



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0034060  
 (43) 공개일자 2012년04월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/58 (2010.01)  
 H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0100234  
 (22) 출원일자 2011년09월30일  
 심사청구일자 2011년09월30일  
 (30) 우선권주장  
 1020100095376 2010년09월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**김종희**  
 대전광역시 유성구 반석서로 109, 704동 1206호  
 (반석동, 반석마을7단지아파트)  
**임형규**  
 대전광역시 유성구 엑스포로 448, 201동 402호 (전민동, 엑스포아파트)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인필엔은지**

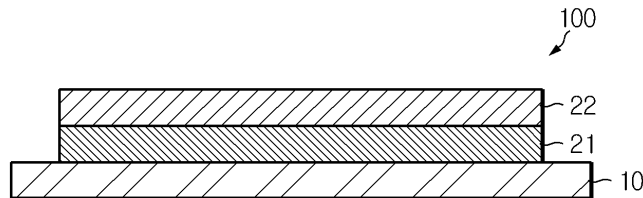
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차전지**

**(57) 요약**

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 리튬 이차전지용 양극은 집전체; 상기 집전체 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제1 합제층; 및 상기 제1 합제층 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제2 합제층;을 포함하며, 상기 제2 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적은 상기 제1 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적 대비 1.2배 이상이다. 본 발명의 리튬 이차전지용 양극은 안전성이 우수하며 고에너지 밀도를 발휘할 수 있으며, 고출력 특성이 우수하다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**김인정**

대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, 3동 523호  
(도룡동, LG화학사원아파트)

**양인석**

경기도 남양주시 도농동 남양APT 714-1605

**박석정**

서울특별시 동대문구 장안벚꽃로 167, 206동 1804호  
(장안동, 래미안장안2차아파트)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

집전체;

상기 집전체 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제1 합제층;  
및

상기 제1 합제층 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제2 합제층;

을 포함하며,

상기 제2 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적은 상기 제1 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적 대비 1.2배 이상인 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적은 상기 제1 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적 대비 1.2배 내지 2.0배 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 합제층의 활물질 입자의 평균입경이 제2 합제층의 활물질 입자의 평균입경보다 큰 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 합제층과 제2 합제층의 양극 활물질의 로딩량은 서로 동일하거나 다른 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제1 합제층의 활물질 로딩량은 5 내지 25 mg/cm<sup>2</sup> 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제2 합제층의 활물질 로딩량은 5 내지 25 mg/cm<sup>2</sup> 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 합제층의 두께는 10 내지 150 $\mu$ m 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2 합제층의 두께는 10 내지 150 $\mu$ m 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말의 입자는 탄소계 물질, 금속 또는 준금속, 및 상기 금속 또는 준금속의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 물질로 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 탄소계 물질은 연화탄소, 경화탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 키시흑연, 열분해 탄소, 액정 피치계 탄소섬유, 탄소 미소구체, 액정피치, 석유계 코크스, 및 석탄계 코크스로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 금속 또는 준금속, 및 상기 금속 또는 준금속의 산화물은 Si, Ti, 및 Al으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 금속 또는 준금속, 및 상기 금속 또는 준금속의 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

**청구항 12**

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체; 상기 전극 조립체를 수납하고 있는 전지 용기; 및 상기 전지 용기 내에 주입된 비수 전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 있어서,

상기 양극은 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 양극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 올리빈형 인산철 리튬을 양극활물질로 사용하고 에너지 밀도가 높은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서, 이러한 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 리튬 이차전지는 이러한 요구를 가장 잘 충족시킬 수 있는 전지로서, 현재 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소재 등의 음극, 리튬 함유 산화물 등으로 된 양극 및 혼합 유기용매에 리튬염이 적당량 용해된 비수 전해액으로 구성되어 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로서는 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 리튬 복합금속 산화물(Li(Ni-Co-Al)O<sub>2</sub>, Li(Ni-Co-Mn)O<sub>2</sub>) 등이 사용되고 있으며, 이 중에서 리튬 코발트 산화물은 03의 층상 결정 구조를 가지고 있어 리튬 이온의 흡장-방출이 매우 용이하여 현재 대부분의 리튬 이차전지에서 사용되고 있다.

[0005] 하지만, 리튬 코발트 산화물은 원료인 코발트가 중금속으로서 친환경적이지 않으며 고가이어서 이를 대체할 수 있는 새로운 양극 활물질에 대한 연구가 계속 진행되어 왔다. 이러한 대안적 양극 활물질로서, 저가이며 안정성이 높은 스피넬형 리튬 망간 산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 및 올리빈형 인산철 리튬 화합물(LiFePO<sub>4</sub>) 등이 제안되었다.

[0006] 이 중에서 올리빈형 인산철 리튬은 매우 안정된 구조를 가지고 있으며, 인산계 재료가 난연성 재료로 사용되는 만큼 재료의 열적 안정성이 매우 우수하여 최근 더욱 강조되고 있는 리튬 이차전지의 높은 안정성 요구에

충족할 수 있는 양극 활물질 재료이다.

[0007] 하지만, 올리빈형 인산철 리튬은 양극 활물질 슬러리 제조 시에 고형분 함량이 80중량% 이상이 되면 점도가 지나치게 높아져 파이프를 통한 이송도 어려워지고 코팅성도 매우 낮아져 양극 제조가 어려워지는 문제가 있다. 올리빈형 인산철 리튬의 고형분 함량이 80중량%를 넘지 못한다는 것은 최근 요구되는 고에너지 밀도를 갖는 전지의 제조에 큰 걸림돌이 되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 안정성이 우수한 올리빈형 인산철 리튬을 사용하면서도 고에너지 밀도를 구현할 수 있고, 고출력 성능이 개선된 리튬 이차전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은, 집전체; 상기 집전체 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제1 합제층; 및 상기 제1 합제층 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제2 합제층;을 포함하며, 상기 제2 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적은 상기 제1 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적 대비 1.2배 이상인 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0010] 바람직하게는, 본 발명에 있어서 상기 제2 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적은 상기 제1 합제층의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적 대비 1.2배 내지 2.0배일 수 있다.

[0011] 본 발명에 있어서, 상기 제1 합제층이 제2 합제층보다 평균입경이 클 수 있다.

[0012] 본 발명에 있어서, 인산철 리튬 양극활물질 분말의 입자는 탄소계 물질, 금속 또는 준금속, 및 상기 금속 또는 준금속의 산화물로 코팅될 수도 있다.

[0013] 본 발명에 따른 양극은 안전성이 높으면서도 고에너지 밀도를 구현할 수 있고, 수명 성능이 개선되어 리튬 이차전지의 양극으로 유용하게 사용될 수 있다.

**발명의 효과**

[0014] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극은 올리빈형 인산철 리튬을 양극 활물질로 사용하여 높은 안전성을 갖는다.

[0015] 또한, 본 발명의 양극은 합제층을 복수의 층으로 구비하여 높은 에너지 밀도를 가질 수 있으며, 상기 복수의 양극 합제층이 비표면적이 서로 달라 집전체와 합제층 사이 및 합제층과 합제층 사이의 접촉성이 높다.

[0016] 또한, 본 발명의 양극은 양극의 외곽층에 상대적으로 비표면적이 큰 활물질층을 형성함으로써 일시에 반응하는 리튬 이온의 양을 많게 함으로써 고출력을 발휘하는 데 매우 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

[0017] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

도 1은 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극의 개략적인 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0018] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0019] 도 1에는 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극(100)의 일 구현예가 개략적으로 도시되어 있다. 하지만, 이하

본 명세서에 기재된 구현예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 구현예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- [0020] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극(100)은 집전체(10) 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제1 합제층(21), 및 상기 제1 합제층 상에 적층되고, 올리빈형 인산철 리튬 양극활물질 분말과 바인더가 혼합되어 형성된 제2 합제층(22)이 순차적으로 적층된 구조를 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극(100)은 상기 제2 합제층(22)에 포함되는 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적이 제1 합제층(21)의 올리빈형 인산철 리튬 양극 활물질 분말의 비표면적 대비 1.2배 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 진술한 바와 같이, 올리빈형 인산철 리튬을 포함하는 양극 합제층을 형성하기 위한 양극 슬러리는 올리빈형 인산철 리튬의 고형분 함량이 80중량% 이상이 될 수 없다. 그러므로 80중량% 이하의 고형분 함량의 올리빈형 인산철 리튬을 포함하는 양극 슬러리로 에너지 밀도를 높이기 위해서는 도포되는 층의 두께를 두껍게 하는 방법을 고려할 수 있다. 그런데, 양극 슬러리의 도포되는 층의 두께를 두껍게 하는 경우에는 건조 과정에서 증발되는 용매의 기체에 의해 합제층에 균열이 발생하는 문제점이 있다.
- [0022] 하지만, 본 발명의 발명자들은 양극 합제층을 2층 구조로 형성하여 상기 문제점을 해결하였다. 즉, 양극 활물질 슬러리를 1차 도포하고 건조하여 용매를 증발시켜 제1 합제층을 형성한 후, 그 위에 다시 양극 활물질 슬러리를 다시 도포하고 건조하여 제2 합제층을 형성함으로써 증발되는 용매에 의한 합제층의 균열을 방지할 수 있다.
- [0023] 나아가, 본 발명의 양극 합제층은 제2 합제층(22)에 포함되는 올리빈형 인산철 리튬 분말의 비표면적이 제1 합제층(21)의 올리빈형 인산철 리튬 분말의 비표면적 대비 1.2배 이상인 것을 특징으로 한다. 양극 활물질 슬러리를 반복적으로 도포하게 되는 경우에는 합제층 사이에서의 계면간 접촉력이 저하될 수 있는데, 본 발명의 발명자들은 각 층간에 사용되는 올리빈형 인산철 리튬의 양극 활물질의 비표면적이 20% 이상 차이가 나는 경우에는 계면간의 접촉력도 우수하게 유지할 수 있다는 것에 착안하여 상기 문제점을 해결하였다.
- [0024] 또한, 본 발명의 양극 합제층에 있어서, 분리막에 접촉하는 제2 합제층(22)의 활물질 비표면적이 집전체에 접촉하는 제1 합제층(21)보다 1.2배 이상으로 비표면적을 갖게 되면 충방전 과정에서 일시에 반응하는 리튬 이온의 양을 많게 할 수 있으므로 고출력을 발휘하는데 매우 효과적이다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 제1 합제층(21) 활물질 비표면적 대비 제2 합제층(22) 활물질의 비표면적은, 구체적으로 요구되는 전지의 사양에 따라 다양하게 채택될 수 있으나, 예를 들면 1.2 내지 2.0배, 바람직하게는 1.2배 내지 1.8배, 보다 바람직하게는 1.25배 내지 1.5배일 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지의 양극에 있어서, 제1 합제층(21)의 활물질 입자의 평균입경은 제2 합제층(22) 활물질 입자의 평균입경보다 크다.
- [0027] 서로 다른 양극 합제층의 양극 활물질 분말의 평균입경이 상기 범위로 차이가 나게 되면 합제층 간의 계면에서 평균입경이 보다 작은 입자가 평균입경이 보다 큰 입자들 사이로 다소간 삽입이 가능하므로 접촉력의 향상에 유리하다. 예를 들면, 두 합제층 중에서 집전체와 접촉하고 있는 합제층(21)이 다른 합제층(22)보다 평균입경이 20% 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 제1 합제층 및 제2 합제층의 각각의 양극 활물질의 로딩량은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한도 내에서 적절하게 채택될 수 있다. 예를 들면, 각각 5 내지 25 mg/cm<sup>2</sup>일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 제1 합제층과 제2 합제층의 각각의 양극활물질 로딩량은 동일할 수도 있고 다를 수도 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 양극 합제층은 제1 합제층의 두께는 10 내지 150 $\mu$ m일 수 있으며, 제2 합제층의 두께는 10 내지 150 $\mu$ m일 수 있다. 제1 합제층 및 제2 합제층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 출력특성이 개선될 수 있다.
- [0030] 본 발명에 따른 양극(100)은 양극 활물질, 바인더 및 유기용매를 포함하는 양극 활물질 슬러리를 집전체(10)에 도포하고 건조하여 양극 합제층을 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [0031] 본 발명에 사용되는 양극 활물질은 올리빈형 인산철 리튬이며, 선택적으로는 상기 올리빈형 인산철 리튬 입자는 당분야에 알려진 코팅물질인 탄소계 물질, 금속 또는 준금속, 및 상기 금속 또는 준금속의 산화물로 코팅될 수 있다. 이러한 코팅을 통해 활물질 입자의 전도성을 향상시키거나 전해액 용매의 활물질 표면에서의 부반응도 방지할 수 있다. 코팅가능한 상기 탄소계 물질로는 연화탄소(soft carbon), 경화탄소(hard carbon), 천연 흑연, 인조 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch

based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches), 석유계 코크스(petroleum derived cokes), 및 석탄계 코크스(tar pitch derived cokes) 등이 있고, 상기 금속 또는 준금속으로는 Si, Ti, Al 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0032] 본 발명에 사용되는 바인더로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 사용되는 유기용매로는 n-메틸피롤리돈(NMP) 등 당분야에서 통상적으로 사용되는 유기용매가 제한없이 사용될 수 있다.
- [0034] 선택적으로, 본 발명에 따른 양극 활물질 슬러리는 도전재를 더 포함할 수 있다. 도전재로는 통상적으로 도전성 탄소가 사용이 되며, 예를 들면 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 캐첸 블랙, 수퍼-P, 탄소 나노 튜브 등 다양한 도전성 탄소재가 사용될 수 있다.
- [0035] 전술한 본 발명의 리튬 이차전지용 양극은, 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터로 이루어진 전극 조립체로 제조되고 이를 전지 용기에 수납한 후, 전지 용기 내에 주입되어 리튬 이차전지로 제조된다. 본 발명에 따른 양극과 함께 전극 조립체를 이루는 음극 및 세퍼레이터, 및 비수 전해액은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따른 음극은 상기 양극과 마찬가지로 음극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전재와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 집전체에 도포하고 건조하여 제조될 수 있다.
- [0037] 음극활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있으며, 리튬에 대한 전위가 2V 미만인 TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>와 같은 금속 산화물도 가능하다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0038] 음극의 바인더, 용매 및 도전재 등은 전술한 양극 제조에 사용되었던 물질을 같이 사용할 수 있다.
- [0039] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 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 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PF<sub>4</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>PF<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>4</sub>PF<sub>2</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>5</sub>PF<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>)<sub>6</sub>P<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sup>-</sup>, (SF<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup> 및 (CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0041] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸 설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저

점도, 저유전을 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0042] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명에서 사용되는 전지 용기는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0044] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0045] **실시예 1**

[0046] <양극의 제조>

[0047] 양극 활물질로 비표면적이  $14\text{m}^2/\text{g}$ 인  $\text{LiFePO}_4$ , 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 도전제로 카본블랙을 89:6:5의 중량비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 제1 슬러리를 제조하였다.

[0048] 또한, 비표면적이  $21\text{m}^2/\text{g}$ 인  $\text{LiFePO}_4$ 를 양극활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 제1 슬러리와 동일하게 양극 제2 슬러리를 제조하였다.

[0049] 상기 제1 슬러리를 알루미늄 집전체에 코팅하여 제1 합제층을 형성하고(로딩양:  $8\text{ mg/cm}^2$ ), 그 위에 다시 상기 제2 슬러리를 코팅하여 제2 합제층을 형성한 후(로딩양:  $8\text{ mg/cm}^2$ ), 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다. 제1 합제층의 두께는  $35\ \mu\text{m}$ 이었고, 제2 합제층의 두께는  $35\ \mu\text{m}$  이었다.

[0050] <전지의 제조>

[0051] 또한, 음극 활물질로 인조 흑연, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무 및 증점제로 카르복시메틸 셀룰로오스를 96.8:2.2:1의 중량비로 혼합한 후, 물에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 구리 집전체에 코팅한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0052] 에틸렌 카보네이트: 에틸 메틸 카보네이트: 디메틸 카보네이트 = 3:3:4(부피비)의 조성을 가지는 혼합 용매에  $\text{LiPF}_6$ 을 1M 농도가 되도록 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다.

[0053] 이후, 상기 제조된 양극과 음극을 PE 분리막과 중대형 폴리머 전지를 제작한 후, 상기 전해액을 주액하여 전지 제조를 완성하였다.

[0054] **비교예 1**

[0055] <양극의 제조>

[0056] 양극 활물질로 비표면적이  $14\text{m}^2/\text{g}$ 인  $\text{LiFePO}_4$ , 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 및 도전제로 카본블랙을 89:6:5의 중량비로 혼합한 후, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다.

[0057] 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체에 코팅하여 합제층을 형성하고(로딩양:  $12\text{ mg/cm}^2$ ), 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다. 합제층의 두께는  $80\ \mu\text{m}$ 이었다.

[0058] <전지의 제조>

[0059] 또한, 음극 활물질로 인조 흑연, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무 및 증점제로 카르복시메틸 셀룰로오스를 96.8:2.2:1의 중량비로 혼합한 후, 물에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 구리 집전체에 코팅한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0060] 에틸렌 카보네이트: 에틸 메틸 카보네이트: 디에틸 카보네이트 = 3:3:4(부피비)의 조성을 가지는 혼합 용매에  $\text{LiPF}_6$ 을 1M 농도가 되도록 첨가하여 비수 전해액을 제조하였다.

[0061] 이후, 상기 제조된 양극과 음극을 PE 분리막과 중대형 폴리머 전지를 제작한 후, 상기 전해액을 주액하여 전지 제조를 완성하였다.

도면

도면1

