



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065624
(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0152272
(22) 출원일자 2018년11월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박준수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
김경민
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
정범영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(74) 대리인
특허법인태평양

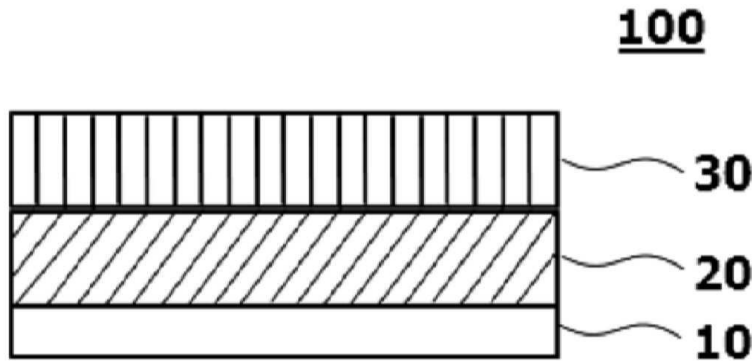
전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(57) 요약

본 발명은 양극 집전체의 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서, 상기 양극 활물질층은 양극 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 다층 구조이고, 상기 제1 양극 활물질층은 양극 활물질, 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과 상이한 제2 바인더를 포함하고, 상기 제2 양극 활물질층은 제2 양극 활물질 및 멜라민계 화합물인 제1 바인더를 포함하는 것인, 이차전지용 양극 및 상기 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것입니다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 집전체의 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서,

상기 양극 활물질층은 양극 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 다층 구조이고,

상기 제1 양극 활물질층은 제1 양극 활물질, 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과 상이한 제2 바인더를 포함하고,

상기 제2 양극 활물질층은 제2 양극 활물질 및 멜라민계 화합물인 제1 바인더를 포함하는 것인, 이차전지용 양극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 멜라민계 화합물은 멜라민산업인, 이차전지용 양극.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 멜라민산업은 멜라민 시아누르산염을 포함하는, 이차전지용 양극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질층은 양극 활물질 100 중량부에 대하여 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 1 내지 30 중량부로 포함하는 것인, 이차전지용 양극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질층은 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 0.5:1 내지 10:1의 중량비로 포함하는 것인, 이차전지용 양극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 바인더는 폴리아미드이미드 및 폴리비닐리덴플루오라이드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 이차전지용 양극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제2 양극 활물질층은 양극 활물질 100 중량부에 대하여 제1 바인더를 1 내지 30중량부로 포함하는 것인, 이차전지용 양극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질층과 제2 양극 활물질층은 5:95 내지 50:50의 두께비를 갖는 것인, 이차전지용 양극.

청구항 9

제1항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 최근에는 전기자동차와 같은 중대형 디바이스의 전원으로서 리튬 이차전지가 이용됨에 따라 리튬 이차전지의 고용량, 고에너지 밀도 및 고출력 및 저비용화가 더욱 요구되고 있다.

[0005] 이러한 리튬 이차전지의 주요 연구 과제 중의 하나는 고용량, 고출력의 전극 활물질을 구현하면서도 이를 이용한 전지의 안정성을 향상시키는데 있다.

[0006] 현재 리튬 이차전지는 내구성과 안정성을 확보하기 위해, 특정 전압 영역(일반적으로, 4.4 V 이하)에서 사용하도록 설계되어 있다. 하지만, 의도치 않게 셀 전위가 그 이상으로 올라갈 수 있는데, 이러한 갑작스러운 셀 전위의 상승은 양극재 내에서 리튬을 탈리시켜 4가의 Co, Ni 이온 등을 더욱 많이 생성하고, 이로부터 가스가 발생하거나 또는 전해액이 산화하는 등의 부반응이 발생하게 되며, 결국 셀의 성능을 저하시키는 원인이 된다.

[0007] 또한, 이처럼 허용된 전류 또는 전압을 초과한 과충전 상태가 지속되면 셀의 내부 온도가 상승하며, 이로 인해 분리막의 수축이 일어나 내부 단락이 발생하게 된다. 이때 생기는 순간적인 과전류로 인해 셀 온도가 급격하게 증가하게 되고, 셀 내부의 가연성 가스와 함께 셀의 폭발 문제가 있다.

[0008] 종래 이차전지의 경우, 과충전에 의한 셀 발화를 방지하기 위하여 셀 내부에 난연제를 사용하거나, 셀 내부의 공기를 제거하는 방법이 사용되었다.

[0009] 이 중 셀 내부에 난연제, 특히 과충전시 난연특성이 우수한 멜라민계 난연제를 추가로 포함할 경우, 전극의 접착력이 저하되어 전극 제조 시, 전극 활물질층과, 집전체층이 분리되는 문제가 있었다.

[0010] 따라서, 전지 내부의 온도 상승을 억제시킬 뿐만 아니라, 과충전이 발생될 경우 신속하게 과충전 종료 전압에 도달하게 되어 안정성이 향상된 전지의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 일본 공개특허 2018-129121호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 과충전시 전지 내부의 온도 상승을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 과충전이 발생하더라도 신속하게 충전 전류를 차단하여 과충전 안정성이 개선된 양극을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 양극 집전체의 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서, 상기 양극 활물질층은 양극 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 다층 구조이고, 상기 제1 양극 활물질층은 양극 활물질, 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 포함하고, 상기 제2 양극 활물질층은 제2 양극 활물질 및 멜라민계 화합물인 제1 바인더를 포함하는 것인, 이차전지용 양극을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 양극을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 양극은 바인더로서 멜라민계 화합물을 특정 함량으로 포함함으로써 상기 멜라민계 화합물에 의해 과충전 시 전지 내부의 온도 증가를 억제할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 멜라민계 화합물은 내부 온도 증가에 의해 연소될 경우, 올리고머를 생성하고, 이러한 올리고머 생성 시 상 변화가 진행되고, 이에 따른 흡열 반응으로 인해 과충전으로 인한 연소열을 흡수할 수 있다. 더불어, 양극 활물질 표면에 생성된 올리고머로 인해 양극 활물질에 의해 발생하는 가스 발생량이 감소되고, 이에 따라 과충전 시 탈 수 있는 연료 가스(fuel gas)가 감소하여 셀 내부의 안정성을 더욱 개선할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 양극은 2층 구조의 양극 활물질층을 포함하며, 제1 양극 활물질층은 상대적으로 제2 바인더의 함량을 증가시키고, 제2 양극 활물질층은 바인더로서 멜라민계 화합물만을 포함함으로써 집전체와 활물질층 간의 접착력을 개선 효과 및 과충전 시 안정성 개선 효과를 극대화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 양극을 나타낸 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0025] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니며, 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.

- [0027] 양극
- [0028] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 양극은, 양극 집전체의 표면에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서, 상기 양극 활물질층은 양극 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 다층 구조이고, 상기 제1 양극 활물질층은 양극 활물질, 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 포함하고, 상기 제2 양극 활물질층은 제2 양극 활물질 및 멜라민계 화합물인 제1 바인더를 포함하는 것이다.
- [0030] 이하, 본 발명에 따른 이차전지용 양극을 보다 상세히 설명한다.
- [0032] 먼저, 상기 양극은 양극 집전체 상에 형성된 다층 구조의 양극 활물질층을 포함한다.
- [0034] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 상기 양극(100)은 도 1에 나타난 바와 같이 상기 양극 집전체(10) 상에 형성된 제1 양극 활물질층(20) 및 상기 제2 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층(30)을 포함하는 다층 구조이다. 상기 다층 구조는 상기 양극 집전체 상에 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층이 서로 번갈아가면서 적층된 구조를 의미한다.
- [0037] 예를 들면, 본원발명은 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력을 향상시킬 뿐만 아니라, 과충전시 전지 내부의 온도 상승을 억제하기 위해서 바인더로서 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 혼합하여 사용한다. 과충전 안정성을 개선하기 위하여 멜라민계 화합물의 비율을 증가시킴에 따라 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 저하되는 문제가 있었다. 반대로, 접착성을 개선하기 위하여 제2 바인더의 비율을 증가시킬 경우, 과충전 안정성 개선 효과가 미미하다는 문제점이 있었다. 또한, 바인더의 총함량을 증가시킬 경우, 셀 내부 저항 증가 또는 에너지 밀도가 감소한다는 문제가 있었다.
- [0038] 따라서, 본 발명자들은 양극 활물질층이 다층 구조, 예를 들면 2층 구조를 가지되, 제1 양극 활물질층은 제1 양극 활물질과, 과충전 시 안정성을 개선할 수 있는 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 접착력 특성이 우수한 제2 바인더를 포함하고, 제2 양극 활물질층은 제2 양극 활물질과, 멜라민계 화합물인 제1 바인더만을 포함함으로써 에너지 밀도의 저하 및 내부 저항 증가 없이 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력을 개선함과 동시에, 과충전 시 전지 내부의 온도 상승을 억제하여 구조 안정성을 개선할 수 있다. 뿐만 아니라, 바인더의 이동(migration)을 억제하여 단층 구조인 경우보다 저항 특성을 더 개선할 수 있다.
- [0040] 이를 보다 구체적으로 설명하면, 본 발명에 따른 상기 제1 양극 활물질층은 제1 양극 활물질, 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 포함하는 것일 수 있다.
- [0042] 상기 제1 양극 활물질은 리튬과 니켈, 코발트 또는 망간 중 적어도 어느 하나 이상의 전이금속을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂); 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂); Li[Ni_aCo_bMn_cM¹_d]O₂(상기 식에서, M¹은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, 0.3 ≤ a < 1.0, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤ 0.1, a+b+c+d=1이다); Li(Li_eM²_{f-e-f}M³_f)O_{2-g}A_g(상기 식에서, 0 ≤ e ≤ 0.2,

$0.6 \leq f \leq 1$, $0 \leq f' \leq 0.2$, $0 \leq g \leq 0.2$ 이고, M^2 는 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M^3 은 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; $Li_{1+h}Mn_{2-h}O_4$ (상기 식에서 $0 \leq h \leq 0.33$), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 화학식 $LiNi_{1-i}M^4O_2$ (상기 식에서, $M^4 = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B$ 또는 Ga이고, $0.01 \leq i \leq 0.3$)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-j}M^5O_2$ (상기 식에서, $M^5 = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ 또는 Ta이고, $0.01 \leq j \leq 0.1$) 또는 $Li_2Mn_3M^6O_8$ (상기 식에서, $M^6 = Fe, Co, Ni, Cu$ 또는 Zn)로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$ 등일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 양극 활물질은 전이금속으로 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 리튬 니켈코발트망간 복합 산화물일 수 있다.

[0044] 상기 멜라민계 화합물인 제1 바인더는 멜라민 또는 멜라민 유도체 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 멜라민산염을 포함하는 것일 수 있다.

[0045] 상기 멜라민계 화합물은 과충전시 이차전지 내부의 온도 상승을 방지할 수 있다. 예를 들면, 이차전지의 과충전시, 전지의 온도 상승에 따라 상기 멜라민계 화합물의 온도 또한 점점 상승하게 되는데, 이때 상기 멜라민계 화합물의 연소가 발생한다. 상기 멜라민계 화합물은 연소되면서 올리고머를 형성할 수 있는데, 과충전에 의해 전지의 온도가 높아지더라도, 상기 양극 활물질의 표면에 형성된 올리고머의 생성과정에서 발생하는 흡열반응으로 인해 양극 활물질로 전달되는 열을 감소시킴으로써 발화할 수 있는 연소물이 감소하여, 안정성을 개선할 수 있다.

[0047] 또한, 상기 멜라민계 화합물이 연소될 경우, 상기 양극 활물질의 표면이 비공극성(non porous) 표면으로 형성될 수 있다. 상기 비공극성 표면은, 양극 활물질의 표면에 생성되어 전지 내부의 단락 전류에 의해 양극 활물질로 전달되는 열 및/또는 산소를 차단할 수 있으며, 이에 따라 난연 특성이 더욱 개선될 수 있다.

[0049] 또한, 상기 멜라민계 화합물과 상이한 제2 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 예를 들면, 상기 제2 바인더는 폴리아미드이미드(PAI) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2 바인더로서 접착력이 우수한 폴리아미드이미드를 사용할 경우, 높은 접착 특성으로 인하여 양극 집전체와 제2 양극 활물질층 간의 접착력을 더욱 개선할 수 있다.

[0051] 상기 제1 양극 활물질층은, 양극 활물질 100 중량부에 대하여 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 1 내지 30중량부, 바람직하게는 1.5 내지 10중량부로 포함할 수 있다.

[0052] 상기 제1 양극 활물질층이 양극 활물질 100 중량부에 대하여 상기 범위로 제1 바인더 및 제2 바인더를 포함할 경우, 에너지 밀도가 우수하고, 양극 집전체와 제2 양극 활물질층 간의 접착력이 개선될 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 바인더 및 제2 바인더의 함량이 상기 범위보다 낮을 경우, 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 낮아 이를 이용하여 전지 제조 시, 전지의 충방전이 진행됨에 따라 양극 집전체와 양극 활물질층이 분리될 수 있다.

[0054] 상기 제1 양극 활물질층은 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 제2 바인더를 0.5:1 내지 10:1, 더 바람직하게는 0.5:1 내지 5:1, 가장 바람직하게는 0.5:1 내지 2.5:1의 중량비로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 양극 활물질층이 제1 바인더 및 제2 바인더를 상기 범위로 포함할 경우, 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력을 개선하면서도, 멜라민계 화합물 포함에 따른 셀 내부의 온도 증가 방지 특성을 구현할 수 있다.

[0055] 예를 들면, 상기 제1 양극 활물질층이 제2 바인더를 상기 범위를 벗어나는 함량으로 포함하여 상기 제2 바인더

의 함량이 상기 범위보다 적을 경우, 접착력이 저하될 수 있고, 상기 제2 바인더의 함량이 상기 범위보다 많을 경우, 멜라민의 흡열 반응이 저하할 수 있다.

[0057] 한편, 상기 제2 양극 활물질층은 상기 제1 양극 활물질층 상에 위치하며, 제2 양극 활물질 및 멜라민계 화합물인 제1 바인더를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 제2 양극 활물질은 리튬과 니켈, 코발트 또는 망간 중 적어도 어느 하나 이상의 전이금속을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂); 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂); Li[Ni_aCo_bMn_cM¹_d]O₂(상기 식에서, M¹은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, 0.3 ≤ a < 1.0, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤ 0.1, a+b+c+d=1이다); Li(Li_eM²_{f-e-f'}M³_{f'})O_{2-g}A_g(상기 식에서, 0 ≤ e ≤ 0.2, 0.6 ≤ f ≤ 1, 0 ≤ f' ≤ 0.2, 0 ≤ g ≤ 0.2이고, M²는 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M³은 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; Li_{1+h}Mn_{2-h}O₄(상기 식에서 0 ≤ h ≤ 0.33), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 화학식 LiNi_{1-i}M⁴_iO₂(상기 식에서, M⁴ = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga이고, 0.01 ≤ i ≤ 0.3)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-j}M⁵_jO₂(상기 식에서, M⁵ = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta이고, 0.01 ≤ j ≤ 0.1) 또는 Li₂Mn₃M⁶O₈(상기 식에서, M⁶ = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn)로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄ 등일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2 양극 활물질은 전이금속으로 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 리튬 니켈코발트망간 복합 산화물일 수 있다.

[0059] 이때, 상기 제1 양극 활물질층에 포함되는 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질층에 포함되는 제2 양극 활물질은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 필요에 따라 적절하게 사용할 수 있다.

[0061] 상기 제2 양극 활물질층은 양극 활물질 100 중량부에 대하여 멜라민계 화합물인 제1 바인더를 1 내지 30중량부, 바람직하게는 1.5 내지 10중량부로 포함하는 것일 수 있다. 상기 제2 양극 활물질층은 바인더로서 멜라민계 화합물만을 포함함으로써, 단일 활물질층을 사용하는 경우에 비해서 더 많은 중량의 멜라민계 화합물을 포함할 수 있다.

[0063] 상기 제1 양극 활물질층 및 상기 제2 양극 활물질층의 두께는 5:95 내지 50:50, 바람직하게는 20:80 내지 50:50, 가장 바람직하게는 40:60 내지 50:50의 두께비로 형성될 수 있다. 상기 범위로 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층을 형성할 경우, 전극 제조의 무리가 없을 정도의 접착력을 가질 정도의 최소한의 두께로 제1 양극 활물질층을 얇게 형성한 후, 제2 양극 활물질층을 형성함으로써 접착력 개선 효과 및 과충전시 안정성 개선 효과를 모두 달성할 수 있다.

[0065] 즉, 본 발명에 따르면 이차전지의 과충전 안정성을 개선하기 위하여 멜라민계 화합물을 포함하되, 종래 멜라민계 화합물 함량 증가에 따른 접착력 저하 문제를 개선하기 위하여 양극활물질층을 2층 구조로 형성함으로써 접착력 및 과충전 안정성 모두를 개선할 수 있는 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[0067] 상기 제1 양극 활물질층 및/또는 상기 제2 양극 활물질층은 필요에 따라 선택적으로 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등

의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 활물질 총 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[0069] 상기 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질, 멜라민계 화합물인 제1 바인더 및 상기 멜라민계 화합물과는 상이한 제2 바인더를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 제1 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 제1 양극 활물질층을 형성하고, 이어서 상기 제1 양극 활물질층 상에 양극 활물질 및 멜라민계 화합물을 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 제2 양극 활물질층 형성용 조성물을 제1 양극 활물질층 상에 도포한 후 건조 및 압연함으로써 양극 집전체 상에 형성된 2층 구조의 양극 활물질층을 포함하는 양극을 제조할 수 있다.

[0070] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[0072] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0074] **리튬 이차전지**

[0075] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제조할 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0076] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[0077] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0079] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[0080] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0082] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0083] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO β (0 < β < 2), SnO $_2$, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될

수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정 피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.

[0084] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량부 내지 99중량부로 포함될 수 있다.

[0086] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량부 내지 10 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0087] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0089] 예를 들면, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[0091] 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0093] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0096] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

- [0097] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; 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; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0099] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 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.
- [0101] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0103] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [0104] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [0105] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.
- [0106] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0107] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0109] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예

는 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.

- [0111] **실시예**
- [0112] **실시예 1**
- [0113] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질, 도전재로서 카본 블랙(super-C65), 바인더로서 폴리아미드이미드(PAI) 및 멜라민 시아누르산염(melamine cyanurate, MC)을 90:5:2.5:2.5의 중량비가 되도록 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 제1 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0114] 이와 별도로, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질, 도전재로서 카본 블랙(super-C65) 및 멜라민 시아누르산염(melamine cyanurate, MC)을 90:5:5의 중량비가 되도록 NMP 용매 중에서 혼합하여 제2 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0115] 두께가 $15\mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일 상에 상기에서 제조한 제1 양극 활물질 슬러리를 도포하고, 130°C 에서 1시간 동안 열처리하고, 압연하여 $60\mu\text{m}$ 두께의 제1 양극 활물질층을 형성하였다. 이어서, 상기 제1 양극 활물질층 상에 상기 제2 양극 활물질 슬러리를 도포하고, 130°C 에서 1시간 동안 열처리하고, 압연하여 $60\mu\text{m}$ 두께의 제2 양극 활물질층을 형성하였고, 이를 이차전지용 양극으로 사용하였다.
- [0117] **실시예 2**
- [0118] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질, 도전재로서 super-C65, 바인더로서 PAI 및 멜라민 시아누르산염(melamine cyanurate, MC)을 90:5:1.5:3.5의 중량비가 되도록 NMP 용매 중에서 혼합하여 제1 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0119] 이와 별도로, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 양극 활물질, 도전재로서 super-C65 및 멜라민 시아누르산염(melamine cyanurate, MC)을 90:5:5의 중량비가 되도록 NMP 용매 중에서 혼합하여 제2 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0120] 상기에서 제조한 제1 양극 활물질 슬러리 및 제2 양극 활물질 슬러리를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 2층 구조의 양극 활물질층을 포함하는 양극을 제조하였다.
- [0122] **비교예 1**
- [0123] Al 호일 상에 상기 실시예 1에서 제조한 제1 양극 활물질 슬러리를 도포하고, 130°C 에서 1시간 동안 열처리하고, 압연하여 $120\mu\text{m}$ 두께의 양극 활물질층을 형성하였고, 이를 이차전지용 양극으로 사용하였다.
- [0125] **비교예 2**
- [0126] Al 호일 상에 상기 실시예 1에서 제조한 제2 양극 활물질 슬러리를 도포하고, 130°C 에서 1시간 동안 열처리하고 압연하여 $120\mu\text{m}$ 두께의 양극 활물질층을 형성하였고, 이를 이차전지용 양극으로 사용하였다.
- [0128] **실험예 1: 과충전 실험**
- [0129] 상기 실시예 1~2, 비교예 1~2에서 제조한 양극을 이용하여 이차전지를 제조하였다.
- [0130] 음극 활물질로서 인조 흑연, 카본 블랙(super-C65) 도전재, 스티렌부타디엔러버(SBR) 바인더를 90:5:5의 중량비로 증류수 용매 중에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 두께가 $10\mu\text{m}$ 인 구리 호일 상에 $150\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하고, 건조한 후, 롤 프레스를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [0131] 상기 실시예 1~2, 비교예 1~2에서 각각 제조한 양극과, 상기에서 제조한 음극을 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리 에틸렌 분리

막(celgard)과 함께 적층하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 에틸렌카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸카보네이트를 1:2:1의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M의 LiPF₆ 용해시킨 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0132] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2 각각의 이차전지를 이용하여 과충전 실험을 수행하였다. 구체적으로 0.3C로 만 충전압(4.2V)까지 0.05C cut off로 충전을 실시한 후, 1시간 휴지 기간을 주어 전압을 안정화 시켰다. 셀 전압이 안정화 된 후, 1C, 8V로 과충전을 실시하였고, 이를 총 5회 실시하여 실시예 1~2 및 비교예 1~2의 이차전지의 과충전 실험을 수행하였고, 그 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	미발화 샘플 최대 온도(℃)	발화 개수 (총 5개)
실시예 1	172	2
실시예 2	121	0
비교예 1	-	5
비교예 2	접착력 저하로 이차전지의 제조가 어려움	

[0134] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~2에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 경우, 5개의 샘플 중 절반 이하의 발화율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 한편, 비교예 1에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 경우, 전극 내 난연제 역할을 수행하는 멜라민계 화합물의 함량이 본원발명 범위 미만으로 포함됨에 따라 과충전시 발화가 발생한 것을 확인할 수 있었다.

[0136] 또한, 비교예 2에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 경우, 바인더로서 멜라민계 화합물만을 포함함에 따라 전극층과 집전체층간의 접착력 저하로 인해 이차전지로서 제조가 어려웠다.

도면

도면1

