



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0027929

(43) 공개일자 2016년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0122058

(22) 출원일자 2015년08월28일

심사청구일자 2015년08월28일

(30) 우선권주장

1020140116418 2014년09월02일 대한민국(KR)

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

이규태

서울특별시 관악구 관악로 1, 122H동 101호 (서울대학교 교수아파트)

권미숙

인천광역시 서구 청라에메랄드로 112, 223동 2202호 (연희동, 청라웰카운티19단지아파트)

최아람

경상북도 포항시 북구 흥해읍 달전로 291, 105동 1603호 (대유타운아파트)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 이차 전지용 전극 합제 첨가제, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 이차 전지용 전극 및 이차 전지

(57) 요약

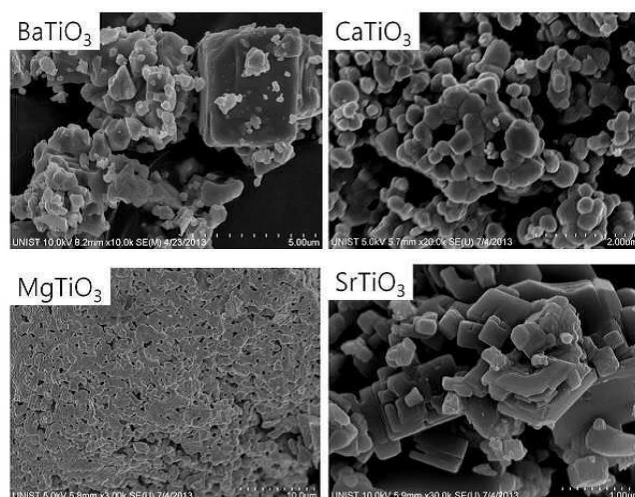
이차 전지용 전극 합제 첨가제, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 이차 전지용 전극 및 이차 전지에 관한 것으로, 구체적으로는, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인, 이차 전지용 전극 합제 첨가제, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 이차 전지용 전극 및 이차 전지를 제공할 수 있다.

[화학식 1]

ABX₃

상기 화학식 1에서, A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고, B는 티타늄(Ti) 및 지르코늄(Zr)으로 구성된 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10046306
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술거점기관지원사업(RCMS)
연구과제명	고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간	2014.06.01~2015.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인,
이차 전지용 전극 합제 첨가제.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,

B는 티타늄(Ti), 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 티타늄산바륨($BaTiO_3$), 티타늄산칼슘($CaTiO_3$), 티타늄산마그네슘($MgTiO_3$), 및 티타늄산스트론튬($SrTiO_3$)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상인 것인,

이차 전지용 전극 합제 첨가제.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 티타늄산바륨($BaTiO_3$)인 것인,

이차 전지용 전극 합제 첨가제.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화합물 분말의 평균 입경은 10 nm 내지 20 μm 인 것인,

이차 전지용 전극 합제 첨가제.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화합물 분말의 질소 기체 흡착에 의한 표면적은 0.5 내지 300 m^2/g 인 것인,

이차 전지용 전극 합제 첨가제.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 화합물 분말의 평균 입경은 300 nm 내지 20 μm 인 것인,
이차 전지용 전극 합제 첨가제.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 화합물 분말의 질소 기체 흡착에 의한 표면적은 0.6 내지 50 m^2/g 인 것인,
이차 전지용 전극 합제 첨가제.

청구항 8

알칼리 토금속 원료 물질 및 티타늄족 금속 원료 물질을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계;
상기 전구체 용액을 교반하여, 겔(gel) 상태의 중간체 화합물을 수득하는 단계; 및
상기 중간체 화합물을 열처리하여, 페로브스카이트 구조의 화합물을 수득하는 단계;를 포함하는,
이차 전지용 전극 합제 첨가제의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것인,
이차 전지용 전극 합제 첨가제의 제조 방법.

[화학식 1]

ABX_3

상기 화학식 1에서,

A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,

B는 티타늄(Ti) 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.

청구항 10

제8항에 있어서,
알칼리 토금속 원료 물질 및 티타늄족 금속 원료 물질을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계;는,
상기 티타늄족 금속 원료 물질에 대한 상기 알칼리 토금속 원료 물질의 몰비율이 0.9:1 내지 1.1:1인 전구체 용액을 제조하는 것인,
이차 전지용 전극 합제 첨가제의 제조 방법.

청구항 11

전극; 및

상기 전극 위에 도포된 전극 합제;를 포함하고,

상기 전극 합제는, 활물질, 도전재, 결합제, 및 이차 전지용 전극 첨가제를 포함하는 것이고,

상기 첨가제는, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인,

이차 전지용 전극.

[화학식 1]

ABX_3

상기 화학식 1에서,

A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,

B는 티타늄(Ti) 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전극 합제 내 첨가제의 함량은,

상기 전극 합제의 고체 성분 100 중량부에 대하여, 상기 첨가제가 0.1 중량부 이상 내지 20 중량부 미만으로 포함된 것인,

이차 전지용 전극.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전극 합제 내 첨가제의 함량은,

상기 전극 합제의 고체 성분 100 중량부에 대하여, 상기 첨가제가 0.4 이상 내지 16 중량부 미만으로 포함된 것인,

이차 전지용 전극.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 활물질은, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합을 포함하는 금속이 리튬과 복합 산화물 및 인화물을 형성한 것 중 1종 이상인 것인,

이차 전지용 전극.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 도전재는, 카본 블랙(carbon black), 흑연, 및 하드 카본(hard carbon)을 포함하는 군 중에서 선택된 하나 이상인 것인,

이차 전지용 전극.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 결합제는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF, Poly Vinylidene Fluoride), 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC, Carboxymethyl Cellulose), 폴리아크릴 산 (PAA, PolyAcrylic Acid) 및 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, Styrene-Butadiene Rubber)를 포함하는 군 중에서 선택된 하나 이상인 것인,

이차 전지용 전극.

청구항 17

제11항에 있어서,

상기 전극의 두께는 10 내지 300 μm 인 것인,

이차 전지용 전극.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 전극은 양극인 것인,

이차 전지용 전극.

청구항 19

양극;

음극;

전해질; 및

세퍼레이터;를 포함하고,

상기 양극 내지 상기 음극 중 적어도 하나 이상은, 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 포함하는 것인,

이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

이차 전지용 전극 첨가제, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 이차 전지용 전극 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

이차 전지의 전극 합제(mixture)는, 에너지를 저장하는 활물질 분말 외에도 다양한 조성물을 포함하여 제조되는 경우가 일반적이다.

- [0004] 구체적으로, 활물질을 비롯한 고체 조성물을 결합제 용액에 분산시켜 슬러리 형태로 혼합하여 제조되며, 이를 금속박에 도포함으로써 마이크론 두께 수준의 후막 형태로 전극을 제작할 수 있다.
- [0005] 이때, 활물질과 결합제의 조합만으로도 전극을 제작할 수 있지만, 통상적으로 결합제는 부도체로서 전극 내부의 전자 전달을 방해하는 요소로 작용하므로, 전극 내 전자 경로를 제공하기 위한 도전재를 필요로 한다.
- [0006] 이는 활물질의 성능을 끌어내기 위해 사용하는 일종의 첨가물로 작용하여, 전극 내부의 저항을 감소시켜 활물질의 성능 발현에 도움을 주게 되는 것이다.
- [0007] 이러한 도전재로는 입경이 수~수십 나노미터 크기의 탄소재가 널리 사용되고 있으나, 탄소재의 특성 상 여러 가지 문제점이 발생하게 된다.
- [0008] 구체적으로, 탄소재의 전기화학적인 비가역성에 의하여, 그 투입량이 늘어날수록 전체 전극 합제의 에너지 밀도가 감소하게 되며, 탄소재의 높은 비표면적으로 인해 전해액과의 부반응이 일어나, 이를 포함하는 이차 전지의 비가역적인 용량을 발생시키는 문제가 있다.
- [0009] 이 뿐만 아니라, 탄소재의 밀도가 활물질에 비해 작은 특성으로 인하여, 그 함량이 증가함에 따라 부피 당 에너지 밀도가 감소되며, 탄소재와 비수계 전해액의 상호 친화도가 작아, 전극의 젖음성 측면에서 약점을 가지고 있다.
- [0010] 이와 같은 문제점에도 불구하고, 전극 합제의 도전성을 제공하는 데에는 도전재가 필수적으로 포함될 필요가 있으므로, 이를 완전히 제거하기 보다는 다른 방법을 통해 문제점을 극복하여야 하지만, 아직까지 이에 대한 연구가 부족한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명자들은, 앞서 지적된 문제점을 해결하기 위하여, 활물질, 결합제, 및 도전재 외에, 추가적으로 전극 합제에 도입되는 물질을 개발하였다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.
- [0013] 본 발명의 일 구현예에서는, ABX₃형 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인, 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 제공할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 간단한 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여, 상기 구조의 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 제조하는 방법을 제공할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 구조의 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 포함하는, 이차 전지용 전극을 제공할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 구조의 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 포함하는, 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인, 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 제공한다.
- [0019] [화학식 1] ABX₃
- [0020] 상기 화학식 1에서,
- [0021] A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,
- [0022] B는 티타늄(Ti), 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.

- [0023] 구체적으로, 상기 화학식 1은 티타늄산바륨(BaTiO_3), 티타늄산칼슘(CaTiO_3), 티타늄산마그네슘(MgTiO_3), 및 티타늄산스트론튬(SrTiO_3)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0024] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1은 티타늄산바륨(BaTiO_3)일 수 있다.
- [0025] 한편, 상기 화합물 분말의 평균 입경은 10 nm 내지 20 μm , 구체적으로는 300 nm 내지 20 μm , 300 nm 내지 10 μm , 50 nm 내지 10 μm , 보다 구체적으로는 50 nm 내지 5 μm 인 것일 수 있다.
- [0026] 이때, 상기 화합물 분말의 질소 기체 흡착에 의한 표면적은 0.5 내지 300 m^2/g , 구체적으로는 0.6 내지 50 m^2/g 인 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 알칼리 토금속 원료 물질 및 티타늄족 금속 원료 물질을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 교반하여, 겔(gel) 상태의 중간체 화합물을 수득하는 단계; 및 상기 중간체 화합물을 열처리하여, 페로브스카이트 구조의 화합물을 수득하는 단계;를 포함하는, 이차 전지용 전극 합제 첨가제의 제조 방법을 제공한다.
- [0029] 구체적으로, 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0030] [화학식 1] ABX_3
- [0031] 상기 화학식 1에서,
- [0032] A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,
- [0033] B는 티타늄(Ti) 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.
- [0034] 한편, 알칼리 토금속 원료 물질 및 티타늄족 금속 원료 물질을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계;는, 상기 티타늄족 금속 원료 물질에 대한 상기 알칼리 토금속 원료 물질의 몰비율이 0.9:1 내지 1.1:1인 전구체 용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전극; 및 상기 전극 위에 도포된 전극 합제;를 포함하고, 상기 전극 합제는, 활물질, 도전재, 결합제, 및 이차 전지용 전극 첨가제를 포함하는 것이고, 상기 첨가제는, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인, 이차 전지용 전극을 제공한다.
- [0037] [화학식 1] ABX_3
- [0038] 상기 화학식 1에서,
- [0039] A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,
- [0040] B는 티타늄(Ti), 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.
- [0041] 이때, 상기 전극 합제 내 첨가제의 함량은, 상기 전극 합제의 고체 성분 100 중량부에 대하여, 상기 첨가제가 0.1 내지 20 중량부로 포함된 것일 수 있고, 0.1 중량부 이상 내지 16 중량부 미만, 구체적으로는 0.4 중량부 이상 내지 16 중량부 미만, 0.4 중량부 이상 내지 8 중량부 미만, 보다 구체적으로는 0.4 중량부 이상 내지 4 중량부 미만으로 포함된 것일 수 있다.
- [0042] 한편, 상기 전극 합제 내 활물질, 도전재, 및 결합제의 각 함량은, 상기 전극 합제의 고체 성분 100 중량부에 대하여, 상기 활물질이 70 내지 95 중량부, 상기 도전재가 2 내지 15 중량부, 상기 결합제가 2 내지 15 중량부로 포함된 것일 수 있다.
- [0043] 상기 활물질은, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합을 포함하는 금속이 리튬과 복합 산화물 또는 인화물을 형성한 것 중 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0044] 상기 도전재는, 카본 블랙(carbon black), 흑연, 및 하드 카본(hard carbon)을 포함하는 군 중에서 선택된 하

나 이상인 것일 수 있다.

[0045] 상기 결합제는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF, Poly Vinylidene Fluoride), 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC, Carboxymethyl Cellulose), 폴리아크릴 산 (PAA, PolyAcrylic Acid) 및 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, Styrene-Butadiene Rubber)를 포함하는 군 중에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.

[0046] 상기 전극의 두께는 10 내지 300 μm 인 것일 수 있다.

[0047] 상기 전극은 양극일 수 있다.

[0049] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 전해질; 및 세퍼레이터;를 포함하고, 상기 양극 내지 상기 음극 중 적어도 하나 이상은, 전술한 것 중 어느 하나의 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 포함하는 것인, 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 강유전체 삼성분계 산화물인 페로브스카이트 구조로 인하여, 이차 전지의 전하 전달(charge transfer) 저항을 개선하고, 궁극적으로는 고율 충방전 특성을 향상시키는 데 기여하는 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 제공할 수 있다.

[0052] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 간단한 졸-겔(sol-gel) 합성법에 의하여 상기 이차 전지용 전극 합제 첨가제의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0053] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기의 첨가제가 최적의 비율로 포함됨으로써, 고율 특성을 향상시키며, 이차 전지의 부반응을 최소화시키고, 싸이클 특성을 향상시키는데 기여하는 이차 전지용 전극을 제공할 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기의 첨가제가 포함됨으로써 고율 충방전 특성이 향상된 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1a은, 본 발명의 일 제조예에 따른 첨가제의 SEM 사진이다.

도 1b는, 본 발명의 일 실시예에 따른 첨가제의 X선 회절 분석 결과이다.

도 2a는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 이차 전지에 대한, 정전류 충방전 실험 결과이다.

도 2b는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 이차 전지에 대한, 0.2 C 사이클의 정전류 충방전 실험 결과이다.

도 2c는, 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 이차 전지에 대한, 전기화학 임피던스 분광법 (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) 실험 결과이다.

도 3a 내지 3d는, 활물질의 종류를 달리하여 수행한, 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 따른 정전류 충방전 실험 결과이다.

도 4a 내지 4b는, 첨가제의 종류를 달리하여 수행한, 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 따른 정전류 충방전 실험 결과이다.

도 5는, 전극의 두께를 달리하여 수행한, 본 발명의 실시예들에 따른 정전류 충방전 실험 결과이다.

도 6a 내지 6b는, 도전재 및 전극 첨가제의 비율을 달리하여 수행한, 본 발명의 실시예들 및 비교예들에 따른 정전류 충방전 실험 결과이다.

도 7a는, 본 발명의 일 제조예에 따른 첨가제의 SEM 사진이다.

도 7b는, 전극 첨가제의 입경을 달리하여 수행한, 본 발명의 실시예들에 따른 정전류 충방전 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0059] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인, 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 제공한다.
- [0060] [화학식 1] ABX_3
- [0061] 상기 화학식 1에서,
- [0062] A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,
- [0063] B는 티타늄(Ti) 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.
- [0064] 이는, 활물질, 도전재, 및 결합제로만 이루어진 종래의 이차 전지용 전극 합제에 대하여, 추가적으로 투입되는 첨가제로서, 이를 포함하여 제조된 이차 전지의 고율 충방전 특성을 향상시키는 데 기여하는 것이다.
- [0065] 구체적으로, 이차 전지의 율속 특성에 영향을 주는 인자로는 크게 세 가지 요인이 있으며, 전극 소재 입자 내에서의 리튬 이온의 확산과 관련된 물질 전달(mass-transfer) 저항, 전해질 및 전극 소재의 계면에서 발생하는 전하 전달(charge transfer) 저항, 그리고 전극 내의 입자 간 전기전도도로 구분된다.
- [0066] 이러한 요인들과 관련하여, 종래에는 이차 전지의 고율 특성을 달성하기 위해, 전극 합제를 구성하는 물질 중 활물질 또는 도전재를 개선하여, 물질 전달 저항 또는 전기전도도를 개선하고자 하는 시도가 있었지만, 여전히 그 한계가 지적되었다.
- [0067] 보다 구체적으로, 물질 전달 저항의 개선을 위한 방안으로는, 리튬의 확산 길이를 감소시킬 수 있는 활물질이 연구 되었으며, 이는 나노미터 크기의 구형 또는 1차원의 막대 형태의 일차 입자, 혹은 이러한 일차 입자가 모여 만들어진 이차 입자 등을 활물질로 이용하는 것이다.
- [0068] 그러나, 이와 같은 나노미터 크기의 활물질의 제조 과정이 복잡하여, 생산 비용이 증가되는 문제로 인하여, 이를 양산하는 데 어려움이 있었다.
- [0069] 한편, 전기전도도의 개선을 위한 방안으로는, 전극 합제 내의 전자 전달 경로를 증가시켜 저항을 줄일 수 있는 도전재가 연구되었으며, 이는 다량의 탄소재 조성물을 투입하는 방법인 것이다.
- [0070] 그러나, 이러한 탄소재는 에너지의 발현과 무관하여 전극의 에너지 밀도를 감소시키며, 비수계 전해액과의 상호 친화도가 떨어지기 때문에 전극의 전해액 젖음성 면에서 약점을 가지면서, 높은 표면적으로 인하여 전해액의 부반응을 동반하는 문제가 있어, 이러한 탄소재 함량을 증가시키는 방법이 능사는 아니었다.
- [0071] 이에, 본 발명자들은 종래의 연구 방향에서 벗어나, 활물질, 도전재, 및 결합제로만 이루어진 전극 합제에, 추가로 투입되는 이차 전지용 첨가제를 개발하기에 이르렀다.
- [0072] 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인, 강유전체 삼성분계 산화물을 이차 전지용 전극 합제 첨가제로 제공하는 바, 이는 전술한 요인 들 중 전하 전달 저항을 개선하는 데 기여할 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 활물질, 도전재, 및 결합제만으로 이루어진 종래의 전극 합제와 달리, 상기의 첨가제를 추가적으로 투입하여 전극 합제를 제조하고, 이를 다시 전극으로 형성하여 이차 전지에 적용할 경우, 상기 첨가제의 유전성에 의하여 전해액 염의 이온 해리가 좀 더 용이하게 이루어질 수 있다.
- [0074] 그 결과, 전해질 및 전극 소재의 계면에서는 알칼리 금속 이온의 전달이 개선되면서, 전하 전달 저항이 감소되며, 이를 통해 고율 충방전 특성이 향상될 수 있는 것이다.
- [0075] 특히, 이는 활물질의 표면을 코팅하는 물질이 아니며, 강유전체 산화물 분말을 전극의 제조 공정 중 추가적으로 투입되는 고체상 첨가제인 것이므로, 전극의 제조 공정 상의 커다란 변화 없이 이차 전지의 고율 특성을 개선할 수 있는 장점이 있다.
- [0076] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공하는 이차 전지용 전극 합제 첨가제에 대해 보다 자세히 설명하기로 한다.

아울러, 상기의 우수한 효과는 이하의 설명 및 실시예를 통해 구체적으로 확인될 수 있다.

- [0077] 상기 화학식 1은 티타늄산바륨(BaTiO_3), 티타늄산칼슘(CaTiO_3), 티타늄산마그네슘(MgTiO_3), 및 티타늄산스트론튬(SrTiO_3)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있고, 구체적으로는 티타늄산바륨(BaTiO_3)일 수 있다.
- [0078] 한편, 상기 화합물 분말의 평균 입경은 10 nm 내지 20 μm , 구체적으로는 300 nm 내지 20 μm , 300 nm 내지 10 μm , 300 nm 내지 10 μm , 50 nm 내지 10 μm , 보다 구체적으로는 50 nm 내지 5 μm 인 것일 수 있다.
- [0079] 구체적으로, 상기 20 μm 을 초과하는 경우, 그 표면적이 작아져서 염의 해리에 대한 기여가 크지 않아, 속도 특성 개선에 한계가 있으며, 상기 10 nm 미만인 경우, 후술할 합성 과정의 어려움이 발생할 수 있기에, 이와 같은 범위로 상기 화합물 분말의 평균 입경을 한정한다.
- [0080] 구체적으로는 300 nm 내지 20 μm , 300 nm 내지 10 μm , 300 nm 내지 10 μm , 50 nm 내지 10 μm , 보다 구체적으로는 50 nm 내지 5 μm 인 경우, 합성이 용이할 뿐만 아니라 표면적이 증가하여 염의 해리를 극대화시킬 수 있는 바, 전하 전달 저항을 최소화 시킴으로써 전지의 고율 특성을 더욱 개선할 수 있으며, 이는 후술할 실시예를 통하여 뒷받침된다.
- [0081] 이때, 상기 화합물 분말의 질소 기체 흡착에 의한 표면적은 0.5 내지 300 m^2/g , 구체적으로는 0.6 내지 50 m^2/g 인 것일 수 있다.
- [0082] 구체적으로, 상기 300 m^2/g 을 초과하는 경우, 평균 입경이 10 nm 이하로 지나치게 작은 입자를 합성해야 하며, 이에 따라 상기 언급한 문제가 발생할 수 있고, 상기 0.5 m^2/g 미만인 경우, 그 표면적이 너무 작아서 염의 해리에 대한 기여가 크지 않은 문제가 발생할 수 있기에, 이와 같은 범위로 상기 화합물 분말의 질소 기체 흡착에 의한 표면적을 한정한다.
- [0083] 보다 구체적으로, 0.6 내지 50 m^2/g 인 경우, 합성도 용이하고, 표면적도 증가하여 염의 해리를 최적화시킬 수 있고, 그에 따라 전하전달 저항을 최소화 시킴으로써 전지의 고율 특성을 더욱 개선할 수 있으며, 이는 후술할 실시예를 통하여 뒷받침된다.
- [0085] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 알칼리 토금속 원료 물질 및 티타늄족 금속 원료 물질을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액을 교반하여, 겔(gel) 상태의 중간체 화합물을 수득하는 단계; 및 상기 중간체 화합물을 열처리하여, 페로브스카이트 구조의 화합물을 수득하는 단계;를 포함하는, 이차 전지용 전극 합제 첨가제의 제조 방법을 제공한다.
- [0086] 이는, 전술한 바와 같이 이차 전지의 고율 특성을 개선할 수 있는 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 제조하는 방법이며, 단순한 졸-겔(sol-gel)법에 의한 것이다.
- [0087] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 이차 전지용 전극 합제 첨가제의 제조 방법에 대해 자세히 설명하기로 하며, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략한다.
- [0088] 상기 페로브스카이트 구조의 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있으며, 이에 대한 설명은 앞서 기재한 바와 같다.
- [0089] [화학식 1] ABX_3
- [0090] 상기 화학식 1에서,
- [0091] A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)을 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고,
- [0092] B는 티타늄(Ti) 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.
- [0093] 한편, 알칼리 토금속 원료 물질 및 티타늄족 금속 원료 물질을 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계;는, 상기 티타늄족 금속 원료 물질에 대한 상기 알칼리 토금속 원료 물질의 몰비율이 0.9:1 내지 1.1:1 전구체 용액을 제조하는 것일 수 있다.
- [0094] 만약 상기 범위를 초과하거나 미만인 경우에는 순수한 상의 ABO_3 구조 합성에 있어 불순물이 발생하는 문제가 있

기에, 상기와 같이 물 비율을 한정한다.

[0095] 이때, 상기 알칼리 토금속 원료 물질은 질산 바륨 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), 질산 칼슘 수화물 ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 질산 마그네슘 수화물 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 및 질산 스트론튬 ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)을 포함하는 군에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.

[0096] 이는, 상기 화학식 1에서 A로 표시되는 알칼리 토금속 군의 원소를 제공할 수 있는 원료 물질인 것이다.

[0097] 이와 독립적으로, 상기 티타늄족 금속 원료 물질은 티타늄 이소프로폭사이드 (titanium isopropoxide)인 것일 수 있으며, 상기 화학식 1에서 B로 표시되는 티타늄족 금속 군의 원소를 제공할 수 있다.

[0098] 다른 한편, 상기 전구체 용액을 교반하여, 겔(gel) 상태의 중간체 화합물을 수득하는 단계;는, 100 내지 140 에서 수행되는 것일 수 있다.

[0099] 아울러, 상기 중간체 화합물을 열처리하여, 페로브스카이트 구조의 화합물을 수득하는 단계;는, 산화성 분위기에서 수행되는 것일 수 있으며, 이로써 상기 화학식 1에서 X로 표시되는 원소를 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 X는 산소(O)일 수 있다.

[0100] 이와 독립적으로, 상기 중간체 화합물을 열처리하여, 페로브스카이트 구조의 화합물을 수득하는 단계;는, 250 내지 350 의 온도 범위에서, 1 내지 20 시간 동안 1차 열처리하는 단계; 및 상기 1차 열처리 이후, 700 내지 1000 의 온도 범위에서, 3 내지 20 시간 동안 2차 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0102] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전극; 및 상기 전극 위에 도포된 전극 합제;를 포함하고, 상기 전극 합제는, 활물질, 도전재, 결합제, 및 이차 전지용 전극 첨가제를 포함하는 것이고, 상기 첨가제는, 하기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 화합물 분말인, 이차 전지용 전극을 제공한다.

[0103] [화학식 1] ABX_3

[0104] 상기 화학식 1에서, A는 바륨(Ba), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg) 및 스트론튬(Sr)를 포함하는 알칼리 토금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이고, B는 티타늄(Ti) 및 지르코늄(Zr)을 포함하는 티타늄족 금속 군에서 선택된 하나 이상의 원소이다.

[0105] 이는, 앞서 설명한 바와 같이, 종래의 이차 전지용 전극은 활물질, 도전재, 및 결합제만으로 이루어진 것인 반면, 이차 전지용 전극 첨가제가 더 포함되는 것이며, 이를 통해 전해질 및 전극 소재의 계면에서 발생하는 전하 전달(charge transfer) 저항을 개선하고, 궁극적으로는 이를 포함하는 이차 전지의 고율 특성을 달성하는 데 그 의의가 있다.

[0106] 다시 말해, 종래의 연구에서는 전극 합제를 이루는 기본적인 물질인 활물질 또는 도전재에 초점을 두고, 질량 전달 저항 또는 전기전도도를 개선하고자 하였으나, 본 발명자들은 전극 합제에 추가로 투입되는 첨가제에 주목하여, 이를 포함하는 전극의 전하 전달 저항을 개선하는 데 기여하는 것이다.

[0107] 이를 위해, 상기 첨가제의 특성은 앞서 상세히 설명한 바와 같으며, 이를 포함하는 전극 합제의 각 성분을 최적의 비율로 조성하는 것이 중요하며, 특히 직접적인 에너지 발현에 참여하지 않는 성분들의 비율은 최소화하고자 한다.

[0108] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 이차 전지용 전극에 대해 보다 상세히 설명하기로 하며, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략한다.

[0109] 상기 전극 합제 내 첨가제의 함량은, 상기 전극 합제의 고체 성분 100 중량부에 대하여, 상기 첨가제가 0.1 내지 20 중량부로 포함된 것일 수 있고, 구체적으로는 0.1 중량부 이상 내지 16 중량부 미만, 0.4 중량부 이상 내지 8 중량부 미만, 보다 구체적으로는 0.4 중량부 이상 내지 4 중량부 미만으로 포함된 것일 수 있다.

[0110] 만약 20 중량부를 초과하는 경우에는, 이를 포함하는 이차 전지의 에너지 밀도에 반하는 문제 및 도전성의 저하를 일으키는 문제가 있고, 0.1 중량부 미만인 경우에는, 이차 전지의 고율 특성 향상에 기여하는 정도가 미미하기 때문에, 상기와 같이 범위를 한정한다.

[0111] 특히, 구체적인 범위인 0.1 중량부 이상 내지 16 중량부 미만, 0.4 중량부 이상 내지 8 중량부 미만, 보다 구체적인 범위인 0.4 중량부 이상 내지 4 중량부 미만으로 포함될 경우에는 상기 첨가제에 의해 발현되는 효과가 극대화 될 수 있다.

- [0112] 한편, 상기 전극 합제 내 활물질, 도전재, 및 결합체의 각 함량은, 상기 전극 합제의 고체 성분 100 중량부에 대하여 상기 활물질이 70 내지 95 중량부, 상기 도전재가 2 내지 15 중량부, 상기 결합체가 2 내지 15 중량부로 포함된 것일 수 있다.
- [0113] 상기와 같이 활물질의 함량을 한정하는 것은, 전극 활물질의 양을 극대화하여 에너지 밀도를 증가시키기 위해서이며, 도전재의 함량을 한정하는 것은, 너무 작은양의 경우 낮은 전기 전도도로 인해 속도 특성이 저하되고 너무 많은 경우 전해질 분해에 의한 비가역 용량이 증가하기 때문이며, 결합체의 함량을 한정하는 것은, 전극 활물질의 양을 최대화 하여 에너지 밀도를 증가하고자 하기 때문이다.
- [0114] 이하, 상기 전극 합제에 포함된 각 성분에 대해 자세히 설명한다.
- [0115] 상기 활물질은, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합을 포함하는 금속이 리튬과 복합 산화물 및 인화물을 형성한 것 중 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0116] 이는, 양극 활물질로서 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이온 인터칼레이션 화합물)인 것이다.
- [0117] 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiKPO_4 .
- [0118] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이며; K는 Fe, Mn, Co, Mg, Ca, Ti 또는 이들의 조합이다.
- [0119] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침전법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법도 사용하더라도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0120] 상기 도전재는, 카본 블랙(carbon black), 흑연, 및 하드 카본(hard carbon)을 포함하는 군 중에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0121] 이는, 전극 합제 내의 전자 전달 경로를 늘여 저항을 줄이기 위하여 투입하는 물질이지만, 전기화학적으로 비활

성인 물질이므로 상기 첨가제와의 비율이 적절하게 제어되는 것이 중요함을 전술하였다.

[0122] 상기 결합제는, 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF, Poly Vinylidene Fluoride), 카르복시메틸 셀룰로오스 (CMC, Carboxymethyl Cellulose), 폴리아크릴 산 (PAA, PolyAcrylic Acid) 및 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, Styrene-Butadiene Rubber)를 포함하는 군 중에서 선택된 하나 이상인 것일 수 있다.

[0123] 이는, 상기 활물질을 비롯한 고체 조성물에 대해, 상기 전극과의 결합력을 제공하기 위한 것이며, 일반적으로 부도체로서 전극 내부의 전자 전달을 방해하는 요소로 작용하므로 상기 도전제가 필요한 것이다.

[0124] 상기 전극의 두께는 10 내지 300 μm 인 것일 수 있다.

[0125] 일반적으로, 단위 셀 당 에너지 밀도를 높이기 위하여 전극 위에 도포되는 전극 합제의 로딩 레벨(loading level)을 높이는 방법이 알려져 있다.

[0126] 그러나, 전극의 두께가 두꺼워짐에 따라 전해액의 젖음성이 떨어지는 문제로 인하여 전극 합제 내의 효율(utilization)이 떨어질 뿐만 아니라, 운동역학(kinetics)적인 저항이 발생하여, 결국 이차 전지의 율속 특성이 나빠질 수 있기에, 전극 두께를 무한정 두껍게 하는 것은 바람직하지 않다.

[0127] 즉, 상기의 첨가제에 의하여 고율 특성이 향상되어, 종래에 사용되는 범위인 10 μm 내지 100 μm 범위의 전극 두께에서도 고율 특성이 향상되며, 뿐만 아니라 이러한 향상된 고율 특성 때문에 종래에 비하여 두꺼운 100 μm 이상의 전극 두께 또한 확보할 수 있다. 다만 상기와 같은 부작용을 고려하여 300 μm 이하인 것으로 한정하는 바이다.

[0128] 한편, 상기 전극은 양극일 수 있다.

[0130] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 전해질; 및 세퍼레이터;를 포함하고, 상기 양극 내지 상기 음극 중 적어도 하나 이상은, 전술한 것 중 하나의 이차 전지용 전극 합제 첨가제를 포함하는 것인, 이차 전지를 제공한다.

[0131] 이는, 전술한 바와 같이, 종래의 경우보다 상기 첨가제가 더 포함된 전극 합제로 이루어진 전극을 포함하는 것이며, 이를 통해 고율 특성이 향상되고, 에너지 밀도가 확보된 우수한 성능의 이차 전지를 의미한다.

[0132] 이에 대한 자세한 설명은 전술하였으며, 다음의 실시예를 통해서도 충분히 뒷받침될 수 있다.

[0134] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 따른 실험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0136] I. 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지용 전극 합제 첨가제의 외관 및 구조 확인

[0138] (제조예) 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지용 전극 합제 첨가제의 합성

[0139] 본 발명의 일 구현예에 따라, 졸-겔(sol-gel) 합성법을 이용하여 페로브스카이트 구조의 화합물 분말을 제조하였다. 이하, 구체적인 제조 방법을 자세히 기술하기로 한다.

[0141] (1) BaTiO_3 의 합성1

[0142] 알칼리 토금속 원료 물질로는 질산 바륨 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, barium nitrate)을 사용하고, 티타늄족 금속 원료 물질로는 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide)을 사용하였다.

[0143] 구체적으로, 질산 바륨 ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, barium nitrate) 2.6 g을 착화제인 구연산(citric acid) 0.1 g을 초순수에 용해시키고, 이를 교반과 동시에 가온하여 초순수를 증발시켜 얻은 혼합물에 1-헥산올(1-hexanol) 2 ml에 티타늄 이소프로폭사이드(titanium isopropoxide) 2.8 g를 용해시킨 용액을 첨가하였다.

이와 같이 제조된 전구체 용액을 다시 120에서 교반하여, 겔(gel) 상태의 중간체 화합물로 수득하였다.

상기 중간체 화합물을 산화 분위기에서 300에서 15시간, 이어서 900에서 15시간의 열처리를 거쳐, 최종 산물인 BaTiO_3 화합물로 제조하였다.

이때 제조된 화합물 분말의 입경은 0.5 내지 5 μm 이다.

(2) CaTiO_3 의 합성

상기 제조예의 (1)에서, 알칼리 토금속 원료 물질로 질산 바륨 대신에 질산 칼슘 수화물($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, calcium nitrate tetrahydrate) 2.4 g을 사용한 것을 제외하고는, 모두 동일한 방법으로 CaTiO_3 화합물을 제조하였다.

이때 제조된 화합물 분말의 입경은 0.3 내지 1 μm 이다.

(3) MgTiO_3 의 합성

상기 제조예의 (1)에서, 알칼리 토금속 원료 물질로 질산 바륨 대신에 질산 마그네슘 수화물($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, magnesium nitrate hexahydrate) 2.6 g을 사용한 것을 제외하고는, 모두 동일한 방법으로 MgTiO_3 화합물을 제조하였다.

이때 제조된 화합물 분말의 입경은 0.5 내지 2 μm 이다.

(4) SrTiO_3 의 합성

상기 제조예의 (1)에서, 알칼리 토금속 원료 물질로 질산 바륨 대신에 질산 스트론튬($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, strontium nitrate) 2.1 g을 사용한 것을 제외하고는, 모두 동일한 방법으로 SrTiO_3 화합물을 제조하였다.

이때 제조된 화합물 분말의 입경은 0.1 내지 1 μm 이다.

(5) BaTiO_3 의 합성2

상기 제조예의 (1)에서, 입자의 성장을 억제하기 위한 첨가제를 추가한 것을 제외하고는, 모두 동일한 방법으로 입경이 더 작은 BaTiO_3 화합물을 제조하였다.

이때 제조된 화합물 분말의 입경은 50 내지 100 nm이다.

<실험예 1: 제조예에서 제조된 첨가제의 외관 및 구조 분석>

제조예에서 제조된 각 첨가제의 입자 형태와 크기를 파악하기 위하여, SEM 사진을 촬영하였고, 이를 도 1a 및 7a에 나타내었다.

또한, 그 구조적 특징을 파악하기 위하여, X 선 회절 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 1b로 나타내었다.

각 첨가제 분말의 입경은, 도 1a에 따르면 약 100 nm에서 5 μm 의 범위로 확인되며, 도 7a에 따르면 약 300 nm이하인 것으로 확인된다.

또한, 도 1b에 따르면, 이들의 XRD 피크들은 International center for diffraction data (ICDD)에서 제공하는 XRD 데이터베이스의 powder diffraction file (PDF)와 비교하였을 때, 모두 페로브스카이트 결정 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

II. 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지용 전극 합제 첨가제로 인해 향상된 이차 전지의 고율 특성 확인

(실시예 1) 제조예 (1)의 BaTiO_3 를 첨가제로 포함하는 이차 전지용 전극의 제조

전극 합제는 리튬 전지의 대표적 양극재인 코발트산 리튬 (LiCoO_2 , lithium cobalt oxide)을 활물질로 선택하였고, 도전재로는 카본 블랙 (carbon black)을, 결합제로는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF)를 선택하였으며, 첨가제로는 상기 제조예의 (1)에서 제조된 BaTiO_3 를 이용하였다.

구체적으로, 상기와 같이 선택된 활물질, 도전재, 전극 첨가물, 결합제를 준비하고, 전극의 고체 성분 100 중량부 당 각각 76, 10, 4, 10 중량부로 하여, N-메틸피롤리돈 (NMP) 용매에 투입하고, 이를 혼합 및 교반하여 얻은 페이스트 상태의 전극 합제를 알루미늄 호일 집전체 위에 도포하였다.

이를 120에서 건조시킴으로써 상기 용매를 제거한 뒤, 롤프레스로 압착하여 합제 내 기공을 25 부피%로 조절하고, 이차 전지의 조립에 필요한 크기(직경 16mm)와 형태(원모양)로 천공하였다.

최종적으로, 잔류 수분을 제거하기 위해, 진공 하에서 120에서 약 12 시간 동안 건조하여, 이차 전지용 전극을 제조하였다.

이 때의 전극 두께는 20 내지 $30\mu\text{m}$ (집전체 제외)이다.

(비교예 1) 종래 상용화된 이차 전지용 전극의 제조

실시예 1에서, 활물질, 도전재, 결합제를 고체 성분 100 중량부 당 각각 80, 10, 10 중량부로 하여 전극 첨가물을 포함하지 않은 것을 제외하고, 모두 동일한 방법으로 이차 전지용 전극을 제조하였다.

(실시예 2) 실시예 1의 이차 전지용 전극을 포함하는 이차 전지의 제작

실시예 1을 통해 제조한 전극을 사용하여, 비활성 아르곤 기체로 차 있는 드라이 박스 내에서 코인-형태의 2016 리튬 이차전지를 조립하였다.

구체적으로, 상대 전극으로는 리튬 금속 호일을 천공하여 사용하였으며, 전해액으로는 1.3 몰 농도로 LiPF_6 가 EC/DEC (부피비 3:7)에 녹아 있는 용액을 사용하였다. 또한, 분리막으로는 폴리프로필렌 필름을 직경 19 mm로 천공하여 사용하였다.

(비교예 2) 비교예 1의 이차 전지용 전극을 포함하는 이차 전지의 제작

비교예 1을 통해 제조한 전극을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 2와 같은 방법으로 2016 리튬 이차전지를 조립하였다.

<실험예 2: 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 I, II >

(1) 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 I: 정전류 충방전 실험

실시예 1 및 비교예 1의 각 전극을 사용하여 제작된 실시예 2 및 비교예 2의 각 이차 전지에 대해, 전기화학적 특성을 비교하기 위한 실험을 수행하였다.

구체적으로, 각 이차 전지의 고율 특성을 확인하기 위하여, 충전 전류와 방전 전류를 각각 0.1C에서 4C ($1\text{C}=140\text{ mA h g}^{-1}$)까지 전류를 높여가며 정전류 충방전 실험을 진행하였다. 이 때, 전압 범위는 3.0~4.3 V (vs. Li/Li^+)로 하였다.

이러한 실험 결과를 기록한 도 2a에 따르면, 비교예 2(비교예 1의 전극)의 경우에는 2C의 전류로 충방전할 때의 용량이 거의 검출되지 않는 것에 반해, 제조예 (1)의 첨가제를 포함하는 실시예 2(실시예 1의 전극)에서는 0.1C

용량의 94%가 발현되고 있는 것을 확인할 수 있다.

- [0194] 이를 통해, 본 발명의 일 구현예에 따른 첨가제가 전극 합제에 더 포함됨으로써, 이를 이용하여 제작된 이차 전지의 율속 특성이 개선되었음을 알 수 있다.
- [0195] 아울러, 고전류의 충방전 이후 다시 저전류로 회귀하였을 때의 용량이 회복되는 것으로 보아, 안정적인 사이클 특성을 보이는 전극 소재이며, 따라서 사이클 진행에 따른 용량 감소에 의해 율속 특성이 영향을 받지 않은 것으로 판단할 수 있다.
- [0196] 즉, 이러한 율속 특성의 차이는 전극의 퇴화에 의한 영향은 없다고 볼 수 있으며, 첨가제에 의한 고율 특성의 개선에 의한 결과임을 알 수 있다.
- [0197] 나아가, 상기 실험 조건에서 0.2 사이클의 정전류 충방전 곡선을 나타낸 도 2b를 관찰하면, 실시예 2(실시예 1의 전극)에서는 비교예 2(비교예 1의 전극)에 비해 분극이 현저하게 줄어든 것을 확인할 수 있다.
- [0198] 이는, 비교예 1의 전극에 비하여 상기 첨가제를 더 포함하는 실시예 1의 전극에서, 전해질 및 전극 소재의 계면에서 발생하는 전하 전달 저항이 감소된 것을 의미한다.

[0200] (2) 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 II: 전기화학 임피던스 분광법 (EIS) 실험

- [0201] 구체적으로, 리튬 이온의 출입에 따른 활성화 에너지 차이를 확인하고자, 전기화학 임피던스 분광법 (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 통해 온도에 따른 전하 전달 저항 (R_{ct}) 값을 직접 확인하였고, 아레니우스 플롯 (arrhenius plot)을 얻어 활성화 에너지를 구하였다.
- [0202] 온도에 따른 전하 전달 저항 사이의 관계는 아레니우스 법칙에 따라 온도의 역수에 관계하게 되는데, 여러 실험 온도에서 측정한 EIS 데이터로부터 얻은 전하 전달 저항 값을 바탕으로 아레니우스 플롯을 그려 도 2c에 도시하였다.
- [0203] 온도의 역수에 대해 각각의 전하 전달 저항을 로그 스케일로 나타내자 선형성을 만족했다. 추세선의 기울기로부터 활성화 에너지를 계산하였을 때, 실시예 2(실시예 1의 전극)에서는 0.70 eV로 나타났고, 비교예 2(비교예 1의 전극)에서는 0.77 eV인 것으로 나타났다.
- [0204] 즉, 상기 첨가제를 포함하는 실시예 2(실시예 1의 전극)에서 이를 포함하지 않는 비교예 2(비교예 1의 전극)에 비하여 낮은 값의 활성화 에너지를 가지는 것으로 확인되며, 이와 같은 결과를 통해 상기 전극 첨가제가 리튬 이온의 삽입 및 탈리 과정에 있어 전하 전달 저항을 줄여주는 긍정적인 역할을 하였음을 추론할 수 있다.

[0206] III. 사용된 양극 활물질의 변화에 따른 영향의 확인

- [0208] (실시예 3) 첨가제로 제조예 (1)의 $BaTiO_3$ 을 사용하고, 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$)을 사용한 경우
- [0209] 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$)을 사용하고, 활물질, 도전재, 전극 첨가제, 결합제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 88, 4, 4, 4 중량부로 한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 조립하였다.
- [0211] (비교예 3) 첨가제를 사용하지 않고, 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$)을 사용한 경우
- [0212] 활물질, 도전재, 결합제를 고체 성분 100 중량부 당 각각 92, 4, 4 중량부로 하여 전극 첨가제를 포함하지 않은 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 이차전지를 조립하였다.
- [0214] (실시예 4) 첨가제로 제조예 (1)의 $BaTiO_3$ 을 사용하고, 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$)을

사용한 경우

- [0215] 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)을 사용하고, 활물질, 도전재, 전극 첨가제, 결합제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 88, 4, 4, 4 중량부로 하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 조립하였다.
- [0217] (비교예 4) 첨가제를 사용하지 않고, 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)을 사용한 경우
- [0218] 활물질, 도전재, 결합제를 고체 성분 100 중량부 당 각각 92, 4, 4 중량부로 하여 전극 첨가제를 포함하지 않은 것을 제외하고, 실시예 4과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 이차전지를 조립하였다.
- [0220] (실시예 5) 첨가제로 제조예 (1)의 BaTiO_3 을 사용하고, 활물질로 인산철 리튬 (LiFePO_4 , lithium iron phosphate)을 사용한 경우
- [0221] 활물질로 인산철 리튬 (LiFePO_4 , lithium iron phosphate)을 사용하고, 활물질, 도전재, 전극 첨가제, 결합제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 70, 16, 4, 10 중량부로 하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 조립하였다.
- [0223] (비교예 5) 첨가제를 사용하지 않고, 활물질로 인산철 리튬 (LiFePO_4 , lithium iron phosphate)을 사용한 경우
- [0224] 활물질, 도전재, 결합제를 고체 성분 100 중량부 당 각각 70, 20, 10 중량부로 하여 전극 첨가제를 포함하지 않은 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 이차전지를 조립하였다.
- [0226] (실시예 6) 첨가제로 제조예 (1)의 BaTiO_3 을 사용하고, 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2+\alpha}$)을 사용한 경우
- [0227] 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2+\alpha}$)을 사용하고, 활물질, 도전재, 전극 첨가제, 결합제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 76, 4, 10, 10 중량부로 하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 조립하였다.
- [0229] (비교예 6) 첨가제를 사용하지 않고, 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2+\alpha}$)을 사용한 경우
- [0230] 활물질, 도전재, 결합제를 고체 성분 100 중량부 당 각각 80, 10, 10 중량부로 하여 전극 첨가제를 포함하지 않은 것을 제외하고, 실시예 6과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 이차전지를 조립하였다.
- [0232] <실험예 3: 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 III>
- [0233] 활물질의 종류를 달리 하여 제작된 이차 전지의 고율 특성을 확인하기 위하여, 충전 전류와 방전 전류를 다양하게 하여 정전류 충방전 실험을 수행하였으며, 이 때의 전압 범위는 상기 활물질의 종류에 따라 정하였다.
- [0234] 구체적으로, 실시예 1에서 사용한 양극 활물질인 LiCoO_2 를 제외하고, 실시예 3 내지 6에서는 다른 종류 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, LiFePO_4 , $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.7}\text{O}_{2+\alpha}$) 양극 활물질에도 BaTiO_3 전극 첨가제를 각각 도입한 것이다.
- [0235] 도 3a 내지 3d에는 실시예 3 내지 6, 및 비교예 3 내지 6의 각 실험 결과가 도시되어 있으며, 동일한 활물질에 대하여, 첨가제의 유무에 따른 효과를 확인할 수 있다.
- [0236] 도 3a 내지 3d에 의하면, 서로 다른 양극 활물질을 사용하였을 경우에도, 상기 첨가제에 의해 이차 전지의 고율

특성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0237] 이로써, 상기 전극 합제 첨가제는 특정한 양극 활물질을 사용할 경우에만 그 효과를 발휘하는 것이 아니라, 양극 활물질의 종류에 관계 없이 적용 가능함을 알 수 있다.

[0239] **IV. 첨가제의 종류에 따른 영향의 확인**

[0241] (실시예 7) 제조예 (2)의 CaTiO_3 를 첨가제로 포함하는 이차 전지의 제조

[0242] 제조예 (2)에 의해 제조된 CaTiO_3 물질을 전극 첨가제로 사용하는 것을 제외하고, 양극 활물질로는 코발트산 리튬 (LiCoO_2 , lithium cobalt oxide) 또는 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)을 사용하여, 각각의 활물질에 대해 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 각각 조립하였다.

[0244] (실시예 8) 제조예 (3)의 MgTiO_3 를 첨가제로 포함하는 이차 전지의 제조

[0245] 제조예 (3)에 의해 제조된 MgTiO_3 물질을 전극 첨가제로 사용하는 것을 제외하고, 양극 활물질로는 코발트산 리튬 (LiCoO_2 , lithium cobalt oxide) 또는 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)을 사용하여, 각각의 활물질에 대해 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 각각 조립하였다.

[0247] (실시예 9) 제조예 (4)의 SrTiO_3 를 첨가제로 포함하는 이차 전지의 제조

[0248] 제조예 (4)에 의해 제조된 SrTiO_3 물질을 전극 첨가물로 사용하는 것을 제외하고, 양극 활물질로는 코발트산 리튬 (LiCoO_2 , lithium cobalt oxide) 또는 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)을 사용하여, 각각의 활물질에 대해 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 각각 조립하였다.

[0250] <실험예 4: 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 IV>

[0251] 앞서의 실험예와 동일한 조건으로, 실시예 7 내지 9, 및 비교예 2 내지 3의 각 이차 전지에 대해 정전류 충방전 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 4a(양극 활물질이 LiCoO_2 인 경우) 및 4b(양극 활물질이 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 인 경우)에 도시하였다.

[0252] 도 4a 및 4b에 따르면, 양극 활물질의 종류 또는 첨가제의 종류에 관계 없이, 첨가제를 사용한 경우 이차 전지의 고율 특성이 향상된 것을 확인할 수 있다.

[0253] 이를 통해, BaTiO_3 뿐-만 아니라, CaTiO_3 , MgTiO_3 , SrTiO_3 등 다른 구조의 첨가제를 사용한 경우에도 이차 전지의 고율 특성을 향상시키는 효과가 뛰어난 것을 확인할 수 있으며, 이는 상기 화학식 1로 표시되는 페로브스카이트 구조의 강유전체 산화물인 첨가제에 의한 특성인 것으로 평가된다.

[0255] **V. 전극 두께에 따른 영향의 확인**

[0257] (실시예 10) 전극의 두께가 $20 \pm 2 \mu\text{m}$ (집전체 제외)인 이차 전지의 제조

[0258] 건조 과정 후 제조된 전극의 두께가 $20 \pm 2 \mu\text{m}$ (집전체 제외)가 되도록 하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한

방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 조립하였다.

(실시예 11) 전극의 두께가 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ (집전체 제외)인 이차 전지의 제조

건조 과정 후 제조된 전극의 두께가 $30 \pm 2 \mu\text{m}$ (집전체 제외)가 되도록 하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 조립하였다.

(실시예 12) 전극의 두께가 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ (집전체 제외)인 이차 전지의 제조

건조 과정 후 제조된 전극의 두께가 $50 \pm 2 \mu\text{m}$ (집전체 제외)가 되도록 하는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차전지를 조립하였다.

<실험예 5: 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 V>

앞서의 실험예와 동일한 조건으로, 실시예 10 내지 12의 이차 전지에 대해 정전류 충방전 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 5에 도시하였다.

도 5에 따르면, LiCoO_2 양극 활물질로 사용하고, BaTiO_3 를 첨가제로 사용한 경우, 비교적 두꺼운 두께($50 \pm 2 \mu\text{m}$)의 실시예 12의 경우에서도, 양극 활물질인 LiCoO_2 만 사용한 전극보다 좋은 율속 특성을 나타냈다.

이를 통해, 비교적 두꺼운 두께로 전극을 제조하더라도 상기 첨가제로 인해 전하 전달 저항이 작아져서, 전극 두께의 변화에도 불구하고 이차 전지의 고율 특성이 유지될 수 있음을 알 수 있다. 이를 통해 전하 전달 저항이 율속 특성에 크게 영향을 주는 인자임을 확인할 수 있다.

VI. 전극 합제를 이루는 각 조성의 비율 최적화에 따른 영향 확인

상기 특성을 지닌 첨가제를 포함하되, 이차 전지의 고율 성능을 보다 최적화하기 위하여, 다른 구성 성분은 동일하게 유지하고 전극 첨가제 및 도전재의 비율을 다양하게 하여 전극을 제조하고, 이차전지를 조립하여 그 전기화학적 특성을 확인하였다.

(실시예 13) 활물질로 LiFePO_4 를 사용하고, 도전재 및 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 19, 1 중량부로 한 경우

활물질로 LiFePO_4 를 사용하고, 도전재, 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 19, 1 중량부로 하는 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 비율과 방법으로 전극 합제 및 이차전지를 제조하였다.

(실시예 14) 활물질로 LiFePO_4 를 사용하고, 도전재 및 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 16, 4 중량부로 한 경우

도전재, 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 16, 4 중량부로 하는 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 비율과 방법으로 전극 합제 및 이차전지를 제조하였다.

(실시예 15) 활물질로 LiFePO_4 를 사용하고, 도전재 및 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 12, 8 중량부로 한 경우

도전재, 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 12, 8 중량부로 하는 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 비율과 방법으로 전극 합제 및 이차전지를 제조하였다.

- [0284] (비교예 7) 활물질로 LiFePO_4 를 사용하고, 도전재 및 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 4, 16 중량부로 경우
- [0285] 도전재, 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 4, 16 중량부로 하는 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 비율과 방법으로 전극 합제 및 이차전지를 제조하였다.
- [0287] (실시예 16) 활물질로 니켈-코발트-망간산 리튬 ($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$)를 사용하고, 도전재 및 전극 첨가제의 비율을 고체 성분 100 중량부 당 각각 4, 0.4 중량부로 한 경우
- [0288] 활물질, 도전재, 결합제를 고체 성분 100 중량부 당 각각 96.6, 4, 0.4 중량부로 하여 전극 첨가제를 포함하지 않은 것을 제외하고, 실시예 3과 비율과 방법으로 전극 합제 및 이차전지를 제조하였다.
- [0290] <실험예 6: 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 VI>
- [0291] 앞서의 실험예와 동일한 조건으로, 실시예 5, 13 내지 15, 및 비교예 7의 이차 전지에 대해 정전류 충방전 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 6a에 도시하였다.
- [0292] 도 6a에 따르면, 상기 첨가제 및 도전재의 함량이 실시예 5(고체 성분 100 중량부 당 각각 8, 12 중량부로 포함)인 경우에 가장 좋은 율속 특성을 나타내며, 실시예 5보다 첨가제의 양이 줄어든 실시예 13 내지 15의 경우에도 율속 특성이 개선된 것으로 확인된다.
- [0293] 그에 반면, 전극 첨가제가 16 중량부로 다량 포함된 비교예 7의 경우, 오히려 상기 첨가제를 포함하지 않은 경우에 비해 오히려 율속 특성이 감소한 것으로 확인된다. 이는, 첨가제의 함량이 증가하는 대신 도전재 함량이 4 중량부까지 줄어들어 전기전도도가 저하되며, 그 결과 전자 전달 경로가 과도하게 줄어들어, 에너지 밀도에 반하게 된 것으로 파악된다. 따라서, 전극 첨가제는, 고체 성분 100 중량부 당 16 미만일 필요가 있다고 평가할 수 있다.
- [0294] 또한 앞서의 실험예와 동일한 조건으로, 실시예 3 및 16, 비교예 3의 이차 전지에 대해 정전류 충방전 실험을 수행하였고, 그 결과를 도 6b에 도시하였다. 도 6b에 따르면, 첨가제가 0.4 중량부까지 줄어들어도, 첨가제를 포함하지 않은 경우에 비해 율속 특성이 향상된 것으로 확인된다. 따라서, 전극 첨가제는, 고체 성분 100 중량부 당 0.4 중량부일 경우에도 그 효과가 나타나는 것으로 평가할 수 있다.
- [0295] 이로써, 전극 합제를 이루는 각 조성의 비율, 특히 상기 첨가제 및 상기 도전재의 비율을 최적화하는 것이, 본 발명에서 목적하는 효과를 달성하기 위해 중요함을 알 수 있다.

[0297] VII. 전극 첨가제의 크기에 따른 영향 확인

- [0299] (실시예 17) 제조예 (5)의 BaTiO_3 를 첨가제로 포함하는 이차 전지의 제조
- [0300] 제조예 (5)의 BaTiO_3 를 전극 첨가제로 사용하는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 이차전지 전극을 제조하고, 실시예 2와 같은 방법으로 이차 전지를 조립하였다.
- [0302] <실험예 7: 이차 전지의 전기화학적 특성 평가 VII>
- [0303] 앞서의 실험예와 동일한 조건으로, 실시예 2 및 17의 이차 전지에 대해 정전류 충방전 실험을 수행하였고, 그 결과를 7b에 도시하였다.
- [0304] 도 7b에 도시된 두 개의 그래프 중, 하단에 위치하는 그래프는 실시예 17(첨가제의 평균 입경이 50 내지 100 nm 인 경우)에 관한 것이고, 상단에 위치하는 그래프는 실시예 12(첨가제의 평균 입경이 0.5 내지 5 μm 인 경우)에

관한 것이다.

[0305]

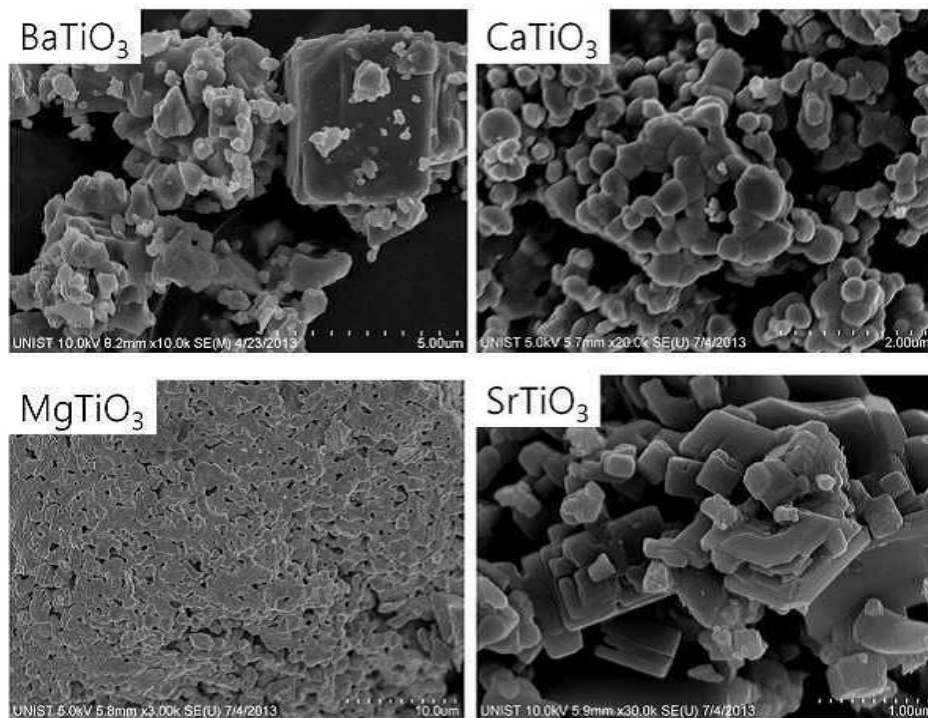
도 7b에 따르면, 전극 첨가제의 크기가 증가함에 따라, 이를 포함하는 이차 전지의 고율 특성이 개선됨을 알 수 있다. 이는 첨가제의 입자 크기가 증가함에 따라 유전성이 증가하고, 전해액 염이 이온으로 해리되기 용이해지는 데 기인한 것으로 이해된다.

[0307]

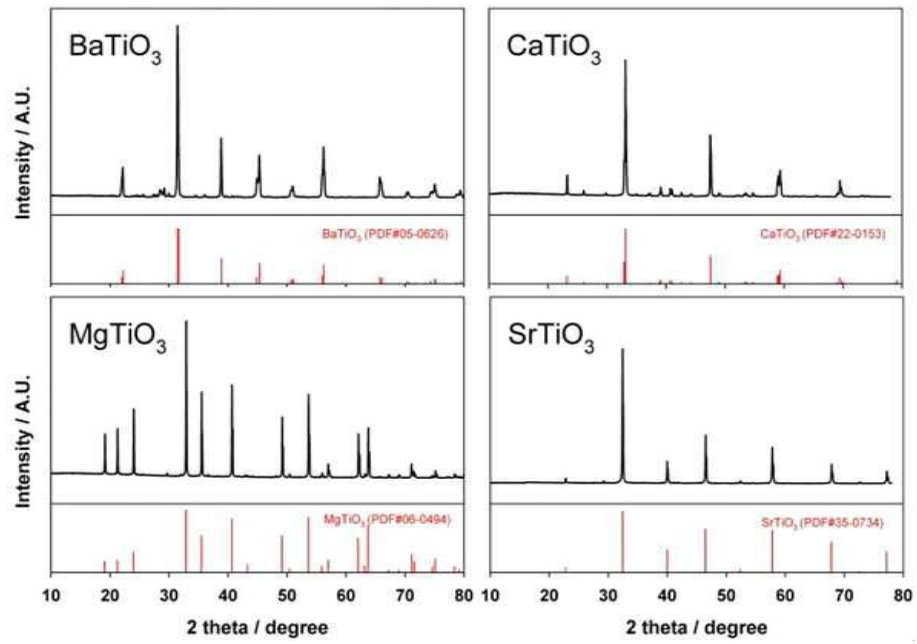
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

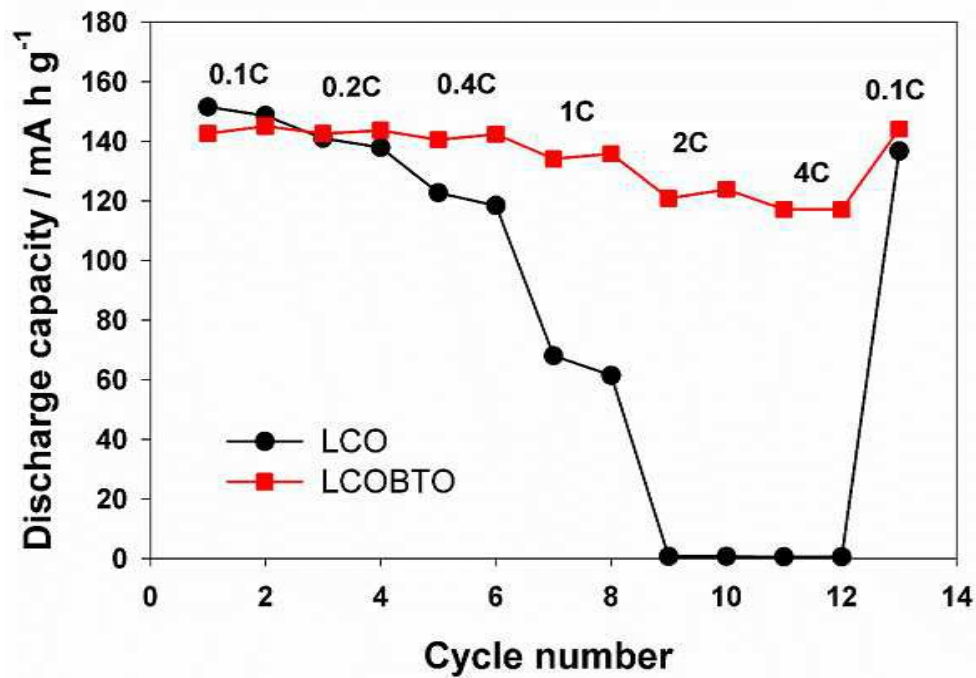
도면1a



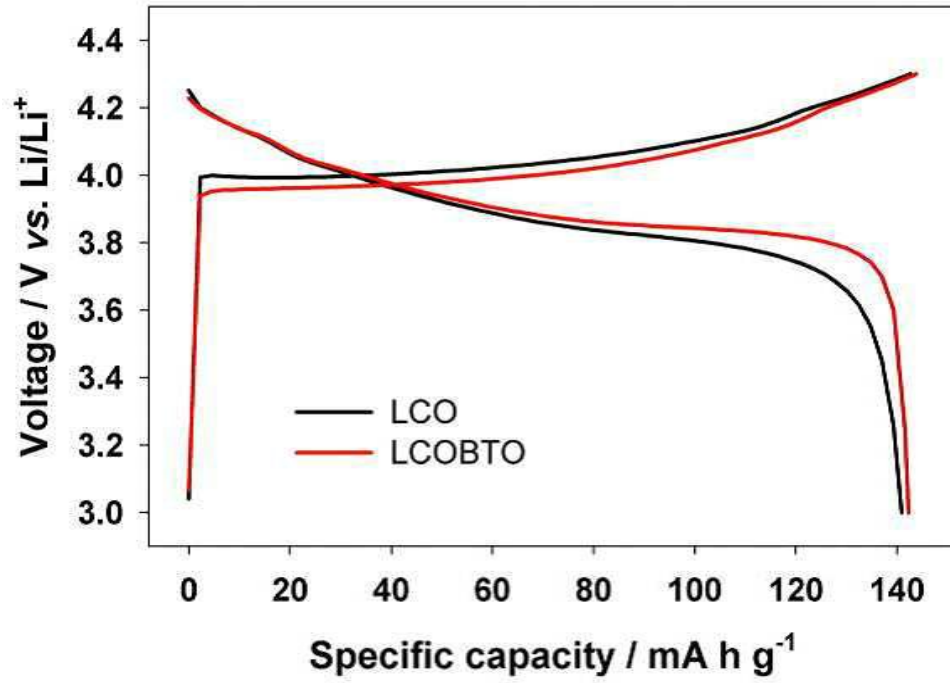
도면1b



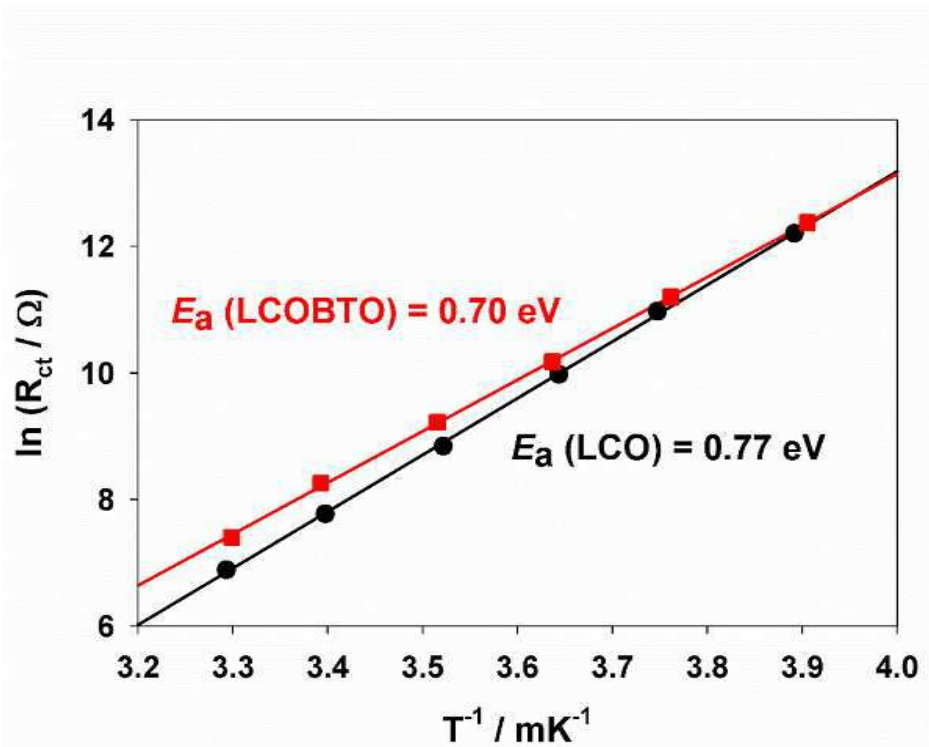
도면2a



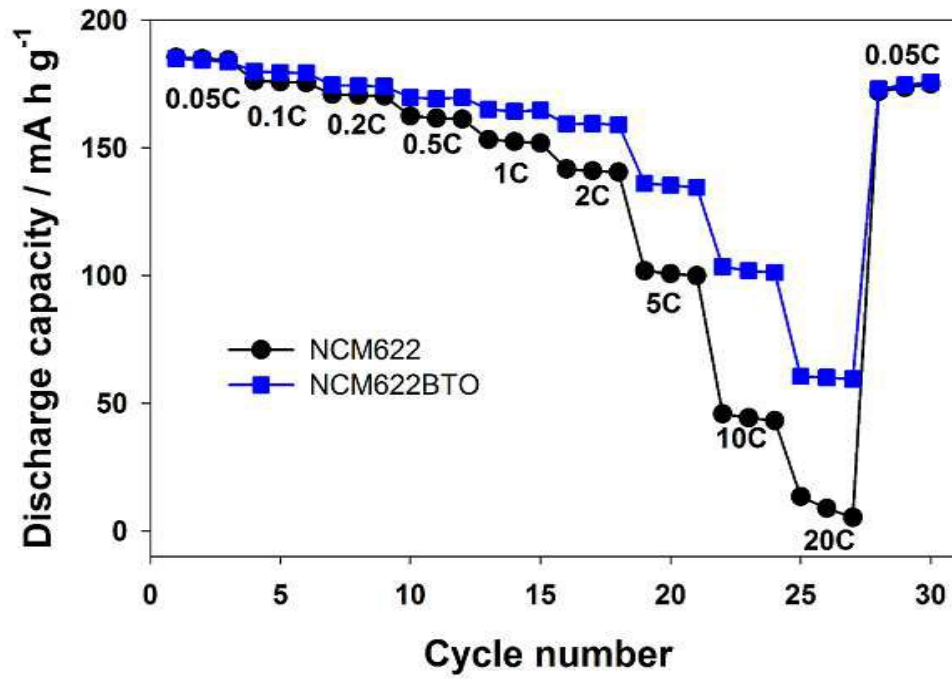
도면2b



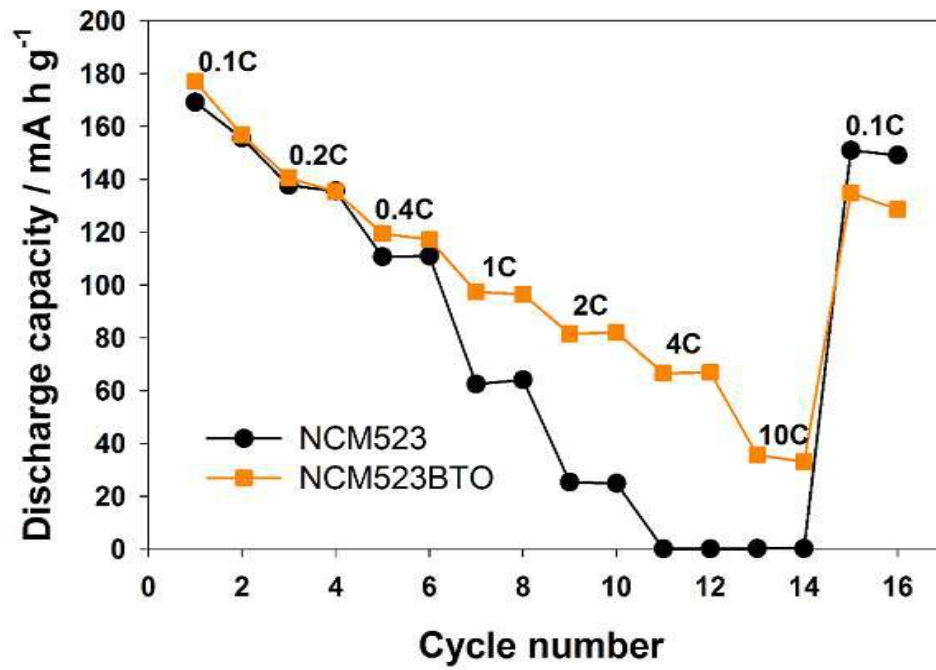
도면2c



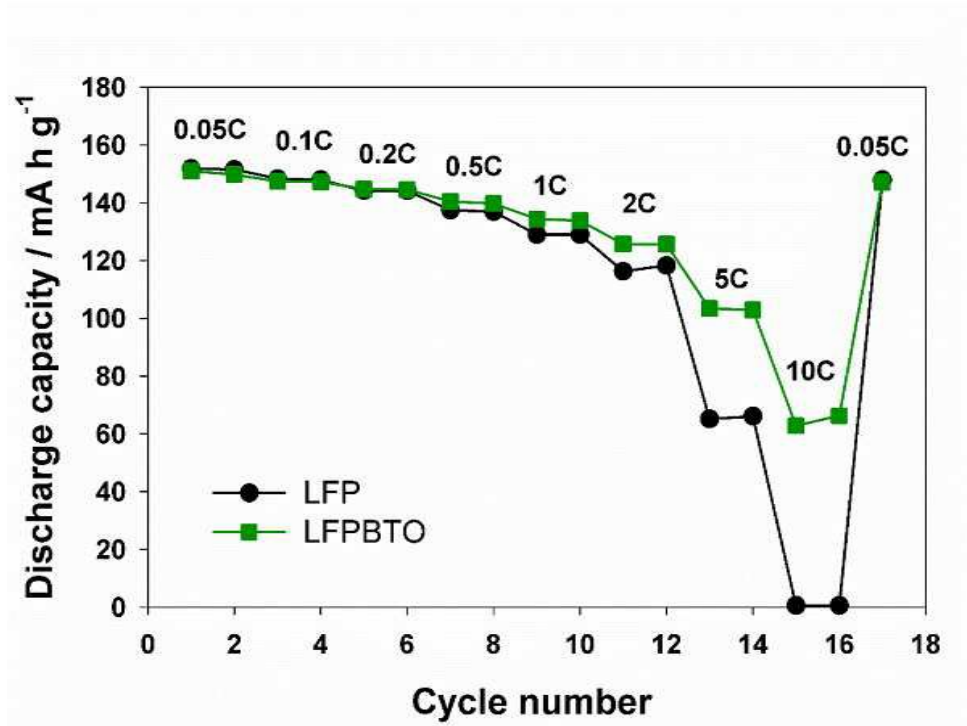
도면3a



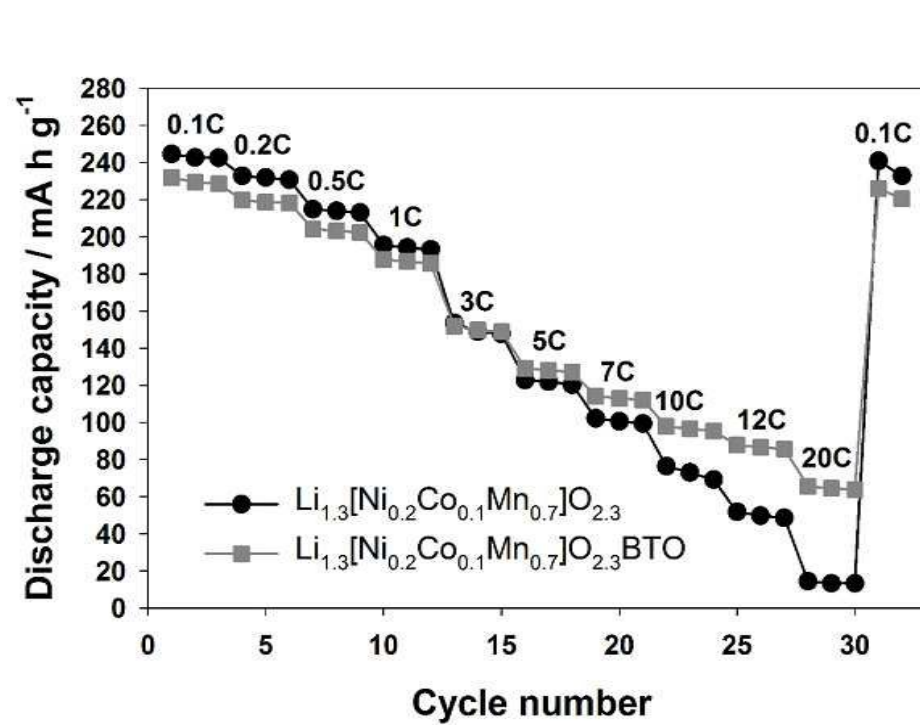
도면3b



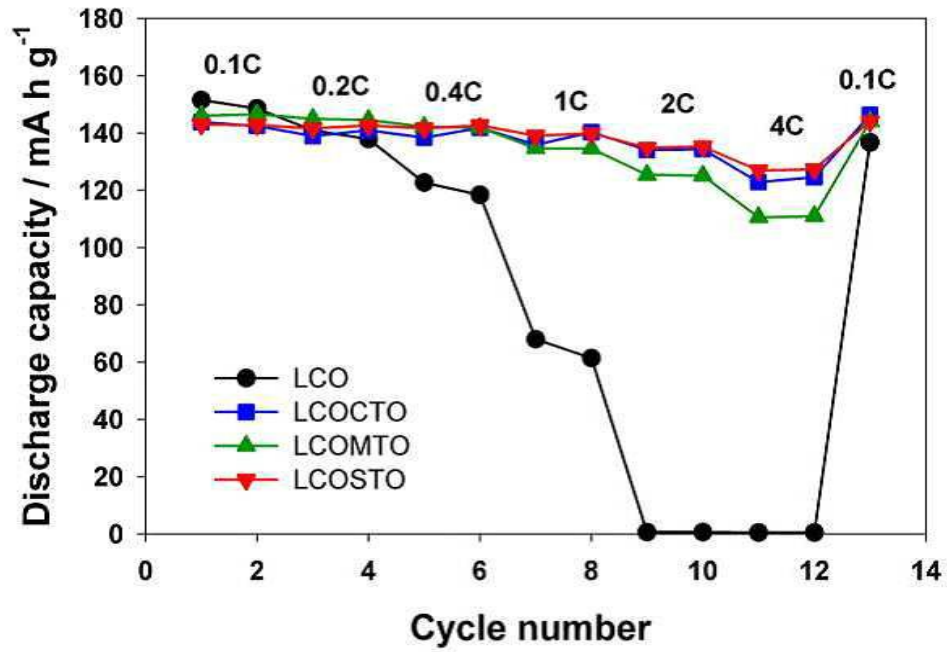
도면3c



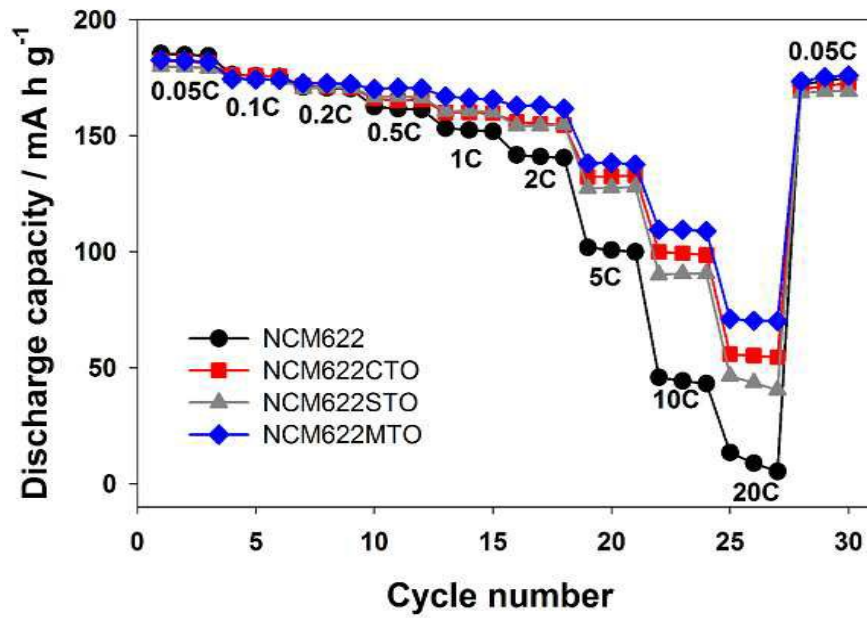
도면3d



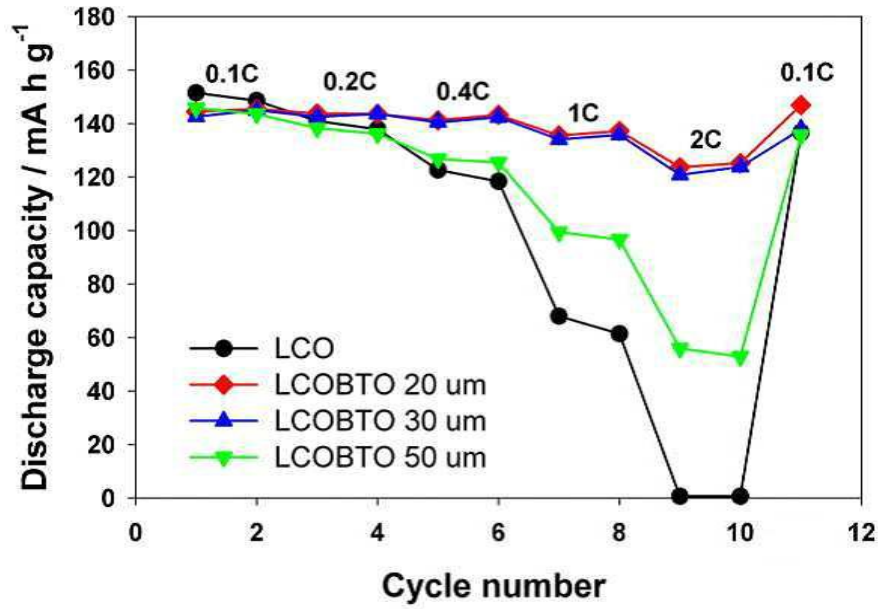
도면4a



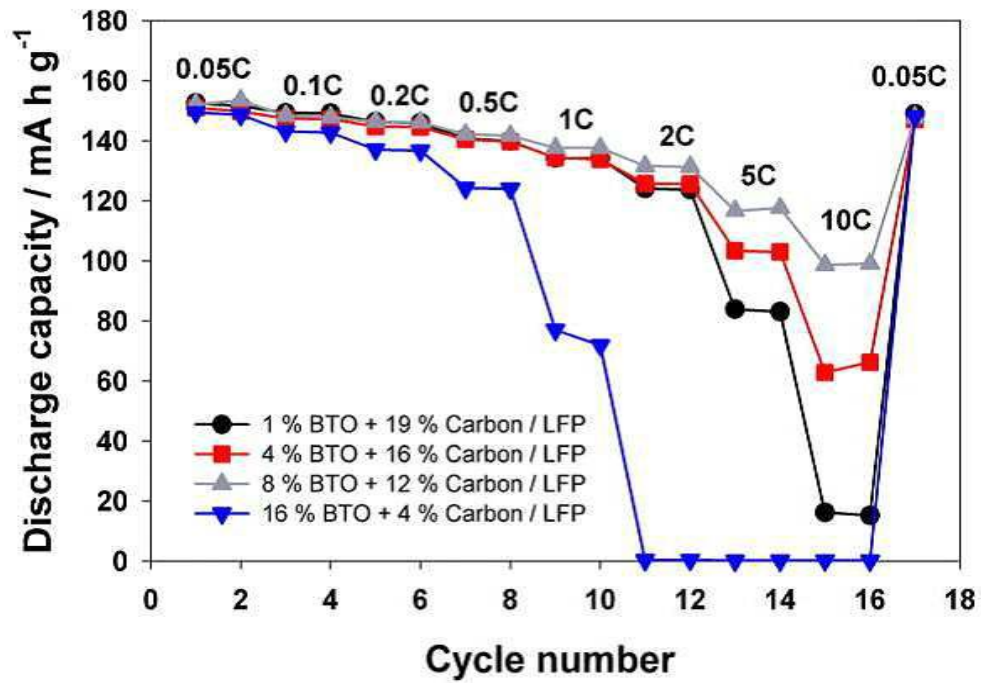
도면4b



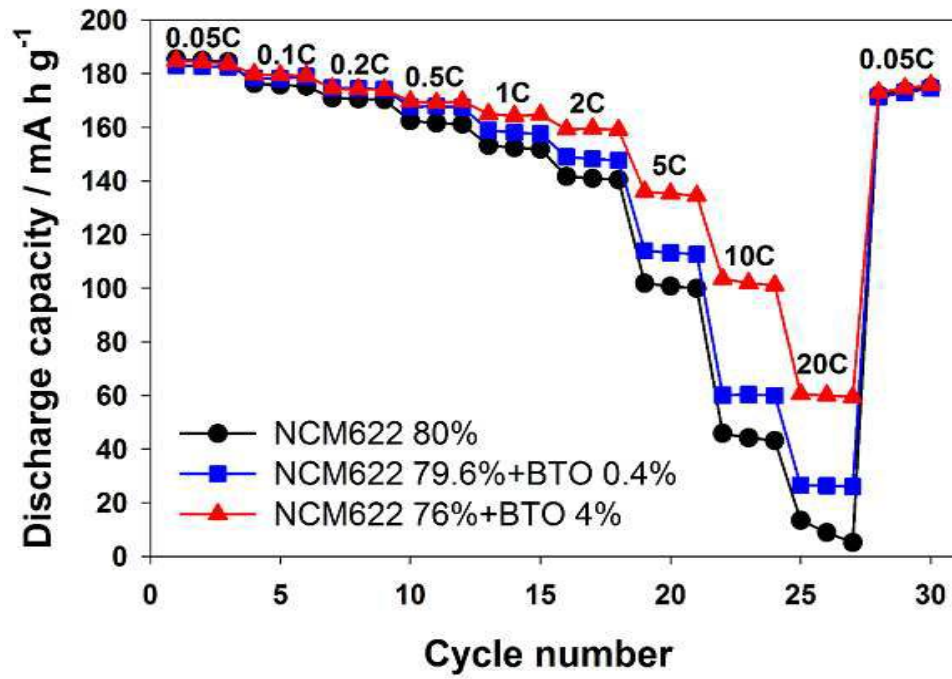
도면5



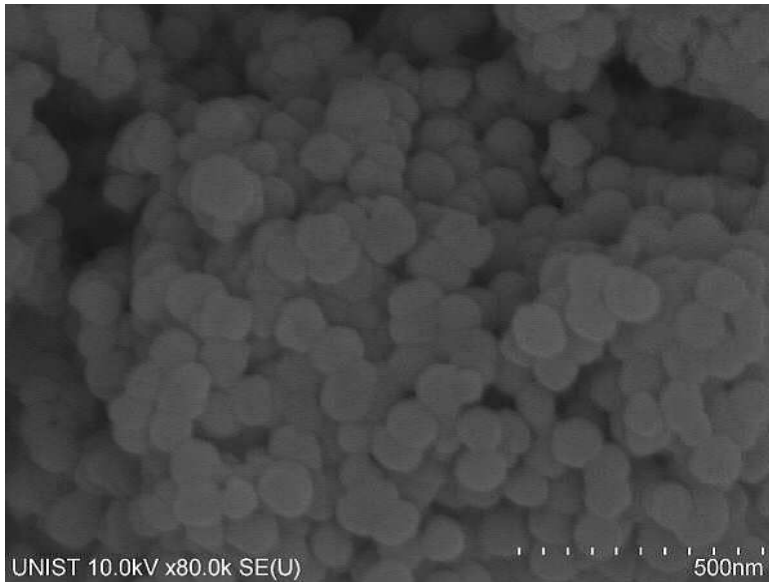
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

