



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0112345
(43) 공개일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/48 (2015.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0039278
(22) 출원일자 2016년03월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
설종현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
박민아
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

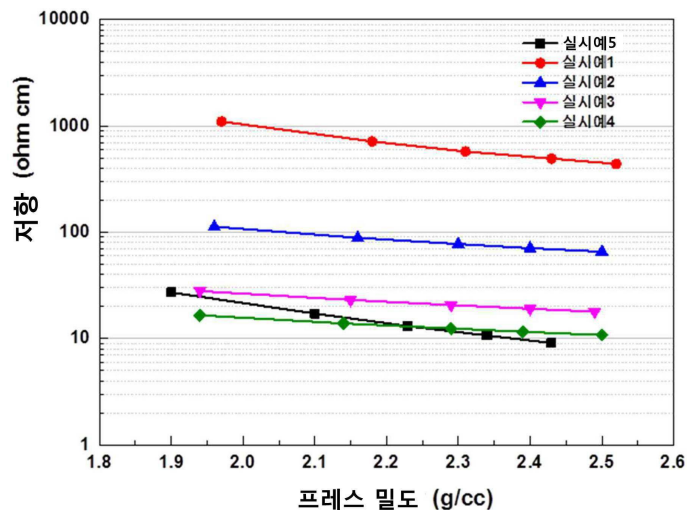
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전극 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 전극 활물질 슬러리 파우더를 얻은 후, 이를 가압하면서 분체 저항을 측정하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 제조방법은 전극 활물질 슬러리 파우더의 분체 저항을 측정하여 전극의 전기 전도도를 측정함으로써, 간편하고 정확하게 리튬 이차전지의 출력 특성을 예측할 수 있으므로, 다양한 전극 활물질 슬러리 조성의 실험이 가능하여 간편하게 리튬 이차전지의 전극 조성을 결정할 수 있으며, 따라서 리튬 이차전지용 전극의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/48 (2013.01)

H01M 4/043 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

김제영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김예린

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

유정근

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

- (i) 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 활물질 슬러리를 제조하는 단계;
 - (ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 활물질 슬러리를 금속 포일에 도포하고 건조시킨 뒤, 이를 박리한 다음, 분쇄하여 활물질 슬러리 파우더를 얻는 단계;
 - (iii) 상기 활물질 슬러리 파우더의 무게를 측정한 후 일정 크기를 가지는 용기에 넣는 단계;
 - (iv) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계; 및
 - (v) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 상기 단계 (iv)의 압력에 비해 증가된 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계
- 를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (ii)에서 상기 금속 포일에 도포되는 상기 활물질 슬러리의 두께는 0.5 mm 내지 5 mm인, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (iv)의 압력은 50 내지 2,000 kgf인, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (v)의 증가된 압력은 상기 단계 (iv)의 압력을 기준으로 10% 내지 300% 증가된 압력인, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (v) 이후, (vi) 단계 (v)의 상기 증가된 압력보다 증가된 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 단계 (vi)는 1회 내지 10회 반복되는, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 단계 (vi)의 반복 시마다 전회의 압력을 기준으로 10% 내지 300% 압력이 증가되는, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 반복은 상기 압력이 설정된 압력 값에 도달할 때까지 이루어지는, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 설정된 압력 값은 1500 kgf 내지 3000 kgf의 범위 내인, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 용기의 크기 및 상기 활물질 슬러리 파우더의 무게를 이용하여 활물질 슬러리의 프레스 밀도(press density)를 계산하는 단계를 추가로 포함하는, 리튬 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 11

제 1 항에 따른 리튬 이차전지의 전극 제조방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전극.

청구항 12

제 11 항에 따른 리튬 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전극 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 전극의 전기 전도성을 측정하여 셀의 출력 특성을 예측함으로써 리튬 이차전지용 전극의 조성을 결정한 후, 이를 이용하여 리튬 이차전지용 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가

많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.

[0004] 일반적으로 리튬 이차전지는 전극 활물질로서 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과 카본계 활물질을 포함하는 음극 및 분리막으로 이루어진 전극조립체에 리튬 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 이러한 리튬 이차전지는 비수계 조성으로 되어 있으며, 전극은 일반적으로 금속 호일에 전극 슬러리를 코팅하여 제조되며, 상기 전극 슬러리는 에너지를 저장하기 위한 전극 활물질과, 전기전도성을 부여하기 위한 도전재, 및 이를 전극 호일에 접착하고 상호 간에 결합력을 제공하기 위한 바인더로 구성된 전극 합제를 NMP(N-methyl pyrrolidone) 등의 용매에 혼합하여 제조된다. 여기서 양극 활물질로는 주로 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 복합 산화물 등이 사용되고 있으며, 음극 활물질로는 주로 카본계 물질이 사용되고 있다.

[0005] 양극 합제와 음극 합제에는 활물질의 전기전도성을 향상시키기 위한 목적에서 일반적으로 도전재가 첨가되고 있다. 특히, 양극 활물질로 사용되는 리튬 전이금속 산화물은 전기전도성이 낮기 때문에, 양극 합제에는 도전재가 필수적으로 첨가되고 있다.

[0006] 리튬 이차전지의 전극 합제에 포함되는 도전재 및 바인더가 전극 합제에 포함되는 함량에 따라 전극의 전기 전도성은 달라지게 된다. 또한, 사용되는 도전재의 종류 및 형태에 따라서도 리튬 이차전지의 출력이 달라지게 된다.

[0007] 따라서, 제조하고자 하는 리튬 이차전지의 특성에 따라 활물질, 도전재, 바인더의 함량 및 종류 등을 다양하게 조절할 필요가 있으며, 상기 조절에 따른 영향을 정확히 평가하기 위해서는 이차전지 셀을 직접 제조하여 출력 특성 등을 평가하여야 한다. 그러나, 이차전지 셀의 제조에는 많은 시간과 비용이 들어가므로, 종전에는 전극 합제의 코팅 및 압연이 종료된 전극의 면저항이나 수직 저항을 측정하는 방법이 사용되었다. 이와 같은 면저항 및 수직 저항의 측정은 비교적 간편하게 이차전지 셀의 특성을 예측할 수 있는 방법이지만, 전극과 전극의 접촉 저항, 금속 포일과 전극 합제층의 접착력과 접촉 면적에 따라 그 저항이 실제 이차전지 셀과는 상이한 경우가 있다는 문제가 있다.

[0008] 따라서, 이차전지 셀의 제조에 비해 간편하게 이차전지 셀의 출력 특성을 예측할 수 있으면서도, 실제 이차전지 셀의 출력 특성과 유사한 결과를 예측할 수 있는 방법과 이를 통한 리튬 이차전지용 전극의 제조방법의 개발을 필요로 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 전극의 전기 전도성을 측정하여 실제 리튬 이차전지 셀의 출력 특성을 예측함으로써 리튬 이차전지용 전극의 조성을 결정하는 과정을 포함하는 리튬 이차전지용 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0011] (i) 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 활물질 슬러리를 제조하는 단계;
- [0012] (ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 활물질 슬러리를 금속 포일에 도포하고 건조시킨 뒤, 이를 박리한 다음, 분쇄하여 활물질 슬러리 파우더를 얻는 단계;
- [0013] (iii) 상기 활물질 슬러리 파우더의 무게를 측정한 후 일정 크기를 가지는 용기에 넣는 단계;
- [0014] (iv) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계; 및
- [0015] (v) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 상기 단계 (iv)의 압력에 비해 증가된 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계
- [0016] 를 포함하는 리튬 이차전지용 전극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극의 제조방법은 전극 활물질 슬러리 파우더의 분체 저항을 측정하여 전극의 전기 전도도를 측정함으로써, 간편하고 정확하게 리튬 이차전지의 출력 특성을 예측할 수 있으므로, 다양한 전극 활물질 슬러리 조성의 실험이 가능하여 간편하게 리튬 이차전지의 전극 조성을 결정할 수 있으며, 따라서 리튬 이차전지용 전극의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 실시예 1 내지 5에 따라 양극 활물질 슬러리 파우더의 프레스 압력에 따른 체적 저항을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 2는 비교예 1 내지 5에서 제조된 양극의 면저항을 표면 저항 측정 장비(4 point probe)를 이용하여 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 참고예 1 내지 5에서 제조된 파우치형 이차전지의 저항을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 4는 실시예 6 내지 9에 따라 양극 활물질 슬러리 파우더의 프레스 압력에 따른 체적 저항을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 5는 참고예 6 내지 9에서 제조된 파우치형 이차전지의 SOC 50에서의 저항을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

도 6 및 7은 양극 활물질 슬러리 파우더를 얻기 위해 제조된 양극 및 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더를 얻은 이후의 양극의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0020] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0022] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 제조 방법은 (i) 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 활물질 슬러리를 제조하는 단계; (ii) 상기 단계 (i)에서 제조된 활물질 슬러리를 금속 포일에 도포하고 건조시킨 뒤, 이를 박리한 다음, 분쇄하여 활물질 슬러리 파우더를 얻는 단계; (iii) 상기 활물질 슬러리 파우더의 무게를 측정한 후 일정 크기를 가지는 용기에 넣는 단계; (iv) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계; 및 (v) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 상기 단계 (iv)의 압력에 비해 증가된 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계를 포함한다.

[0024] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 제조 방법은 전극 조성 결정을 위하여 전극 활물질 슬러리 파우더의 분체 저항을 측정하는 과정을 거치며, 이를 위하여 우선 상기 단계 (i) 및 (ii)를 통하여 활물질 슬러리 파우더를 얻게 된다.

[0025] 본 발명에서 전극 조성이란, 전극에 포함되는 활물질, 도전재, 바인더, 및 그 외의 각종 첨가제의 종류, 및 함량의 조합을 말한다.

[0026] 본 발명의 리튬 이차전지용 전극 제조 방법은 우선적으로 상기 활물질 슬러리 파우더가 실제 리튬 이차전지 셀의 전극의 전극층(전극 활물질 층)과 동등한 특성을 나타낼 수 있도록, 실제 전극을 제조하는 과정과 유사한 방법을 거친다. 이를 위해, 구체적으로 상기 단계 (i)을 통하여 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 활물질 슬러리를 제조하고, 단계 (ii)에서는 상기 단계 (i)에서 제조된 활물질 슬러리를 금속 포일에 도포하고 건조시킨 뒤, 이를 박리한 다음, 분쇄하여 분체 저항의 측정 대상이 되는 활물질 슬러리 파우더를 제조한다.

[0027] 본 발명의 발명자는, 분체 저항의 측정을 위하여 단순히 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 활물질 슬러리를 건조하여 활물질 슬러리 파우더를 제조할 경우, 실제 이차전지와는 그 저항 등의 특성에서 차이가 있다는 사실을 발견하였으며, 이에 실제 전극을 제조하는 과정과 유사한 방법을 거쳐 활물질 슬러리를 금속 포일에 도포하

고 건조시킨 뒤, 이를 박리한 다음, 분쇄하여 분체 저항의 측정 대상이 되는 활물질 슬러리 파우더를 제조할 경우, 실제 이차전지와 그 전기화학적 특성이 유사함을 발견하였다.

- [0028] 이때 상기 단계 (ii)에서, 상기 금속 포일에 도포되는 상기 활물질 슬러리의 두께는 0.5 mm 내지 5 mm일 수 있고, 구체적으로 1 mm 내지 3 mm일 수 있다. 상기 금속 포일에 도포되는 상기 활물질 슬러리의 두께를 0.5 mm 이상으로 함으로써 집전체인 상기 금속 포일과 상기 활물질 슬러리가 형성하는 활물질 층간의 접착력을 감소시켜 상기 활물질 슬러리가 형성하는 활물질 층이 원활히 박리될 수 있도록 하고, 상기 금속 포일에 남게 되는 바인더의 비율을 최소화할 수 있으며, 상기 활물질 슬러리의 두께가 5 mm를 초과할 경우, 상기 금속 포일에 도포된 활물질 슬러리의 제조시 사용된 용매가 균일하게 증발되지 않아 용매가 고이는 부분이 발생하며, 이에 따라 균일한 활물질 슬러리 파우더를 얻기 힘들다.
- [0029] 그 다음으로는 얻어진 (iii) 상기 활물질 슬러리 파우더의 무게를 측정한 후, 일정 크기를 가지는 용기에 넣게 된다.
- [0030] 상기 용기의 크기나 형상은 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 원형의 밀면을 가지는 원기둥 형상의 용기일 수 있고, 상기 활물질 슬러리 파우더를 투입한 후, 상기 활물질 슬러리 파우더에 압력을 가할 수 있도록 상기 용기의 상부에 일측으로 이동 가능한 가압부재를 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 상기 용기에 상기 활물질 슬러리 파우더를 넣은 다음에는 (iv) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하게 된다.
- [0032] 이때, 상기 용기의 밀면의 면적, 및 상기 활물질 슬러리 파우더의 무게는 미리 측정되어야 하며, 이를 이용하여 상기 활물질 슬러리 파우더에 압력이 가해졌을 때의 프레스 밀도(press density)를 계산할 수 있다. 따라서, 본 발명의 리튬 이차전지용 전극 제조 방법은 상기 용기의 크기 및 상기 활물질 슬러리 파우더의 무게를 이용하여 활물질 슬러리의 프레스 밀도(press density)를 계산하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 단계 (iv)의 압력은 50 내지 1,000 kgf일 수 있고, 구체적으로 200 내지 800 kgf일 수 있다.
- [0034] 상기 활물질 슬러리 파우더의 분체 저항을 측정한 다음에는, (v) 상기 용기에 넣은 활물질 슬러리 파우더에 상기 단계 (iv)의 압력에 비해 증가된 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하게 된다.
- [0035] 상기 단계 (v)의 증가된 압력은 상기 단계 (iv)의 압력을 기준으로 10% 내지 300% 증가된 압력일 수 있고, 구체적으로 50% 내지 200% 증가된 압력일 수 있다.
- [0036] 상기 단계 (iv) 및 (v)를 통하여 측정된 분체 저항 및 계산된 프레스 압력을 이용하여 프레스 압력에 따른 체적 저항(volume resistance)의 거동을 예측할 수 있다.
- [0037] 이와 같이, 압력을 가하여 분체 저항을 측정함으로써 예측되는 프레스 압력에 따른 체적 저항의 거동은, 전극과 전극의 접촉 저항, 전극 포일과 전극 활물질 층의 접착력과 접촉면적에 따라 그 값이 실제 이차전지 셀과는 다른 결과를 나타낼 수 있는 면저항을 측정한 결과와는 달리, 실제 이차전지 셀을 이용하여 측정한 셀의 직류 내부 저항(DC-IR)과 유사한 경향을 나타낸다.
- [0038] 따라서, 상기 단계를 포함하는 본 발명의 리튬 이차전지용 전극 제조 방법을 이용할 경우, 전극의 면저항을 측정하는 방법에 비해 정확하면서도, 실제 리튬 이차전지 셀을 제조하여 이의 직류 내부 저항을 측정하는 방법에 비해서는 빠르고 간편하게 리튬 이차전지의 전극의 조성에 따른 특성을 시험할 수 있으므로, 리튬 이차전지의 전극의 조성 결정 방법으로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0040] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지의 전극의 조성 결정 방법은 상기 프레스 압력에 따른 체적 저항의 거동을 보다 정확하게 예측 가능하도록 상기 단계 (v) 이후, (vi) 단계 (v)의 상기 증가된 압력보다 증가된 압력을 가한 후 분체 저항을 측정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 단계 (vi)는 1회 내지 10회 반복될 수 있으며, 상기 반복 회수는 원하는 예측의 정밀도 및 측정에 따른 시간 등을 적절히 고려하여 결정될 수 있다. 상기 단계 (vi)가 반복될 때, 상기 단계 (vi)의 단계 (v)의 상기 증가된 압력보다 증가된 압력은, 실시하고자 하는 상기 단계 (vi)의 분체 저항을 측정하는 단계의 직전에 실시된 분체 저항 측정시의 증가된 압력일 수 있다.
- [0042] 상기 단계 (vi)의 반복 시마다 상기 추가로 증가되는 압력은 전회의 압력을 기준으로 10% 내지 300%, 구체적으

로 50% 내지 200% 증가될 수 있으며, 상기 반복은 상기 압력이 설정된 압력 값에 도달할 때까지 이루어질 수 있다.

[0043] 상기 증가되는 압력은 최종 측정시의 압력이 되는 상기 설정된 압력 값을 고려하여 각각의 분체 저항 측정 단계에서의 압력이 적절히 분포될 수 있도록 결정될 수 있다. 예컨대, 상기 단계 (iv)에서의 최초로 가해지는 압력이 400 kgf이고, 최종적으로 분체 저항의 측정이 이루어지는 상기 설정된 압력이 2,000 kgf일 경우, 상기 단계 (iv)에서의 압력을 400 kgf, 상기 단계 (v)에서의 압력을 100% 증가시킨 800 kgf로 하여 분체 저항을 측정한 다음, 추가로 상기 단계 (vi)에서 100%씩 압력을 증가시켜 분체 저항을 측정하는 단계를 3회 반복하여 1,200 kgf, 1,600 kgf, 2,000 kgf의 분체 저항을 측정함으로써, 총 5회의 분체 저항 측정 단계를 포함하는 방법을 통하여, 상기 프레스 압력에 따른 체적 저항의 거동을 예측할 수 있다.

[0044] 상기 설정된 압력 값은 1,500 kgf 내지 3,000 kgf의 범위 내일 수 있고, 통상적인 리튬 이차전지의 전극 제조 과정에서 전극 집전체에 형성된 전극 활물질 층에 가해지는 압력을 포함하는 범위일 수 있다.

[0046] 상기와 같은 본 발명의 리튬 이차전지용 전극 제조 방법은 리튬 이차전지용 전극의 제조에 유용하게 사용될 수 있으며, 따라서 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 전극 제조 방법을 포함하는 리튬 이차전지용 전극의 제조방법을 제공한다.

[0047] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 전극의 제조방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전극 및 상기 리튬 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0049] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 것일 수 있다.

[0050] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[0051] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로서, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용 가능하며, 3 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.

[0052] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이테이트 인터칼레이션 화합물)로서, 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0053] 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트-망간계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p < 2$, $0 < q < 2$, $0 < r < 2$, $p+q+r=2$) 등), 리튬-니켈-코발트-기타금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r\text{M}_s)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, P, Q, R 및 S는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $0 < s < 1$, $p+q+r+s=1$ 이다) 등), 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물, 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [0054] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , 또는 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0056] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산(poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0057] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 슬러리 전체 중량에 대해 1 중량% 내지 20 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- [0058] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조될 수 있으며, 예컨대 상기 음극 활물질 및 바인더 및 도전재 등의 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 음극 집전체에 도포하고 건조한 후 압축하여 제조할 수 있다.
- [0060] 상기 음극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 음극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0061] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 결합시켜 성형체를 유지하기 위하여 사용될 수 있으며, 음극 활물질용 슬러리 제조 시 사용되는 통상적인 바인더라면 특별히 제한되지 않으나, 예컨대 비수계 바인더인 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필렌셀룰로오스, 디아세틸렌셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있고, 또한 수계 바인더인 아크릴로나이트릴-부타디엔고무, 스티렌-부타디엔 고무 및 아크릴 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 수계 바인더는 비수계 바인더에 비해 경제적, 친환경적이고, 작업자의 건강에도 무해하며, 비수계 바인더에 비하여 결합 효과가 우수하므로, 동일 체적당 활물질의 비율을 높일 수 있어 고용량화가 가능하며, 수계 바인더로는 바람직하게는 스티렌-부타디엔 고무가 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 바인더는 음극 활물질용 슬러리 전체 중량 중에 10 중량% 이하로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 바인더의 함량이 0.1 중량% 미만이면 바인더 사용에 따른 효과가 미미하여 바람직하지 않고, 10 중량%를 초과하면 바인더 함량 증가에 따른 활물질의 상대적인 함량 감소로 인해 체적당 용량이 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0063] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 도전재의 예로서는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄

미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등을 들 수 있다. 상기 도전체는 음극 활물질용 슬러리 전체 중량에 대해 1 중량% 내지 9 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극에 사용되는 음극 집전체는 3 μm 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다. 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 구리, 금, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0065] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예컨대 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체 및 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예컨대 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예컨대 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0067] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 이차 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸 설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0068] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0069] 상기 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0070] 상기 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용되는 것일 수 있고, 다수의 전지셀들을 포함하는 전지모듈 또는 중대형 디바이스에 사용되는 중대형 전지모듈의 단위전지일 수 있다.

[0071] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[0073] 실시예

[0074] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0076] <양극 조성의 결정>

[0077] 실시예 1: 양극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정

[0078] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 1.76 중량% 및 수소화니트릴부타디오펜(HNBR) 0.24 중량%, 및 선형 도전체인 탄소나노튜브(CNT) 0.6 중량%를 첨가한 다음, LiMn_2O_4 의 조성을 갖는 리튬 망간산화물(LMO) 97.4 중량%를 혼합하여 양극 활물질 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 1 mm의 두께로 도포하고, 건조하여 양극을 제조하였다.

[0079] 제조된 양극으로부터 양극 혼합물 활물질 슬러리 층을 박리시켜 양극 혼합물 활물질 슬러리 파우더를 얻었다.

[0080] 이를 분체 저항 특성 측정기((주)한테크, HPRM-A2)의 홀더에 넣고, 400 kgf 마다 저항을 측정하여 2,000 kgf까지 5지점의 분체 저항을 측정하였다.

[0081] 측정된 프레스 압력과 분체 저항을 이용하여, 프레스 압력에 따른 체적 저항을 도 1에 그래프로 나타내었다.

[0083] 실시예 2: 양극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정

[0084] 탄소나노튜브(CNT) 및 양극 활물질인 LiMn_2O_4 를 각각 0.8 중량% 및 97.2 중량%로 그 함량을 달리 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 분체저항을 측정하여 그 결과를 도 1에 함께 나타내었다.

[0086] 실시예 3: 양극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정

[0087] 탄소나노튜브(CNT) 및 양극 활물질인 LiMn_2O_4 를 각각 1.0 중량% 및 97.0 중량%로 그 함량을 달리 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 분체저항을 측정하여 그 결과를 도 1에 함께 나타내었다.

[0089] 실시예 4: 양극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정

[0090] 탄소나노튜브(CNT) 및 양극 활물질인 LiMn_2O_4 를 각각 1.2 중량% 및 96.8 중량%로 그 함량을 달리 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 분체저항을 측정하여 그 결과를 도 1에 함께 나타내었다.

[0092] 실시예 5: 양극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정

[0093] 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3 중량%, 도전재로서 카본블랙 7.5 중량%를 사용하고, 양극 활물질인 LiMn_2O_4 를 89.5 중량% 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 분체저항을 측정하여 그 결과를 도 1에 함께 나타내었다.

[0095] 비교예 1: 양극의 면저항 측정

[0096] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 1.76 중량% 및 수소화니트릴부타디오펜(HNBR) 0.24 중량%, 및 선형 도전체인 탄소나노튜브(CNT) 0.6 중량%를 첨가한 다음, LiMn_2O_4 의 조성을 갖는 리튬 망간산화물(LMO) 97.4 중량%를 혼합하여 양극 활물질 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조한 다음, 공극률(porosity)이 30%가 되도록 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0097] 제조된 양극의 면저항을 표면 저항 측정 장비(4 point probe)를 이용하여 측정하여, 이를 하기 표 1 및 도 2에 나타내었다.

[0099] **비교예 2 내지 5: 양극의 면저항 측정**

[0100] 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리의 조성을 각각 상기 실시예 2 내지 5와 마찬가지로 한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하고, 양극의 면저항을 측정하여 이를 하기 표 1 및 도 2에 함께 나타내었다.

표 1

[0101]

	면저항 (mohm/cm ²)
비교예 1	16.49
비교예 2	2.98
비교예 3	2.20
비교예 4	2.49
비교예 5	5.46

[0103] **<음극 조성의 결정>**

[0104] **실시예 6: 음극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정**

[0105] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 1.08 중량% 및 수소화니트릴부타디엔고무(HNBR) 0.12 중량%, 및 선형 도전체인 탄소나노튜브(CNT) 0.6 중량%를 첨가한 다음, Li₄Ti₅O₁₂의 조성을 갖는 리튬 티타늄산화물(LTO) 98.2 중량%를 혼합하여 음극 활물질 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 활물질 혼합물 슬러리를 두께 20 μ m 정도의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 1 mm의 두께로 도포하고, 건조하여 음극을 제조하였다.

[0106] 제조된 음극으로부터 음극 혼합물 활물질 슬러리 층을 박리시켜 음극 혼합물 활물질 슬러리 파우더를 얻었다.

[0107] 이를 분체 저항 특성 측정기((주)한테크, HPRM-A2)의 홀더에 넣고, 400 kgf 마다 저항을 측정하여 2,000 kgf까지 5지점의 분체 저항을 측정하였다.

[0108] 측정된 프레스 압력과 분체 저항을 이용하여, 프레스 압력에 따른 체적 저항을 도 4에 그래프로 나타내었다.

[0110] **실시예 7: 음극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정**

[0111] 도전체인 탄소나노튜브(CNT), 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 수소화니트릴부타디엔고무(HNBR) 및 음극 활물질인 Li₄Ti₅O₁₂를 각각 0.8 중량%, 1.24 중량%, 0.16 중량% 및 97.8 중량%로 그 함량을 달리 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 분체 저항을 측정하여 그 결과를 도 4에 함께 나타내었다.

[0113] **실시예 8: 음극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정**

[0114] 도전체인 탄소나노튜브(CNT), 바인더인 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 수소화니트릴부타디엔고무(HNBR) 및 음극 활물질인 Li₄Ti₅O₁₂를 각각 1.0 중량%, 1.2 중량%, 0.2 중량% 및 97.6 중량%로 그 함량을 달리 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 분체 저항을 측정하여 그 결과를 도 4에 함께 나타내었다.

[0116] **실시예 9: 음극 활물질 슬러리의 분체 저항 측정**

[0117] 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 4 중량%, 도전체로서 카본블랙 4 중량%를 사용하고, 음극 활물질인 Li₄Ti₅O₁₂를 92 중량% 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 마찬가지로의 방법으로 분체 저항을 측정하여 그 결과를 도 4에 함께 나타내었다.

[0119] **참고예 1 내지 5: 파우치형 이차전지의 저항 측정**

[0120] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 1.08 중량% 및 수소화니트릴부타디엔고무(HNBR) 0.12 중량%, 및 선형 도전체인 탄소나노튜브(CNT) 0.6 중량%를 첨가한 다음, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 조성을 갖는 리튬 티타늄산화물(LTO) 98.2 중량%를 혼합하여 음극 활물질 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 활물질 혼합물 슬러리를 두께 20 μm 정도의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조한 다음, 공극률(porosity)이 30%가 되도록 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0121] 양극으로는 상기 비교예 1 내지 5에서 각각 제조된 양극을 이용하였다.

[0122] 상기 양극과 상기 음극 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시켰으며, 전해질로서 에틸렌카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 1:1의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M의 LiPF_6 비수성 전해액을 제조한 후, 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 파우치형 이차전지를 제조하였다.

[0123] 상기 제조된 각각의 파우치형 이차전지에 대하여 HPPC (Hybrid pulse power characterization) 시험을 수행하여 저항을 측정하였다.

[0124] 1 C로 2.8 V까지 SOC 10부터 완전 충전(SOC=100)까지 충전시키되, 전지를 각각의 1 시간 동안 안정화시킨 다음, 전지를 10 C으로 SOC 100부터 10까지 방전시키면서 각 SOC 단계마다 HPPC 실험 방법에 의해 파우치형 이차전지의 저항을 측정하였다. SOC 50에서의 저항을 하기 표 2에 나타내었고, 각 SOC 단계의 저항을 도 3에 나타내었다.

표 2

[0125]

	저항 (DC-IR, ohm)
참고예 1	1.22
참고예 2	0.97
참고예 3	0.91
참고예 4	0.87
참고예 5	0.84

[0126] 실시예 1 내지 5에 따른 양극 활물질 슬러리의 분체 저항을 나타낸 도 1과, 전극의 면저항을 측정한 비교예 1 내지 5의 결과를 나타낸 도 2 및 표 1, 그리고 파우치형 이차전지의 저항을 측정한 참고예 1 내지 5의 결과를 나타낸 도 3 및 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 5에 따라 양극 활물질 슬러리의 분체 저항을 측정한 결과는 파우치형 이차전지의 저항을 측정한 참고예 1 내지 5와 마찬가지로의 경향을 나타냄을 확인할 수 있지만, 전극의 면저항을 측정한 비교예 1 내지 5의 결과를 참조하면, 상기 실시예 및 참고예와는 그 경향이 일치하지 않음을 확인할 수 있다.

[0127] 구체적으로, 실시예 3에 비해 도전재의 함량이 많은 실시예 4의 경우 슬러리 분체 저항이 작으며, 이는 실제 파우치형 이차전지 셀의 저항을 측정한 참고예 3 및 4의 경우도 마찬가지로 이지만, 양극 활물질 슬러리의 조성이 동일한 전극의 면저항을 측정한 비교예 3 및 4의 경우는 오히려 도전재의 함량이 많은 비교예 4의 경우가 비교예 3에 비해 큰 값의 면저항을 나타내었다.

[0128] 따라서, 이를 통해 본 발명의 일례에 따른 실시예 1 내지 5와 같이 활물질 슬러리의 분체 저항을 측정할 경우, 실제 리튬 이차전지의 저항 값을 적절히 예측할 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0130] **참고예 6: 파우치형 이차전지의 저항 측정**

[0131] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 1.08 중량% 및 수소화니트릴부타디엔고무(HNBR) 0.12 중량%, 및 선형 도전체인 탄소나노튜브(CNT) 0.6 중량%를 첨가한 다음, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 조성을 갖는 리튬 티타늄산화물(LTO) 98.2 중량%를 혼합하여 음극 활물질 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 활물질 혼합물 슬러리를 두께 20 μm 정도의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조한 다음, 공극률(porosity)이 30%가 되도록 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0132] 양극으로는 상기 비교예 1에서 제조된 양극을 사용하였으며, 상기 음극과 상기 양극 사이에는 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시켰으며, 전해질로서 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 1:1의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M의 LiPF_6 비수성 전해액을 제조한 후, 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 파우치형 이차전지를 제조하였다.

[0133] 상기 제조된 파우치형 이차전지에 대하여 1 C로 2.8 V까지 SOC 10부터 완전 충전(SOC=100)까지 충전시키되, 전지를 각각의 1 시간 동안 안정화시킨 다음, 전지를 10 C으로 SOC 100부터 50까지 방전시키고, SOC 50에서 HPPC 실험 방법에 의해 파우치형 이차전지의 저항을 측정하였다. 이를 하기 표 3 및 도 5에 나타내었다.

[0135] **참고예 7 내지 9: 파우치형 이차전지의 저항 측정**

[0136] 상기 음극 활물질 혼합물 슬러리의 조성을 각각 상기 실시예 7 내지 9와 마찬가지로 한 것을 제외하고는, 상기 참고예 6에서의 음극 제조방법과 동일한 방법으로 음극을 제조한 다음, 상기 제조된 음극을 각각 이용한 것을 제외하고는 상기 참고예 6과 마찬가지로의 방법으로 파우치형 이차전지를 제조한 다음, 파우치형 이차전지의 저항을 측정하여 이를 하기 표 3 및 도 5에 함께 나타내었다

표 3

	저항 (DC-IR, ohm)
참고예 6	0.800
참고예 7	0.698
참고예 8	0.670
참고예 9	0.724

[0139] 실시예 6 내지 9에 따른 음극 활물질 슬러리의 분체 저항을 나타낸 도 4와, 파우치형 이차전지의 저항을 측정한 참고예 6 내지 9의 결과를 나타낸 도 5 및 표 3을 참조하면, 실시예 6 내지 9에 따라 음극 활물질 슬러리의 분체 저항을 측정한 결과는 파우치형 이차전지의 저항을 측정한 참고예 6 내지 9와 마찬가지로의 경향을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0141] **실험예 : 금속 포일에 도포되는 활물질 슬러리의 두께에 따른 영향 평가**

[0142] <양극 A의 제조>

[0143] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 1.76 중량% 및 수소화니트릴부타디엔고무(HNBR) 0.24 중량%, 및 선형 도전체인 탄소나노튜브(CNT) 0.6 중량%를 첨가한 다음, LiMn_2O_4 의 조성을 갖는 리튬 망간산화물(LMO) 97.4 중량%를 혼합하여 양극 활물질 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리를 두께 $20\mu\text{m}$ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 0.1mm의 두께로 도포하고, 건조하여 양극을 제조하였다. 상기 제조된 양극에서 건조된 양극 활물질 혼합물 슬러리를 스패툴라(spatula)를 이용하여 조심스럽게 긁어내어 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더를 얻었다. 도 6에 상기 제조된 양극의 사진(도 6의 (a)) 및 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더를 얻은 이후의 양극의 사진(도 6의 (b))을 각각 나타내었다.

[0145] <양극 B의 제조>

[0146] 상기 양극 A의 제조에서, 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리를 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 3 mm의 두께로 도포하고, 건조하여 양극을 제조하였다. 상기 제조된 양극에서 건조된 양극 활물질 혼합물 슬러리를 스패툴라(spatula)를 이용하여 조심스럽게 긁어내어 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더를 얻었다. 도 7에 상기 제조된 양극의 사진(도 7의 (a)) 및 상기 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더를 얻은 이후의 양극의 사진(도 7의 (b))을 각각 나타내었다.

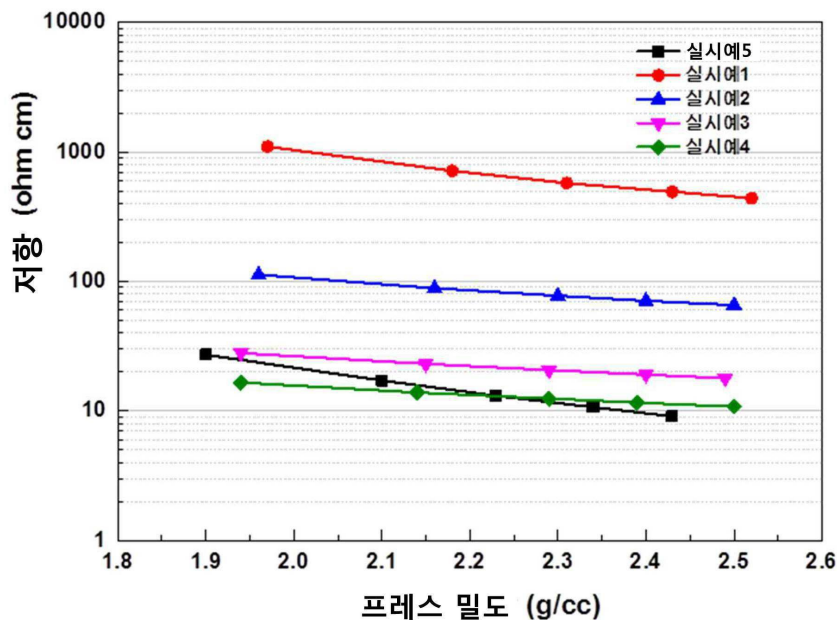
[0148] 상기 도 6을 참조하면, 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더를 얻기 위해 양극 집전체에 양극 활물질 혼합물 슬러리를 도포할 때, 그 두께가 얇을 경우(0.5 mm 미만), 도 6의 B에서 확인할 수 있는 바와 같이 양극 집전체에 활물질 슬러리가 다량 남아있어, 박리 후 활물질 슬러리의 조성이 초기 투입한 활물질/도전재/바인더의 비율과 달라질 수 있는 문제가 있다.

[0149] 반면, 상기 도 7을 참조하면, 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더를 얻기 위해 양극 집전체에 양극 활물질 혼합물 슬러리를 도포할 때, 그 두께가 적절할 경우 도 7의 B에서 확인할 수 있는 바와 같이 양극 집전체와 양극 활물질 혼합물 슬러리 파우더와의 박리가 간편하며, 양극 집전체와 양극 활물질 혼합물 슬러리와 계면에 활물질 슬러리 잔량이 거의 없어 초기 투입한 활물질/도전재/바인더의 비율을 유지할 수 있다.

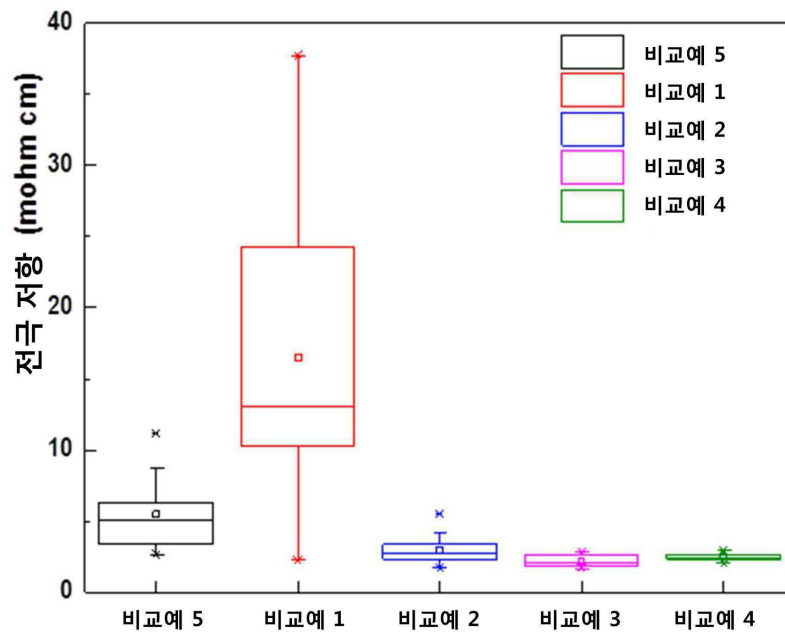
[0150] 이때, 그 두께가 지나치게 두꺼울 경우(5 mm 초과), 완전히 증발되어야 할 양극 활물질 슬러리 제조에 사용된 유기 용매가 불균일하게 증발되고, 이에 따라 건조 중에 용매가 고이는 부분과 건조된 부분이 공존하여 불균일한 활물질 슬러리 파우더를 얻게 되는 문제가 있다.

도면

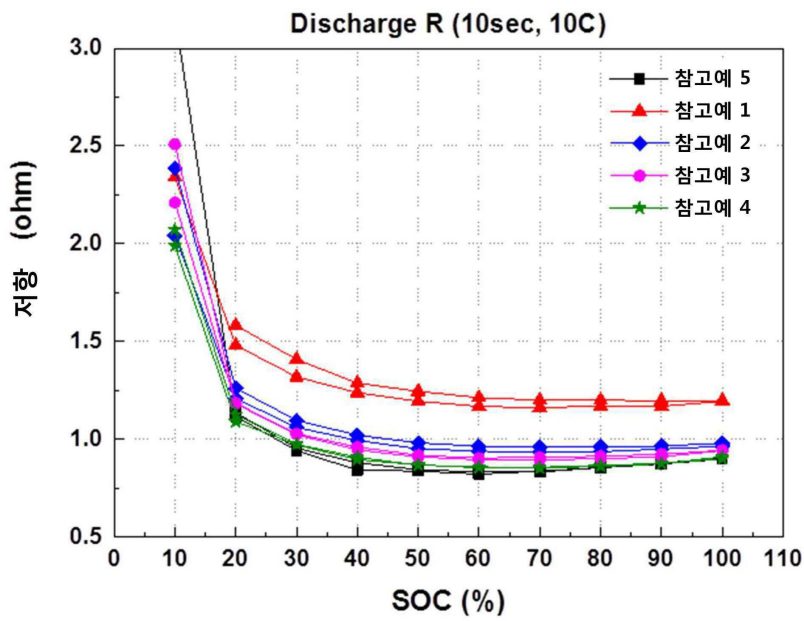
도면1



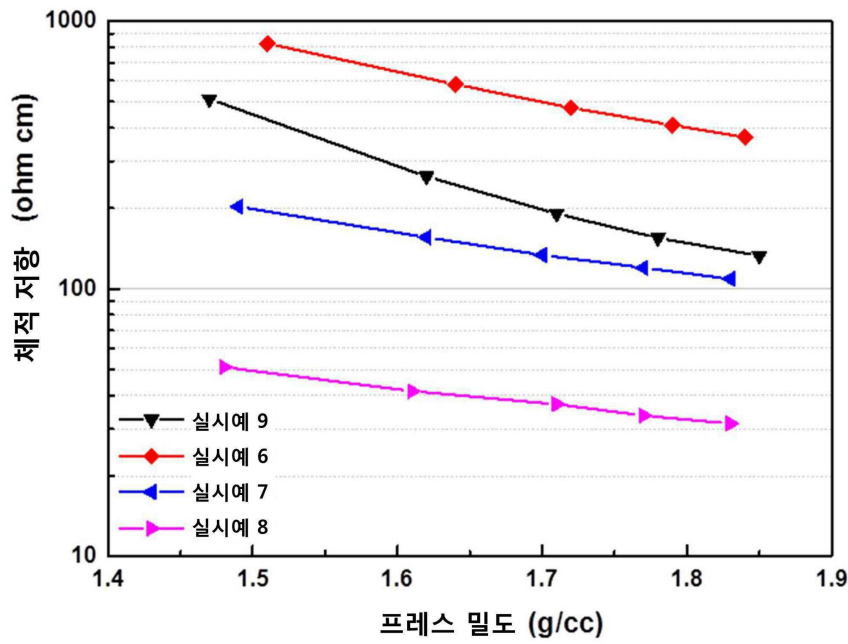
도면2



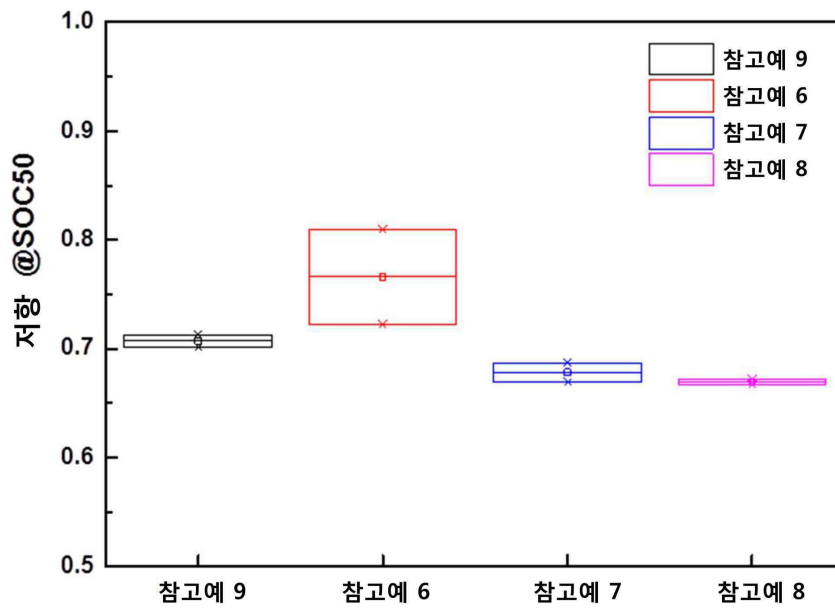
도면3



도면4



도면5



도면6

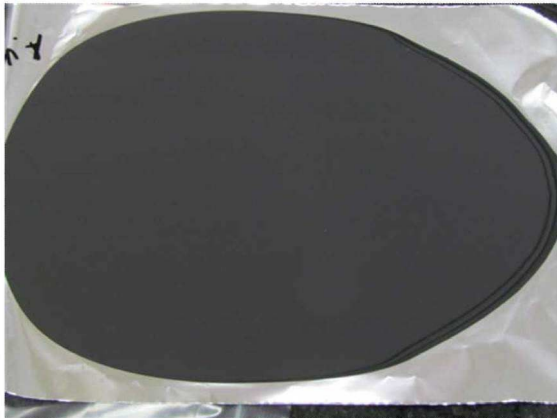


(a)

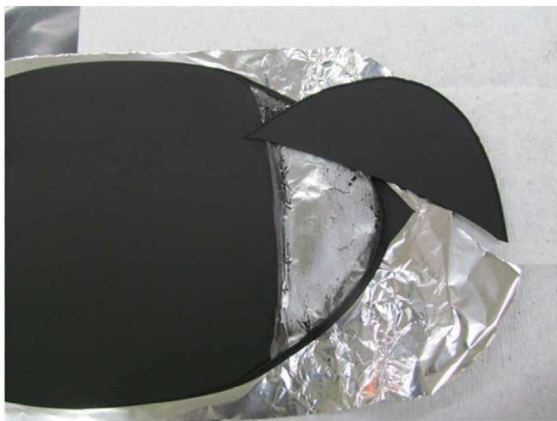


(b)

도면7



(a)



(b)