(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년02월20일
(11) 등록번호 10-2770017
(24) 등록일자 2025년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 50/204 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7032770
(22) 출원일자(국제) 2021년01월21일
심사청구일자 2022년09월21일
(85) 번역문제출일자 2022년09월21일
(65) 공개번호 10-2022-0143926
(43) 공개일자 2022년10월25일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2021/073158
(87) 국제공개번호 WO 2022/155861
국제공개일자 2022년07월28일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190057259 A

(73) 특허권자
컨템포러리 엠퍼렉스 테크놀로지 (홍콩) 리미티드
중국, 홍콩, 센트럴, 29 윈덤 스트리트, 엘케이에프29, 13/플로어.
(72) 발명자
렁 쉬에
중국, 후지앙 352100, 닝더 시티, 자오청 디스트릭, 장완타운, 신강 로드, 넘버. 2
리우 홍위
중국, 후지앙 352100, 닝더 시티, 자오청 디스트릭, 장완타운, 신강 로드, 넘버. 2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인지평

전체 청구항 수 : 총 14 항 심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 **양극 활성 재료, 리튬 이온 이차전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치**

(57) 요 약

본 출원은 양극 활성 재료를 제공하며, 상기 양극 활성 재료는 기저체 및 기저체를 피복하는 피복층을 포함하고, 피복층은 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 포함하고, 기저체는 식 (I)의 화합물 중 하나 이상을 포함하며, $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$ (I), M1은 Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Ca, Co, Ni, Sr, Nb 및 Ti 중에서 선택된 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.01$이며, 고속 이온 전도체층은 식 (II)에 나타내는 NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체를 포함하고, $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$ (II), M2는 +4의 원자가를 갖는 Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, $0 \leq b \leq 1$이다. 상기 양극 활성 재료는 현저하게 개선된 그램 당 용량 및 분말 압축 밀도를 가지며, 이를 통해 제조된 리튬 이온 이차전지는 개선된 에너지 밀도 및 우수한 사이클 성능을 갖는다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 50/204 (2023.08)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
(72) 발명자
삐에 츠앙훵
중국, 후지앙 352100, 닝더 시티, 자오청 디스트릭, 장완타운, 신강 로드, 넘버. 2
리우 나
중국, 후지앙 352100, 닝더 시티, 자오청 디스트릭, 장완타운, 신강 로드, 넘버. 2

차이 완칭
중국, 후지앙 352100, 닝더 시티, 자오청 디스트릭, 장완타운, 신강 로드, 넘버. 2

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극 활성 재료에 있어서,

기저체 및 피복층을 포함하고, 상기 피복층은 상기 기저체를 피복하고, 상기 피복층은 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 포함하고,

상기 기저체는 식 (I)에 따른 화합물 중 하나 이상을 포함하며,

$LiFe_{1-a}M1_aPO_4$ 식 (I),

상기 식 (I)에서, M1은 Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Ca, Co, Ni, Sr, Nb 및 Ti 중에서 선택된 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.01$이며,

상기 고속 이온 전도체층은 식 (II)에 나타낸 바와 같은 NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체를 포함하고,

$Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$ 식 (II),

상기 식 (II)에서, M2는 +4의 원자가를 갖는 Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, $0 \leq b \leq 1$인 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료에서, 상기 $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$와 상기 $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$의 몰비는 (1-x): x이고, $0<x \leq 0.005$인 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료에서 카본의 질량 백분율 함량 C%는 1%~1.5%이고,

상기 양극 활성 재료의 비표면적 S는 $10\sim15 m^2/g$이며,

상기 양극 활성 재료의 비표면적 S와 카본 함량 C%의 비율은 $9 \leq S/C \leq 12$를 만족시키는 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료의 pH는 9보다 작지 않은 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료에 유리 리튬이 존재하고, 상기 양극 활성 재료의 pH 및 상기 유리 리튬의 질량 백분율 함량 N_{Li+}%는 $0.15 \leq pH-(36N_{Li+}+8) \leq 1.1$을 만족시키는 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료는 하기 a, b 조건, 즉

a, 상기 양극 활성 재료의 부피 평균 입경은 1μm≤Dv50≤2μm 및 0.4μm≤Dv10≤0.7μm를 만족;

b, 상기 양극 활성 재료는 1차 입자 또는 유사 단결정; 중의 하나 이상을 만족하는 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도 $\rho \geq 2.5 g/cm^3$인 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료의 분말 저항률 R≤11Ω·cm인 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 양극 활성 재료로 제조된 양극판의 극판 압축 밀도는 2.5 g/cm^3인 것을 특징으로 하는 양극 활성 재료.

청구항 10

제1항에 따른 양극 활성 재료를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

양극판을 포함하고, 상기 양극판은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체의 적어도 하나의 표면 상에 배치되고 상기 양극 활성 재료를 포함하는 양극 필름층을 포함하며, 상기 양극판과 리튬 금속편으로 버튼형 전지를 구성할 경우, 상기 버튼형 전지의 0.1C 충방전 곡선에서, 2.5~2.9Vvs Li^+ 전압 범위 내에 충방전 플랫폼이 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 이차전지.

청구항 12

제10항에 따른 리튬 이온 이차전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 모듈.

청구항 13

제12항에 따른 전지 모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지 팩.

청구항 14

전기 장치에 있어서,

제10항에 따른 리튬 이온 이차전지, 제12항에 따른 전지 모듈 또는 제13항에 따른 전지 팩 중 하나 이상을 포함하며, 상기 리튬 이온 이차전지 또는 상기 전지 모듈 또는 상기 전지 팩은 상기 전기 장치의 전원 또는 상기 전기 장치의 에너지 저장 유닛으로 사용되는 것을 특징으로 하는 전기 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 전기 화학 기술 분야에 속한다. 더 구체적으로, 본 출원은 양극 활성 재료, 리튬 이온 이차전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 새로운 에너지 분야의 급속한 발전과 더불어, 이차전지, 특히 리튬 이온 이차전지는 전기화학적 성능이 우수하

고, 메모리 효과가 없으며, 환경 오염이 적은 등 장점으로 인해 다양한 대형 동력 장치, 에너지 저장 시스템 및 다양한 소비자 제품에 널리 사용된다.

[0003] 인산철 리튬은 현재 리튬 이온 전지에 가장 널리 사용되는 양극 활성 재료 중 하나이다. 삼원계 양극 활성 재료에 비해, 안전 성능, 사이클 성능 및 비용 면에서 현저한 이점을 가지고 있으며, 상용차, 승용차, 대규모 에너지 저장 분야에 널리 사용되고 있다.

[0004] 그러나 기존의 인산철 리튬 재료로 만들어진 리튬 이온 이차전지는 비교적 낮은 에너지 밀도를 가지고 있어 일부 대형 전기 장치의 수요를 만족시킬 수 없으며, 이는 인산철 리튬 기반 이차전지의 개발에 더욱 높은 요구를 제기한다.

[0005] 이를 기반으로, 본 출원은 높은 그램 당 용량, 높은 분말 압축 밀도를 갖는 양극 활성 재료 및 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차전지를 개발하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 배경기술에 존재하는 문제점을 감안하여, 본 출원은 높은 그램 당 용량 및 높은 분말 압축 밀도를 갖는 양극 활성 재료를 제공하며, 본 출원의 양극 활성 재료로부터 제조된 리튬 이온 이차전지는 개선된 에너지 밀도를 가지며, 높은 에너지 밀도를 갖는 전제 하에 또한 우수한 사이클 성능을 갖는다.

[0007] 본 출원의 하나의 목적은, 높은 그램 당 용량을 갖는 양극 활성 재료를 제공하는 것이다.

[0008] 본 출원의 하나의 목적은, 개선된 분말 압축 밀도를 갖는 양극 활성 재료를 제공하는 것이다.

[0009] 본 출원의 하나의 목적은, 개선된 극판 압축 밀도를 갖는 양극판을 제공하는 것이다.

[0010] 본 출원의 하나의 목적은, 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 본 출원의 기술방안을 사용함으로써, 하나 또는 복수의 상술한 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다.

[0012] 본 출원의 제1 양태에서는 양극 활성 재료를 제공하고, 상기 양극 활성 재료는 기저체(substrate) 및 피복층(coating layer)을 포함하며, 상기 피복층은 상기 기저체를 피복하고, 상기 피복층은 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 포함하며,

[0013] 상기 기저체는 식 (I)에 따른 화합물 중 하나 이상을 포함하며,

[0014] $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$ 식 (I),

[0015] 상기 식 (I)에서, M1은 Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Ca, Co, Ni, Sr, Nb 및 Ti 중에서 선택된 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.01$이며,

[0016] 상기 고속 이온 전도체층은 식 (II)에 나타낸 바와 같은 NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체이고,

[0017] $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$ 식 (II),

[0018] 상기 식 (II)에서, M2는 +4의 원자가를 갖는 Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, $0 \leq b \leq 1$이다.

[0019] 본 출원의 제1 양태의 양극 활성 재료는, 인산철 리튬의 비용이 저렴하고, 안전 성능이 높으며, 사이클 안정성이 우수한 장점을 충분히 발휘하고, 또한 피복층(NASICON 구조의 고속 이온 전도체를 갖는 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층)을 사용하여, 인산철 리튬의 전자 전도성 및 이온 전도성이 떨어지는 단점을 해결하여, 인산철 리튬의 그램 당 용량 및 분말 압축 밀도를 향상시킨다. 본 출원의 제1 양태의 양극 활성 재료로 제조된 리튬 이온 이차전지는 우수한 사이클 성능을 갖는 전제 하에, 현저하게 개선된 에너지 밀도를 갖는다.

[0020] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료에서, 상기 $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$와 상기 $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$의 몰비는 (1-x): x이고, $0<x \leq 0.005$이다.

[0021] 본 출원의 양극 활성 재료에서, NASICON 구조의 고속 이온 전도체의 몰중량 x가, $0<x\leq0.005$인 경우, 양극 활성 재료는 우수한 그램 당 용량을 갖는다. 인산철 리튬에 적절한 양의 NASICON 구조의 고속 이온 전도체를 도입함으로써, 이온 전도성이 낮은 문제를 해결하고, 인산철 리튬의 그램 당 용량을 향상시키며, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0022] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료에서 카본의 질량 백분율 함량 C%는 1%~1.5%이고, 상기 양극 활성 재료의 비표면적 S는 10~15m^2/g이며, 상기 양극 활성 재료의 비표면적 S와 카본 함량 C%의 비율은 $9\leq S/C\leq12$를 만족시킨다.

[0023] 카본 피복층은 본 출원의 양극 활성 재료의 전체적인 전자 전도성을 향상시키기 위한 중요한 구성요소이다.

[0024] 한편으로, 카본 피복층은 느슨하고 다공성이어서, 전해액 및 인산철 리튬 기저체가 충분히 효과적으로 접촉하도록 함으로써, 상 계면 위치에서 리튬 이온의 수송을 보장하고, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 다른 한편으로, 적절한 카본 함량(1%~1.5%)은 양극의 활성 전자 전도성을 현저하게 향상시켜, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 그러나, 카본은 불활성 물질로서, 카본 피복량이 너무 많으면, 활성 물질의 비율이 감소하여, 오히려 양극 활성 재료의 전체적인 그램 당 용량이 감소된다.

[0025] 본 출원의 양극 활성 재료는, 그 비표면적에 주요하게 기여하는 요소는 느슨하고 다공성인 카본 피복층이다. 적절한 범위의 양극 활성 재료의 비표면적(10~15m^2/g)은 전해액과 양극 활성 재료의 접촉 면적을 증가시키고, 전지 반응 동역학을 향상시킴으로써, 전지 에너지 밀도를 향상시키는데 유리하다.

[0026] 본 출원의 양극 활성 재료의 카본 함량 및 비표면적의 비율 S/C의 크기는 양극 활성 재료의 그램 당 용량 및 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능에 큰 영향을 미친다. 분말 압축 밀도가 기본적으로 일치한 경우, 양극 활성 재료에서 카본의 질량 백분율 함량 및 양극 활성 재료의 비표면적의 비율 S/C가 합리적인 범위 내에 있을 때, 양극 활성 재료는 높은 그램 당 용량을 가지며, 해당 리튬 이온 이차전지도 우수한 사이클 성능을 겸비한다.

[0027] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 상기 양극 활성 재료에는 유리 리튬(free lithium)이 존재한다.

[0028] 본 출원에서 유리 리튬은 삽입/추출될 수 없는 양극 활성 재료의 불활성 유리 리튬으로서, 인산철 리튬계 양극 활성 재료를 합성하는 과정에서 불가피한 것으로서, 일반적으로 인산 리튬 등의 형태로 인산철 리튬 기저체의 벌크상(bulk phase) 구조 외부에 존재하며, 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조 내에 위치한 활성 리튬과 구별된다.

[0029] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 pH는 9보다 작지 않다.

[0030] NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체의 이온 전도체층의 존재는, 본 출원의 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조 내의 활성 리튬의 용해(dissolve)를 가속화함으로써, 본 출원의 양극 활성 재료의 pH값이 카본으로만 피복되고 고속 이온 전도체층을 포함하지 않는 인산철 리튬보다 더 높도록 한다.

[0031] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료에 유리 리튬이 존재하고, 상기 양극 활성 재료의 pH 및 상기 유리 리튬의 질량 백분율 함량 N_{Li+}%는 $0.15\leq pH-(36N_{Li+}+8)\leq1.1$을 만족시킨다.

[0032] 메커니즘이 아직 명확하지 않으나, 발명자들의 많은 실험과 연구를 거쳐, $pH-(36N_{Li+}+8)$은 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조에서의 활성 리튬의 스트리핑과 양의 상관관계가 있어, 그 값이 클수록, 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조에서 활성 리튬의 주변 용액과의 수송 능력이 더 강하다는 것을 나타내며, 즉 본 출원의 양극 활성 재료와 전해액의 상 계면 위치에서 리튬 이온의 수송 성능이 더욱 우수하며, 이는 NASICON형 고속 이온 전도체의 도입으로, 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조에서 활성 리튬이 더 쉽게 스트리핑됨을 의미한다. $pH-(36N_{Li+}+8)$의 값의 크기가 합리적인 범위 내에 있을 때, 해당 양극 활성 재료는 우수한 그램 당 용량을 가지고, 우수한 사이클 성능을 겸비한다.

[0033] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 부피 평균 입경은 $1\mu m\leq Dv50\leq2\mu m$ 및 $0.4\mu m\leq Dv10\leq0.7\mu m$를 만족시킨다.

[0034] 양극 활성 재료의 부피 평균 입경이 $1\mu m\leq Dv50\leq2\mu m$ 및 $0.4\mu m\leq Dv10\leq0.7\mu m$를 만족시킬 때, 양극 활성 재료의 전체적인 입경 분포가 합리적이므로, 본 출원의 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도를 향상시키는데 유리하고, 양극판의 극판 압축 밀도를 향상시키는데 유리하여, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킨다. 본 출원의 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도는 양극 활성 재료의 입경 분포 및 1차 입자의 입경과 연관되고, 합리적인

양극 활성 재료의 입경 분포 및 비교적 큰 1차 입자 입경은 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도를 향상시키는데 유리하다.

[0035] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료는 1차 입자(primary particles) 또는 유사 단결정(pseudo-single crystal)이다.

[0036] 양극 활성 재료의 1차 입자의 입경을 증가시키는 것은 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도를 향상시키는 다른 방식이다. 유사한 입경 분포의 경우, 양극 활성 재료의 1차 입자 입경이 클수록, 분말 압축 밀도가 크며, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시키는데 유리하다.

[0037] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도 $\rho \geq 2.5 g/cm^3$이다.

[0038] 양극 활성 재료의 분말은 압축 밀도가 높고, 이로부터 제조되는 양극판 압축 밀도가 높으며, 해당 리튬 이온 이차전지 에너지 밀도가 높다.

[0039] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 분말 저항률 $R \leq 11 \Omega \cdot cm$이다.

[0040] 본 출원의 양극 활성 재료는, 카본 피복이 없는 인산철 리튬과 비교하여, 현저하게 감소된 분말 저항률(powder resistivity)을 가지며, 이는 카본 피복층의 배치가 양극 활성 재료의 저항을 현저하게 감소시킬 수 있음을 의미한다.

[0041] 본 출원의 제2 양태에서는 본 출원의 제1 양태의 양극 재료를 포함하는 리튬 이온 이차전지를 제공한다.

[0042] 본 출원의 제2 양태에서 제공하는 리튬 이온 이차전지는, 개선된 그램 당 용량, 개선된 분말 압축 밀도를 갖는 양극 활성 재료를 포함하므로, 개선된 에너지 밀도를 갖는다.

[0043] 본 출원의 임의의 실시형태에 있어서, 선택적으로, 상기 리튬 이온 이차전지는 버튼형 전지이며, 상기 버튼형 전지의 0.1C 충방전 곡선에서, 2.5~2.9Vvs Li^+ 전압 범위 내에 충방전 플랫폼이 존재한다. 이 플랫폼은 본 출원의 양극 활성 물질에 포함된 NASICON 고속 이온 전도체의 존재를 증명할 수 있다.

[0044] 본 출원의 제3 양태에서는 본 출원의 제2 양태의 리튬 이온 이차전지를 포함하는 전지 모듈을 제공한다.

[0045] 본 출원의 제4 양태에서는 본 출원의 제2 양태의 리튬 이온 이차전지 또는 본 출원의 제3 측면의 전지 모듈 중 하나 이상을 포함하는 전지 팩을 제공한다.

[0046] 본 출원의 제5 양태에서는 본 출원의 제2 양태의 리튬 이온 이차전지, 본 출원의 제3 양태의 전지 모듈 또는 본 출원의 제4 양태의 전지 팩 중 하나 이상을 포함하는 전기 장치를 제공하며, 상기 리튬 이온 이차전지 또는 전지 모듈 또는 전지 팩은 전기 장치의 전원 또는 전기 장치의 에너지 저장 유닛으로 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0047] 본 출원에서는 양극 활성 재료를 제공하며, 인산철 리튬의 개질을 통해, NASICON 구조의 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 겸비하는 양극 활성 재료를 합성하고, 카본 함량, 비표면적, 비표면적 및 카본 함량의 관계의 한정, pH, 유리 리튬의 함량, 제한된 pH 및 유리 리튬 함량의 관계의 한정에 대해 추가로 조정 제어함으로써, 상계면 위치에서 리튬 이온의 이온 전도성 및 전자 전도성을 향상시켜, 인산철 리튬의 그램 당 용량을 향상시킨다. 본 출원은 또한 1차 입자의 입경 분포를 개선하고, 인산철 리튬의 1차 입자 입경을 증가시켜, 높은 분말 압축 밀도 및 높은 극판 압축도의 양극 활성 재료를 획득하였으며, 이러한 양극 활성 재료로 제조된 리튬 이온 이차전지는 개선된 에너지 밀도 및 우수한 사이클 성능을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 출원의 일 실시형태에 따른 양극 활성 재료의 구조 개략도이다.

도 2는 본 출원의 일 실시형태에 따른 상이한 1차 입자 입경이 분말 압축 밀도에 대한 영향의 개략도이다.

도 3은 본 출원의 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활성 재료에 대응하는 버튼형 전지의 0.1C 충방전 곡선도이다.

도 4는 본 출원의 실시예 1 및 비교예 1의 양극 활성 재료에 대응하는 버튼형 전지의 2.5~2.9Vvs Li^+ 전압 범위에서의 충방전 곡선도이다.

도 5는 본 출원의 일 실시형태에 따른 리튬 이온 이차전지의 개략도이다.

도 6은 도 5에 도시된 본 출원의 일 실시형태에 따른 이차전지의 분해도이다.

도 7은 본 출원의 일 실시형태에 따른 전지 모듈의 개략도이다.

도 8은 본 출원의 일 실시형태에 따른 전지 팩의 개략도이다.

도 9는 도 8에 도시된 본 출원의 일 실시형태에 따른 전지 팩의 분해도이다.

도 10은 본 출원의 일 실시형태에 따른 전기 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 도면을 적절히 참조하여 본 출원의 양극 활성 재료 및 그 제조 방법, 양극판, 음극판, 이차전지, 전지 모듈, 전지 팩 및 전기 장치의 실시형태를 상세하게 의미한다. 다만, 경우에 따라 불필요한 상세한 설명은 생략할 수 있다. 예를 들어, 공지 사항에 대한 구체적인 설명이나 실제 동일한 구조에 대한 중복되는 설명은 생략될 수 있다. 이는 이하의 설명이 불필요하게 길어지는 것을 방지하고, 본 분야 기술자의 이해를 돕기 위함이다. 또한, 도면 및 이하의 설명은 본 분야 기술자가 본 출원을 충분히 이해할 수 있도록 제공되는 것으로, 청구범위에 기재된 카테고리를 한정하려는 의도가 아니다.

[0050] 본 출원에서 간단하게 하기 위해, 일부 수치 범위를 구체적으로 개시하고 있다. 그러나, 임의의 하한은 임의의 상한과 조합하여 명백히 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있고; 임의의 하한은 다른 하한과 조합하여 명백히 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있으며, 마찬가지로 임의의 상한은 다른 상한과 조합하여 명백히 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다. 또한, 각각의 별도로 개시된 포인트 또는 단일 수치 자체는 하한 또는 상한으로서 다른 포인트 또는 단일 값과 조합 또는 다른 하한 또는 상한과 조합되어 명백히 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다.

[0051] 인산철 리튬은 현재 리튬 이온 전지에 가장 널리 사용되는 양극 활성 재료이다. 삼원계 재료에 비해, 안전 성능, 사이클 성능 및 비용 면에서 현저한 이점을 가지고 있으며, 상용차, 승용차, 대규모 에너지 저장 분야에 널리 사용되고 있다. 그러나 전통적인 인산철 리튬으로 만들어진 리튬 이온 이차전지는 비교적 낮은 에너지 밀도를 가지고 있어 일부 대형 전기 장치의 수요를 만족시킬 수 없으며, 이는 인산철 리튬 기반의 리튬 이온 이차전지의 개발에 더욱 높은 요구를 제기한다.

[0052] 인산철 리튬으로 제조된 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도가 낮은 원인은 다음과 같다.

[0053] 우선, 인산철 리튬의 전자 전도성 및 이온 전도성이 떨어져, 그램 당 용량에 제한적이다. 삼원계 재료에 비해, 인산철 리튬의 이온 전도성은 낮고, 전자 전도도가 10^{-9} S/cm로, 2차원 확산채널을 가진 삼원계 재료보다 5개 크기 정도(five orders of magnitude) 낮은 수준이다.

[0054] 다음으로, 나노화된 인산철 리튬은 극판 압축 밀도가 낮아지게 한다. 인산철 리튬 전자 및 이온 전도성이 떨어지는 문제를 해결하기 위해, 현재 인산철 리튬에 대한 나노화를 통해 완화시키고 있다. 그러나, 나노화된 인산철 리튬은 낮은 공간 밀도를 결정하여, 분말 및 극판 압축 밀도이 낮아지는 것을 초래하며, 최종적으로 이차전지의 부피 에너지 밀도가 낮아지는 것을 초래한다. 두꺼운 코팅의 경우, 극판 압축 밀도는 일반적으로 2.4g/cm^3이다. 상기 존재하는 문제점을 기반으로, 본 출원의 발명자들은 많은 연구와 실험을 거쳐, 인산철 리튬의 개질을 통해, NASICON 구조의 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 겸비하는 양극 활성 재료를 합성하였고, 카본 함량, 비표면적, 비표면적 및 카본 함량의 관계의 한정, pH, 유리 리튬의 함량, pH 및 유리 리튬 함량의 관계의 한정을 추가로 조정 제어함으로써, 상 계면 위치에서 리튬 이온의 이온 전도성 및 전자 전도성을 향상시켜, 인산철 리튬의 그램 당 용량을 향상시켰다. 본 출원은 또한 1차 입자의 입경 분포를 개선하고, 인산철 리튬의 1차 입자 입경을 증가시켜, 높은 분말 압축 밀도 및 높은 극판 압축도의 양극 활성 재료를 획득함으로써, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킨다.

[0055] [양극 활성 재료]

[0056] 본 출원의 양극 활성 재료는, 기저체 및 피복층을 포함하고, 상기 피복층은 상기 기저체를 피복하며, 상기 피복층은 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 포함한다.

[0057] 상기 기저체는 식 (I)에 따른 화합물 중 하나 이상을 포함한다:

[0058] $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$ 식 (I),

[0059] 상기 식 (I)에서, M1은 Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Ca, Co, Ni, Sr, Nb 및 Ti 중에서 선택된 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.01$이며,

[0060] 상기 고속 이온 전도체층은 식 (II)에 나타낸 바와 같은 NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체를 포함하고,

[0061] $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$ 식 (II),

[0062] 상기 식 (II)에서, M2는 +4의 원자가를 갖는 Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, $0 \leq b \leq 1$이다.

[0063] 리튬 이온 이차전지의 경우, 양극 활성 재료는 리튬 이온을 제공하는 재료로서, 그 재료 자체의 성질, 및 그 전해액과 접촉하는 상 계면의 성질은, 리튬 이온의 추출 및 삽입에 직접적으로 영향을 미쳐, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도에 영향을 미친다.

[0064] 인산철 리튬은 안전 성능이 높고, 구조적 안정성이 우수하며, 비용이 저렴한 리튬 이온 이차전지의 양극 활성 재료이지만, 가장 큰 단점은 해당 리튬 이온 이차전지 에너지 밀도가 낮고, 삼원계 재료보다 현저히 낮다는 점이다. 이러한 단점을 감안하여, 본 출원은 인산철 리튬의 개질을 통해, 높은 그램 당 용량, 높은 분말 압축 밀도를 갖는 양극 활성 재료를 개발 및 설계하였고, 이로부터 제조된 리튬 이온 이차전지는 현저하게 개선된 에너지 밀도를 갖는다.

[0065] 도 1을 참조하면, 본 출원의 양극 활성 재료는 피복층이 기저체를 피복한 피복 구조이고, 피복층은 기저체를 피복한다.

[0066] 기저체는 $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$를 포함하고, 선택적으로, M1은 Cu, Mn, Cr, Zn, Pb, Ca, Co, Ni, Sr, Nb 및 Ti 중에서 선택된 하나 이상이고, 선택적으로, $0 \leq a \leq 0.01$이다. 기저체는 $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$을 선택하여 사용하며, 예를 들어, $LiFePO_4$으로서, 삼원계 재료에 비해 인산철 리튬의 장점을 충분히 활용하여, 이로부터 제조된 리튬 이온 이차전지의 안전 성능 및 구조적 성능을 향상시키고, 리튬 이온 이차전지의 합성 비용을 감소시킨다.

[0067] 피복층은 인산철 리튬 이온 전도도 및 전자 전도성이 떨어지는 것을 보완하기 위해 배치되어, 인산철 리튬의 이온 전도성 및 전자 전도성을 현저히 향상시킴으로써, 인산철 리튬의 그램 당 용량을 향상시켜, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0068] 피복층은 고속 이온 전도체층을 포함하며, 구체적으로, 고속 이온 전도체층의 배치는 본 출원의 양극 활성 재료이 다음과 같은 장점을 가지도록 한다.

[0069] 고속 이온 전도체층의 도입은 리튬 이온이 양극 단에서 리튬의 다중 추출/삽입 수송 속도를 향상시킬 수 있다.

[0070] 상기 고속 이온 전도체층은 NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체 $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$을 포함하며, 선택적으로, M2는 +4의 원자가를 갖는 Ti, Zr, Hf, Ge 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, 선택적으로, $0 \leq b \leq 1$이다. NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체 $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$은, 초고속 이온 전도 능력을 갖는 재료로서, 풍부한 3차원 리튬 이온 확산 및 수송 채널을 가지며, 리튬의 다중 추출/삽입 과정에서 이온 전도 효율이 높고, 구조적 안정성이 강한 등 장점이 있다. 따라서, 인산철 리튬 기저체 표면에 NASICON 구조의 고속 이온 전도체를 포함하는 한 층의 고속 이온 전도체층을 피복함으로써, 리튬 이온이 양극 단에서 리튬의 다중 추출/삽입 수송 속도를 현저히 향상시키고, 양극 활성 재료의 이온 전도성을 향상시켜, 그램 당 용량을 향상시키며, 더 나아가, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킨다.

[0071] 선택적으로, 상기 NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체는 $Li_2FeTi(PO_4)_3$, $Li_2FeZr(PO_4)_3$, $Li_2FeSn(PO_4)_3$일 수 있거나, 또는 상기 임의의 둘 또는 셋의 조합일 수 있다.

[0072] 피복층은 카본 피복층을 더 포함하며, 선택적으로, 카본 피복층은 유기 카본원(예를 들어, 포도당, 폴리에틸렌 글리콜 등)에 의해, 탄화 공정을 거쳐 고속 이온 전도체층 표면에 피복된다. 카본 피복층은 고속 이온 전도체층을 부분적으로 피복할 수 있거나, 고속 이온 전도체층을 완전히 피복할 수 있다. 카본 피복층의 배치는 인산철 리튬의 전자 전도성을 현저히 향상시키고, 인산철 리튬의 전자 전도 성능이 떨어지는 결함을 보완하여, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킨다.

[0073] 구체적으로, 카본 피복층의 배치는 본 출원의 양극 활성 재료이 다음과 같은 장점을 가지도록 한다.

[0074] 본 출원의 양극 활성 재료에서의 카본 피복층은 전자의 수송을 위해 적절한 채널을 제공하며, 리튬의 다중 추출/삽입 과정에서 전자의 전도 속도를 향상시키고, 인산철 리튬의 전자 전도성을 향상시키며, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0075] 본 출원의 양극 활성 재료의 카본 피복층은 느슨하고 다공성을 갖고 있어, 이는 전해액이 인산철 리튬 기저체와 충분히 효과적으로 접촉하도록 함으로써, 상 계면 위치에서 리튬 이온의 수송 속도를 향상시키고, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[0076] 인산철 리튬 기저체 표면에 한 층의 카본 피복층을 피복함으로써, 또한 양극 활성 재료의 구조적 안정성을 향상시키고, 이차전지에서 양극 활성 재료이 리튬 이온의 장기 저장 및 재활용 과정에서 철의 스트리핑 현상을 효과적으로 방지함으로써, 리튬 이온 이차전지의 사이클 수명을 확보한다.

[0077] 본 출원의 양극 활성 재료는, 인산철 리튬을 기재로 하여, 인산철 리튬의 비용이 저렴하고, 안전 성능이 높으며, 사이클 안정성이 우수한 장점을 충분히 활용함과 동시에, 또한 피복층(고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 포함함)을 사용하여 전자 전도성 및 이온 전도성이 떨어지는 단점을 해결하였다. 본 출원의 양극 활성 재료로부터 제조된 리튬 이온 이차전지는 우수한 사이클 성능을 갖는 전제 하에, 현저하게 개선된 에너지 밀도를 갖는다.

[0078] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료에서, 상기 $LiFe_{1-a}M1_aPO_4$와 상기 $Li_{3-b}Fe_{2-b}M2_b(PO_4)_3$의 몰비는 (1-x): x이고, $0<x\leq0.005$이다.

[0079] 많은 실험과 연구를 거쳐, 발명자들은 본 출원의 양극 활성 재료에서, NASICON 구조의 고속 이온 전도체의 몰중량 x는, 양극 활성 재료의 그램 당 용량에 큰 영향을 미친다는 것을 발견하였다. 인산철 리튬에 적절한 양의 NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체를 도입함으로써, 이온 전도성이 낮은 문제를 해결하고, 인산철 리튬의 그램 당 용량을 개선하며, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 고속 이온 전도체 자체의 이론적 그램 당 용량은 높지 않고, 적절한 범위에서 그 함량을 더 증가하면, 그램 당 용량을 더이상 개선할 수 없다.

[0080] 선택적으로, x는 0.001, 0.002, 0.003, 0.005이거나, 또는 그 값은 상기 임의의 두 개의 값을 병합하여 획득한 범위에 있을 수 있다.

[0081] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료에서 카본의 질량 백분율 함량 C%는 1%~1.5%이고, 상기 양극 활성 재료의 비표면적 S는 10~15m^2/g이고, 상기 양극 활성 재료의 비표면적 S와 카본 함량 C%의 비율은 $9\leq S/C\leq12$를 만족한다.

[0082] 카본 피복층은 본 출원의 양극 활성 재료의 전체적인 전자 전도성을 향상시키기 위한 중요한 구성요소이다.

[0083] 한편으로, 카본 피복층은 느슨하고 다공성이어서, 전해액 및 인산철 리튬 기저체가 충분히 효과적으로 접촉하도록 함으로써, 상 계면 위치에서 리튬 이온의 수송을 보장하고, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 다른 한편으로, 적절한 카본 함량(1%~1.5%)은 양극의 활성 전자 전도성을 현저하게게 향상시켜, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 그러나, 카본은 불활성 물질로서, 카본 피복량이 너무 많으면, 활성 물질의 비율이 감소하여, 오히려 양극 활성 재료 전체적인 그램 당 용량이 감소된다.

[0084] 본 출원의 양극 활성 재료는, 그 비표면적의 주요 기여자는 느슨하고 다공성인 카본 피복층이다. 적절한 범위의 양극 활성 재료의 비표면적(10~15m^2/g)은 전해액과 양극 활성 재료의 접촉 면적을 증가시키고, 전지 반응 동역학을 향상시킴으로써, 전지 에너지 밀도를 향상시키는데 유리하다.

[0085] 그러나, 양극 활성 재료의비표면적이 너무 크면 이로부터 제조된 슬러리의 가공 성능에 영향을 미치며, 예를 들어, 슬러리 고형분 함량을 증가시키기 어렵고, 코팅이 쉽게 갈라진다. 또한, 양극 활성 재료의 비표면이 너무 크면, 양극 활성 재료의 물흡수량도 커지므로, 동등한 베이킹 조건 하에서 극판에 잔류한 물함량이 많아, 최종적으로 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능에 영향을 미친다.

[0086] 양극 활성의 비표면적이 너무 작으면, 카본 피복층의 비표면 기여가 너무 적다는 것을 의미하며, 이때 카본 피복층이 충분히 느슨하지 않고 다공성이 충분하지 않으므로, 리튬 이온 추출/삽입에 유리하지 않고, 따라서 전지의 에너지 밀도 및 사이클 성능에 영향을 미친다.

[0087] 상기 논술로부터 알 수 있다시피, 양극 활성 재료에서의 카본 함량 C%는 양극 활성 재료의 비표면 S에 영향을

미치고, 양극 활성 재료의 비표면 S의 변화는 주로 카본 함량의 영향 받으며, 두 파라미터 모두 양극 활성 재료의 그램 당 용량 및 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능에 영향을 미친다. 많은 실험과 연구를 거쳐, 발명자들은 본 출원의 양극 활성 재료의 카본 함량 및 비표면적의 비율 S/C의 크기는 양극 활성 재료의 그램 당 용량 및 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능에 큰 영향을 미친다는 것을 발견하였다.

[0088] 상세한 메커니즘은 명확하지 않으나, 물리적인 의미에서, 양극 활성 재료 카본 함량 및 비표면적의 비율 S/C는 단위 카본 함량당 양극 활성 재료의 비표면적으로 해석될 수 있다. 이 비율의 크기는, 한편으로는 본 출원의 양극 활성 재료 카본 피복층의 느슨한 정도를 반영할 수 있고, 다른 한편으로는 양극 활성 재료에서 카본 피복층의 피복 완전성(coating integrity)을 반영할 수 있다. 구체적으로, 분말 압축 밀도가 기본적으로 일치한 경우, 양극 활성 재료에서 카본의 질량 백분율 함량 및 양극 활성 재료의 비표면적의 비율 S/C가 클수록, 버튼 셀 그램 당 용량이 높고, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도가 크지만, 양극 활성 재료에서 카본의 질량 백분율 함량 및 양극 활성 재료의 비표면적의 비율 S/C가 너무 크면, 해당 리튬 이온 이차전지의 사이클 수명이 영향을 받는다.

[0089] 선택적으로, 양극 활성 재료 카본 함량 및 비표면적의 비율 S/C는 9.53, 10.15, 11.67이거나, 또는 그 값은 상기 임의의 두 개의 값을 병합하여 획득한 범위에 있을 수 있다.

[0090] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료에 유리 리튬이 존재한다.

[0091] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 pH는 9보다 작지 않다.

[0092] 본 출원에서 유리 리튬은 양극 활성 재료에삽입/추출될 수 없는 불활성 유리 리튬으로서, 인산철 리튬계 양극 활성 재료를 합성하는 과정에서 불가피한 것으로서, 일반적으로 인산 리튬 등의 형태로 인산철 리튬 기저체의 벌크상 구조 외부에 존재하며, 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조 내에 위치한 활성 리튬과 구별된다.

[0093] NASICON 구조를 갖는 고속 이온 전도체의 이온 전도체층의 존재는, 본 출원의 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조 내의 활성 리튬의 스트리핑을 가속화함으로써, 본 출원의 양극 활성 재료의 PH값이 카본으로만 피복되고 고속 이온 전도체층을 포함하지 않는 인산철 리튬보다 더 높도록 한다.

[0094] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료에 유리 리튬이 존재하고, 상기 양극 활성 재료의 pH 및 상기 유리 리튬의 질량 백분율 함량 N_{Li+}%는 $0.15 \leq pH-(36N_{Li+}+8) \leq 1.1$을 만족시킨다. 상기 pH는 상기 양극 활성 재료의 pH값이다.

[0095] 메커니즘이 아직 명확하지 않으나, 발명자의 많은 실험과 연구를 거쳐, $pH-(36N_{Li+}+8)$은 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조에서의 활성 리튬의 스트리핑과 양의 상관 관계가 있어, 그 값이 클수록, 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조에서 활성 리튬이 주변 용액과 수송 능력이 더 강하다는 것을 나타내며, 즉 본 출원의 양극 활성 재료와 전해액의 상 계면 위치에서 리튬 이온의 수송 성능이 더욱 우수하며, 이는 NASICON형 고속 이온 전도체의 도입으로, 인산철 리튬 기저체 벌크상 구조에서 활성 리튬이 더 쉽게 스트리핑됨을 의미한다. $pH-(36N_{Li+}+8)$의 값의 크기가 합리적인 범위 내($0.15 \leq pH-(36N_{Li+}+8) \leq 1.1$)에 있을 때, 해당 양극 활성 재료는 우수한 그램 당 용량을 가지고, 우수한 사이클 성능을 겸비한다.

[0096] 구체적으로, 본 출원의 양극 활성 재료에서 유리 리튬 함량의 테스트 과정은, 30g의 양극 활성 재료를 100mL 물에 추가하고, 30min 교반한 후 여과하며, 여과액 25mL를 취하여 농도가 0.1mol/L인 묽은 염산을 적가하고, 묽은 산 첨가량에 따른 여과액 pH의 변화곡선을 기록한다. 곡선은 여과액 pH가 4~5.5인 범위 내에서 급격한 변화점이 나타나며, 이 급격한 변화점 위치에서 묽은 염산의 첨가 부피 V를 기록하면, 양극 활성 물질에서 유리 리튬 함량은 공식 $N_{Li+}\%=C \times V \times 4 \times 6.941/30 \times 100\%$을 통해 계산될 수 있다.

[0097] 메커니즘이 아직 명확하지 않으나, 발명자들은 많은 실험과 연구를 거쳐, $pH-(36N_{Li+}+8)$이 물리적 의미에서 NASICON형 고속 이온 전도체의 도입이 양극 활성 재료에서 활성 리튬 스트리핑의 촉진에 대한 긍정적인 작용을 반영하고, $pH-(36N_{Li+}+8)$의 값의 크기가 해당 리튬 이온 이차전지의 그램 당 용량 및 사이클 성능에 현저한 영향을 미친다는 것을 발견하였다.

[0098] 구체적으로, $pH-(36N_{Li+}+8)$와 벌크상 구조에서 활성 리튬의 스트리핑은 양의 상관 관계가 있으며, 그 값이 클수록, 양극 활성 재료의 벌크상 구조에서 활성 리튬이 주변 용액과 더 강한 수송 능력을 가짐을 나타내며, 즉 계면 위치에서 리튬 이온의 수송 성능이 더욱 우수하며, 이는 NASICON형 고속 이온 전도체의 도입으로, 양극 활성

재료의 벌크상 구조에서 활성 리튬이 더 쉽게 스트리핑됨을 의미한다. 그러나, pH-(36N_{Li+}+8)의 값이 너무 크면, 양극 활성 재료의 벌크상 구조에서 활성 리튬 스트리핑이 너무 많다는 것을 의미하며, 이는 활성 리튬을 제공하기 위해 사용되는 인산철 리튬 기저체의 구조적 안정성이 떨어져, 해당 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능에 영향을 미친다는 것을 간접적으로 반영한다.

[0099] 다음으로, pH-(36N_{Li+}+8)도 카본 피복층의 피복 무결성을 반영할 수 있다. NASICON형 고속 이온 전도체 함량이 변하지 않는 상태에서, pH-(36N_{Li+}+8)값이 비교적 크면(1.1 초과), 카본 피복이 불량하여, 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능에 영향을 미침을 의미한다. 반대로, pH-(36N_{Li+}+8)값이 작으면(0.15보다 낮음), S/C의 값이 비교적 작아, 카본 피복이 비교적 조밀함을 의미하고, 카본 피복층의 피복 무결성이 비교적 우수함을 의미한다.

[0100] 선택적으로, pH-(36N_{Li+}+8)의 값은 0.18, 0.41, 0.53, 1.04, 1.06일 수 있거나, 또는 그 값은 상기 임의의 두 개의 값을 병합하여 획득한 범위에 있을 수 있다.

[0101] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 부피 평균 입경은 1μm≤Dv50≤2μm 및 0.4μm≤Dv10≤0.7μm를 만족시킨다.

[0102] 본 출원에서, Dv10은 양극 활성 재료의 부피 누적 분포 백분율이 10%에 도달할 때 대응하는 입경(단위: μm)이고; Dv50은 양극 활성 재료의 부피 누적 분포 백분율이 50%에 도달할 때 대응하는 입경(단위: μm)이다. 많은 연구와 실험을 거쳐, 발명자들은 양극 활성 재료의 부피 평균 입경이 1μm≤Dv50≤2μm 및 0.4μm≤Dv10≤0.7μm를 만족시킬 때, 양극 활성 재료의 전체적인 입경 분포가 합리적이므로, 본 출원의 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도를 향상시키는데 유리하고, 양극판의 극판 압축 밀도를 향상시키는데 유리하여, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시킨다는 것을 발견하였다. 본 출원의 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도는 양극 활성 재료의 입경 분포 및 1차 입자의 입경과 연관되고, 합리적인 양극 활성 재료의 입경 분포 및 비교적 큰 1차 입자 입경은 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도의 향상에 유리하다.

[0103] 구체적으로, 양극 활성 재료의 Dv50이 비교적 크거나(2μm 초과), 또는, Dv10이 0.4μm보다 낮거나 0.7μm보다 높을 때, 이 양극 활성 재료의 입경 분포는 비합리적이므로, 이 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도를 감소시켜, 극판 압축 밀도를 감소시킨다.

[0104] 선택적으로, Dv50은 1.2, 1.3, 1.4, 1.6, 1.7, 1.8이거나, 또는 그 값은 상기 임의의 두 개의 값을 병합하여 획득한 범위에 있을 수 있다.

[0105] 선택적으로, Dv10은 0.43, 0.47, 0.49, 0.51, 0.52, 0.54, 0.55, 0.56, 0.58, 0.61이거나, 또는 그 값은 상기 임의의 두 개의 값을 병합하여 획득한 범위에 있을 수 있다.

[0106] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료는 1차 입자 또는 유사 단결정이다.

[0107] 양극 활성 재료의 1차 입자의 입경을 증가시키는 것은 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도를 향상시키는 다른 방식이다. 유사한 입경 분포의 경우, 양극 활성 재료의 1차 입자 입경이 클수록, 분말 압축 밀도가 크다. 도 2에 도시된 바와 같이, 도 2의 (a) 및 (b)의 흑색 디스크은 1차 입자를 나타내고, 도 2의 (a) 및 (b)의 양극 활성 물질 전체적인 입경 분포는 유사하지만, 도 2의 (a)의 1차 입자 입경은 커서, 분말 압축 밀도가 더욱 높다(도 2의 (b)에 공극(voids) 위치가 많음).

[0108] 본 출원의 양극 활성 재료는, 카본만으로 피복된 인산철 리튬에 비해, 상기 양극 활성 재료이 1차 입자 또는 유사 단결정이고, 이의 1차 입자 입경이 커서, 개선된 분말 압축 밀도 및 극판 압축 밀도를 가지며, 해당 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도를 향상시키는데 유리하다.

[0109] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도 ρ≥2.5g/cm^3이다.

[0110] 양극 활성 재료의 분말은 압축 밀도가 높고, 이로부터 제조되는 양극판 압축 밀도가 높으며, 해당 리튬 이온 이차전지 에너지 밀도가 높다. 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도 ρ값은 2.53, 2.54, 2.55, 2.56, 2.57, 2.59이거나, 또는 그 값은 상기 임의의 두 개의 값을 병합하여 획득한 범위에 있을 수 있다.

[0111] 일부 실시형태에서, 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 분말 저항률 R≤11Ω·cm이다.

[0112] 본 출원의 양극 활성 재료는, 카본 피복이 없는 인산철 리튬과 비교하여(그 저항률은 $2E^5$를 초과함), 현저히 감소된 분말 저항률을 가지며, 이는 카본 피복층의 배치가 양극 활성 재료의 저항을 현저히 감소시킬 수 있음을

의미한다. 그러나, 양극 활성 재료의 분말 저항률 R가 11Ω·cm를 초과할 때, 예를 들어, R가 18.7Ω·cm일 때, 양극 활성 재료의 그램 당 용량은 감소한다.

[0113] 선택적으로, 상기 양극 활성 재료의 분말 저항률 R의 값은 3.5, 4.3, 2.7, 8.7, 9.8이거나, 또는 그 값은 상기 임의의 두 개의 값을 병합하여 획득한 범위에 있을 수 있다.

[0114] 본 출원의 하나의 실시형태에서, 리튬 이온 이차전지를 제공한다.

[0115] 일반적으로, 리튬 이온 이차전지는 양극판, 음극판, 전해질 및 분리막을 포함한다. 전지 충방전 과정에서, 활성 이온은 양극판 및 음극판 사이에서 삽입 및 추출을 반복한다. 전해질은 양극판 및 음극판 사이에서 이온을 전도하는 작용을 한다. 분리막은 양극판 및 음극판 사이에 배치되어, 주로 양극과 음극의 단락을 방지하는 작용을 함과 동시에, 이온을 통과시킬 수 있다.

[0116] [양극판]

[0117] 본 출원은 본 출원의 상기 양극 활성 재료를 포함하는 양극판을 제공한다.

[0118] 본 출원의 양극판은 NASICON 고속 이온 전도체층 및 카본 피복층을 갖는 양극 활성 재료를 포함하므로, 우수한 극판 압축 밀도 및 그램 당 용량을 가지며, 리튬 이온 이차전지의 에너지 밀도의 향상에 유리하다.

[0119] 양극판은 양극 집전체 및 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 배치된 양극 필름층을 포함하고, 상기 양극 필름층은 본 출원의 제1 양태의 양극 활성 재료를 포함한다.

[0120] 일부 실시형태에서, 도 3 및 도 4를 참조하면, 본 출원의 제1 양태의 양극 활성 재료로 제조된 버튼형 전지에 있어서, 상기 버튼형 전지의 0.1C 충방전 곡선에서, 2.5~2.9Vvs Li^+ 전압 범위 내에 충방전 플랫폼이 존재하며, 이 플랫폼은 본 출원의 양극 활성 재료에 포함된 NASICON 고속 이온 전도체의 존재를 증명할 수 있다.

[0121] 일례로, 양극 집전체는 그 자체의 두께 방향으로 두 개의 대향되는 표면을 가지고, 양극 필름층은 양극 집전체의 두 개의 대향되는 표면 중 어느 하나 또는 둘 모두 위에 배치된다.

[0122] 본 출원의 리튬 이온 이차전지에서, 상기 양극 집전체는 금속 박편 또는 복합 집전체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 금속 박편으로서, 알루미늄 호일을 사용할 수 있다. 복합 집전체는 고분자 재료 베이스층(high molecular material base layer) 및 고분자 재료 베이스층의 적어도 하나의 표면 상에 형성된 금속층을 포함할 수 있다. 복합 집전체는 금속 재료(알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은 및 은 합금 등)를 고분자 재료 기저체(예를 들어, 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate, PBT), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌(polytene, PE) 등의 기저체) 상에 형성함으로써 형성될 수 있다.

[0123] 양극 필름층은 또한 선택적으로 도전제(conductive agent)를 포함한다. 그러나 도전제의 종류는 구체적으로 한정되지 않으며, 본 분야의 기술자는 실제 필요에 따라 선택할 수 있다. 일례로, 양극 필름층에 사용되는 도전제는 초전도 카본, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 케첸 블랙, 카본 도트, 카본 나노튜브, 그래핀 및 카본 나노섬유에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0124] 본 출원에서 양극판은 본 분야에 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 일례로, 균일한 양극 슬러리를 형성하도록 본 출원의 양극 활성 재료, 도전제 및 바인더는 용매(예를 들어, N-메틸피롤리돈(N methylpyrrolidone, NMP))에 분산될 수 있고; 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하여, 건조, 냉압 등 공정을 거친 후, 양극판을 얻는다.

[0125] [음극판]

[0126] 음극판은 음극 집전체 및 음극 집전체의 적어도 하나의 표면 상에 배치된 음극 필름층을 포함하며, 상기 음극 필름층은 음극 활성 재료를 포함한다.

[0127] 일례로, 음극 집전체 그 자체의 두께 방향으로 두 개의 대향되는 표면을 가지고, 음극 필름층은 음극 집전체의 두 개의 대향되는 표면 중 어느 하나 또는 둘 모두 위에 배치된다.

[0128] 본 출원의 리튬 이온 이차전지에서, 상기 음극 집전체는 금속 박편 또는 복합 집전체를 사용할 수 있다. 예를 들어, 금속 박편으로서, 동박을 사용할 수 있다. 복합 집전체는 고분자 재료 베이스층 및 고분자 재료 기저체의 적어도 하나의 표면 상에 형성된 금속층을 포함할 수 있다. 복합 집전체는 금속 재료(동, 동 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은 및 은 합금 등)를 고분자 재료 기저체(예를 들어, 폴리프로필렌(polypropylene,

PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate, PBT), 폴리스티렌(polystyrene, PS), 폴리에틸렌(polytene, PE) 등의 기저체) 상에 형성함으로써 형성될 수 있다.

[0129] 본 출원의 리튬 이온 이차전지에서, 상기 음극 필름층은 일반적으로 음극 활성 재료 및 선택적인 바인더, 선택적인 도전제 및 다른 선택적인 보조제를 포함할 수 있으며, 일반적으로 음극 슬러리를 코팅 및 건조함으로써 형성된다. 음극 슬러리 코팅은 일반적으로 음극 활성 재료 및 선택적인 도전제 및 바인더 등을 용매에 분산시키고 균일하게 교반함으로써 형성된다. 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP) 또는 탈이온수일 수 있다.

[0130] 일례로, 도전제는 초전도 카본, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 케첸 블랙, 카본 도트, 카본 나노튜브, 그래핀 및 카본 나노섬유에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0131] 일례로, 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리아크릴산나트륨(Sodium polyacrylate, PAAS), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide, PAM), 폴리비닐알코올(polyving akohol, PVA), 알긴산나트륨(sodium alginate, SA), 폴리메타크릴산(polymethylacrylic acid, PMAA) 및 카르복시메틸 키토산(carboxymethyl chitosan, CMCS)에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0132] 다른 선택적인 보조제는 예를 들어, 증점제(예를 들어, 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(sodium carboxymethylcellulose, CMC-Na)) 등이다.

[0133] 본 출원의 리튬 이온 이차전지에서, 상기 음극 필름층은 음극 활성 재료를 포함하는 외에도, 선택적으로 다른 일반적으로 사용하는 음극 활성 재료를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 다른 일반적으로 사용하는 음극 활성 재료는, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 실리콘 기판 재료, 주석기판 재료 및 리튬 티타네이트 등을 나열할 수 있다. 상기 실리콘 기판 재료는 모노 실리콘, 실리콘 산소 화합물, 실리콘 카본 복합물, 실리콘 질소 복합물 및 실리콘 합금에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 주석 기판 재료는 모노 주석, 주석 산소 화합물 및 주석 합금에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0134] [전해질]

[0135] 전해질은 양극판 및 음극판 사이에서 이온을 전도하는 작용을 한다. 본 출원은 전해질의 종류에 대해 구체적으로 한정하지 않으며, 필요에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 전해질은 고상 전해질 및 액상 전해질(즉 전해액) 중 적어도 하나에서 선택될 수 있다.

[0136] 일부 실시형태에서, 상기 전해질은 전해액을 사용한다. 상기 전해액은 전해질염 및 용매를 포함한다.

[0137] 일부 실시형태에서, 전해질염은 육불화인산리튬(lithium hexafluorophosphate, $LiPF_6$), 리튬 테트라플루오로보레이트(Lithium Tetrafluoroborate, $LiBF_4$), 과염소산리튬(Lithium perchlorate, $LiClO_4$), 육불화비산리튬(lithium,hexafluoroarsenic, $LiAsF_6$), 리튬 비스플루오로술폰이미드(Lithium bis(fluorosulfonyl)azanide, LiTFSI), 리튬 트리플레이트(Lithium trifluoromethanesulfonate, LiTFS), 리튬 디플루오로옥살레이트 보레이트(Lithium difluoro(oxalato)borate(1-), LiDFOB), 리튬 디옥살레이트 붕산염(Lithium bis(oxalate)borate, LiBOB), 이불화인산리튬(Li difluorophosphate, $LiPO_2F_2$), 리튬 디플루오로비스옥살레이트 인산염(LiDFP Lithium difluorophosphate, LiDFOP) 및 리튬 테트라플루오로옥살레이트 포스페이트(Lithium Tetrafluorooxalate Phosphate, LiTFOP)에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0138] 일부 실시형태에서, 용매는 에틸렌카보네이트(Ethylene Carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸메틸카보네이트(Ethyl Methyl Carbonate, EMC), 디에틸카보네이트(Diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디프로필카보네이트(Dipropyl carbonate, DPC), 메틸카보네이트 프로필(methyl propyl carbonate, MPC), 에틸프로필카보네이트(Isopropyl carbonate, EPC) , 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(Fluoroethylene carbonate, FEC), 메틸 포메이트(Methyl formate, MF), 메틸 아세테이트(methyl acetate, MA), 에틸 아세테이트(ethyl acetate, EA), 프로필 아세테이트(propyl acetate, PA), 메틸 프로피오네이트(Methyl propionate, MP), 에틸 프로피오네이트(Ethyl propionate, EP), 프로필 프로피오네이트(propyl propionate, PP), 메틸 부티레이트(Methyl Butyrate, MB), 에틸 부티레이트(Ethyl butanoate, EB), 1,4-부티로락톤(1,4-butyrolactone, GBL), 설포란(sulfolane, SF), 디메틸술폰(Dimethyl sulfone, MSM), 메틸에틸술폰(Methyl ethyl sulfone, EMS) 및 디에틸술폰(diethyl sulfone, ESE)에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0139] 일부 실시형태에서, 상기 전해액에는 선택적으로 첨가제가 포함된다. 예를 들어, 첨가제는 음극 성막 첨가제를 포함할 수 있거나, 양극 성막 첨가제를 포함할 수도 있으며, 또한 전지의 특정 성능을 개선하기 위한 첨가제, 예를 들어, 전지 과충전 성능을 개선하기 위한 첨가제, 전지 고온 성능을 개선하기 위한 첨가제, 및 전지의 저온 성능을 개선하기 위한 첨가제 등을 포함할 수 있다.

[0140] [분리막]

[0141] 전해액을 사용하는 리튬 이온 이차전지, 및 고체 전해질을 사용하는 일부 리튬 이온 이차전지에도, 분리막이 포함될 수 있다. 분리막은 양극판 및 음극판 사이에 배치되어, 격리 작용을 일으킨다. 본 출원은 분리막의 종류에 대해 특별히 한정하지 않으며, 화학적 및 기계적 안정성이 우수한 공지된 다공성 구조 분리막을 선택할 수 있다. 일부 실시형태에서, 분리막의 재질은 유리 섬유, 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리불화비닐리덴에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 분리막은 단층 필름이거나, 다층 복합 필름일 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 분리막이 다층 복합 필름인 경우, 각 층의 재료는 동일하거나 상이할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다.

[0142] 일부 실시형태에서, 양극판, 음극판 및 분리막은 와인딩 공정 또는 적층 공정을 통해 전극 어셈블리를 제조할 수 있다.

[0143] 일부 실시형태에서, 리튬 이온 이차전지는 외부 패키지를 포함할 수 있다. 이 외부 패키지는 상기 전극 어셈블리 및 전해질을 패키징하기 위해 사용될 수 있다.

[0144] 일부 실시형태에서, 리튬 이온 이차전지의 외부 패키지는 예를 들어, 경질 플라스틱 케이스, 알루미늄 케이스, 스틸 케이스 등의 하드 케이스일 수 있다. 이차전지의 외부 패키지는 예를 들어, 파우치형 소프트 패키지와 같은 소프트 패키지일 수도 있다. 소프트 패키지의 재질은 플라스틱일 수 있으며, 플라스틱의 예로는, 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polytetramethylenene terephthalate, PBT) 및 폴리부틸렌 숙시네이트(polybutylene succinate, PBS) 등일 수 있다.

[0145] 본 출원의 리튬 이온 이차전지의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 원통형, 직각 사각형 또는 다른 임의의 형태일 수 있다. 예를 들어, 도 5는 일례로서 직각 사각형 구조의 리튬 이온 이차전지(5)이다.

[0146] 일부 실시형태에서, 도 6을 참조하면, 외부 패키지는 케이스(51) 및 헤드커버 어셈블리(53)를 포함할 수 있다. 여기서, 케이스(51)는 베이스판 및 베이스판 상에 연결되는 측판을 포함할 수 있으며, 베이스판 및 측판은 둘러싸여 수용 캐비티를 형성한다. 케이스(51)는 수용 캐비티와 연통되는 개구를 가지며, 헤드커버 어셈블리(53)는 상기 수용 캐비티를 폐쇄하기 위해 상기 개구를 덮을 수 있다. 양극판, 음극판 및 분리막은 와인딩 공정 또는 적층 공정을 거쳐 전극 어셈블리(52)를 형성할 수 있다. 전극 어셈블리(52)는 상기 수용 캐비티 내에 패키징된다. 전해액은 전극 어셈블리(52)에 침윤된다. 이차전지(5)에 포함된 전극 어셈블리(52)의 개수는 하나 또는 복수 개일 수 있으며, 본 분야 기술자는 구체적인 실제 요구에 따라 선택할 수 있다.

[0147] [전지 모듈]

[0148] 일부 실시형태에서, 이차전지는 전지 모듈로 조립될 수 있으며, 전지 모듈에 포함된 이차전지의 개수는 하나 또는 복수 개일 수 있으며, 본 분야 기술자는 전지 모듈의 응용 및 용량에 따라 구체적인 개수를 선택할 수 있다.

[0149] 도 7은 일례로서 전지 모듈(4)을 도시한다. 도 7을 참조하면, 전지 모듈(4)에서, 복수 개의 이차전지(5)는 전지 모듈(4)의 길이 방향을 따라 순차적으로 배치될 수 있다. 물론, 이차 전지(5)는 다른 임의의 방식으로 배열될 수 있다. 나아가, 복수 개의 이차전지(5)는 패너스(fasteners)에 의해 고정될 수 있다.

[0150] 선택적으로, 전지 모듈(4)은 수용 공간을 갖는 하우징을 더 포함할 수 있으며, 복수 개의 이차전지(5)는 이 수용 공간에 수용된다.

[0151] [전지 팩]

[0152] 일부 실시형태에서, 상술한 전지 모듈은 전지 팩으로 더 조립될 수 있고, 전지 팩에 포함된 전지 모듈의 개수는 전지 팩의 응용 및 용량에 따라 본 분야 기술자에 의해 선택될 수 있다.

[0153] 도 8 및 도 9는 일례로서 전지 팩(1)을 도시한다. 도 8 및 도 9를 참조하면, 전지 팩(1)은 전지 박스 및 전지 박스에 배치된 복수 개의 전지 모듈(4)을 포함할 수 있다. 전지 박스는 상부 박스바디(2) 및 하부 박스바디(3)를 포함하고, 상부 박스바디(2)는 하부 박스바디(3)를 덮고, 전지 모듈(4)을 수용하기 위한 밀폐 공간을 형성할

수 있다. 복수 개의 전지 모듈(4)은 임의의 형태로 전지 박스에 배열될 수 있다.

[0154] [전기 장치]

[0155] 또한, 본 출원은 전기 장치를 더 제공하며, 상기 장치는 본 출원에서 제공하는 리튬 이온 이차전지, 전지 모듈, 또는 전지 팩 중 하나 이상을 포함한다. 상기 리튬 이온 이차전지, 전지 모듈, 또는 전지 팩은 상기 전기 장치의 전원으로 사용될 수 있고, 상기 전기 장치의 에너지 저장 유닛으로도 사용될 수 있다. 상기 전기 장치는 모바일 기기(예를 들어, 휴대폰, 노트북 등), 전기 자동차(예를 들어, 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 전기 자동차, 전기 자전거, 전기 스쿠터, 전기 골프 카트, 전기 트럭 등), 전기 기차, 선박, 위성, 에너지 저장 시스템 등일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0156] 상기 전기 장치로서, 그 사용 수요에 따라 리튬 이온 이차전지, 전지 모듈 또는 전지 팩을 선택할 수 있다.

[0157] 도 10은 일례로서 전기 장치를 도시한다. 상기 전기 장치는 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 전기 자동차 등일 수 있다. 리튬 이온 이차전지의 높은 출력 및 높은 에너지 밀도에 대한 상기 장치의 수요를 만족시키기 위해, 전지 팩 또는 전지 모듈을 사용할 수 있다.

[0158] 다른 일례로서, 전기 장치는 휴대폰, 태블릿 컴퓨터, 노트북 등일 수 있다. 상기 전기 장치는 일반적으로 경량화 및 박형화를 요구하고, 리튬이온 이차전지가 전원으로 사용할 수 있다.

[0159] 실시예

[0160] 이하, 본 출원의 실시예를 설명한다. 아래에 설명되는 실시예는 예시적인 것이며, 단지 본 출원을 해석하기 위한 것으로, 본 출원을 한정하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 실시예에서 구체적인 기술이나 조건이 명시되지 않은 경우, 본 분야 내의 문헌에 설명된 기술 또는 조건에 따라 또는 제품 설명서에 따라 수행된다. 제조사 표시 없이 사용되는 시약 또는 기구는 모두 시판되고 있는 통상적인 제품이다.

[0161] 실시예 1

[0162] [양극 활성 재료의 제조]

[0163] 옥살산제1철(ferrous oxalate), 인산이수소리튬, 산화티타늄을 원료로, 옥살산제1철: 인산이수소리튬: 산화티타늄=1: 1.04: 0.003의 몰비로 혼합하고, 카본원으로서 포도당 및 폴리에틸렌글리콜을 첨가하되, 포도당 및 폴리에틸렌글리콜의 첨가 질량비는 1: 1이며, 카본원은 고체 원료의 총 중량의 20%를 차지한다. 고체 원료: 물=1: 1의 질량비에 따라, 고체 원료에 탈이온수를 첨가하고, 습식 분쇄하여, 분쇄된 슬러리를 얻는다. 얻어진 슬러리를 분무 건조시킨 후, 롤러로(roller furnace)에 넣어 소결시키되, 780℃에서 24h 소결시키며, 소결 과정에 질소 기체를 통과시킨다. 소결 완료 후, 재료 온도가 80℃ 이하로 자연 냉각된 후 꺼내어, 소성 재료를 얻는다. 소성 재료를 파쇄, 체질, 탈자시킨 후, 진공 포장하여, 본 출원의 실시예 1의 양극 활성 재료를 얻는다.

[0164] [양극판의 제조]

[0165] 상기에서 얻어진 양극 활성 재료, 접착제인 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 도전제인 아세틸렌 블랙을 질량비 96.5: 2.0: 1.5에 따라 혼합하고, 적절한 양의 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매를 첨가하고, 충분히 교반 혼합하여, 균일한 양극 슬러리를 형성한다. 상기 슬러리를 양극 집전체의 13 μm 두께의 카본 코팅 알루미늄 호일에 도포하되, 도포 면밀도는 26mg/cm^2이다. 그런 다음 건조, 냉압, 스트라이핑을 수행하여, 양극판을 얻는다.

[0166] [음극판의 제조]

[0167] 음극 활성 재료로서 흑연, 증점제로서 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스, 접착제로서 스티렌-부타디엔 고무, 도전제로서 아세틸렌 블랙을, 질량비 97: 1: 1: 1로 혼합하고, 탈이온수를 첨가하여, 진공 교반기의 작용 하에 음극 슬러리를 얻는다. 음극 슬러리를 8μm 두께의 동박 상에 도포한다. 그런 다음 건조, 냉압, 스트라이핑을 수행하여, 음극판을 얻는다.

[0168] [전해액의 제조]

[0169] 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 20: 20: 60의 부피비로 혼합 용액을 제조한 후, 충분히 건조된 리튬염을 상술한 혼합 용액에 용해시키고, 다음, 10wt%의 플루오로에틸렌 카보네이트 첨가제를 첨가하고, 균일하게 혼합하여, 전해액을 얻는다. 여기서, 리튬염의 농도는 1mol/L이다. 전체 작업 과정은 함

수율<10ppm의 아르곤 분위기 글로브 박스에서 진행된다.

[0170] [분리막]

[0171] 두께가 12㎛인 폴리에틸렌 필름을 분리막으로 사용한다.

[0172] 실시예 2

[0173] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 산화티타늄을 산화지르코늄으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 2의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0174] 실시예 3

[0175] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 산화티타늄을 산화주석으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 3의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0176] 실시예 4

[0177] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 첨가된 포도당 대 폴리에틸렌글리콜의 질량비를 7: 3으로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0178] 실시예 5

[0179] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 첨가된 포도당 대 폴리에틸렌글리콜의 질량비를 3: 7로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 4의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0180] 실시예 6

[0181] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 옥살산제1철, 인산이수소리튬 및 산화티탄의 몰비를 1: 1.04: 0.002로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 6의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0182] 실시예 7

[0183] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 옥살산제1철, 인산이수소리튬 및 산화티탄의 몰비를 1: 1.04: 0.001로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 7의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0184] 실시예 8

[0185] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 옥살산제1철, 인산이수소리튬 및 산화티타늄의 몰비를 1: 1.04: 0.01로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 8의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0186] 실시예 9

[0187] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 카본원을 모두 포도당으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 9의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다

[0188] 실시예 10

[0189] 옥살산제1철, 인산이수소리튬, 산화티탄을 원료로, 옥살산제1철: 인산이수소리튬: 산화티탄=1: 1.04: 0.003의 몰비로 혼합하고, 카본원으로서 포도당 및 폴리에틸렌글리콜을 첨가하되, 포도당 및 폴리에틸렌글리콜의 첨가 질량비는 1: 1이며, 카본원은 고체 원료의 총 중량의 15%를 차지한다. 고체 원료: 물=1: 1의 질량비에 따라, 고체 원료에 탈이온수를 첨가하고, 습식 분쇄하여, 분쇄된 슬러리를 얻는다. 얻어진 슬러리를 분무 건조시킨 후, 롤러로에 넣어 소결시키되, 780℃에서 24h 소결시키며, 소결 과정에 질소 기체를 통과시킨다. 소결 완료 후, 재료 온도가 80℃ 이하로 자연 냉각된 후 꺼내어, 소성 재료를 얻는다. 소성 재료를 파쇄한 후, 화학 기상 증착(Chemical Vapor Deposition, CVD)법을 이용하여 파쇄된 소성 재료 표면에 한 층의 조밀한 카본 피복층(CVD법에서 사용하는 카본원은 에틸렌이며, 카본원 및 파쇄물의 비율은 1: 20임)을 증착한 다음, 체질, 탈자를 거쳐, 본 출원의 실시예 10의 양극 활성 재료를 얻는다.

[0190] 실시예 11

[0191] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서, 실시예 13에서 소성 재료를 제트밀에 투입하고, 그레이딩 휠의 회전 속도를 조절하여 파쇄하여, 양극 활성 재료의 Dv50 및 Dv10이 커지도록 한다. 실시예 11의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0192] 실시예 12

[0193] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서 옥살산제1철, 인산이수소리튬 및 산화티타늄의 몰비를 1: 1.04: 0.005로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 12의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0194] 실시예 13

[0195] [양극 활성 재료의 제조] 부분에서, 실시예 13의 소결 온도가 760℃인 것을 제외하고는, 실시예 13의 다른 단계는 실시예 1과 동일하다.

[0196] 비교예 1

[0197] 인산철, 탄산리튬을 원료로 하여, 인산철: 탄산리튬=1: 1.04의 몰비로 혼합하고, 카본원으로서 포도당 및 폴리에틸렌글리콜을 첨가하되, 포도당 및 폴리에틸렌글리콜의 첨가 질량비는 1: 1이며, 카본원은 고체 원료 총 중량의 20%를 차지한다. 고체 원료: 물=1: 1의 질량비에 따라, 고체 원료에 탈이온수를 첨가하고, 습식 분쇄하여, 분쇄된 슬러리를 얻는다. 얻어진 슬러리를 분무 건조시킨 후, 롤러로에 넣어 소결시키되, 780℃에서 24h 소결시키며, 소결 과정에 질소 기체를 통과시킨다. 소결 완료 후, 재료 온도가 80℃ 이하로 자연 냉각된 후 꺼내어, 소성 재료를 얻는다. 소성 재료를 파쇄, 체질, 탈자시킨 후, 진공 포장하여, 본 출원의 비교예 1의 양극 활성 재료를 얻는다.

[0198] 비교예 2

[0199] 인산철과 탄산리튬을 원료로 하여, 인산철: 탄산리튬=1: 1.04의 몰비로 혼합하고, 고체 원료: 물=1: 1의 질량비에 따라, 고체 원료에 탈이온수를 첨가하고, 습식 분쇄를 수행하여, 분쇄된 슬러리를 얻는다. 얻어진 슬러리를 분무 건조시킨 후, 투입 롤러로에 넣어 소결시키되, 780℃에서 24h 소결시키며, 소결 과정에 환원 수소를 통과시킨다. 소결 완료 후, 재료 온도가 80℃ 이하로 자연 냉각된 후 꺼내어, 소성 재료를 얻는다 소성 재료를 파쇄, 체질, 탈자시킨 후, 진공 포장하여, 본 출원의 비교예 2의 양극 활성 재료를 얻는다.

[0200] [리튬 이온 이차전지의 제조]

[0201] 실시예 1-13 및 비교예 1-2의 양극판, 분리막 및 음극판을 순차적으로 적층하고, 양극판과 음극판 사이에 분리막을 위치시킨 후, 베어 셀로 와인딩한다. 탭을 베어 셀에 용접하고, 베어 셀을 알루미늄 케이스에 장착하고, 80℃에서 베이킹하여 수분을 제거한 후, 전해액을 주입하고 밀봉하여, 전기가 없는 이차전지를 얻는다. 전기가 없는 이차전지는 다시 정치, 열압 및 냉압, 화성, 성형, 용량 테스트 등 공정을 순차적으로 거쳐, 리튬 이온 이차전지 제품을 얻는다.

[0202] [양극 활성 재료 관련 파라미터 테스트]

[0203] 1. 유리 리튬 함량 N_{Li+}%의 테스트

[0204] 유리 리튬함량 N_{Li+}%의 테스트는 표준 GB/T 9725-2007에 따른다. 상온에서, 모든 실시예 및 모든 비교예의 양극 활성 재료를 각각 30g씩 취하여, 물 100mL에 첨가하고 30분간 교반한 후 여과한다. 여과액 25mL를 취하여 농도 C가 0.1mol/L의 묽은 염산을 적가하고, 묽은 염산의 첨가량에 따른 pH의 변화 곡선을 기록한다. pH 4~5.5 범위 내에서 곡선에 급격한 변화점이 나타날 수 있으며, 상기 급격한 변화점 위치에서 묽은 염산의 첨가 부피 V를 기록한다. 자세한 파라미터의 설정은 WI-PCA-034 《유리 리튬 전위 적정 테스트 작업 지침(리튬철)》을 참조한다. 모든 실시예 및 모든 비교예 각각에 대응하는 유리 리튬 함량은 다음 공식에 따라 계산된다.

[0205] $N_{Li+}\% = C \times V \times 4 \times 6.941 / 30 \times 100\%$.

[0206] 2. 양극 활성 재료 pH 테스트

[0207] 양극 활성 재료 pH 테스트는 GB/T 9724-2007을 따른다. 상온에서 모든 실시예 및 모든 비교예의 양극 활성 재료 각각 10g을 취하여 물 100mL에 첨가하고 30분간 교반하고 90분간 방치한 후 여과한다. pH 미터(모델명 pHS-3C)를 사용하여 모든 실시예 및 모든 비교예의 여과액의 pH를 각각 측정하고, 즉 각자에 대응하는 양극 활성 재료의 pH 값을 측정한다. 자세한 파라미터의 설정은 WI-PCA-031《분말 및 에멀젼의 pH 테스트 작업 지침》을 참조한다.

[0208] 3. 분말 압축 밀도 테스트

[0209] 모든 실시예 및 비교예의 양극 활성 재료 1g을 칭량하여, 원통형 몰드에 첨가하되, 몰드 원홀의 단면적은

S이다. 몰드 내 분말에 3t의 압력을 가하고, 30s 동안 압력을 유지하며, 분말 두께 t를 기록한다. 모든 실시예 및 모든 비교예 각각에 대응하는 양극 활성 물질의 분말 압축 밀도는 다음 공식에 의해 계산될 수 있다.

[0210] $\rho = m/(S \times t)$.

[0211] 4. 극판 압축 밀도 테스트

[0212] 극판을 1000mm 길이의 필름 시트로 절단하고, 알루미늄 호일의 연성으로 인해, 극판을 일정한 압력으로 압연하여, 필름 시트 길이를 1006mm로 만든다. 그다음, 필름 시트 상에 1540.25mm^2의 작은 디스크를 펀칭하고, 작은 디스크의 무게 M 및 두께 L을 측정한다. 순수한 알루미늄 호일을 1540.25mm^2의 작은 디스크로 펀칭하고, 빈 알루미늄 호일의 질량 M0을 칭량하면, 모든 실시예 및 모든 비교예 각각에 대응하는 양극판 압축 밀도는 다음 공식에 따라 계산될 수 있다.

[0213] PD= (M-M0)/1.54025/2/L.

[0214] 5. 카본 함량 테스트

[0215] 상술한 모든 실시예 및 비교예에서 카본 함량은 고주파 유도로(high-frequency induction furnace)에서 양극 활성 재료를 연소시킨 후 적외선 흡수법을 이용하여 테스트하였으며, 구체적인 테스트 과정은 표준 GB/T 20123-2006/ISO 15350: 2000에 따른다.

[0216] 6. 비표면적 테스트

[0217] 상술한 모든 실시예 및 비교예의 양극 활성 물질의 비표면적은 Tristar3020 기기로 테스트하였으며, 구체적인 테스트 과정은 표준 GB/T 19587-2004에 따른다.

[0218] 7. Dv10, Dv50 테스트

[0219] 상술한 모든 실시예 및 비교예의 양극 활성 물질의 Dv10, Dv50을, 영국 Malvern Instruments 사의 Mastersizer 2000E형 레이저 입도 분석기를 사용하여, 표준 GB/T 19077-2016에 따른 입도 분포 레이저 회절법으로 분석 및 테스트하였다.

[0220] 8. 분말 저항률 테스트

[0221] 상술한 모든 실시예 및 비교예 양극 활성 재료의 분말 저항률은, 분말 저항률 테스트기(ST2722)를 사용하여 테스트하였으며, 표준 GB/T 30835-2014에 따라 분석 및 테스트하였다.

[0222] 9. ICP 테스트 과정

[0223] 상술한 모든 실시예 및 비교예의 양극 활성 재료에 대한 원소 테스트는 유도 결합 등 플라즈마 워자 방출 분광법을 사용하였다. 구체적으로 EPA 6010D-2014 Inductively Coupled Plasma-Optical Emmission Spectrometry를 참조할 수 있으며, 테스트 기기는 ICP-OES이다.

[0224] [전지 성능 테스트]

[0225] 1. 버튼 셀 그램 당 용량 테스트

[0226] 실시예 1의 양극 활성 물질, 접착제인 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 도전제인 아세틸렌 블랙을 질량비 95: 5: 5에 따라 혼합하고, 적절한 양의 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매를 첨가하고, 충분히 교반 및 혼합하여, 균일한 양극 슬러리를 형성한다. 양극 집전체의 1μm 두께의 알루미늄 호일에 상기 슬러리를 도포한 다음, 건조 및 냉압을 수행한다. 그 다음, 직경이 14mm의 작은 디스크로 펀칭하여 양극판으로 사용한다. 리튬 시트를 음극으로 사용하여, 12μm 두께의 폴리프로필렌 분리막 및 실시예에서의 전해액을 사용하여, 버튼형 하프 전지를 조립한다. 버튼형 하프 전지는 0.1C 및 1C의 배율로 충방전되고, 상이한 배율 하의 그램 당 용량을 기록한다.

[0227] 다른 실시예 및 비교예의 양극 활성 물질의 버튼 셀 그램 당 용량 테스트는 상기 실시예 1의 양극 활성 물질의 버튼 셀 그램 당 용량 테스트 과정과 동일하다.

[0228] 2. 사이클 성능 테스트

[0229] 모든 실시예 및 비교예의 리튬 이온 이차전지를 60℃ 오븐에 넣고, 2h 동안 정치시킨 후, 충방전 테스트를 진행하였다. 하나의 충방전 사이클 과정은 다음과 같다. 1C의 정전류에서 3.65V까지 충전되고, 충전 전류가 0.05C보

다 작게 될 때까지 정전압으로 계속 충전한 후; 5min 동안 일시 중지하고; 1C의 정전류에서 2.5 V로 방전시키고; 5min 동안 일시 중지한다. 이상은 전지의 하나의 충방전 사이클이고, 전지 용량이 초기값의 80%까지 감쇄될 때까지 반복하며, 사이클 횟수를 기록한다.

[0230] 상술한 모든 실시예 및 비교예의 양극 활성 재료 관련 파라미터 및 전지 성능 테스트 파라미터를 각각 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0231] 하기 표 1은 실시예 및 비교예의 양극 활성 재료 관련 파라미터 표이다:

표 1

[0232]

번호	기저체 · 고속 이온 전도체	x: (1-x)	비표면적 S	카본 함량 C%	S/C	유리 리튬 함량 N_{Li+}%	pH	pH-($36Li^{+}$+8)	분말 저항률	Dv10	Dv50	분말 압축 밀도
실시예 1	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.997: 0.003	13	1.3	10.15	0.023	9.36	0.53	3.5	0.6	1.6	2.55
실시예 2	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeZr(PO_4)_3$	0.997: 0.003	14	1.2	10.86	0.017	9.28	0.66	3.7	0.5	1.4	2.56
실시예 3	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeSn(PO_4)_3$	0.997: 0.003	13	1.3	10.58	0.018	9.29	0.63	2.7	0.6	1.8	2.57
실시예 4	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.997: 0.003	14	1.2	11.67	0.018	9.71	1.06	4.3	0.6	1.8	2.53
실시예 5	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.997: 0.003	12	1.3	9.53	0.02	9.13	0.41	2.7	0.5	1.7	2.59
실시예 6	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.998: 0.002	14	1.3	10.45	0.028	9.2	0.19	7.9	0.5	1.4	2.53
실시예 7	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.999: 0.001	15	1.5	10.14	0.027	9.15	0.18	10.8	0.4	1.2	2.55
실시예 8	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.99: 0.01	14	1.4	10.44	0.019	9.73	1.04	2.6	0.6	1.6	2.55
실시예 9	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.997: 0.003	15	1.2	12.53	0.012	9.9	1.48	8.7	0.5	1.7	2.54
실시예 10	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.997: 0.003	11	1.3	8.28	0.026	9.06	0.12	9.8	0.5	1.3	2.54
실시예 11	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.997: 0.003	12.9	1.29	10.00	0.017	9.23	0.618	3.2	0.75	3	2.4
실시예 12	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.995: 0.005	13.2	1.2	10.56	0.016	9.31	0.734	3.1	0.51	1.5	2.59
실시예 13	$LiFePO_4 \cdot Li_2FeTi(PO_4)_3$	0.997: 0.003	14.1	1.38	10.22	0.02	9.58	0.86	18.7	0.38	1	2.53
비교예 1	$LiFePO_4$	/	14	1.4	10.22	0.013	8.28	-0.17	12.2	0.5	1.6	2.54
비교예 2	$LiFePO_4$	/	1.3	0	/	0.018	9.69	1.042	$>2E^{5}$	0.83	5.3	2.68

[0233] 하기 표 2는 실시예 및 비교예의 전지 성능 테스트 파라미터이다:

표 2

[0234]

예	버튼 셀 첫 번째 충전 그램 당 용량	버튼 셀 첫 번째 방전 그램 당 용량@0.1C	버튼 셀 그램 당 용량@1C	극판 압축 밀도	사이클 횟수
실시예 1	159.5	158.8	142.5	2.5	1500
실시예 2	158.7	157.8	140.1	2.5	1500
실시예 3	159.8	157.3	140.1	2.5	1500
실시예 4	158.2	160.1	144.5	2.5	1450
실시예 5	159	157.6	140.2	2.5	1550
실시예 6	160.1	158.3	140.4	2.5	1550
실시예 7	160.4	157.2	138.3	2.5	1500
실시예 8	156.7	157.2	143.2	2.5	1500
실시예 9	159.8	160	146.3	2.5	1300
실시예 10	159.9	155.2	137.1	2.5	1600
실시예 11	160.5	158.4	140.7	2.45	1500
실시예 12	158	157.1	142.9	2.5	1500
실시예 13	159.3	156.7	137.1	2.5	1500
비교예 1	160.6	153.1	134	2.5	1500
비교예 2	33.9	30.4	19.1	/	/

[0235] [NASICON 구조의 고속 이온 전도체가 양극 활성 재료의 그램 당 용량에 미치는 영향 분석]

[0236] 표 1 및 표 2를 종합하면, 실시예 1~13의 양극 활성 재료는 NASICON 구조의 고속 이온 전도체를 갖는 고속 이온 전도체층을 포함하고 있으며, 비교예 1 및 비교예 2와 비교하면, 0.1C 방전 그램 당 용량이든 1C방전 그램 당 용량이든 막론하고, 양극 활성 재료의 그램 당 용량이 현저히 향상되었다.

[0237] 또한, 실시예 1~3은, 상이한 유형의 금속 원소를 함유하는 고속 이온 전도체 $Li_2FeTi(PO_4)_3$, $Li_2FeZr(PO_4)_3$, $Li_2FeSn(PO_4)_3$는, 비교예 1 및 비교예 2와 비교할 때, 0.1C 방전 그램 당 용량이든 1C 방전 그램 당 용량이든 막론하고, 양극 활성 재료의 그램 당 용량이 현저히 향상되었음을 나타낸다.

[0238] 실시예 1~13과 비교할 때, 비교예 1은 단지 카본 피복층만 있고 고속 이온 전도체층이 없으며, 비교예 2는 카본 피복층 및 고속 이온 전도체층 모두 없으며, 대응하는 양극 활성 재료는 0.1C 방전 그램 당 용량이든 1C방전 그램 당 용량이든 막론하고, 모두 실시예 1~13보다 현저히 낮다.

[0239] [NASICON 구조의 고속 이온 전도체의 함량이 양극 활성 재료의 그램 당 용량에 미치는 영향 분석]

[0240] 표 1 및 표 2를 종합하고, 1, 6, 7, 8, 11 및 비교예 1을 종합적으로 비교하면, 양극 활성 재료에서 $Li_2FeTi(PO_4)_3$의 몰중량이 $0<x\leq0.005$이고, 대응하는 $LiFePO_4$의 몰중량은 $0.995\leq1-x<1$인 경우, 실시예 8(x는 0.05를 초과함) 및 비교예 1(x=0)과 비교할 때, 모두 더 높은 양극 활성 재료의 그램 당 용량을 갖는다는 것을 알 수 있다. 실시예 8(x는 0.05를 초과함)에서, 대응하는 양극 활성 재료의 첫 번째 충전 그램 당 용량 및 0.1C의 방전 그램 당 용량은 비교적 낮으며, 비교예 1(x=0)에서, 0.1C 방전 그램 당 용량이든 1C 방전 그램 당 용량이든 막론하고, 현저히 감소된 양극 활성 재료의 그램 당 용량에 대응한다.

[0241] [비표면적 S와 카본의 질량 백분율 함량 C%의 비율 S/C에 미치는 영향 분석]

[0242] 표 1 및 표 2를 종합하고, 실시예 1, 4, 5, 9, 10를 종합하여 비교하면, S/C가 9~12의 범위 내에 있을 때, 대응하는 양극 활성 재료는 모두 우수한 0.1C 및 1C 그램 당 용량 및 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능을 갖는다는 것을 알 수 있다. 그러나, S/C가 12를 초과할 때, 실시예 9에 도시된 바와 같이, 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능은 낮아진다. S/C가 9보다 낮을 때, 대응하는 양극 활성 재료의 0.1C 및 1C 그램 당 용량은 비교적 낮다.

[0243] [pH가 양극 활성 재료의 그램 당 용량에 미치는 영향 분석]

[0244] 표 1 및 표 2를 종합하고, 모든 실시예 및 비교예를 종합하여 비교하면, 실시예 1~15에서, 고속 이온 전도체층의 존재로 인해, 인산철 리튬 기저체에서 벌크상 구조에 위치한 활성 리튬의 추출을 가속화할 수 있으므로, pH는 비교예 1보다 높다.

[0245] [pH-(36N_{Li+}+8)에 미치는 영향 분석]

[0246] 표 1 및 표 2를 종합하고, 실시예 1, 4, 5, 7, 8, 9, 10을 종합하여 비교하면, pH-(36N_{Li+}+8)가 0.15~1.1 범위 내에 있을 때, 대응하는 양극 활성 재료는 모두 우수한 0.1C 및 1C그램 당 용량 및 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능을 갖는다는 것을 알 수 있다. 그러나, pH-(36N_{Li+}+8)가 1.1을 초과할 때, 실시예 9에 도시된 바와 같이, 대응하는 리튬 이온 이차전지의 사이클 성능은 낮아진다. pH-(36N_{Li+}+8)이 0.15보다 낮을 때, 대응하는 양극 활성 재료의 0.1C 및 1C 그램 당 용량은 비교적 낮다.

[0247] [양극 활성 재료의 입경 분포가 분말 압축 밀도에 미치는 영향]

[0248] 표 1 및 표 2를 종합하고, 실시예 1~13을 종합하여 비교하면, 양극 활성 재료의 분말 부피 입경이 1μm≤Dv50≤2μm, 0.4μm≤Dv10≤0.7μm을 만족시킬 때, 대응하는 양극 활성 재료는 전체적으로 합리적인 입경 분포를 가지며, 모두 합리적인 분말 압축 밀도(ρ≥2.5g/cm^3)를 갖는다는 것을 알 수 있다. 그러나, Dv50이 비교적 클 때, 실시예 11과 같이, 양극 활성 재료의 전체적인 입경 분포에 일정한 영향을 미치므로, 대응하는 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도 및 극판 압축 밀도는 비교적 낮다. 마찬가지로, Dv10이 0.4μm(실시예 13)보다 낮거나 0.7μm(실시예 11)보다 높을 때, 대응하는 양극 활성 재료 전체적인 입경 분포에 일정한 영향을 미치므로, 대응하는 양극 활성 재료의 분말 압축 밀도 및 극판 압축 밀도는 비교적 낮다.

[0249] [분말 저항률이 양극 활성 재료의 그램 당 용량에 미치는 영향]

[0250] 표 1 및 표 2를 종합하고, 실시예 1, 4, 5, 9, 10를 종합하여 비교하면, 양극 활성 재료의 분말 저항률이 R≤11Ω·cm일 때, 모두 우수한 0.1C 및 1C 그램 당 용량을 갖는다는 것을 알 수 있다. 그러나, 양극 활성 재료의 분말 저항률 R가 11Ω·cm를 초과할 때, 실시예 13과 같이, 0.1C 및 1C 그램 당 용량은 모두 어느 정도 감소된다.

[0251] 본 출원은 상기 실시형태에 한정되지 않는다는 점에 유의해야 한다. 상술한 실시형태는 예시일 뿐, 본 출원의 기술방안의 범위 내에서 기술적 사상이 실질적으로 동일한 구성, 동일한 효과를 발휘하는 실시예도 모두 본 출원의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 출원의 요지를 벗어나지 않는 범위 내에서, 실시예에는 당업자가 생각할 수 있는 다양한 변형이 추가되고, 실시예의 일부 구성 요소를 조합하여 구성되는 다른 형태도 본 출원의 범위에 포함된다.

부호의 설명

[0252] 1 전지 팩

2 상부 박스바디

3 하부 박스바디

4 전지 모듈

5 이차전지

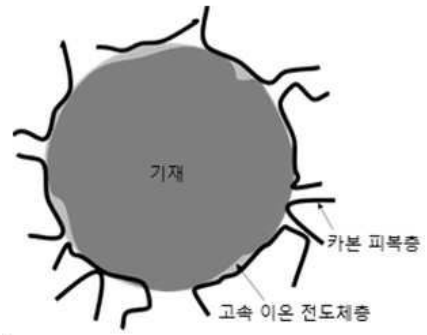
51 케이스

52 전극 어셈블리

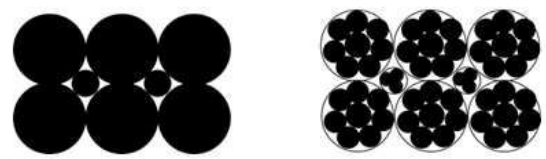
53 헤드커버 어셈블리

도면

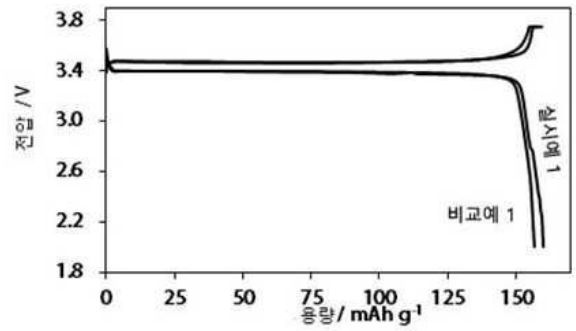
도면1



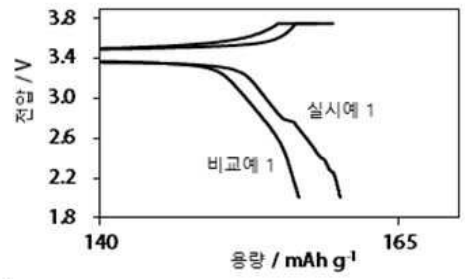
도면2



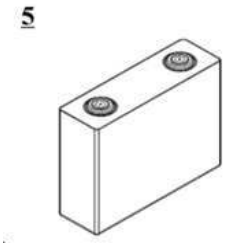
도면3



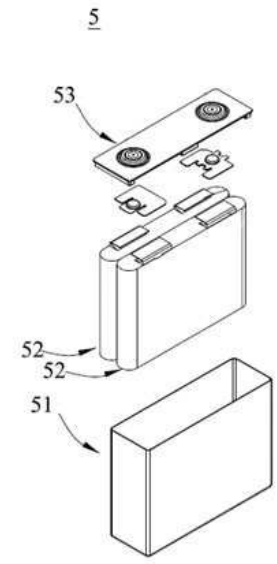
도면4



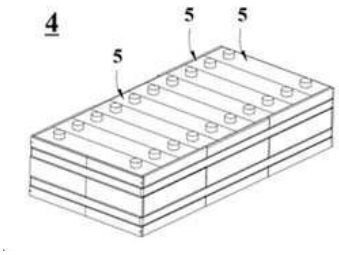
도면5



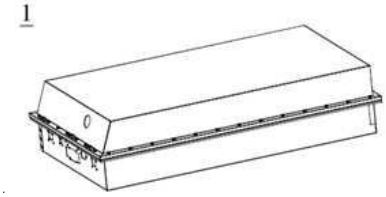
도면6



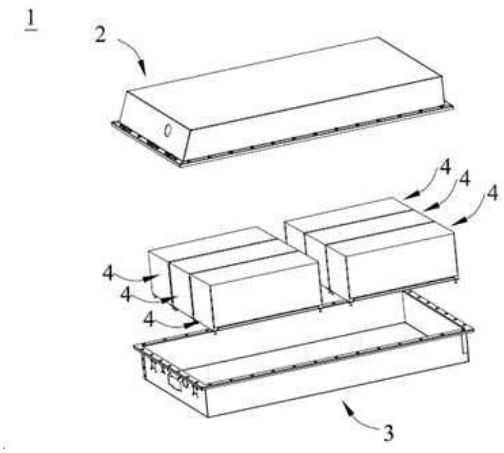
도면7



도면8



도면9



도면10

