrrolidone)를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 이러한 양극 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포한 후 120°C의 진공오븐에서 건조하여 양극을 제조하였다.

음극의 제조

[0113] Si 와 SiO_2 를 1:1의 몰비로 혼합한 혼합물을 800°C에서 감압 열처리하여 SiO_{1-x} ($x=0$)를 제조하였다. 상기 SiO_{1-x} (신에쓰사 제품)와 MAG-V2(히타치사 제품)과 AGM01(미츠비쉬사 제품)을 5:10.6:84.4의 비율로 혼합하여 혼합 음극 재료를 제조하였다.

[0114] 상기 제조된 혼합 음극 재료를 도전재인 Super P(또는 DB) 및 바인더인 SBR과 증점제인 CMC를 96.55:0.7:1.75:1의 비율(중량비)로 혼합하고 분산시킨 후 구리 호일에 코팅하여 음극을 제조하였다.

분리막의 제조

[0116] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르 프로필렌 공중합체(PVdF-HFP) 고분자를 아세톤에 약 8.5 중량% 첨가한 후, 50°C의 온도에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 이 고분자 용액에 Al_2O_3 분말을 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVdF-HFP} = 90/10$ (중량% 비)가 되도록 첨가하여 12 시간 이상 볼밀(ball mill)법을 이용하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리를 딥(dip) 코팅법을 이용하여 두께 7 ~ 9 μm 정도의 폴리에틸렌 분리막(기공도 45%)에 코팅하였으며, 코팅 두께는 약 4 ~ 5 μm 정도로 조절하여 기공율 측정 장치(porosimeter)로 측정하였을 때, 폴리에틸렌 분리막에 코팅된 활성층 내의 기공 크기 및 기공도가 각각 0.5 μm 및 58%인 유/무기 복합 다공성 분리막을 제조하였다.

이차전지의 제조

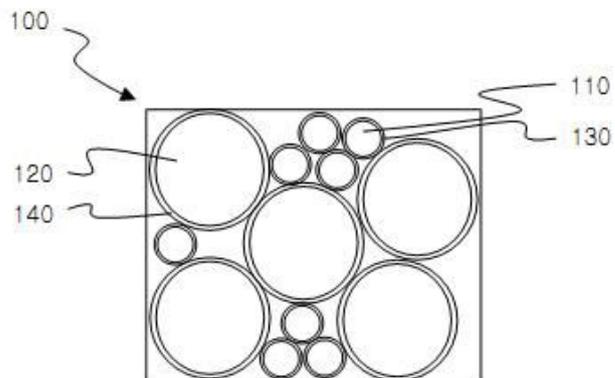
[0118] 상기에서 제조된 음극과 양극 사이에 상기 분리막을 개재하여 전극조립체를 제조하였다. 이렇게 제조된 전극조

립체를 알루미늄 캔 또는 알루미늄 파우치에 넣고 전극리드를 연결한 후, 1 M의 LiPF_6 이 포함된 카보네이트 계열의 복합 용액을 전해질로 주입한 다음, 밀봉하여 리튬 이차전지를 조립하였다.

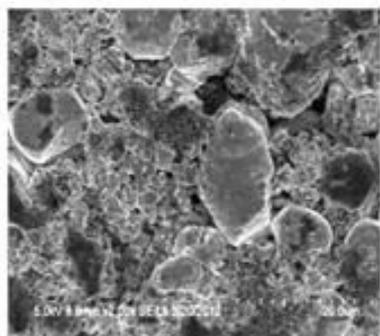
- [0119] <비교예 1>
- [0120] 혼합 양극 재료가 아닌 LiCoO_2 만을 사용하고, 상기 SiO_{1-x} (신에즈사 제품)와 MAG-V2(히타치사 제품)과 AGM01(미츠비쉬사 제품)을 3:10.8:86.2의 비율로 혼합하여 혼합 음극 재료를 제조하였다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 재료, 음극 재료 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0121] <비교예 2>
- [0122] 혼합 양극 재료가 아닌 LiCoO_2 만을 사용하였다는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 재료, 음극 재료 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0123] <실험예 1>
- [0124] 혼합 양극 재료를 사용함에 따른 효과를 확인하기 위해, 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 전지를 작동 전압에 따라 용량을 측정하여 그 결과를 하기 도 3에 나타내었다.
- [0125] 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 양극 재료로서 리튬 코발트계 산화물 및 소정의 조성식을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 혼합 양극 재료를 사용하고, 음극 재료로서, 탄소계 물질에 $\text{SiO}_{1-x}(x=0)$ 를 일정 함량 포함해서 사용하는 경우 리튬 코발트 산화물만을 사용한 전지에 비해 용량이 향상되고 방전 전압을 2.5 V까지 낮췄을 때, 3.0 V 대비 용량 증가폭이 향상됨을 확인할 수 있다.
- [0126] <실시예 2>
- [0127] 상기 실시예 1에서 Mg (1000 ppm) 및 Ti (1000 ppm)로 도핑하고 Al_2O_3 (Al: 400 ppm)으로 코팅처리 한 LiCoO_2 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 재료, 음극 재료 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0128] <비교예 3>
- [0129] 상기 실시예 1에서 Mg (1000 ppm) 및 Ti (1000 ppm)로 도핑하고 Al_2O_3 (Al: 400 ppm)으로 코팅처리 한 LiCoO_2 를 사용한 것과 표면 코팅되지 않은 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 재료, 음극 재료 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0130] <실험예 2>
- [0131] NMC 표면 코팅에 따른 효과를 확인하기 위하여, 상기 실시예 2 및 비교예 3에서 각각 제조된 전지들에 대해 온도 변화에 따른 전지의 스웰링 현상으로 인한 두께의 변화량을 비교하여 그 결과를 하기 도 4에 나타내었다.
- [0132] 도 4에서 확인할 수 있는 바와 같이, 양극 재료로서 LiF 표면 필름이 형성된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 포함한 혼합 양극 재료를 사용하는 경우 LiF 표면 필름이 형성되지 않은 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 포함한 혼합 양극 재료를 사용한 전지에 비해 고온 저장 특성이 우수함을 확인할 수 있다.
- [0133] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

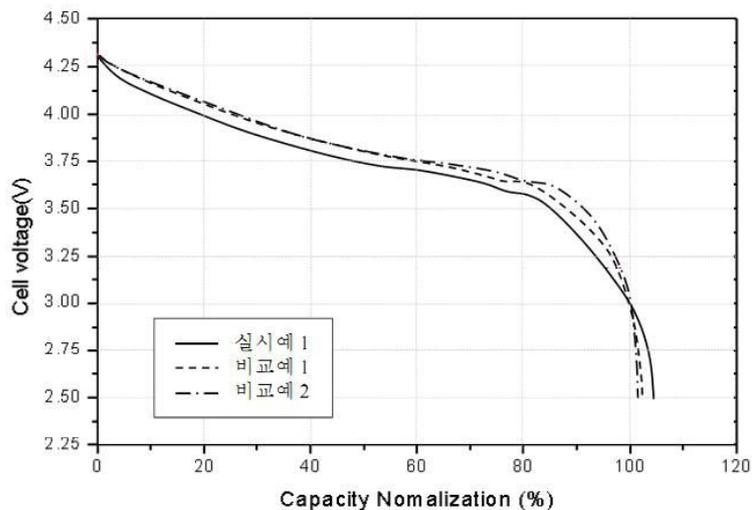
도면1



도면2



도면3



도면4

