



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0173357
(43) 공개일자 2024년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2024-0176496(분할)
 (22) 출원일자 2024년12월02일
 심사청구일자 2024년12월02일
 (62) 원출원 특허 10-2020-0153024
 원출원일자 2020년11월16일
 심사청구일자 2023년08월31일

(71) 출원인
주식회사 엘지에너지솔루션
 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)
 (72) 발명자
이경민
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원
정범영
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원
 (74) 대리인
김홍균

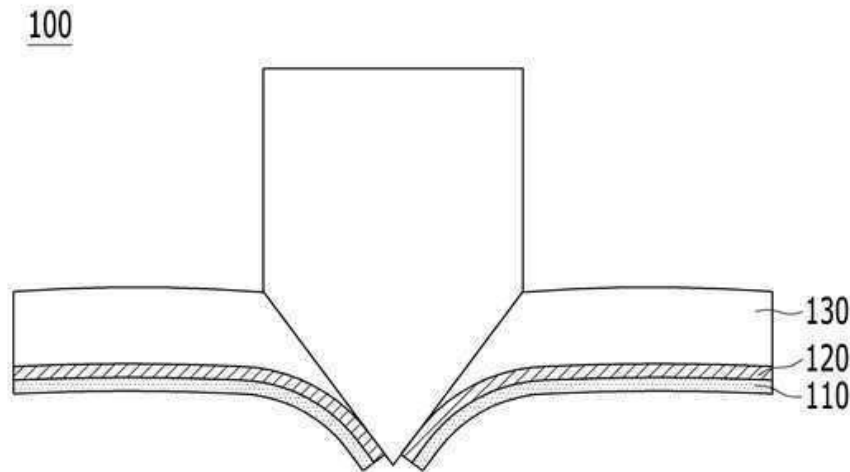
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 양극집전체와 접하는 제 1 양극합제층; 및 상기 제 1 양극합제층 상에 배치되는 1층 이상의 제 2 양극합제층을 포함하고, 상기 제 1 양극합제층은, 제 1 양극활물질, 제 1 바인더를 포함하고, 상기 제 2 양극합제층은, 제 2 양극활물질, 제 2 바인더를 포함하고, 상기 제 1 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은, 상기 제 2 양극활물질의 평균 입경(D₅₀) 보다 작으며, 연신율이 0.5% 내지 2.0%인 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 4/621 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

양극집전체와 접하는 제 1 양극합제층; 및 상기 제 1 양극합제층 상에 배치되는 1층 이상의 제 2 양극합제층을 포함하고,

상기 제 1 양극합제층은, 제 1 양극활물질, 제 1 바인더를 포함하고,

상기 제 2 양극합제층은, 제 2 양극활물질, 제 2 바인더를 포함하고,

상기 제 1 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은, 상기 제 2 양극활물질의 평균 입경(D₅₀) 보다 작으며,

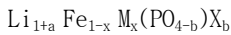
연신율이 0.5% 내지 2.0%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 양극활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 올리빈 구조의 리튬 철인산화물을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극:

[화학식 2]



상기 식에서, M은 Al, Mg 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 양극집전체와 제 1 양극합제층 사이의 접촉력 a는, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 사이의 접촉력 b 보다 큰 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 양극집전체와 제 1 양극합제층 사이의 접촉력 a는, 100N/m 내지 500N/m 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 사이의 접촉력 b는, 10N/m 내지 40N/m 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 제 1 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 1 바인더의 중량비는, 제 2 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 2 바인더의 중량비 보다 큰 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 제 1 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 1 바인더의 중량비는 0.01 내지 0.3인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 제 1 양극합제층의 두께를 A, 제 2 양극합제층의 두께를 B라고 정의하였을 때, $A/B \leq 0.3$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

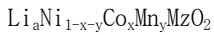
청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 양극활물층의 두께는 1 μ m 내지 20 μ m 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 양극활물질 및 상기 제 2 양극활물질 중의 적어도 하나는, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

[화학식 1]



상기 식에서, M은 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $0.9 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 1$ 이다.

청구항 11

제 1 항의 리튬 이차전지용 양극; 분리막; 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로는 안전성이 향상된 리튬 이차전지용 양극 및 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 전기 자동차와 같은 중대형 디바이스의 전원으로서 리튬 이차전지가 이용됨에 따라 리튬 이차전지의 고용량, 고에너지 밀도, 및 저비용화가 더욱 요구되고 있으며, 이에 따라 고가의 Co를 대체하여 저가의 Ni, Mn, Fe 등을 사용하기 위한 연구들이 활발히 진행되고 있다.

[0005] 이러한 리튬 이차전지의 주요 연구 과제 중의 하나는 고용량, 고출력의 전극 활물질을 구현하면서도 이를 이용한 전지의 안전성을 향상시키는데 있다. 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO₂의 리튬 코발트 복합금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, LiCoO₂는 탈 리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 또 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.

[0006] LiCoO₂를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간 복합금속 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMn₂O₄ 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄ 등) 또는 리튬 니켈 복합금속 산화물(LiNiO₂ 등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200mAh/g의 높은 가역 용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈 복합금속 산화물에 대한 연구 및 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, LiNiO₂는 LiCoO₂와 비교하여 열 안정성이 나쁘고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 파열 및 발화를 초래하는 문제가 있다.

[0007] 이에 따라, LiNiO₂의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)나 망간(Mn)으로 치환하는 방법이 제안되었다. 그러나 니켈의 일부를 코발트로 치환한 LiNi_{1-a}Co_aO₂ (a=0.1~0.3)의 경우 우수한 충·방전특성과 수명특성을 보이나, 열적 안정성이 낮은 문제가 있다. 또, Ni의 일부를 열적 안정성이 뛰어난 Mn으로 치환한 니켈망간계 리튬 복합금속 산화물 및 Mn과 Co으로 치환한

니켈코발트망간계 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 산화물'이라 함)의 경우 상대적으로 사이클 특성 및 열적 안정성이 우수하다는 장점이 있지만, 관통 저항이 낮아 못과 같은 금속체가 침투 시 내부 단락이 되지 않는바, 순간적인 과전류로 인한 발화 또는 폭발 등의 안전성 측면에서 심각한 문제를 초래할 수 있다.

[0008] 한국공개특허 2019-0047203호는 양극집전체와 양극활물질층 사이에 과충전 방지층을 개재하여 과충전 시 저항을 증가시켜 충전 전류를 차단해 전지의 안전성을 확보하는 기술을 개시하고 있다. 그러나, 상기 선행문헌은 과충전 방지층이 관통 저항이 낮아 침상체에 의한 침투 시 안전성 측면에서 문제를 초래할 수 있다.

[0009] 따라서 외부로부터 못과 같은 금속체가 전극을 관통하는 경우의 관통 저항을 증가시킨 이차전지용 양극에 대한 기술 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허 2019-0047203호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 고용량, 고출력의 성능, 우수한 사이클 특성 및 열적 안정성을 가지면서도, 외부로부터 못과 같은 금속체가 전극을 관통하는 경우의 관통 저항을 증가시킨 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은, 양극집전체와 접하는 제 1 양극합제층; 및 상기 제 1 양극합제층 상에 배치되는 1층 이상의 제 2 양극합제층을 포함하고, 상기 제 1 양극합제층은, 제 1 양극활물질, 제 1 바인더를 포함하고, 상기 제 2 양극합제층은, 제 2 양극활물질, 제 2 바인더를 포함하고, 상기 제 1 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은, 상기 제 2 양극활물질의 평균 입경(D₅₀) 보다 작으며, 연신율이 0.5% 내지 2.0%이다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 양극활물질은, 그 평균 입경(D₅₀)이 3 μ m 이하이고, 그 비표면적이(BET) 3m²/g 이상일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 양극활물질은, 그 평균 입경(D₅₀)이 0.1 μ m 내지 2 μ m 이고, 그 비표면적이(BET) 5m²/g 내지 25m²/g일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에서, 양극집전체와 제 1 양극합제층 사이의 접촉력 a 는, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 사이의 접촉력 b 보다 크다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에서, 양극집전체와 제 1 양극합제층 사이의 접촉력 a는, 100N/m 내지 500N/m이다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에서, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 사이의 접촉력 b는, 10N/m 내지 40N/m이다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 바인더와, 상기 제 2 바인더는 동일한 성질의 바인더이다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에서, 제 1 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 1 바인더의 중량비는, 제 2 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 2 바인더의 중량비 보다 크다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에서, 제 1 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 1 바인더의 중량비는 0.01 내지 0.3이다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에서, 제 1 양극합제층의 두께를 A, 제 2 양극합제층의 두께를 B라고 정의하였을 때, A/B ≤0.3이다.

- [0024] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 양극합제층의 두께는 1 μ m 내지 20 μ m이다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 양극활물질 및 상기 제 2 양극활물질 중의 적어도 하나는, 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함한다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $Li_aNi_{1-x-y}Co_xMn_yMzO_2$
- [0028] 상기 식에서, M은 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $0.9 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 1$ 이다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 양극활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 올리빈 구조의 리튬 철인산화물을 포함한다.
- [0030] [화학식 2]
- [0031] $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_4)_b$
- [0032] 상기 식에서, M은 Al, Mg 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 제 1 양극합제층 및 상기 제 2 양극합제층의 적어도 하나 이상은 도전제를 추가로 더 포함한다.
- [0034] 본 발명의 리튬 이차전지는 전술한 양극; 분리막; 및 음극을 포함한다.
- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 상기 양극집전체와 제 1 양극합제층 사이의 접촉력 a, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 사이의 접촉력 b, 제 2 양극합제층과 분리막 사이의 접촉력 c는, $a > b > c$ 를 만족한다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 상기 제 2 양극합제층과 분리막 사이의 접촉력 c가, 5N/m 내지 30N/m이다.

발명의 효과

- [0038] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지는, 제 1 양극합제층에 포함되는 제 1 양극활물질을 소립자로 구성함에 따라 양극집전체가 소립자의 제 1 양극활물질에 의한 영향으로 연신율이 감소하여 침상 도체에 의한 관통 상황 시, 전극의 파단에 보다 유리하고, 제 1 양극합제층이 집전체의 노출 면적을 감소시킴에 따라 관통 안전성을 향상시킨 효과가 있다.
- [0039] 또한 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 이차전지는, 과충전 시, 제 1 양극합제층의 저항이 증가되어 전극에 흐르는 전류를 감소시킴에 따라 충전이 종료되어 과충전 안전성을 향상시킨 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극의 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 양극의 관통 저항을 설명하기 위한 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

- [0044] 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부뿐 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 이하 본 발명에 대해 자세히 설명한다.
- [0047] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극의 단면도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극(100)은, 양극집전체(110)와 접하는 제 1 양극합제층(120); 및 상기 제 1 양극합제층(120) 상에 배치되는 1층 이상의 제 2 양극합제층(130)을 포함하고, 상기 제 1 양극합제층은, 제 1 양극활물질, 바인더를 포함하고, 상기 제 2 양극합제층은, 제 2 양극활물질, 바인더를 포함하고, 상기 제 1 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은, 상기 제 2 양극활물질의 평균 입경 보다 작으며, 연신율이 0.5% 내지 2.0%이다.
- [0048] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 양극의 관통 저항을 설명하기 위한 개념도이다. 도 2를 참조하면, 본 발명의 양극은, 양극집전체와 접하는 제 1 양극합제층을 구성하는 제 1 양극활물질의 입경을 소립자로 구성하여, 이에 인접한 양극집전체의 연신율을 감소시킨다. 그리고 양극집전체의 감소된 연신율은, 양극의 파단에 보다 유리하여, 외부로부터 못과 같은 금속체가 양극을 관통하는 경우에 양극집전체가 못과 같은 금속체를 따라 연신되지 않고, 파단되므로 그 만큼 양극집전체와 금속체와의 접촉 면적을 감소시킬 수 있으며, 또한 양극집전체가 금속체를 따라 연신되는 경우, 반대 극성을 가지는 음극집전체와 접촉될 수 있는데, 본 발명의 양극은 연신율이 감소되는 결과 양극집전체와 음극집전체의 접촉을 억제할 수 있게 된다. 또한 본 발명의 양극을 구성하는 제 1 양극합제층과 집전체 사이의 접착력이 우수하여 외부로부터 못과 같은 금속체가 양극을 관통하는 경우에 제 1 양극합제층이 양극집전체의 노출 면적을 감소시키므로, 본 발명의 양극은 단락 전류가 감소되어 안전성이 향상되게 된다.
- [0049] 또한 본 발명의 양극은, 고전압 조건에서 제 1 양극활물질 표면의 가스 산화량을 증가시켜 제 1 양극합제층의 전기적 저항을 증가시켜, 제 1 양극합제층이 고전압에서 저항층으로 작용할 수 있으며, 이로 인해 과충전 시 양극의 저항 증가가 현저하여 충전 전류의 감소로 충전 종료를 야기해 안전성을 확보한 효과도 있다.
- [0050] 한편, 도 1은 제 2 양극합제층이 하나의 층으로 구성되어 있는 실시양태를 예시하였지만, 본 발명의 실시양태가 이에 한정되는 것은 아니고, 에너지 밀도나 전도성 향상을 위해 제 2 양극합제층을 2층 이상의 다층 구조로 구성할 수도 있다.
- [0051] 상기 제 1 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은, 상기 제 2 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)의 5 내지 80%일 수 있다.
- [0052] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상대적으로 평균 입경(D₅₀)이 작은 제1 양극활물질을 양극집전체에 인접하도록 양극의 하층부에 코팅하고, 상대적으로 평균 입경(D₅₀)이 큰 제 2 양극활물질을 양극의 상층부에 코팅할 수 있다. 이를 통해 양극집전체에 인접한 제 1 양극합제층은 연신율이 낮아지고, 양극의 상층부에 위치한 제 2 양극합제층은 연신율이 상대적으로 높아질 수 있다.
- [0053] 본 발명에 있어서, 평균 입경(D₅₀)은 입경 분포 곡선에서 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D₅₀)은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)의 측정 방법은, 양극 활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 체적 누적량의 50%에 해당하는 평균 입경(D₅₀)을 산출할 수 있다.
- [0054] 구체적으로, 상기 제 1 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은 3 μ m이하일 수 있다. 보다 더 바람직하게는 상기 제 1 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은 0.1 μ m 내지 2 μ m, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.5 μ m일 수 있다. 상기 제 1 양극활

물질의 평균 입경(D₅₀)이 0.1 μ m 미만일 경우 전극 부반응이 발생하거나, 전극 제조 과정 상 분산성이 쉽지 않은 문제가 있을 수 있으며, 3 μ m를 초과할 경우 양극집전체와의 접착력이 감소하고, 안전성 개선 효과가 미비할 수 있다.

- [0055] 또한 상기 제 1 양극활물질의 비표면적은, 3m²/g 이상이고, 바람직하게는 5m²/g 내지 25m²/g이며, 더욱 바람직하게는 7m²/g 내지 20m²/g이다. 비표면적이 3m²/g 미만이면, 제 1 양극합제층의 연신율이 증가할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0056] 본 발명에 있어서, 비표면적은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.
- [0057] 상기 제 2 양극활물질은 상기 제 1 양극활물질보다 평균 입경(D₅₀)이 상대적으로 큰 대립경 입자일 수 있다.
- [0058] 구체적으로, 상기 제 2 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)은 3 μ m 이상일 수 있고, 구체적으로는 3 내지 50 μ m, 바람직하게는 3 내지 30 μ m 이다. 상기 제 2 양극활물질의 평균 입경(D₅₀)이 3 μ m 미만일 경우 전극 제작 공정 시 압연 과정에서 공정 상의 어려움이 있을 수 있다.
- [0059] 그리고, 상기 제 2 양극활물질의 비표면적은 2m²/g 이하이고, 바람직하게는 0.1m²/g 내지 1.5m²/g이며, 더욱 바람직하게는 0.2m²/g 내지 1.2m²/g이다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극합제층(제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층의 적층체)의 연신율은 0.5% 내지 2%이고, 바람직하게는 0.5% 내지 1.8%, 더욱 바람직하게는 0.6% 내지 1.5% 이다. 본 발명에 있어서의 양극합제층의 연신율은 UTM 장비를 이용하여 측정된 값이며, 양극합제층을 장착한 후 약 5mm/min의 속도로 연신시킬 때 기존 양극합제층 길이 대비 양극합제층이 최대로 연신될 때까지의 길이 변화를 통해 연신율을 측정하였다. 양극합제층의 연신율이 상기 수치 범위를 만족할 대에, 관통 저항을 증가시키면서도 수명 특성 등의 셀 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에서, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극은, 양극집전체와 제 1 양극합제층 사이의 접착력을 a, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 사이의 접착력을 b, 제 2 양극합제층과 분리막 사이의 접착력을 c라고 정의하였을 때, a > b > c 를 만족한다.
- [0062] 이는 외부로부터 못과 같은 금속체가 양극을 관통하였을 때, 금속체와 집전체의 접촉 면적을 최대한 감소시키기 위한 것이다. 즉, 금속체가 양극을 관통할 때에, 양극에 외력이 가해지고, 이는 양극집전체와 제 1 양극합제층 사이, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층의 사이, 제 2 양극합제층과 분리막 사이 각각에 간극을 발생시킬 수 있는데, 접착력 a가 접착력 b 및 접착력 c 보다 상대적으로 크면, 제 1 양극합제층이 제 2 양극합제층으로부터 탈리되더라도, 제 1 양극합제층이 여전히 양극집전체와 부착되어 있기 때문에, 금속체가 양극집전체와 직접 접촉되기 어려운 것이다. 또한 접착력 b가 접착력 c 보다 상대적으로 크면, 제 2 양극합제층이 분리막으로부터 탈리되더라도, 제 2 양극합제층은 제 1 양극합제층에 부착되어 제 1 양극합제층을 보호할 수 있으므로, 금속체의 외력에 의한 제 1 양극합제층이 양극집전체로부터 탈리되려는 경향을 억제할 수 있게 된다.
- [0063] 이때, a는 b의 5 배 내지 12 배, 바람직하게는 6 배 내지 10배의 크기인 것이 바람직하다. a와 b의 관계가 상기 수치 범위를 만족할 때에 관통 안전성 효과가 더욱 잘 발현될 수 있다.
- [0064] 그리고, 상기 집전체와 제 1 양극합제층 사이의 접착력 a는, 100N/m 내지 500N/m 일 수 있고, 바람직하게는, 150N/m 내지 300N/m 이며, 더욱 바람직하게는 200N/m 내지 300N/m 이다.
- [0065] 상기 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 사이의 접착력 b는, 10N/m 내지 40N/m일 수 있고, 바람직하게는, 15N/m 내지 35N/m 이며, 더욱 바람직하게는 20N/m 내지 35N/m 이다.
- [0066] 상기 제 2 양극합제층과 분리막 사이의 접착력 c는, 상기 접착력 b 보다 작은 범위에서 5N/m 내지 30N/m일 수 있고, 바람직하게는 7N/m 내지 25N/m이며, 더욱 바람직하게는 10N/m 내지 20N/m이다.
- [0068] *본 발명의 제 1 양극합제층 및 제 2 양극합제층은 바인더를 포함하고 있으며, 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생

셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극합제층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에서, 제 1 양극합제층에 포함되는 제 1 바인더와, 제 2 양극합제층에 포함되는 제 2 바인더는 동일한 성질의 바인더일 수 있다. 예를 들어 제 1 바인더가 친수성 바인더이면, 제 2 바인더 역시 친수성 바인더일 수 있고, 제 2 바인더가 친유성 바인더라면, 제 2 바인더가 친유성 바인더일 수 있다. 동일한 성질이라는 의미는, 제 1 바인더와 제 2 바인더의 종류가 동일한 실시양태도 포함하는 개념이다.

[0070] 하나의 구체적 예에서, 제 1 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 1 바인더의 중량비는, 제 2 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 2 바인더의 중량비보다 클 수 있다. 본 발명은 제 1 양극합제층에 포함되는 제 1 양극활물질의 입경 및 비표면적과 제 1 양극합제층의 공극률을 소정 조건으로 제어하여, 바인더 함량의 조절 없이도 제 1 양극합제층과 양극집전체 사이의 접촉력 a가 접촉력 b 및 접촉력 c 보다 크도록 제어할 수 있지만, 제 1 양극합제층 중의 제 1 바인더의 함량을 제 2 양극합제층 중의 제 2 바인더의 함량보다 크게 하여 상기 접촉력 a를 보다 크게 할 수 있다. 여기서 바인더의 함량이란 제 1 양극합제층의 총 중량에서 제 1 바인더의 중량이 차지하는 중량비, 제 2 양극합제층의 총 중량에서 제 2 바인더가 차지하는 중량비를 의미한다.

[0071] 이 때 제 1 양극합제층 총 중량을 기준으로 한 제 1 바인더의 중량비는 0.01 내지 0.3일 수 있고, 바람직하게는 0.05 내지 0.2 일 수 있다. 제 1 양극합제층 두께는, 구체적으로 1 μ m 내지 20 μ m일 수 있고, 바람직하게는 1 μ m 내지 10 μ m이다.

[0072] 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 제 1 양극합제층의 두께를 A, 상기 제 2 양극합제층의 두께를 B라고 정의하였을 때, 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층과의 두께비인 A/B 는 0.3 이하일 수 있고, 바람직하게는 0.1 이하이다. 본 발명의 제 1 양극합제층은, 안전성 확보를 위해 마련된 층으로 금속체와 같은 도체에 의한 관통 시, 관통 저항을 증가시킬 수 있을 정도의 두께이면 충분하므로, 두꺼울 필요가 없다.

[0073] 본 발명의 제 1 양극활물질 및/또는 제 2 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0074] [화학식 1]

[0075] $Li_aNi_{1-x-y}Co_xMn_yMzO_2$

[0076] 상기 식에서, M은 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $0.9 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$, $0 \leq x+y \leq 1$ 이다.

[0077] 다만, 상기 제 1 양극활물질 및/또는 제 2 양극활물질이 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물로 반드시 제한되는 것은 아니며, 상기 제 1 양극활물질 및/또는 제 2 양극활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x_1}Mn_{2-x_1}O_4$ (여기서, x_1 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물 (Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiV₃O₄, V₂O₅, CuV₂O₇ 등의バナ듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x_2}M^1_{x_2}O_2$ (여기서, $M^1 = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B$ 또는 Ga 이고, $x_2 = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x_3}M^2_{x_3}O_2$ (여기서, $M^2 = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ 또는 Ta 이고, $x_3 = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $Li_2Mn_3M^3O_8$ (여기서, $M^3 = Fe, Co, Ni, Cu$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $LiNi_{x_4}Mn_{2-x_4}O_4$ (여기서, $x_4 = 0.01 \sim 1$ 임)로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 포함할 수 있다.

[0078] 한편, 상기 제 1 및 제 2 양극활물질은 동일한 조성의 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수도 있고, 상이한 조성의 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수도 있다.

[0079] 본 발명의 바람직한 일 실시예에서, 제 1 양극활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 올리빈 구조의 리튬 철인산화물을 포함하는 것이 바람직하다.

- [0080] [화학식 2]
- [0081] $Li_{1+a} Fe_{1-x} M_x(PO_{4-b})X_b$
- [0082] 상기 식에서, M은 Al, Mg 및 Ti 중에서 선택된 1종 이상이고, X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이다.
- [0083] 상기 올리빈 구조의 양극활물질은, 약 4.5V의 과충전 전압 이상에서 제 1 양극활물질 내의 리튬이 빠져나오면서 부피가 수축하게 되고, 이에 따라 제 1 양극합제층의 도전 패스(Path)를 빠르게 차단시켜 제 1 양극합제층이 절연층으로 작용하여 저항이 증가하게 되고, 충전 전류가 차단되어 과충전 종료 전압에 도달하게 하는 효과가 있다. 따라서 본 발명에서 제 1 양극합제층에 포함되는 제 1 양극활물질을 상기 올리빈 구조의 양극활물질을 선택함으로써, 안전성 향상 측면에서 시너지 효과를 발휘할 수 있게 된다.
- [0084] 한편, 본 발명의 양극은 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층의 활물질 종류가 서로 상이할 수 있다. 가령, 제 1 양극합제층은 제 1 양극활물질로서, 상기 화학식 2로 표시되는 올리빈 구조의 리튬 철인산화물을 포함할 수 있고, 제 2 양극합제층은 제 2 양극활물질로서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 제 1 양극합제층 및 제 2 양극합제층의 적어도 하나 이상은 도전재를 추가로 더 포함한다. 상기 도전재는, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 사용할 수 있다. 상기 도전재는 양극 합제층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [0086] 본 발명에 있어서, 상기 양극집전체는, 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 양극집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극집전체 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.
- [0087] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0089] 또한 본 발명은, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0090] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지 케이스, 및 상기 전지 케이스를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0091] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극합제층을 포함한다.
- [0092] 상기 음극집전체는 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 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극집전체와 마찬가지로, 상기 음극집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네

트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0093] 상기 음극합제층은 음극활물질과 함께 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극합제층은 일례로서 음극집전체 상에 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극합제층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극합제층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0094] 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} ($0 < \beta < 2$), 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), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.
- [0095] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [0096] 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 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0097] 또, 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.
- [0098] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 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; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C_2 내지 C_{20} 의 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 9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

- [0100] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 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.
- [0101] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로에틸렌 카보네이트 등과 같은 할로알킬렌 카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(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 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [0102] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [0103] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [0104] 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] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0108] 실시예 1
- [0109] 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$, BET 비표면적이 $15\text{m}^2/\text{g}$ 인 LiFePO_4 양극활물질 93 중량부, 도전체로서 카본 블랙을 2 중량부, 바인더로서 PVdF 5 중량부를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 제 1 양극활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0110] 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 이고, BET 비표면적이 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 양극활물질 96 중량부, 도전체로서 카본 블랙을 2 중량부, 바인더로서 PVdF 2 중량부를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 제 2 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0111] 알루미늄 호일에 상기 제 1 양극활물질 슬러리 및 상기 제 2 양극활물질 슬러리를 도포하고, 건조 및 압연하여 알루미늄 호일/ 제 1 양극합제층/ 제 2 양극합제층의 구조를 가지는 양극을 제조하였다. 제 1 양극합제층의 두께는 $10\mu\text{m}$, 제 2 양극합제층의 두께는 $80\mu\text{m}$ 였다.
- [0113] 실시예 2 내지 실시예 3
- [0114] 상기 실시예 1에서 제 1 양극활물질 슬러리의 조성을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0116] 비교예 1
- [0117] 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 이고, BET 비표면적이 $0.7\text{m}^2/\text{g}$ 인 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 양극활물질 96 중량부, 도전체로서

카본 블랙을 2 중량부, 바인더로서 PVdF 2 중량부를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 제 1 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0118] 평균 입경(D₅₀)이 1 μ m, BET 비표면적이 15m²/g인 LiFePO₄ 양극활물질 93 중량부, 도전재로서 카본 블랙을 2 중량부, 바인더로서 PVdF 5 중량부를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 제 2 양극활물질 슬러리를 제조하였다.

[0119] 알루미늄 호일에 상기 제 1 양극활물질 슬러리 및 상기 제 2 양극활물질 슬러리를 도포하고, 건조 및 압연하여 알루미늄 호일/ 제 1 양극합제층/ 제 2 양극합제층의 구조를 가지는 양극을 제조하였다. 제 1 양극합제층의 두께는 10 μ m, 제 2 양극합제층의 두께는 80 μ m였다.

[0121] 비교예 2

[0122] 상기 실시예 1에서, 제 1 양극활물질 슬러리에 포함되는 LiFePO₄를, 평균 입경(D₅₀)이 4 μ m이고, 비표면적이 2.8 m²/g 인 LiFePO₄를 사용하고, 제 1 양극활물질 슬러리의 조성을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

표 1

[0123]

	하층부(제1양극합제층)		상층부(제2양극합제층)	
	활물질 종류	조성 (제1활물질/ 도전재/바인더)	활물질 종류	조성 (제2활물질/도전재/ 바인더)
실시예 1	LiFePO ₄	93/2/5	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	96/2/2
실시예 2		88/2/10		96/2/2
실시예 3		83/2/15		96/2/2
비교예 1	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	96/2/2	LiFePO ₄	93/2/5
비교예 2	LiFePO ₄	93/2/5	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	96/2/2

[0124] 실험예 1: 연신율 측정

[0125] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 양극을 시편으로 제작하고, 상기 시편을 UTM 장비에 장착한 후 약 5mm/min의 속도로 연신시킬 때 기존 양극 길이 대비 양극이 최대로 연신될 때까지의 길이 변화를 통해 연신율을 측정하였다. 그리고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0127] 실험예 2: 접착력 측정

[0128] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 양극을 가로 및 세로의 길이가 각각 25mm, 70mm 가 되도록 절단하였다. 이후 분리막을 적층하고, 프레스를 이용하여 70 $^{\circ}$ C, 4MPa조건으로 라미네이션하여 시편을 제작하였다.

[0129] 준비된 시편을 양면 테이프를 이용하여 유리판에 부착하여 고정하였으며, 이때 양극이 유리판에 대면하도록 배치하였다. 인장시험기를 이용하여 시편의 분리막 부분을 25 $^{\circ}$ C에서 100mm/min 속도로 90 $^{\circ}$ 의 각도로 박리하고 이때의 박리력을 실시간으로 측정해 그 평균값을 제 2 양극합제층과 분리막의 계면 접착력 c로 정의하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0130] 제 1 양극합제층과 제 2 양극합제층 간의 계면 접착력 b 및 제 1 양극합제층과 양극집전체 간의 계면 접착력 a 도 상기와 같은 방식으로 측정하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0132] 실험예 3: 관통 안전성 평가

[0133] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 양극을 각각 이용하여 리튬 이차전지를 제

조하였다.

[0134] 먼저 음극활물질로서, 천연흑연, 카본블랙 도전재 및 PVDF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 85:10:5의 중량비로 혼합하여 음극 형성용 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일에 도포하여 음극을 제조하였다.

[0135] 상기 음극과 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 각 양극 사이에 다공성 폴리 에틸렌의 분리막을 개재하여 전극조립체를 제조하고, 상기 각 전극조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피비는 3/4/3)로 이루어진 유기용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[0136] 상기 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 양극을 각각 이용하여 제조된 리튬 이차전지에 대해 PV8450 인증 조건과 동일하게 직경 3mm 금속체를 80mm/sec 속도로 강하하여 셀을 관통시켰을 때의 발화 여부를 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0137]	양극 합제층의 연신율(%)	접착력(N/m)			발화여부 (Pass/Test)
		a	b	c	
실시예 1	0.8	209	26	16	6P/6T
실시예 2	0.9	268	32	18	6P/6T
실시예 3	1.2	298	35	19	6P/6T
비교예 1	2.3	76	22	16	0P/6T
비교예 2	2.1	124	23	15	2P/6T

[0138] 표 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 양극을 포함하는 이차전지는 비교예에 따른 양극을 포함하는 이차전지와 비교해, 관통 안전성이 향상된 효과를 나타낸다. 비교예 1,2의 양극은 a>b>c의 관계를 만족하나 양극의 연신율이 2.0%를 초과한다. 따라서 본 발명에 있어서, 관통 안전성을 향상시키기 위해서는, 양극의 연신율이 2.0% 이하를 만족하는 것이 바람직하다.

[0140] 실험예 4: 과충전 안전성 평가

[0141] 실시예 2 및 비교예 1에 따른 각 양극을 이용해 상기 실험예 3과 동일한 음극, 분리막 재료 및 동일 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다. 제조된 각 리튬 이차전지를 0.33C, 4.2V CCCV 충전하여, SOC 100%인 셀을 준비하였다. 그리고 SOC 100%인 셀을 해당 셀 용량의 10%, 20%로 1C-rate로 CC 충전을 진행하여 SOC 110%, SOC 120%인 셀을 각각 제작하였다. Electrochemical Impedance Spectroscopy를 통해 각 셀의 SOC 100%, 110%, 120% 저항을 측정하였다.

[0142] 그리고, 이 같이 과충전된 전지의 저항은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0143]	SOC 100	SOC 110	SOC 120
실시예 2	0.31	0.93	5.34
비교예 1	0.31	0.73	1.14

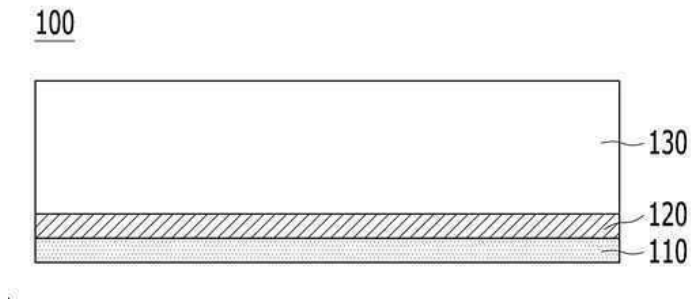
[0144] 상기 표 3의 결과와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 양극은, 구동 가능 충전 상태(SOC 100%, 110%)에서는 비교예에 따른 양극과 유사한 수준의 저항을 나타내나, 과충전 시(SOC 120%)에는 비교예에 따른 양극 대비 저항이 현저하게 증가하였다. 따라서 본 발명의 양극은 과충전 시 저항을 증가시켜 충전 종료를 야기해 안전성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

[0146] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에

서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 도면들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 도면에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

