(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0107227
(43) 공개일자 2017년09월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0030891
(22) 출원일자 2016년03월15일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
오은옥
충청남도 아산시 음봉면 음봉로 567, 110동 1504호 (더샵레이크사이드아파트)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

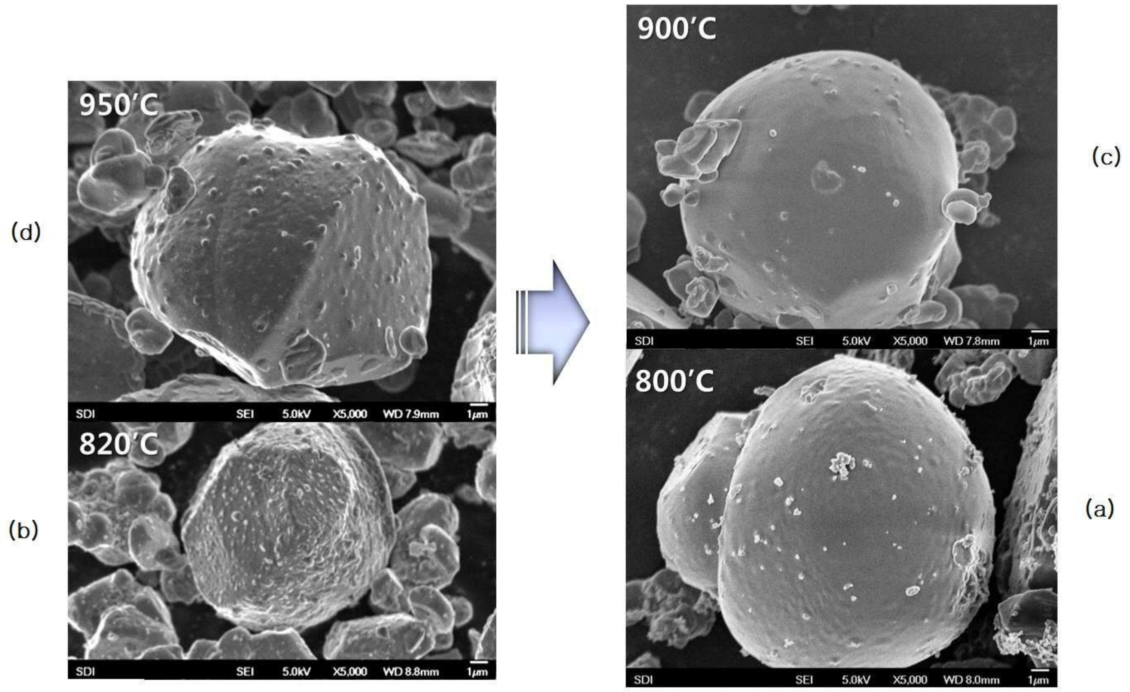
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표현되는 고체 전해질 화합물 및 Li_2MO_3(M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도5



원소임)을 포함하는 코팅 화합물을 포함한다.

[화학식 1]

$Li_{1.3+4x}Al_{0.3}M_{1.7-x}(PO_4)_3$

(상기 화학식 1에서,

$0 \leq x \leq 0.7$,

M은 Ti. Cr. Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)

(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표현되는 고체 전해질 화합물 및 Li_2MO_3(M은 Ti. Cr. Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)을 포함하는 코팅 화합물

을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]

$Li_{1.3+4x}Al_{0.3}M_{1.7-x}(PO_4)_3$

(상기 화학식 1에서,

$0 \leq x \leq 0.7$,

M은 Ti. Cr. Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅 화합물은 상기 코어 표면에 층상으로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코어는 Li_2MO_3(M은 Ti. Cr. Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)를 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅 화합물의 함량은 상기 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 0.1 중량% 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 비표면적은 $0.1m^2/g$ 내지 $0.3m^2/g$인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은

리튬 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물, M-함유 화합물, 인산염, 안정화제 및 용매를 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계;

상기 혼합액에 리튬 인터칼레이션 화합물을 첨가하여 혼합물을 얻는 단계;

상기 혼합물을 건조 및 소결하는 단계로 제조된 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 안정화제는 아세트산, 아세틸아세톤, 옥살산, 시트린산 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2$($0 < x < 1$)등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료, 주석 산화물, 리튬 바나듐계 산화물 등과 같은 산화물 등이 사용되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 구현예는 합제 밀도가 높고, 사이클 수명이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 또 다른 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 구현예에 따르면 리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표현되는 고체 전해질 화합물 및 Li_2MO_3(M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)을 포함하는 코팅 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $Li_{1.3+4x}Al_{0.3}M_{1.7-x}(PO_4)_3$

[0010] (상기 화학식 1에서,

[0011] $0 \leq x \leq 0.7$,

[0012] M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)

[0013] 상기 코팅 화합물은 상기 코어 표면에 층상으로 존재할 수 있다.

[0014] 상기 코어는 Li_2MO_3(M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)를 더욱 포함할 수 있다.

[0015] 상기 코팅 화합물의 함량은 상기 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.

[0016] 상기 양극 활물질의 비표면적은 0.1m^2/g 내지 0.3m^2/g일 수 있다.

[0017] 상기 양극 활물질은 리튬 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물, M-함유 화합물, 인산염, 안정화제 및 용매를 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 상기 혼합액에 리튬 인터칼레이션 화합물을 첨가하여 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물을 건조 및 소결하는 단계로 제조된 것일 수 있다.

[0018] 상기 안정화제는 아세트산, 아세틸아세톤, 옥살산, 시트린산 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0020] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 합제 밀도가 높고, 사이클 수명 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.

도 2는 비교예 1에서 제조된 건조 생성물의 표면 SEM 사진.

도 3은 실시예 8에서 제조된 건조 생성물의 표면 SEM 사진.

도 4는 실시예 1 및 2에 따라 제조된 양극 활물질의 표면을 관찰한 SEM 사진들(a: 실시예 2(850℃), b: 실시예 1(900℃)).

도 5는 실시예 10, 비교예 2, 실시예 8 및 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질의 표면을 관찰한 SEM 사진들(a: 실시예 10(800℃), b: 비교예 2(820℃), c: 실시예 8(900℃), d: 비교예 1(950℃))

도 6는 실시예 1, 4 및 5와, 비교예 3에 따라 제조된 양극 활물질의 펠렛 밀도를 측정하여 나타낸 그래프.

도 7은 실시예 11 및 비교예 4에 따라 제조된 반쪽 전지의 충방전 율에 따른 비용량을 나타낸 그래프.

도 8은 실시예 11 및 비교예 4에 따라 제조된 반쪽 전지의 충방전 율에 따른 충전 용량비를 나타낸 그래프.

도 9는 실시예 11 및 비교예 4에 따라 제조된 반쪽 전지의 상온 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

도 10은 실시예 11 및 비교예 4에 따라 제조된 반쪽 전지의 상온 충방전 효율을 나타낸 그래프.

도 11a는 실시예 12 및 비교예 6에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 상온 충방전 사이클에 따른 방전 용량을 나타낸 그래프.

도 11b는 실시예 12 및 비교예 6에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 상온 충방전 사이클에 따른 전지 두께 변화를 나타낸 그래프.

도 12a는 도 11a에 나타낸 방전 용량을 방전 용량 유지율로 계산하여 나타낸 그래프.

도 12b는 도 11b에 나타낸 두께 변화를 두께 증가율로 계산하여 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0024] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 리튬 인터칼레이션 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 위치하며, 하기 화학식 1로 표현되는 고체 전해질 화합물 및 Li_2MO_3(M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc,

In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)을 포함하는 코팅 화합물을 포함한다.

[0025] [화학식 1]

[0026] $Li_{1.3+4x}Al_{0.3}M_{1.7-x}(PO_4)_3$

[0027] 상기 화학식 1에서,

[0028] 0 ≤ x ≤ 0.7이고, 일 구혀예에 따르면, 0 < x ≤ 0.7일 수도 있다.

[0029] 상기 M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소이다.

[0030] 상기 화학식 1로 표현되는 고체 전해질 화합물은 나시콘(NASICON) 화합물로서, 이온 전도도가 우수하여, 양극 활물질의 충방전 효율 및 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 화학식 1에 나타낸 고체 전해질 화합물은, Li에 대한 몰수가 1.3 + 4x로서, Li이 과량 포함된 화합물이며, Li에 대한 몰수가 1.3 + 4x 미만인 고체 전해질 화합물보다 이온 전도도가 우수하므로, 소량을 사용하여도 적절한 이온 전도도를 양극 활물질에 부여해줄 수 있다.

[0031] 특히, Al 몰수가 0.3으로서, Al 몰수가 0.3보다 작거나, 큰 경우에 비하여, Li 이온의 이온전도성이 가장 우수하다는 장점이 있다.

[0032] 또한, 상기 코팅 화합물은 상기 코어 표면에 층상(layer type)으로 존재할 수 있다. 즉, 상기 코팅 화합물은 상기 코어 표면을 연속적으로 커버하면서 위치하는 코팅층 형태로 존재할 수 있다. 이와 같이, 코팅 화합물이 코어 표면을 연속적으로 커버하면서 위치함에 따라, 양극 활물질 표면이 균일해지며, 이에 따라 양극의 합제 밀도(active mass density)를 향상시킬 수 있으며, 코팅 화합물을 소량 사용하여도 코팅 화합물 사용에 따른 효과를 보다 크게 얻을 수 있고, 따라서 동일 면적 양극 내에서 양극 활물질 함량을 상대적으로 증가시킬 수 있다. 양극 활물질 제조시 필요한 비용을 감소시킬 수 있고, 전기화학적 반응을 하는 양극 활물질의 반응 면적을 증가시킬 수 있는 장점을 얻을 수 있다.

[0033] 또한, 양극 활물질 표면이 균일함에 따라, 충진 밀도(packing density)가 향상될 수 있고, 이에 따라 양극의 로딩 레벨(loading level)이 향상될 수 있으며, 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0034] 상기 고체 전해질 화합물 및 상기 Li_2TiO_3의 혼합비는 100 : 0.1 내지 100 : 3 중량%일 수 있다. 상기 고체 전해질 화합물 및 상기 Li_2TiO_3의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우 리튬 이온의 이온 전도성이 보다 향상될 수 있다.

[0035] 상기 코팅 화합물의 함량은 상기 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 0.1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 코팅 화합물의 함량이 0.1 중량% 미만인 경우에는 이온전도성이 감소할 뿐만 아니라 전해액과의 부반응 억제기능이 감소하고, 코팅 화합물 함량이 10 중량%를 초과하는 경우에는 전기화학적으로 반응하는 양극 활물질의 반응 면적 감소로 전기화학적 성능 감소(예를 들어 용량감소)의 문제점이 있을 수 있다.

[0036] 상기 코어는 Li_2MO_3(M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)를 더욱 포함할 수 있다. 이는 양극 활물질 제조 공정 중, 열처리 공정시 코팅 화합물 형성되면서, 코팅 화합물의 한 성분인 Li_2MO_3가 코어 내부로 확산되어, 코어 내에 Li_2MO_3가 포함되게 되는 것이다. 이에, 코어 내에 포함되는 Li_2MO_3 함량은 특별하게 제안하지 않아도 무방하다.

[0037] 상기 양극 활물질의 비표면적은 $0.1m^2/g$ 내지 $0.3m^2/g$일 수 있다. 양극 활물질의 비표면적이 상기 범위에 포함되는 경우에는 용량 및 사이클 수명 특성 등과 같은 전기화학적 성능을 보다 향상시킬 수 있고, 또한 전해액과의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0038] 상기 리튬 인터칼레이션 화합물은 다음 화학식으로 표현될 수 있다.

[0039] $Li_aA_{1-b}X_bD_2$(0.90 ≤ a ≤1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$(0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$(0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 < α ≤ 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$(0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0

$\leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-b}G_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4($0.90 \leq a \leq 1.8$)

[0040] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; M은 Mg, La, Tb, Gd, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Sr, Ca, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0041] 상기 양극 활물질은 안정화제(chelating agent)를 사용하여, 용매 중에서 제조하는 액상법으로 제조될 수 있다. 즉, 상기 양극 활물질은, 리튬 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물, M-함유 화합물, 인산염, 안정화제 및 용매를 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 상기 혼합액에 리튬 인터칼레이션 화합물을 첨가하여 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물을 건조 및 소결하는 단계로 제조될 수 있다.

[0042] 이하 양극 활물질의 제조 공정에 대하여 자세하게 설명하기로 한다.

[0043] 먼저, 리튬 함유 화합물, 알루미늄 함유 화합물, M-함유 화합물(여기에서, M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임), 인산염, 안정화제 및 용매를 혼합하여 혼합액을 제조한다. 즉, 이 제조 방법은 용매를 사용하는 액상법으로서, 용매를 사용하지 않는 고상법(solid state reaction)보다 제조 공정이 간단하고, 저온 열처리가 가능한 방법이다.

[0044] 또한, 상기 제조 방법은 안정화제를 사용함에 따라 출발 물질들의 용해도(solubility), 저온에서의 입성장 제어 및 재현성 측면에서 안정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 안정화제는 겔화(gelation) 지연 효과를 가진 물질로, 잔류 알칼리(Li_2CO_3, LiOH)가 높은 코어인 리튬 인터칼레이션 화합물의 겔화 발생을 완화시키는데에도 도움을 줄 뿐만 아니라, 안정성 향상에 기인하여 열안전성 개선 효과를 얻을 수 있다.

[0045] 상기 안정화제로 아세트산, 아세틸아세톤, 옥살산, 시트린산(citric acid) 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0046] 상기 리튬 함유 화합물은 리튬 아세테이트, 리튬 나이트레이트, 리튬 하이드록사이드, 리튬 카보네이트, 리튬 아세테이트, 이들의 수화물, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 알루미늄 화합물은 알루미늄 나이트레이트, 알루미늄 하이드록사이드, 알루미늄 아세테이트, 이들의 수화물, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 또한, 상기 M-함유 화합물은 M-함유 나이트레이트, M-함유 하이드록사이드, M-함유 카보네이트, M-함유 아세테이트, 이들의 수화물 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0047] 상기 인산염으로는 $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, Li_3PO_4 또는 이들의 조합을 들 수 있고, 상기 용매로는 물, 에탄올, 이소프로필알코올, 아세톤, 에틸렌글리콜, 부탄올 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0048] 상기 혼합 공정에서, 상기 리튬 함유 화합물, 상기 알루미늄 함유 화합물, 상기 M-함유 화합물 및 상기 인산염의 사용량은 상기 화학식 1로 표시되는 고체 전해질 화합물이 얻어지도록 적절한 몰비로 조절할 수 있다.

[0049] 상기 혼합 공정에서 안정화제의 사용량은, 상기 리튬 함유 화합물 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 5 중량%부일 수 있다. 안정화제 사용량이 0.01 중량부 미만이면, 안정화제를 사용함에 따른 효과를 거의 얻을 수 없고, 5 중량부를 초과하면, 얻어지는 코팅 화합물을 이용하여 양극 활물질을 제조시, 고율 특성 및 사이클 수명 특성 등의 전지 성능을 오히려 열화시킬 수 있다.

[0050] 상기 혼합액에 리튬 인터칼레이션 화합물을 첨가하여 혼합물을 제조한다. 이때, 상기 혼합액과 상기 리튬 인터칼레이션 화합물의 혼합비는, 최종 양극 활물질 100 중량%에 대하여 생성되는 코팅 화합물의 함량이 0.1 중량% 내지 10 중량%가 되도록 조절하는 것이 적절하다.

[0051] 얻어진 혼합물을 건조 및 소결하여 양극 활물질을 제조한다.

[0052] 상기 건조 공정은 상온 내지 250℃에서 0.5 시간 내지 48 시간 동안 실시할 수 있다. 상기 상온은 20℃ 내지 25℃를 의미한다.

[0053] 상기 소결 공정은 700℃ 내지 1000℃에서 1 시간 내지 48 시간 동안 실시할 수 있다. 상기 소결 공정에서 안정화제가 제거될 수 있으며, 상기 리튬 인터칼레이션 화합물, 즉 코어 표면에 상기 화학식 1로 표현되는 고체 전해질 화합물 및 Li_2MO_3(M은 Ti, Cr, Ga, Fe, Sc, In, Y, L, Mg, Sr 또는 이들의 조합으로부터 선택되는 원소임)을 포함하는 코팅 화합물이 형성될 수 있다.

[0054] 또한, 상기 소결 공정을 실시함에 따라 코팅 화합물에 포함되어 있는 Li_2MO_3가 코어로 확산되어, 코어에 Li_2MO_3가 포함될 수 있다.

[0055] 상기 소결 공정을 상기 온도 및 상기 시간 범위 동안 실시하는 경우, 탄소와 같은 잔여 유기물 없는 균일하고, 안정한 나시콘 화합물, 즉 상기 화학식 1의 고체 전해질 화합물을 코어 표면에 잘 형성시킬 수 있다.

[0056] 상기 공정은 원하지 않는 부산물, 예를 들어 Li_3PO_4, TiO_2, $LiTiOPO_4$, TiP_2O_7 등이 거의 제조되지 않아, 이러한 부산물이 생성되면서 발생될 수 있는 이온 전도도 감소 등의 문제를 방지할 수 있다.

[0057] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0058] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 본 발명의 일 구현예에 따른 양극을 사용할 수 있다.

[0059] 상기 양극 활물질 층에서 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.

[0060] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[0061] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 구체적인 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 덴카 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0063] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.

[0065] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

[0066] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0067] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[0068] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, Si-C 복합체, SiO_x(0 < x < 2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2, Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0069] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.

[0070] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.

[0071] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.

[0072] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0073] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0074] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0075] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li을 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[0076] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 덴카 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0077] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0078] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 음극은 비수용성 바인더를 사용시에는 용매로 N-메틸피롤리돈 등의 유기 용매를 사용할 수 있고, 수용성 바인더를 사용하는 경우에는 용매로 물을 사용할 수 있다.

[0079] 상기 전해질은 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0080] 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0081] 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수

있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

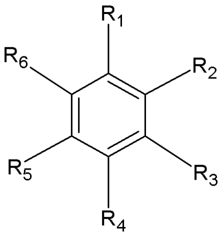
[0082] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0083] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우, 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0084] 상기 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0085] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0086] [화학식 2]

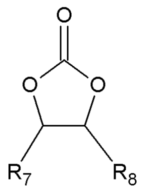
[0087] 

[0088] (상기 화학식 2에서, R_1 내지 R_6는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로겐, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0089] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0090] 상기 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 3의 에틸렌 카보네이트계 화합물, 프로판설톤 등을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0091] [화학식 3]

[0092] 

[0093] (상기 화학식 3에서, R_7 및 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R_7과 R_8 중 적어도 하나는 할로겐기, 시아노기(CN), 니트로기(NO_2) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R_7과 R_8이 모두 수소는 아니다.)

[0094] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0095] 또한, 상기 전해질은 고온 사이클 수명 특성을 향상시키기 위하여, 니트릴계 첨가제를 더욱 포함할 수 있다. 상기 니트릴계 첨가제로는 숙시노니트릴(succinonitrile), 글루타로니트릴(glutaronitrile), 아디포니트릴(adiponitrile), 피멜로니트릴(pimelonitrile), 수베로니트릴(suberonitrile) 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 니트릴계 첨가제의 사용량은 전지 특성을 열화시키지 않으면서, 고온 사이클 수명 특성은 보다 향상시킬 수 있을 정도의 양으로 적절하게 조절하면 되며, 특별하게 한정할 필요는 없다.

[0096] 또한, 상기 전해질은 헥산트리시아나이드 등의 첨가제를 더욱 포함할 수도 있다.

[0097] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl, LiI 및 $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0098] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0099] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0100] 도 1에 본 발명의 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타내었다. 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.

[0101] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0102] (실시예 1)

[0103] 리튬 나이트레이트($LiNO_3$, Aldrich), 알루미늄 나이트레이트 9무수물($Al(NO_3)_3○9H_2O$, Aldrich), 티타늄 부톡사

이드(Ti(OBU)$_4$), Aldrich), 암모늄 포스페이트 모노베이직(ammonium phosphate monobasic, $NH_4H_2PO_4$, Aldrich), 아세트산(CH_3COOH) 및 아세틸아세톤($CH_3COCH_2COCH_3$)을 물과 에탄올의 혼합 용매 중에서 혼합하여, 혼합액(코팅 화합물 전구체 용액)을 제조하였다.

[0104] 상기 혼합액과 $LiCoO_2$를 혼합하여 혼합물을 제조하고, 이 혼합물을 120℃에서 건조하여 건조 생성물을 제조하였다. 상기 혼합액과 LiCoO2의 혼합비는, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이 0.25 중량%가 되도록 조절하였다.

[0105] 상기 건조 생성물을 900℃에서 9시간 동안 소결하여, $LiCoO_2$ 코어 및 이 코어 표면에 층상으로 존재하는 $Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0.1)과 Li_2TiO_3의 코팅 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 이때, 상기 코팅 화합물의 함량은 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.25 중량%였다.

[0106] (실시예 2)

[0107] 900℃ 대신 850℃에서 9시간 동안 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0108] (실시예 3)

[0109] 900℃ 대신 800℃에서 9시간 동안 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0110] (실시예 4)

[0111] 상기 혼합액과 $LiCoO_2$ 혼합비를, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이 0.5 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질에서, 상기 코팅 화합물의 함량은 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.5 중량%였다.

[0112] (실시예 5)

[0113] 상기 혼합액과 $LiCoO_2$ 혼합비를, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이 0.6 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질에서, 상기 코팅 화합물의 함량은 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.6 중량%였다.

[0114] (실시예 6)

[0115] 상기 혼합액과 $LiCoO_2$ 혼합비를, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이 0.75 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질에서, 상기 코팅 화합물의 함량은 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.75 중량%였다.

[0116] (실시예 7)

[0117] 상기 혼합액과 $LiCoO_2$ 혼합비를, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이 0.8 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질에서, 상기 코팅 화합물의 함량은 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 0.8 중량%였다.

[0118] (실시예 8)

[0119] 상기 혼합액과 $LiCoO_2$ 혼합비를, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이 1 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0120] (실시예 9)

[0121] 상기 혼합액과 $LiCoO_2$ 혼합비를, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이

1.2 중량%가 되도록 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질에서, 상기 코팅 화합물의 함량은 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 1.2 중량%였다.

[0122] (실시예 10)

[0123] 900℃ 대신 800℃에서 9시간 동안 소결한 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0124] (비교예 1)

[0125] 리튬 나이트레이트($LiNO_3$, Aldrich), 알루미늄 나이트레이트 9무수물($Al(NO_3)_3 \circ 9H_2O$, Aldrich), 티타늄 부톡사이드($Ti(OBU)_4$), Aldrich) 및 암모늄 포스페이트 모노베이직(ammonium phosphate monobasic, $NH_4H_2PO_4$, Aldrich)을 물과 에탄올의 혼합 용매 중에서 혼합하여, 혼합액을 제조하였다.

[0126] 상기 혼합액와 $LiCoO_2$를 혼합하고, 이 혼합물을 120℃에서 건조하여 건조 생성물을 제조하였다. 상기 혼합액과 $LiCoO_2$ 혼합비를, 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 제조된 코팅 화합물의 함량이 1.2 중량%가 되도록 조절하였다.

[0127] 상기 건조 생성물을 950℃에서 9시간 동안 소결하여 $LiCoO_2$ 코어 및 이 코어 표면에 층상으로 존재하는 $Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0)와 $LiPO_4$의 코어 화합물을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질에서, 상기 코팅 화합물의 함량은 제조된 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여 1.2 중량%였다.

[0128] (비교예 2)

[0129] 950℃ 대신 820℃에서 9시간 동안 소결한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0130] (비교예 3)

[0131] $LiCoO_2$를 양극 활물질로 사용하였다.

[0132] 상기 실시예 1 내지 8의 코팅 화합물 조성, 함량 및 코어 조성, 함량과, 소결 온도를 하기 표 1에, 비교예 1 내지 2의 코팅 화합물 조성, 함량 및 코어 조성, 함량과, 소결 온도를 하기 표 2에 각각 정리하여 나타내었다.

표 1

[0133]

	코팅 화합물($Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0.1)과 Li_2TiO_3) 함량(중량%)	소결 온도(℃)
실시예 1	0.25	900
실시예 2	0.25	850
실시예 3	0.25	800
실시예 4	0.5	900
실시예 5	0.6	900
실시예 6	0.75	900
실시예 7	0.8	900
실시예 8	1.0	900
실시예 9	1.2	900
실시예 10	1.0	800

표 2

[0134]

	코팅 화합물($Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0)과 $LiPO_4$) 함량(중량%)	소결 온도(℃)
비교예 1	1.2	950
비교예 2	1.2	820

[0135] * 리트벨트(Rietvelt) XRD 측정

[0136] 상기 실시예 1, 3과 상기 비교예 1 및 2에서 제조된 혼합액(코팅 화합물 전구체 용액)을 120℃에서 건조하고, 얻어진 건조 생성물을 900℃에서 9시간 동안 소결하여, 화합물을 제조하였다.

[0137] 제조된 화합물의 리트벨트-XRD를 측정하였다. 그 결과 중 실시예 1 및 비교예 1의 결과를 하기 표 3 및 표 4에 각각 나타내고, 실시예 3 및 비교예 2의 결과를 하기 표 5 및 표 6에 각각 나타내었다.

표 3

[0138]

결정상	함량(중량%)
$Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0.1)	99.44
Li_3PO_4	0.00
TiO_2, 루타일(rutile)	0.14
$AlPO_4$	0.35
Li_2TiO_3	0.07
총합	100

표 4

[0139]

결정상	함량(중량%)
$Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0)	19.75
Li_3PO_4	0.66
TiO_2, 루타일(rutile)	0.48
$AlPO_4$	75.47
$LiTiOPO_4$	2.41
TiP_2O_7	1.23
총합	100

표 5

[0140]

결정상	함량(중량%)
$Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0.1)	99.40
Li_3PO_4	0.00
TiO_2, 루타일(rutile)	0.08
$AlPO_4$	0.25
Li_2TiO_3	0.27
총합	100

표 6

[0141]

결정상	함량(중량%)
$Li_{1.3+4x}Al_{0.3}Ti_{1.7-x}(PO_4)_3$(x=0)	13.87
Li_3PO_4	0.38
TiO_2, 루타일(rutile)	0.42
$AlPO_4$	81.71
$LiTiOPO_4$	0.59
TiP_2O_7	3.03
총합	100

[0142] 상기 표 3 및 표 5에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 및 3에서 제조된 코팅 화합물은 성능 감소 원인이 되는 Li_3PO_4가 형성되지 않음을 알 수 있고, 또한, Li_2TiO_3가 일부 포함되어 있음을 알 수 있다. 반면에, 상기 표 4 및 표 6에 나타낸 것과 같이, 비교예 1 및 2에서 제조된 코팅 화합물은 Li_3PO_4가 포함되어 있기에, 성능이 저하될 것으로 예측되며, 아울러, Li_2TiO_3는 포함되어 있지 않음을 알 수 있다.

[0143] * SEM 사진

[0144] 상기 비교예 1에서 제조된 건조 생성물의 표면에 대한 SEM 사진을 도 2에 나타내었다. 또한 실시예 8에 따라 제조된 건조 생성물의 표면에 대한 SEM 사진을 도 3에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 비교예 1에서 제조된 건조 생성물은 $LiCoO_2$ 표면의 층상 구조(layered structure)인 링 패턴이 보이나, 도 3을 보면, 실시예 1에서 제조된 건조 생성물은 작은 입자들이 균일하고 치밀한 구조의 코팅막이 형성되어, 코어인 $LiCoO_2$의 층상 구조를 의미하는 링 패턴이 표면에 나타나지 않음을 알 수 있다.

[0145] 이 결과로부터, 실시예 8의 양극 활물질은 코팅 화합물이 더 소량임에도, 코팅 화합물이 코어 표면에 균일하게 커버하고 있음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 8의 건조 생성물은 표면에 코팅 화합물이 존재함을 알 수 있고, 이로 인하여, 전해액과 직접 접촉하여 반응하는 문제를 효과적으로 억제할 수 있음을 알 수 있다.

[0146] 아울러, 상기 실시예 1 및 2에 따라 제조된 양극 활물질의 표면을 관찰한 SEM 사진을 도 4에 나타내었다(a: 실시예 2(850℃), b: 실시예 1(900℃)). 도 4의 (a)에서 동그라미 부분에 나타낸 링 패턴은, 링 패턴에 작은 입자 알갱이들이 코팅되어, 즉 코팅막이 균일하게 얇게 링 패턴 위에 형성되어, 도 2에 나타낸 것과 다른 링 패턴이 형성된 것임을 알 수 있다.

[0147] 아울러, 도 4의 (b)에서 동그라미 부분은 링 패턴에 작은 입자 알갱이들이 코팅된 것이 보다 명확하게 나타나있음을 알 수 있고, 따라서 소결 온도가 증가함에 따라 활물질 입자 크기가 증가하고, 링 패턴이 보다 확실하게 보임을 알 수 있다. 따라서, 링 패턴이 외부로 노출되는 것을 효과적으로 억제할 수 있어, 전해액과 반응하여 부반응층을 형성하는 문제를 효과적으로 억제할 수 있고, 이에 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있음을 예측할 수 있다.

[0148] 또한, 상기 실시예 10, 비교예 2, 실시예 8 및 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질의 표면을 관찰한 SEM 사진을 도 5에 나타내었다(a: 실시예 10(800℃), b: 비교예 2(820℃), c: 실시예 8(900℃), d: 비교예 1(950℃)). 도 5에 나타낸 것으로부터 비교예 2(b) 및 비교예 1(d)에 따라 제조된 양극 활물질은 코팅 화합물이 표면에 두껍게, 아일랜드(island) 형태로 존재하는 반면, 안정화제를 사용하여 제조된 실시예 10(a) 및 실시예 8(c)에 따라 제조된 양극 활물질은 코팅 화합물이 매끈하면서, 아일랜드 입자를 포함하는 균일한 막 형태로 코팅되어 있음을 알 수 있다.

[0149] * 코팅 함량에 따른 분말 펠렛 밀도 평가

[0150] 상기 실시예 1, 4 및 5와 비교예 3에 따라 제조된 양극 활물질 각각 3.0g을 몰드에 넣고, 상온(25)℃의 온도에서 2.5톤 및 4톤을 30초간 가하여 활물질만으로 제조된 분말 펠렛을 제조하였다. 제조된 분말 펠렛의 밀도를 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내었다. 도 6에 나타낸 것과 같이, 코팅 화합물을 0.25 중량% 내지 0.6 중량% 사용한 실시예 1, 4 및 5의 양극 활물질은 코팅 화합물을 사용하지 않은 비교예 3보다 펠렛 밀도가 향상됨을 알 수 있다.

[0151] (실시예 11)

[0152] 상기 실시예 8에 따라 제조된 양극 활물질 96 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량% 및 덴카 블랙 도전재 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0153] 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 포일에 도포, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0154] 상기 양극, 리튬 금속 대극 및 전해액을 이용하여 통상의 공정으로 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 전해액으로는 1.15M의 $LiPF_6$(리튬염)이 용해된 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 유기 용매(3 : 3 : 4 부피비) 혼합 용매를 사용하였다.

[0155] (비교예 4 및 5)

[0156] 상기 비교예 1 및 2에 따라 제조된 양극 활물질 각각 96 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량% 및 덴카 블랙 도전재 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0157] 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 포일에 도포, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0158] 상기 양극, 리튬 금속 대극 및 전해액을 이용하여 통상의 공정으로 반쪽 전지를 제조하였다. 이때 전해액으로는 1.15M의 $LiPF_6$(리튬염)이 용해된 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 유기 용매(3 : 3 : 4 부피비) 혼합 용매를 사용하였다.

[0159] * 율 특성 평가

[0160] 상기 실시예 11 및 비교예 4에 따라 제조된 반쪽 전지를 상온(25℃)에서 0.1C로 1회 충방전을 실시하여, 충전 용량 및 방전 용량을 측정하여, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다. 또한, 반쪽 전지를 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C 및 2C로 1회 충방전을 실시하여, 각 율에 따른 충전 용량을 하기 표 7에 함께 나타내었으며, 이 결과를 도 7에도 나타내었다.

[0161] 아울러, 1C 충전 용량에 대한 0.1C 충전 용량비(%) 및 1C 충전 용량에 대한 2C 충전 용량비(%)를 하기 표 7에 함께 나타내었으며, 0.1C 충전 용량에 대한 0.2C 충전 용량비(%), 0.5C 충전 용량비(%), 1.0C 충전 용량비(%) 및 2.0C 충전 용량비(%)를 도 8에 나타내었다.

표 7

[0162]

	충전 용량(mAh/g)	방전 용량(mAh/g)	0.2C(mAh/g)	0.5C(mAh/g)	1C(mAh/g)	2C(mAh/g)	0.1C 충전 용량비(%)	2C 충전 용량비(%)
실시예 11	195.78	191.61	189.45	183.19	175.32	164.08	97.9	85.6
비교예 4	196.40	189.50	185.80	180.00	172.80	160.80	98.0	84.9

[0163] 상기 표 7, 도 7 및 도 8에 나타낸 것과 같이, 실시예 11에 따른 전지의 율 특성이 비교예 4보다 우수함을 알 수 있다.

[0164] 상기 실시예 11 및 비교예 4에 따라 제조된 반쪽 전지를 고온(45℃)에서 0.1C로 1회 충방전을 실시하여, 충전 용량 및 방전 용량을 측정하고, 충방전 효율 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

[0165]

	충전 용량(mAh/g)	방전 용량(mAh/g)	충방전 효율(%)
실시예 11	197.66	193.71	98.0
비교예 4	197.29	190.19	96.4

[0166] 상기 표 8에 나타낸 것과 같이, 실시예 11에 따른 전지의 충방전 용량 및 충방전 효율이 비교예 4보다 우수함을 알 수 있다.

[0167] * 상온(25℃) 사이클 수명 특성

[0168] 상기 실시예 11과 상기 비교예 4에 따라 제조된 전지를 상온에서 1.0C로, 4.5V 및 0.05C 컷-오프 조건하에 정전류/정전압 충전 및 1.0C로, 3.0V 컷-오프 조건으로 정전류 방전을 65회 충방전을 실시하여, 1회부터 65회 사이클까지, 각 사이클에 따른 방전 용량을 측정하여, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 또한, 1회 방전 용량에 대한 각 사이클에 따른 방전 용량비인 방전 효율을 도 10에 나타내었다.

[0169] 도 9 및 도 10에 나타낸 것과 같이, 실시예 8의 양극 활물질을 사용하여 제조된 실시예 11의 전지의 상온 사이클 수명 특성이, 비교예 1의 양극 활물질을 사용하여 제조된 비교예 4의 전지보다 매우 우수함을 알 수 있다.

[0170] (실시예 12)

[0171] 상기 실시예 8에 따라 제조된 양극 활물질 96 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량% 및 덴카 블랙 도전재 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0172] 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 포일에 도포, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0173] 인조 흑연 96 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량% 및 덴카 블랙 도전재 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0174] 상기 음극 활물질 슬러리를 Cu 포일에 도포, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0175] 상기 양극, 상기 음극 및 전해액을 이용하여 통상의 공정으로 규격 용량(nominal capacity)이 2800mAh인 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액으로는 0.9M의 $LiPF_6$(리튬염)이 용해된 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트 및 에틸 프로피오네이트의 혼합 유기 용매(3 : 5 : 2 부피비)에, $LiBF_4$ 0.2몰을 첨가하고, 상기 혼합 유기 용매 100 부피부에 대하여, 플루오로에틸렌 카보네이트 6 부피부, 비닐에틸렌 카보네이트 0.5 부피부, 프로판 설톤 2.5 부피부, 숙시노니트릴 5 부피부, 프로판 설톤 1 부피부, 헥산 트리시아나이드 1 부피부를 첨가한 것을 사용하였다.

[0176] (비교예 6)

[0177] 상기 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질 96 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량% 및 덴카 블랙 도전재 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0178] 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 포일에 도포, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0179] 인조 흑연 96 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 2 중량% 및 덴카 블랙 도전재 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0180] 상기 음극 활물질 슬러리를 Cu 포일에 도포, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0181] 상기 양극, 상기 음극 및 전해액을 이용하여 통상의 공정으로 론 용량(norminal capacity)이 2800mAh인 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액으로는 상기 실시예 11에서 사용된 전해액을 사용하였다.

[0182] * 리튬 이차 전지의 상온 사이클 수명 평가 및 두께 측정

[0183] 상기 실시예 12 및 상기 비교예 6에 따라 2개씩 동일하게 제조된 리튬 이차 전지를 상온(25℃)에서 다음 조건으로 충방전을 500회 실시하였다.

[0184] 충전: 1.0C로, 4.4V 및 0.1C 컷-오프 조건 하에서 정전류 및 정전압 충전

[0185] 방전: 1.0C로 3.0V 컷-오프 조건 하에서 정전류 방전

[0186] 50회 사이클마다 1회 충전: 0.2C로, 4.4V 및 0.02C 컷-오프 조건 하에서 정전류 및 정전압 충전

[0187] 50회 사이클 마다 1회 방전: 0.2C로, 2.75V 컷-오프 조건 하에서 정전류

[0188] 충방전에 따른 방전 용량을 측정하여, 그 결과를 도 11a에 나타내었다. 도 11a에서 위에 위치하는 점선 그래프는 C-rate가 0.2C인 경우의 용량만을 나타낸 것이다.

[0189] 도 11a에 나타낸 것과 같이, 실시예 12에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성이 비교예 6의 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성보다 우수함을 알 수 있다.

[0190] 아울러, 충방전을 실시함에 따른 각 사이클에서 전지 두께를 측정하여, 그 결과를 도 11b에 나타내었다. 도 11b에 나타낸 것과 같이, 실시예 12에 따라 제조된 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성이 비교예 6의 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성보다 우수함을 알 수 있다.

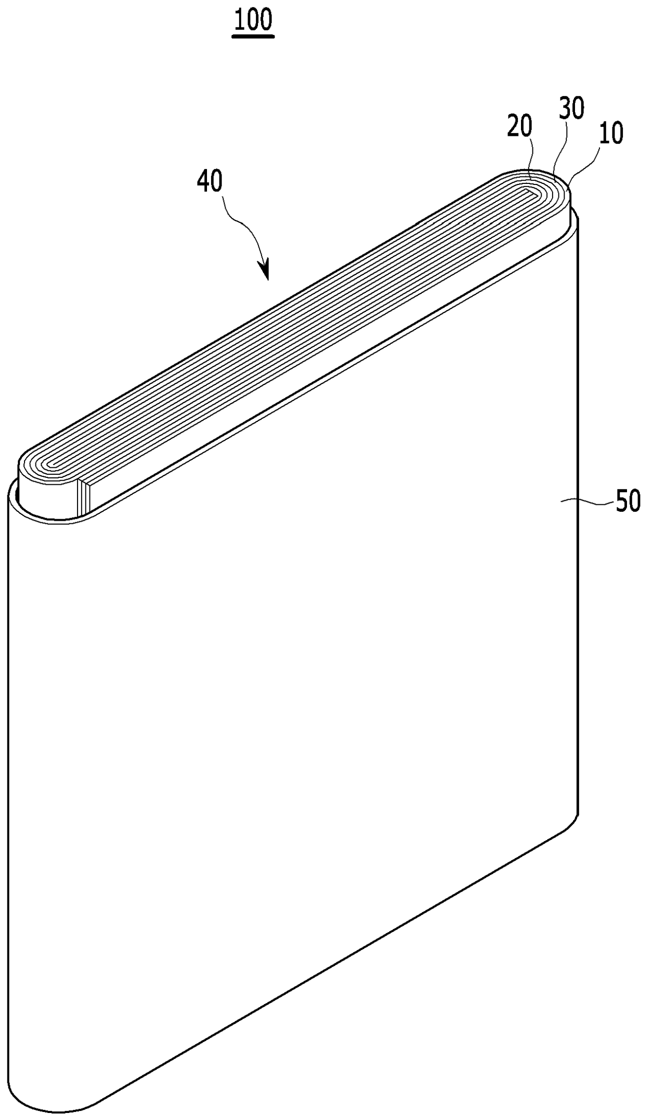
[0191] 또한, 도 11a에 나타낸 방전 용량을, 규격 용량(nominal capacity, 2800mAh)에 대한 각 사이클의 방전 용량 유지율(%)을 계산하여 도 12a에 나타내고, 아울러, 도 11b에 나타낸 전지 두께 결과로부터, 1회 충방전을 실시한 후의 전지 두께에 대하여, 각 사이클에서의 두께 증가율(%)을 계산하여 그 결과를 도 12b에 나타내었다.

[0192] 도 11a, 도 11b, 도 12a 및 도 12b에 나타낸 것과 같이, 실시예 12에 따른 전지의 사이클 수명의 전지 특성이 비교예 5의 전지보다 우수하며, 두께 증가는 비교예 5의 전지보다 작음을 알 수 있다.

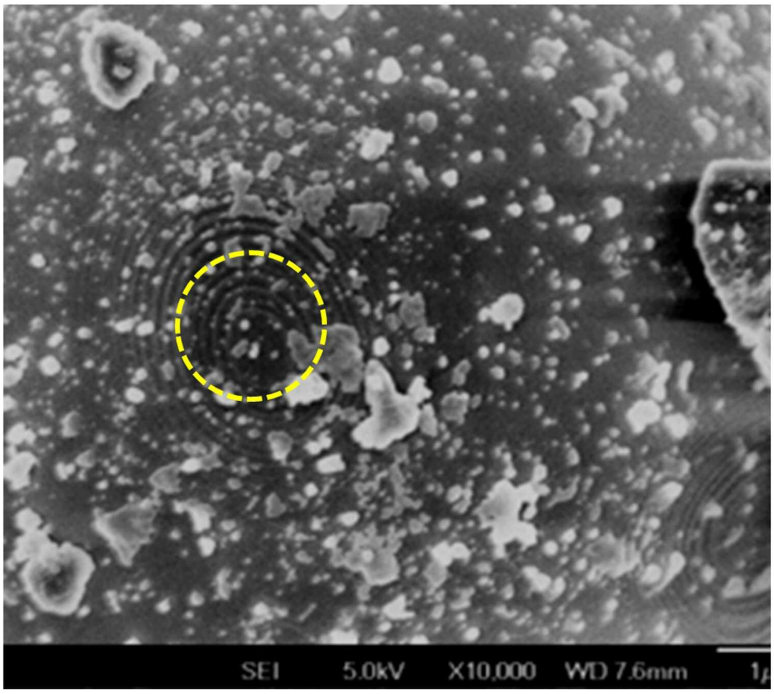
[0193] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

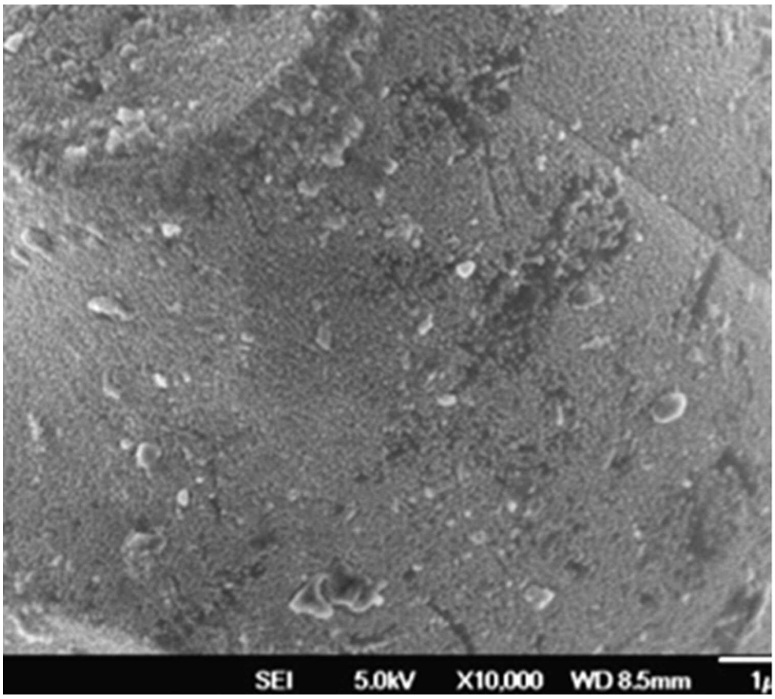
도면1



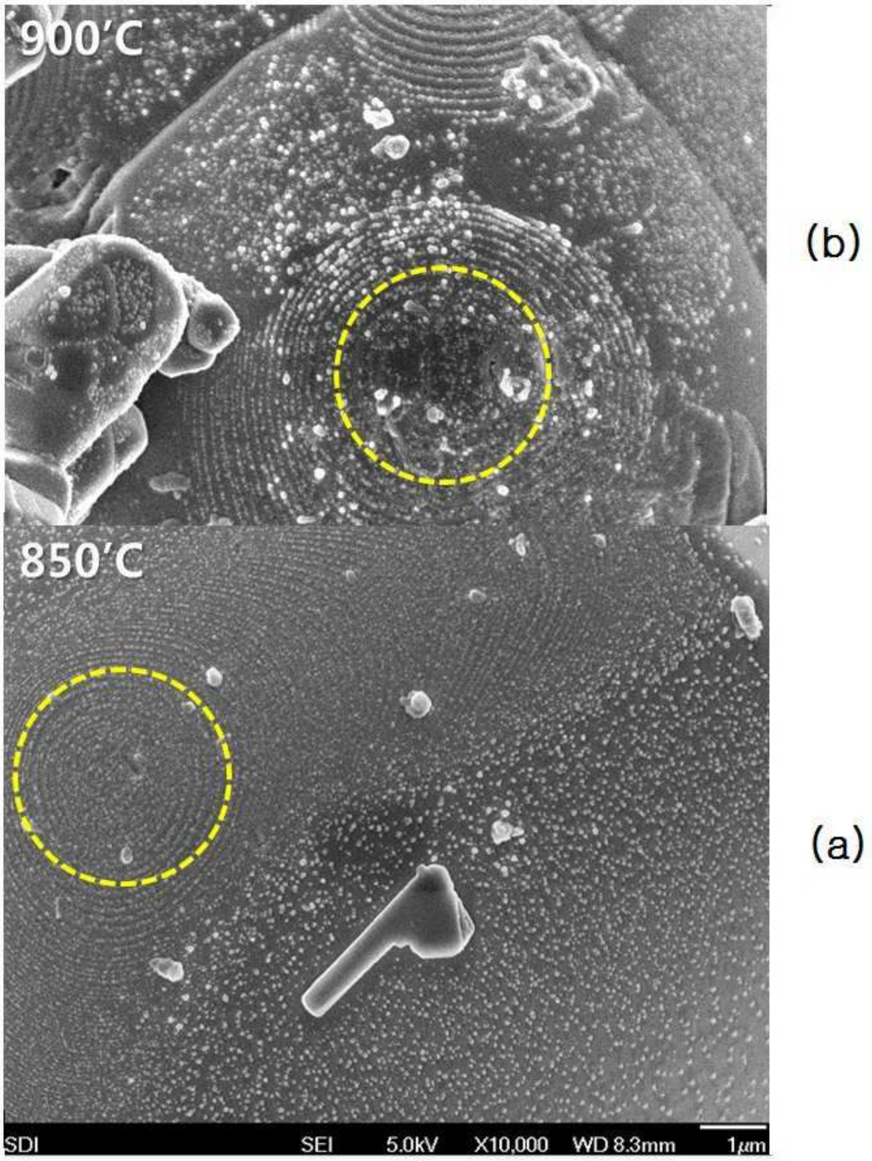
도면2



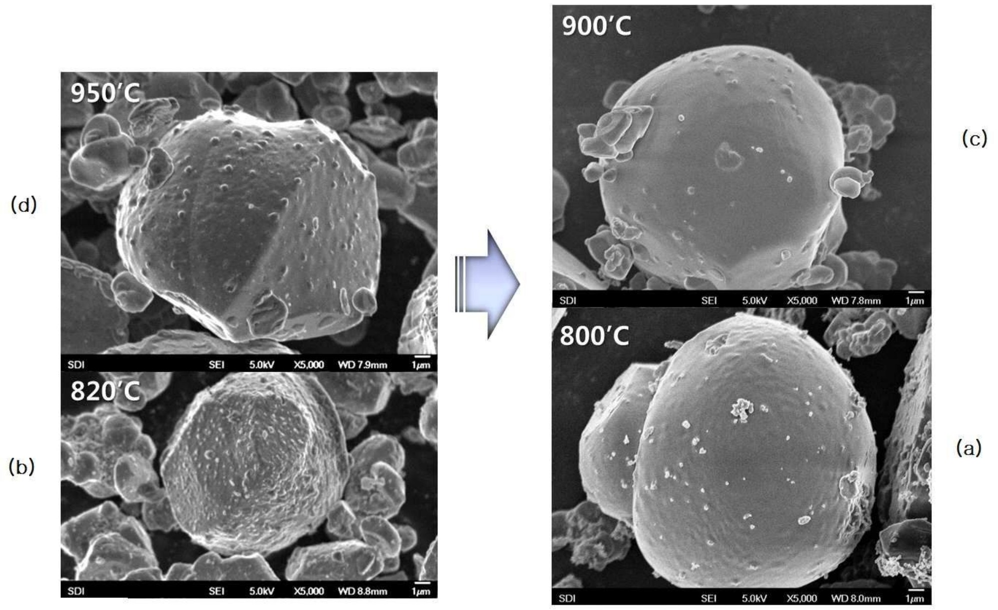
도면3



도면4

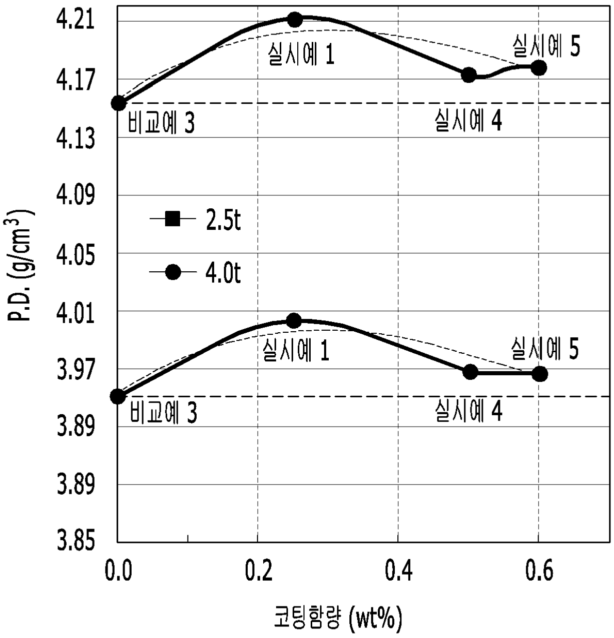


도면5



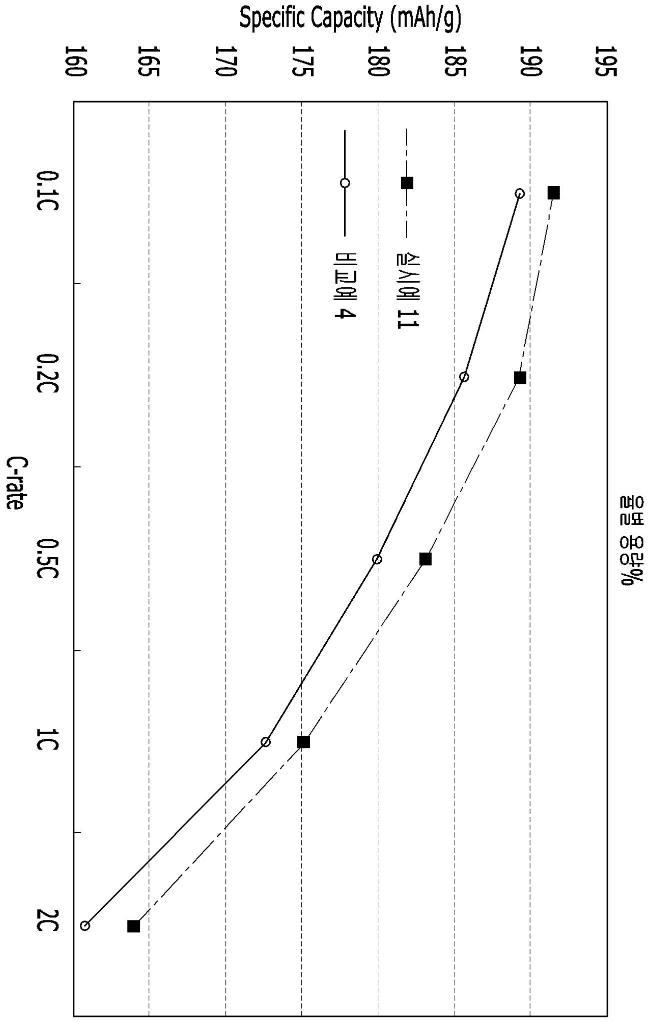
950'C
820'C
900'C
800'C
(d)
(b)
(c)
(a)

도면6

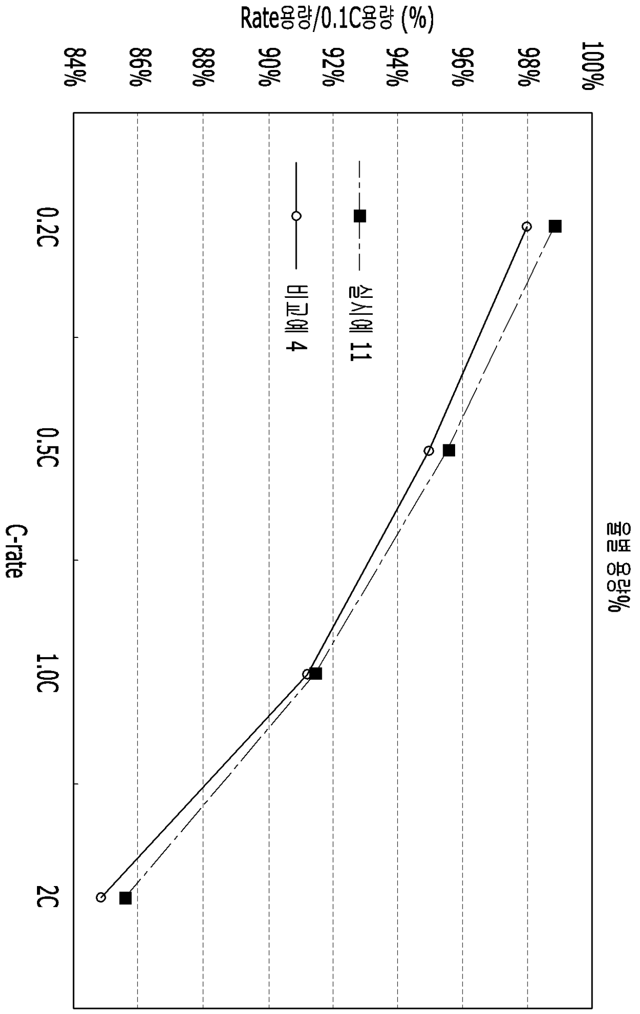


실시예 1
실시예 5
비교예 3
실시예 4
2.5t
4.0t
P.D. (g/cm3)
코팅함량 (wt%)
4.21
4.17
4.13
4.09
4.05
4.01
3.97
3.89
3.89
3.85
0.0
0.2
0.4
0.6

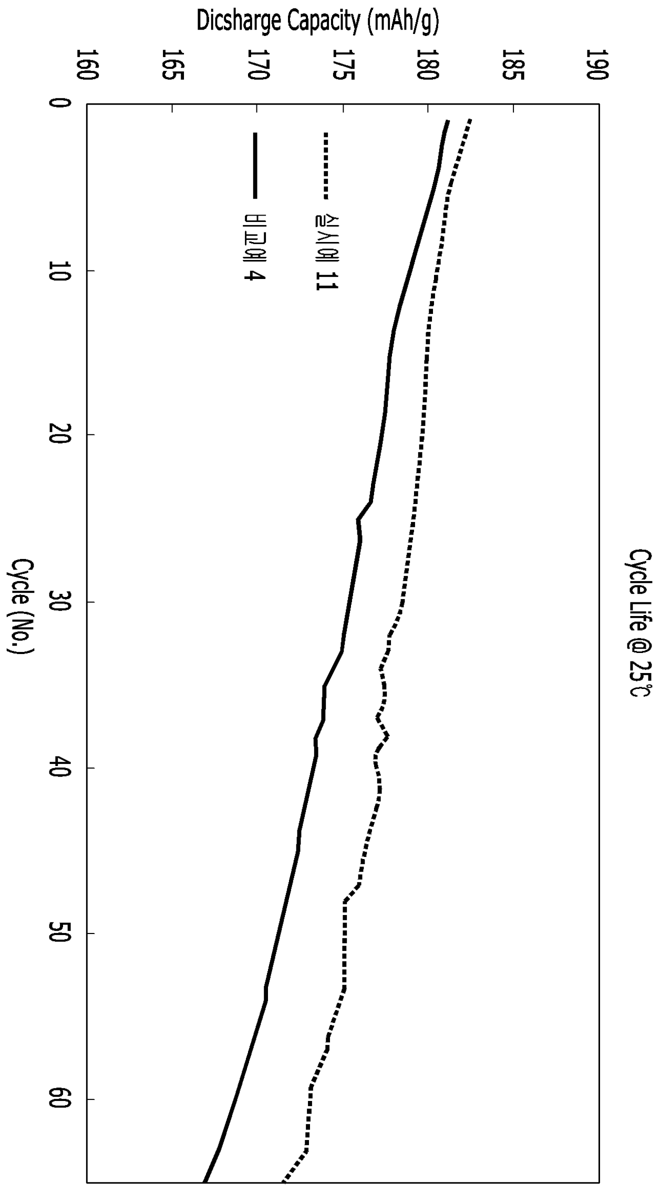
도면7


Specific Capacity (mAh/g)
160
165
170
175
180
185
190
195
0.1C
0.2C
0.5C
1C
2C
C-rate
실시예 11
비교예 4
율별 용량%

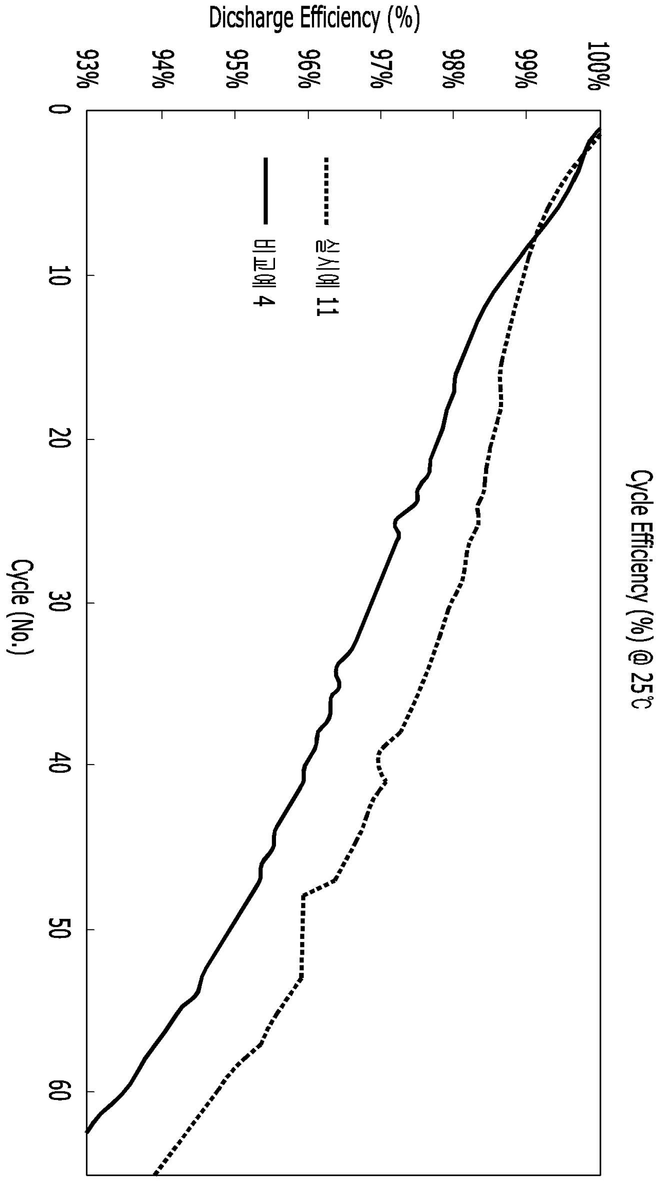
도면8


Rate용량/0.1C용량 (%)
100%
98%
96%
94%
92%
90%
88%
86%
84%
실시예 11
비교예 4
방전 용량%
0.2C
0.5C
1.0C
2C
C-rate

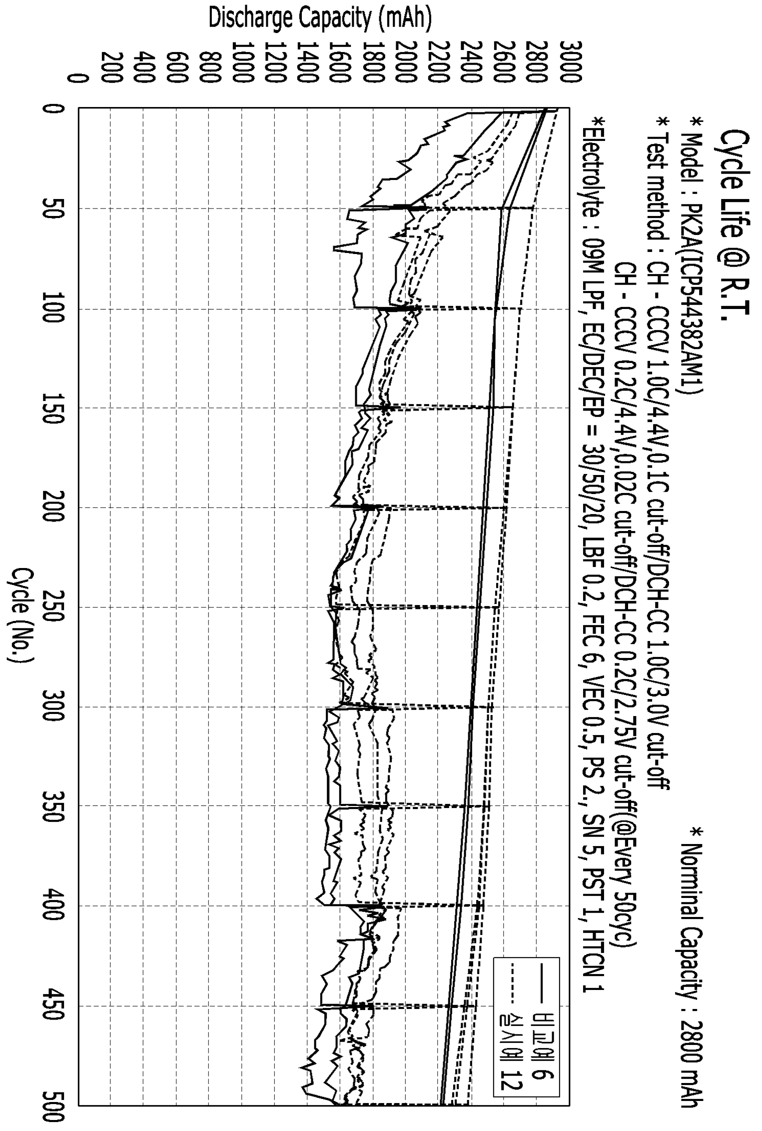
도면9


Cycle Life @ 25℃
Dicsharge Capacity (mAh/g)
160
165
170
175
180
185
190
Cycle (No.)
0
10
20
30
40
50
60
실시예 11
비교예 4

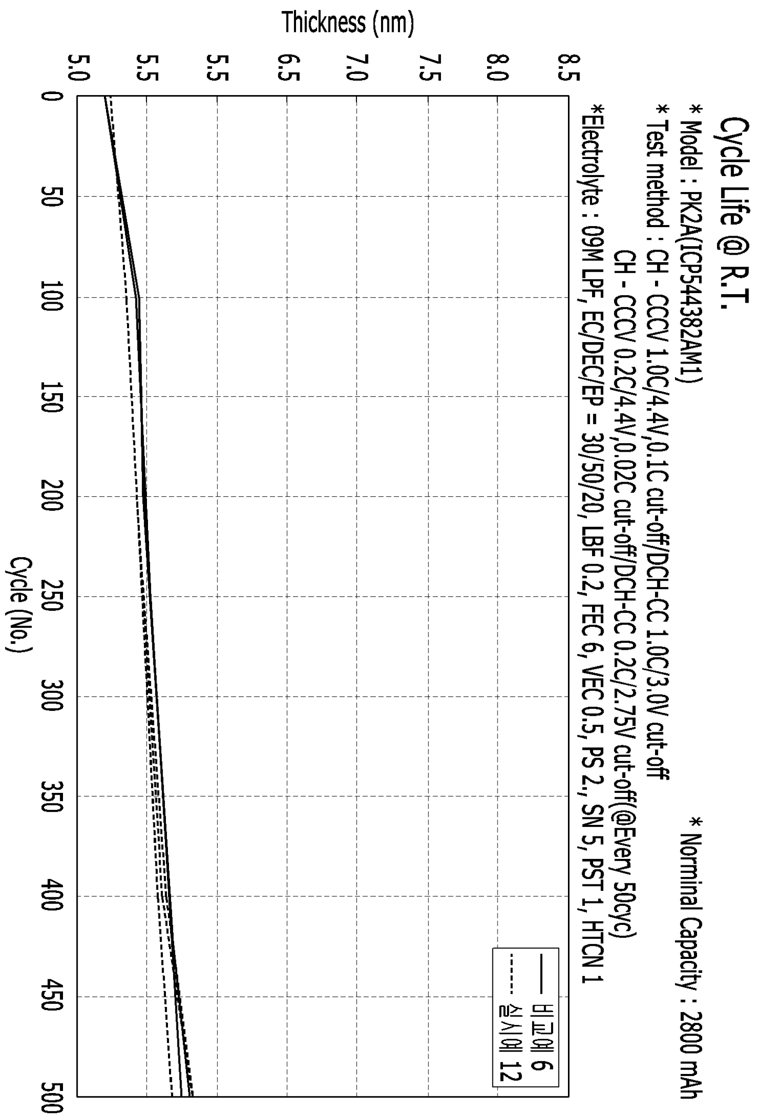
도면10


Cycle Efficiency (%) @ 25℃
Dicsharge Efficiency (%)
100%
99%
98%
97%
96%
95%
94%
93%
0
10
20
30
40
50
60
Cycle (No.)
실시예 11
비교예 4

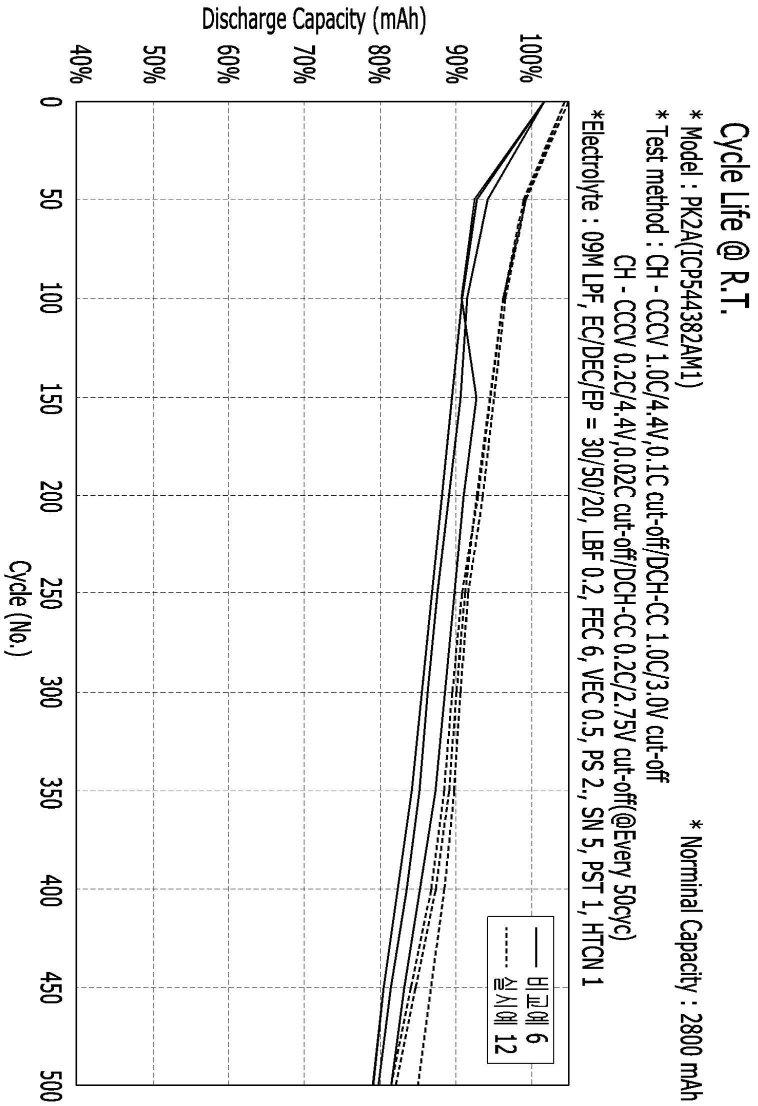
도면11a


Cycle Life @ R.T.
* Model : PK2A(ICP544382AM1)
* Norminal Capacity : 2800 mAh
* Test method : CH - CCCV 1.0C/4.4V,0.1C cut-off/DCH-CC 1.0C/3.0V cut-off
CH - CCCV 0.2C/4.4V,0.02C cut-off/DCH-CC 0.2C/2.75V cut-off(@Every 50cyc)
*Electrolyte : 09M LPF, EC/DEC/EP = 30/50/20, LBF 0.2, FEC 6, VEC 0.5, PS 2., SN 5, PST 1, HTCN 1
Discharge Capacity (mAh)
3000
2800
2600
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Cycle (No.)
비교예 6
실시예 12

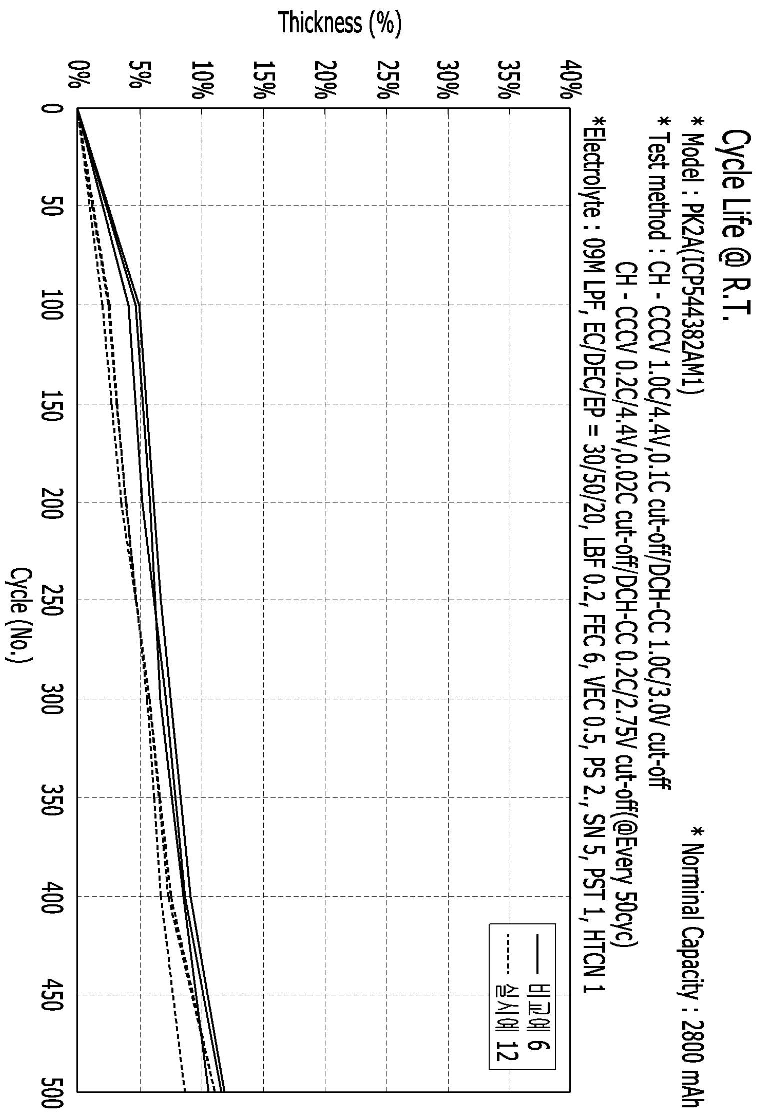
도면11b


Cycle Life @ R.T.
* Model : PK2A(ICP544382AM1)
* Norminal Capacity : 2800 mAh
* Test method : CH - CCCV 1.0C/4.4V,0.1C cut-off/DCH-CC 1.0C/3.0V cut-off
CH - CCCV 0.2C/4.4V,0.02C cut-off/DCH-CC 0.2C/2.75V cut-off(@Every 50cyc)
*Electrolyte : 09M LPF, EC/DEC/EP = 30/50/20, LBF 0.2, FEC 6, VEC 0.5, PS 2., SN 5, PST 1, HTCN 1
Thickness (nm)
8.5
8.0
7.5
7.0
6.5
5.5
5.5
5.0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Cycle (No.)
비교예 6
실시예 12

도면12a


Cycle Life @ R.T.
* Model : PK2A(ICP544382AM1)
* Norminal Capacity : 2800 mAh
* Test method : CH - CCCV 1.0C/4.4V,0.1C cut-off/DCH-CC 1.0C/3.0V cut-off
CH - CCCV 0.2C/4.4V,0.02C cut-off/DCH-CC 0.2C/2.75V cut-off(@Every 50cyc)
*Electrolyte : 09M LPF, EC/DEC/EP = 30/50/20, LBF 0.2, FEC 6, VEC 0.5, PS 2., SN 5, PST 1, HTCN 1
Discharge Capacity (mAh)
100%
90%
80%
70%
60%
50%
40%
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Cycle (No.)
비교예 6
실시예 12

도면12b


Cycle Life @ R.T.
* Model : PK2A(ICP544382AM1)
* Norminal Capacity : 2800 mAh
* Test method : CH - CCCV 1.0C/4.4V,0.1C cut-off/DCH-CC 1.0C/3.0V cut-off
CH - CCCV 0.2C/4.4V,0.02C cut-off/DCH-CC 0.2C/2.75V cut-off(@Every 50cyc)
*Electrolyte : 09M LPF, EC/DEC/EP = 30/50/20, LBF 0.2, FEC 6, VEC 0.5, PS 2., SN 5, PST 1, HTCN 1
Thickness (%)
0%
5%
10%
15%
20%
25%
30%
35%
40%
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Cycle (No.)
비교예 6
실시예 12