

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 5월 4일 (04.05.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/074109 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/012273
- (22) 국제출원일: 2016년 10월 28일 (28.10.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0151483 2015년 10월 30일 (30.10.2015) KR
10-2016-0141349 2016년 10월 27일 (27.10.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul
(KR).

(72) 발명자: 최영근 (CHOI, Young Geun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김강근 (KIM, Kang Kun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 오송택 (OH, Song Taek); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 최주영 (CHOI, Joo Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 양지혜 (YANG, Ji Hye); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

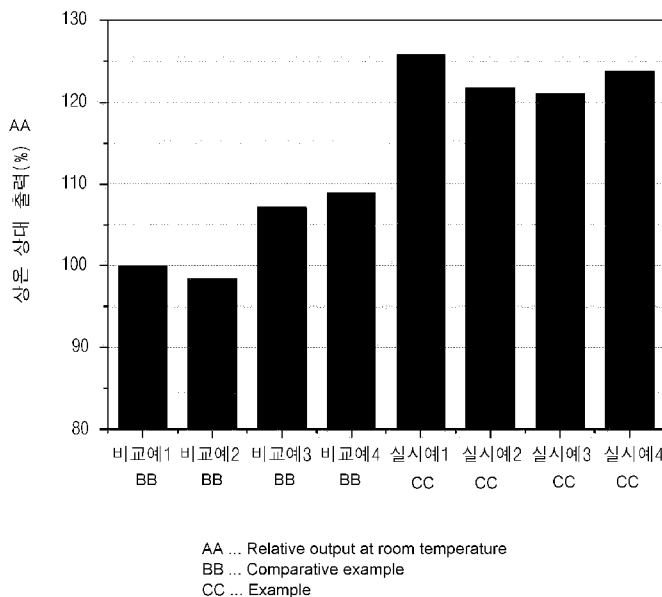
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343 신덕빌딩 11층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATHODE FOR SECONDARY BATTERY, METHOD FOR PREPARING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 양극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode for a secondary battery, a method for preparing the same, and a lithium secondary battery comprising the same, the cathode for a secondary battery comprising: a cathode current collector; and a cathode mixture layer coated on at least one side of the cathode current collector, wherein the cathode mixture layer comprises a cathode active material, a conductive material, a binder, and bimodal-type pores composed of a first pore and a second pore which are different in the maximum diameter, wherein the conductive material and the cathode active material are contained at a volume ratio (K_1) of 0.08 to 0.32 : 1, the volume ratio of the conductive material to the total pores is 0.1 to 0.33 : 1, the porosity is 30 volume% to 45 volume%, the maximum diameter of the first pore and the second pore is less than 1 μm , and the average diameter ratio (K) of the first pore to the second pore is 0.13 to 0.27 : 1.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 코팅되어 있는 양극 합제층을 구비하고, 상기 양극 합제층은 양극활물질, 도전제, 바인더 및 최대직경이 서로

[다음 쪽 계속]

WO 2017/074109 A1



(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

다른 제 1 공극과 제 2 공극으로 이루어진 바이모달(bimodal) 형태의 공극을 포함하며, 이때, 상기 도전재 : 양극 활물질은 0.08 내지 0.32 : 1 의 부피비(K_1)로 포함하되, 상기 도전재 : 전체 공극의 부피비는 0.1 내지 0.33 : 1 이고, 공극율은 30 부피% 내지 45 부피%이며, 상기 제 1 공극 및 제 2 공극의 최대직경은 1 μm 미만이고, 상기 제 1 공극 : 제 2 공극의 평균 직경 비(k)는 0.13 내지 0.27 : 1 인 이차전지용 양극과, 이를 제조하는 방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 양극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2015년 10월 30일자 한국 특허 출원 제10-2015-0151483호 및 2016년 10월 27일자 한국 특허 출원 제10-2016-0141349호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 출력 향상을 위하여 양극 합제 층 내부의 공극 크기를 제어한 이차전지용 양극과, 이의 제조 방법 및 이를 포함함으로써 출력이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [8] 리튬 이차전지는 전극 활물질로서 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과 카본계 활물질을 포함하는 음극 및 다공성 세퍼레이터가 순차적으로 적층된 전극조립체에 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- [9] 상기 양극은 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 합제를 알루미늄 호일에 코팅하여 제조되며, 상기 음극은 카본계 활물질을 포함하는 음극 합제를 구리 호일에 코팅하여 제조된다.
- [10] 상기 양극 합제와 음극 합제에는 활물질의 전기전도성을 향상시키기 위하여 도전재가 첨가되고 있다. 특히, 양극 활물질로 사용되는 리튬 전이금속 산화물은 본질적으로 전기전도성이 낮으므로, 양극 합제에는 도전재가 필수적으로 첨가되고 있다.
- [11] 하지만, 활물질 재료와 도전재의 입경 차이로 인하여 활물질과 도전재의 균일한 혼합을 기대하기 어렵다. 이에, 도전재 간의 응집이 발생하거나, 또는 활물질과 도전재의 입도 차이에 따른 입자의 분리(segregation) 등이 발생하여 전극 내부에 수 μm 의 공극이 다량 발생하고 있다.
- [12] 이러한 공극은 전지의 저항 증가 또는 출력 저하 등을 야기하기 때문에, 이들을 개선할 수 있는 방법이 필요한 실정이다.

- [13]
- [14] 선행기술문헌
- [15] 한국 특허공개공보 제2015-0016339호
- [16] 한국 특허공개공보 제2015-0016581호
- [17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 내부 공극의 최대직경이 $1\ \mu\text{m}$ 미만으로 제어된 이차전지용 양극을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [19] 또한, 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 양극의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [20] 또한, 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 양극을 포함함으로써 상온 및 저온출력이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[21]

과제 해결 수단

- [22] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일실시예에서,
- [23] 양극 집전체, 및
- [24] 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 코팅되어 있는 양극 합제층을 구비하고,
- [25] 상기 양극 합제층은 양극활물질, 도전재, 바인더 및 최대직경이 서로 다른 제1 공극과 제2 공극으로 이루어진 바이모달(bimodal) 형태의 공극을 포함하며,
- [26] 상기 도전재 : 양극 활물질은 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비(K_1)로 포함하되,
- [27] 상기 도전재 : 전체 공극의 부피비는 0.1 내지 0.33 : 1이고,
- [28] 공극율은 30 부피% 내지 45 부피%이며,
- [29] 상기 제1 공극 및 제2 공극의 최대직경은 $1\ \mu\text{m}$ 미만이고,
- [30] 상기 제1 공극 : 제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.13 내지 0.27 : 1인 이차전지용 양극을 제공한다.
- [31]
- [32] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [33] 도전재 : 양극 활물질을 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비로 혼합하여 고형분 함량이 60 중량% 내지 90 중량%인 양극 활물질 슬러리를 제조하는 단계;
- [34] 상기 양극 활물질 슬러리를 양극 집전체에 코팅한 후, 건조하여 공극율이 55 부피% 내지 65 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;
- [35] 상기 양극을 1차 압연하여 공극율이 53 부피% 내지 57 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;
- [36] 상기 1차 압연 후 제조된 양극을 2차 압연하여 공극율이 30 부피% 내지 45 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계; 및

- [37] 상기 2차 압연 후 제조된 양극을 3차 압연하여 공극율이 30 부피% 내지 45 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.
- [38]
- [39] 이때, 상기 양극 활물질 슬러리는 2 mg/cm^2 내지 15 mg/cm^2 의 로딩량으로 코팅될 수 있다.
- [40] 또한, 상기 양극의 제조 방법은 1차 압연 후 제조된 양극을 2차 압연하기 전에 30 분 내지 2 시간 동안 방치하는 단계를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 방법은 2차 압연 후 제조된 양극을 3차 압연하기 전에 30 분 내지 2시간 동안 방치하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [41] 이때, 상기 1차 압연은 상온에서 두 개의 상단 롤과 하단 롤 사이의 간격(gap)이 (1차 압연 전 양극의 전체 두께 + 3차 압연 후 제조된 양극의 전체 두께)/2인 조건하에서 실시할 수 있다.
- [42] 또한, 상기 2차 및 3차 압연 단계는 상온에서 두 개의 상단 롤과 하단 롤 사이의 간격(gap)이 3차 압연 후 목표하는 양극의 전체 두께와 동일한 조건하에서 실시할 수 있다.
- [43]
- [44] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는
- [45] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 세퍼레이터, 및
- [46] 리튬염을 포함하는 비수계 전해액을 포함하는 이차전지로서,
- [47] 상기 양극으로 본 발명의 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[48]

발명의 효과

- [49] 본 발명에 따르면, 내부 공극의 최대직경이 $1 \mu\text{m}$ 미만으로 제어된 리튬 이차전지용 양극을 제공함으로써, 상온/저온 출력 특성이 개선된 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[50]

도면의 간단한 설명

- [51] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 양극의 단면 구조를 보여주는 주사 전자현미경 사진이다.
- [52] 도 2는 비교예 3에 따라 제조된 양극의 단면 구조를 보여주는 주사 전자현미경 사진이다.
- [53] 도 3은 비교예 4에 따라 제조된 양극의 단면 구조를 보여주는 주사 전자현미경 사진이다.
- [54] 도 4는 본 발명의 실험예 1에 따른 리튬 이차전지의 상온 출력 결과를 비교한 그래프이다.

[55]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[56] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[57] 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.

[58]

[59] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 내부 공극의 최대직경이 1 μm 미만으로 제어된 이차전지용 양극과 이의 제조 방법을 제공한다.

[60] 또한, 본 발명에서는 상기 양극을 포함함으로써 상온 및 저온에서의 출력이 향상된 리튬 이차전지를 제공한다.

[61]

[62] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[63] 양극 집전체, 및

[64] 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 코팅되어 있는 양극 합제층을 구비하고,

[65] 상기 양극 합제층은 양극활물질, 도전제, 바인더 및 최대직경이 서로 다른 제1 공극과 제2 공극으로 이루어진 바이모달(bimodal) 형태의 공극을 포함하며,

[66] 상기 도전제 : 양극 활물질은 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비(K_1)로 포함하되,

[67] 상기 도전제 : 전체 공극의 부피비는 0.1 내지 0.33 : 1이고,

[68] 공극율은 30 부피% 내지 45 부피%이며,

[69] 상기 제1 공극 및 제2 공극의 최대직경은 1 μm 미만이고,

[70] 상기 제1 공극 : 제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.13 내지 0.27 : 1인 이차전지용 양극을 제공한다.

[71]

[72] 우선, 본 발명의 양극에 있어서, 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.

[73] 상기 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께, 구체적으로 3 내지 100 μm 의 두께를 가지는 것을 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 5 내지 20 μm 두께의 집전체를 이용하는 것이 바람직하다. 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.

[74]

- [75] 본 발명의 양극에 있어서, 상기 양극활물질은 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 전이금속 화합물로 이루어진 것이라면 특별히 제한하지 않으며, 그 대표적인 예로 평균 입경(D50)이 3 내지 20 μ m인 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극에 사용되는 양극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 리튬 전이금속 산화물 입자로서, 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_{x2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < x < 1$), $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ (여기에서, $0 < y < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-z}\text{Co}_z\text{O}_2$ (여기에서, $0 < z < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-a}\text{Mn}_a\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$), $\text{LiMn}_{2-b}\text{Co}_b\text{O}_4$ (여기에서, $0 < b < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{Mn}_e)\text{O}_4$ (여기에서, $0 < c < 2$, $0 < d < 2$, $0 < e < 2$, $c+d+e=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_f\text{Co}_g\text{Mn}_h\text{M}_i)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, f, g, h 및 i는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 < h < 1$, $0 < i < 1$, $f+g+h+i=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [76] 상기 양극 활물질은 양극 합제층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 98중량%로 포함될 수 있다.
- [77]
- [78] 본 발명의 양극에 있어서, 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 그 대표적인 예로서 평균 입경(D50)이 5 내지 30000nm인 천연 흑연이나 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성 섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 도전성 위스키, 도전성 금속 산화물 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [79]
- [80] 또한, 상기 도전제 : 양극 활물질은 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비(K_1)로 포함할 수

있고, 상기 도전재 : 제1 및 제2 공극을 포함하는 전체 공극의 부피비는 0.1 내지 0.33 : 1이며, 이때 공극율은 30 부피% 내지 45 부피%이다.

[81] 이때, 상기 양극 내에서 도전재 : 양극 활물질의 부피비 및 도전재 : 전체 공극의 부피비는 다음과 같이 과정을 통해 산출할 수 있다.

[82] 먼저, 제조된 양극에서 양극 합제층의 가로 x 세로 (5 x 5 cm²)의 면적에 양극 합제층의 두께를 곱하여 활물질과 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분과 공극부피의 합인 전체부피(V_t)를 구한다.

[83] 이어서, 하기 식 1로 전체 공극의 부피(V_p)를 계산할 수 있다.

[84] [식 1]

[85] $V_p = V_t \times \text{공극률}(\%)$

[86] 또한, 상기 전체 부피에서 전체 공극의 부피(V_p)를 뺀 값이 고형분의 부피가 된다 ($V_s = V_t - V_p$).

[87] 또한, 상기 가로 x 세로 (5 x 5 cm²)의 면적 내에서 사용된 활물질 (V_{a.m.}), 도전재(V_{con}), 바인더(V_{bin})의 질량을 각각의 진밀도로 나눠서 각 성분의 부피를 구할 수 있다.

[88] 또한, 상기 양극 내부의 공극률 및 공극 크기 측정법은 특별히 한정되지 않으며, 일반적으로 사용되는 질소 등의 흡착 기체를 이용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법을 이용하여 크기(micro) 및 메소 세공 부피(meso pore volume) 등을 측정할 수도 있고, 또는 일반적으로 이용되는 수은 침투법 (Hg porosimeter)을 활용하여 측정할 수도 있다.

[89] 만약, 상기 양극활물질에 대한 도전재의 부피비(K₁)가 0.08 미만이거나, 전체 공극에 대한 도전재의 부피비가 0.1 미만인 경우, 즉 도전재 함량이 적은 경우 (공극율이 45 부피%를 초과), 활물질 간의 이격 거리를 메울 수 있는 도전재의 양이 부족하여 활물질 주위를 도전재가 충분히 둘러싸지 못하게 된다. 그 결과, 제1 공극과 제2 공극의 크기가 증가하여 활물질 표면에서 반응에 의해 생성된 전자를 전달하기 쉽지 않을 뿐만 아니라, 양극 내에서 도전 네트워크가 원활하게 연결되지 않아 전극 내 전기적 저항이 증가할 수 있다. 반면에, 양극활물질에 대한 도전재의 부피비(K₁)가 0.32를 초과하거나, 또는 전체 공극에 대한 도전재의 부피비가 0.33을 초과하는 경우 (공극율 30 부피% 이하), 활물질 표면에 과량의 도전재가 존재하기 때문에, 제1 공극의 크기 감소에 따른 저항이 증가하여, 양극활물질과 전해액의 반응 면적이 감소하여, 전지 출력이 감소할 수 있다.

[90]

[91] 구체적으로, 도 2에 나타낸 바와 같이, 도전재/양극활물질의 부피비가 0.08 미만이고, 도전재/공극의 부피비가 0.1 미만인 경우, 즉 도전재가 공극에 비하여 소량으로 포함되는 경우 1 μm 이상의 제1 공극 및 제2 공극이 다수 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 3에 나타낸 바와 같이 도전재/양극활물질의 부피비가 0.32를 초과하고, 도전재/전체 공극의 부피비가 0.33을 초과하는 경우에도, 도전재의 과다 사용으로, 도전재끼리 응집하고, 활물질 표면을 충분히 덮지

못하는 현상이 발생하기 때문에 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 제2 공극이 형성될 수 있다.

[92] 반면에, 도 1에 나타낸 바와 같이, 상기 도전재 : 양극 활물질을 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비(K_1)로 포함하되, 상기 도전재 : 전체 공극을 0.1 내지 0.33 : 1의 부피비로 포함하는 본 발명의 양극의 경우, 상기 제1 공극(301) 및 제2 공극(302)의 최대직경을 각각 $1\ \mu\text{m}$ 미만, 구체적으로 각각 수백 nm의 수준으로 제어할 수 있다.

[93] 이와 같이, 본 발명의 양극에서 제1 공극(301)/제2 공극(302)의 최대직경이 $1\ \mu\text{m}$ 미만이 되기 위해서는 상기 도전재(200)/양극 활물질(100)의 부피비가 0.08 내지 0.32이고, 상기 도전재/공극 전체의 부피비는 0.1 내지 0.33이며, 공극율은 30 부피% 내지 45 부피%인 것을 모두 만족하는 경우에만 구현 가능하다 (도 1 참조).

[94]

[95] 이때, 상기 제1 공극은 인접한 도전재 입자들에 의하여 둘러싸여 형성된 도전재-도전재 사이의 공극을 포함하고, 상기 제2 공극은 인접한 도전재와 양극 활물질들에 의하여 둘러싸여 형성된 도전재-활물질 사이의 공극을 포함한다.

[96] 상기 제1 및 제2 공극의 외주면은 각각 인접한 다수의 도전재 및 양극 활물질 입자들의 표면을 따라 비선형으로 형성된 것일 수 있다.

[97] 전술한 바와 같이, 상기 제1 공극 및 제2 공극의 최대직경은 $1\ \mu\text{m}$ 미만이며, 구체적으로, 상기 제1 공극의 평균직경은 1nm 내지 100nm이고, 상기 제2 공극의 평균직경은 100nm 내지 500nm, 구체적으로 200nm 내지 400nm이다. 이때, 상기 제1 공극 : 제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.13 내지 0.27 : 1인 것이 바람직하다.

[98] 만약, 상기 제2 공극에 대한 제1 공극의 평균직경 비(k)가 0.13 미만이면, 도전재 입자간 응집에 의해 제1 공극 크기가 매우 작거나, 도전재 입자와 활물질 입자 사이의 제2 공극 크기가 상대적으로 매우 크다는 것을 의미한다. 제1 공극이 작은 경우, 도전재-도전재 클러스터들에 의해 전해액 내 Li 이온이 활물질 표면으로 원활하게 이동하기 어렵고, 제2 공극이 큰 경우 활물질과 도전재 간에 접촉이 어려워, 활물질 표면에서 일어나는 반응에 의해 생성되는 전자를 전달하기 어려워질 수 있다.

[99] 반면에, 상기 제2 공극에 대한 제1 공극의 평균직경 비(k)가 0.27을 초과하면, 제1 공극 크기가 커서 도전재-도전재 접촉이 원활하지 않아, 전극 내 전기적 저항이 증가되거나, 또는 제2 공극 크기가 상대적으로 작아 활물질 표면과 전해액과의 반응 면적이 감소하기 때문에, 출력이 감소할 수 있다.

[100] 상기 제1 공극 및 제2 공극의 직경 측정 방법은 특별히 제한하지 않으나, 당해 분야에서 일반적으로 이용되는 Hg porosimeter를 활용하여 나타나는 두 개의 주 피크(main peak)의 크기로 나타내었으며, 전자현미경(SEM) 이미지를 통해 각각의 피크가 나타내는 크기에 대한 위치를 확인하였다.

[101]

[102] 본 발명의 양극에 있어서, 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과

활물질과 집전체의 결합에 조력하는 성분으로서, 그 대표적인 예로는 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[103] 상기 바인더는 양극 합제 전체 중량을 기준으로 약 1 내지 10 중량%, 구체적으로 2 중량% 내지 9 중량%로 포함될 수 있는데, 만약 상기 바인더가 1 중량%를 초과하여 포함되는 경우에는 상대적으로 양극 활물질의 양이 줄어들게 되어 용량이 감소할 수 있고, 상기 바인더가 10 중량% 미만인 경우에는 전극이 박리하는 등이 야기되어 전지의 수명 성능이 저하될 수 있다.

[104]

[105] 상기 본 발명의 양극은 단위면적 당 0.8 mAh/cm^2 내지 1.8 mAh/cm^2 의 에너지를 가질 수 있다.

[106]

[107] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[108] 도전재: 양극 활물질을 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비로 혼합하여 고형분 함량이 60 중량% 내지 90 중량%인 양극 활물질 슬러리를 제조하는 단계;

[109] 상기 양극 활물질 슬러리를 양극 집전체에 코팅한 후, 건조하여 공극율이 50 부피% 내지 60 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;

[110] 상기 양극을 1차 압연하여 공극율이 53 부피% 내지 57 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;

[111] 상기 1차 압연 후 제조된 양극을 2차 압연하여 공극율이 30 부피% 내지 45 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계; 및

[112] 상기 2차 압연 후 제조된 양극을 3차 압연하여 공극율이 30 부피% 내지 45 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

[113]

[114] 상기 본 발명의 방법에 있어서, 상기 양극 활물질 슬러리를 제조하는 단계는 유기 용매에 바인더를 용해시켜 바인더 용액을 제조하고, 이어서 도전재를 첨가하여 도전재-바인더 혼합 용액을 제조한 다음, 상기 혼합 용액을 교반하면서 양극활물질을 첨가하여 제조할 수 있다.

[115] 이때, 상기 도전재-바인더 혼합 용액은 상온에서 약 1000rpm 내지 2000rpm, 구체적으로 1500rpm의 속도로 약 1 분 내지 10분 동안 교반하여 제조할 수 있다.

[116] 또한, 상기 혼합 용액에 활물질 및 필요에 따라 유기 용매를 더 첨가한 후, 상온에서 약 1000rpm 내지 2000rpm, 구체적으로 1500rpm 속도로 5 분 내지 30분 동안 교반하면서 양극 활물질 슬러리를 제조할 수 있다.

[117] 상기 본 발명의 방법에 있어서, 상기 도전재/양극 활물질의 부피비(K_1)가 0.08

미만인 경우, 즉 도전재 함량이 적은 경우, 활물질 간의 이격 거리를 메울 수 있는 도전재의 양이 부족하여 도전재가 활물질을 충분히 둘러싸지 못하기 때문에, 제1 공극과 제2 공극의 크기가 증가하여 반응에 의해 생성된 전자를 전달하기가 쉽지 않을 뿐만 아니라, 전극 내 도전재 부족으로 도전 네트워크가 원활히 연결되지 않아 전기적 저항이 증가할 수 있다.

[118] 반면에, 도전재/양극 활물질의 부피비가 0.32를 초과하는 경우, 활물질 표면에 과량의 도전재가 존재하게 되면서 제1 공극과 제2 공극 크기가 상대적으로 감소하여 활물질 표면과 전해액과의 반응 면적이 감소되기 때문에, 전지 출력이 감소할 수 있다.

[119] 또한, 상기 양극활물질 슬러리 중 고형분 함량은 60 중량% 내지 90 중량%일 수 있으며, 이 범위로 포함되는 경우에 원하는 공극율을 구현할 수 있다. 이때, 상기 고형분은 도전재 및 양극활물질 등의 의미하는 것이다.

[120]

[121] 상기 본 발명의 방법에 있어서, 상기 양극 활물질 슬러리는 2 mg/cm^2 내지 15 mg/cm^2 의 로딩량으로 코팅될 수 있다. 이때, 상기 활물질 슬러리를 코팅하는 방법은 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 코팅방법이 제한 없이 사용될 수 있으며, 그 비제한적인 예로는 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방법 등 다양한 방법을 포함할 수 있다.

[122] 상기 양극 활물질 슬러리 코팅 후, 건조 건조 단계는 상온 내지 300°C 의 온도에서 1 내지 24 시간 실시하는 것이 바람직하다. 건조온도가 상온보다 낮으면 용매의 건조가 이루어지지 않는 문제점이 있으며 300°C 를 초과하는 경우에는 열처리 공정에 해당되므로 건조공정으로서의 의미가 없다. 건조시간이 1시간 미만인 경우에는 용매의 건조가 이루어지지 않는 문제점이 있으며, 24시간을 초과하는 경우에는 공정시간이 지나치게 많아져 바람직하지 않다.

[123] 또한, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 1차 압연은 상온에서 두 개의 상단 롤과 하단 롤 사이의 간격(gap)이 (1차 압연 전 양극의 전체 두께 + 3차 압연 후 목표하는 양극의 전체 두께)/2인 조건하에서 실시할 수 있다.

[124] 상기 1차 압연에 의하여 제2 공극 크기를 좀더 균일하게 형성하는 효과를 얻을 수 있다.

[125] 또한, 상기 2차 및 3차 압연 단계는 상온에서 두 개의 상단 롤과 하단 롤 사이의 간격(gap)이 3차 압연 후 목표하는 양극의 전체 두께와 동일한 조건하에서 실시할 수 있다.

[126] 이때, 상기 2차 압연 후 양극 합제층은 탄성에 의하여 일정 시간이 지나면 두께가 일부 회복되어 목표하는 두께보다 높게 형성될 수 있다. 따라서, 본 발명에서는 한번 더 압연(3차 압연)함으로써, 목표하는 두께를 유지할 수 있는 양극 합제층을 구비한 양극을 제조할 수 있다. 뿐만 아니라, 양극 내에서 공극율은 30 부피% 내지 45 부피%이고, 도전재 : 제1 및 제2 공극을 포함하는

전체 공극의 부피비가 0.1 내지 0.33 : 1이며, 제1 공극 및 제2 공극의 최대직경이 1 μm 미만인 되도록 제어할 수 있다.

[127]

[128] 결론적으로, 본 발명에서는 바이모달(bimodal) 형태의 제1 및 제2 공극의 최대직경이 1 μm 미만으로 제어된 양극을 제공함으로써, 전극 내부에 전해액이 충분히 함유되어 양극 활물질과 전해액을 접촉 효과를 최대한 향상시킬 수 있으므로 (capillary force), 극판 내부 저항을 감소시키면서 전극의 충전 밀도를 향상시킬 수 있다. 따라서, 기존 공극의 크기를 고려하지 않고 제조된 종래 양극에 비하여 전기전도도 및 결합력 증가에 따른 우수한 고율 충방전 특성과 수명 특성을 확보하여, 짧은 시간 내에 상온 및 저온에서의 출력이 향상된 이차전지를 구현할 수 있다.

[129] 또한, 상기 상기 방법은 1차 압연 후 제조된 양극을 2차 압연하기 전 30 분 내지 2시간 동안 방치하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[130] 또한, 상기 방법은 2차 압연 후 제조된 양극을 3차 압연하기 전 30 분 내지 2시간 동안 방치하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[131]

[132] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[133] 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 세퍼레이터, 및

[134] 비수계 전해액을 포함하는 이차전지로서,

[135] 상기 양극은 본 발명의 양극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[136]

[137] 이때, 상기 양극과 관련해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명은 생략한다.

[138] 상기 음극은 음극 집전체의 적어도 일 표면 상에 음극 활물질 슬러리 조성물을 도포한 후, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다.

[139] 이때, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[140] 상기 음극 활물질 슬러리 조성물은 음극 활물질, 용매, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[141] 이때, 상기 음극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 그 구체적인 예로 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 또는 준금속질 화합물; SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및

탈도프할 수 있는 금속산화물 또는 준금속 산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 무기질 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), 액정피치계 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.

[142] 상기 음극 활물질은 음극 활물질 슬러리 조성물의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.

[143] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[144] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 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.

[145] 상기 용매는 물 또는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[146] 상기 세퍼레이터는 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.

[147] 또한, 상기 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매 또는 유기 고체 전해질 등이 사용된다.

[148] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드록시푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[149] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[150] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 Li^+ 양이온과, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $\text{N}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 음이온을 포함한다.

[151] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

[152]

발명의 실시를 위한 형태

[153]

[154]

[155] 실시예 2

[156] 상기 실시예 1에서 양극 제조 시에 도전재 : 양극 활물질을 0.28 : 1의 부피비로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극과 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[157] 이때, 상기 양극의 공극율은 40 부피%이고, 양극 내의 도전재/공극 전체의 부피비는 0.31 이고, 제1 공극의 직경은 45nm이고, 제2 공극의 직경은 320nm 이며, 상기 제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.14이다. 상기 양극의 단위 면적당 에너지 밀도는 1.5 mAh/cm² 이었다.

[158]

[159] 실시예 3

[160] 상기 실시예 1에서 양극 제조 시에 도전재 : 양극 활물질을 0.08 : 1의 부피비로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극과 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[161] 이때, 상기 양극의 공극율은 40 부피%이고, 양극 내의 도전재/공극 전체의 부피비는 0.1 이고, 제1 공극의 직경은 80nm이고, 제2 공극의 직경은 300nm 이며, 상기 제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.27이다. 상기 양극의 단위 면적당 에너지 밀도는 1.5 mAh/cm² 이었다.

[162]

[163] 실시예 4

[164] 상기 실시예 1에서 양극 제조 시에 도전재 : 양극 활물질을 0.32 : 1의 부피비로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극과 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[165] 이때, 상기 양극의 공극율은 40부피%이고, 양극 내의 도전재/공극 전체의 부피비는 0.33 이고, 제1 공극의 직경은 45nm이고, 제2 공극의 직경은 335nm 이며, 상기 제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.13이다. 상기 양극의 단위 면적당 에너지 밀도는 1.5 mAh/cm² 이었다.

[166]

[167] 비교예 1

[168] 상기 실시예 1에서 양극 제조 시에 도전재 : 양극 활물질을 0.051 : 1의 부피비로 포함하고, 1회 압연하여 양극 합제층을 포함하는 양극 (전체 두께 두께 60 μm)을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극과 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.

[169] 이때, 상기 양극 내에서 도전재/전체 공극의 부피비는 0.07 이고, 제1 공극의 직경은 150 nm 이며, 제2 공극의 직경은 500 nm 이며, 상기 제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.3 이다. 상기 양극의 단위 면적당 에너지 밀도는 1.5 mAh/cm² 이었다.

[170]

[171] 비교예 2

- [172] 상기 실시예 1에서 양극 제조 시에 도전재 : 양극 활물질을 0.45 : 1의 부피비로 포함하고, 2회 압연하여 양극 합제층을 포함하는 양극 (전체 두께 89 μm)을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극과 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [173] 이때, 상기 양극 내에서 도전재/공극 전체의 부피비는 0.37이고, 제1 공극의 직경은 30 nm 이며, 제2 공극의 직경은 1000 nm 이며, 상기 제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.03 이다.
- [174]
- [175] **비교예 3**
- [176] 상기 실시예 1에서 양극 제조 시에 도전재 : 양극 활물질을 0.07 : 1의 부피비로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극과 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [177] 상기 제조된 양극의 단면을 전자현미경으로 관찰하고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 도시한 바와 같이, 도전재가 활물질을 충분히 감싸지 못해 수 μm 의 제 2공극이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [178] 이때, 상기 양극 내에서 도전재/공극 전체의 부피비는 0.09 이고, 공극율은 40 부피%이며, 제1 공극의 직경은 110nm이고, 제2 공극의 직경은 400nm 이며, 상기 제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.28 이었다.
- [179]
- [180] **비교예 4**
- [181] 상기 실시예 1에서 양극 제조 시에 도전재 : 양극 활물질을 0.34 : 1의 부피비로 포함하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극과 이를 포함하는 이차전지를 제조하였다.
- [182] 상기 제조된 양극의 단면을 전자현미경으로 관찰하고, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 도시한 바와 같이, 제1 공극 크기는 감소하는 반면, 1 μm 이상의 제2 공극이 다수 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [183] 이때, 상기 양극 내의 도전재/공극 전체의 부피비는 0.34이고, 공극율은 40 부피%이며, 제1 공극의 직경은 40nm이고, 제2 공극의 직경은 400nm 이며, 상기 제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.1 이다. 상기 양극의 단위 면적당 에너지 밀도는 1.5 mAh/cm² 이었다.
- [184]
- [185] **실험예**
- [186] **실험예 1.**
- [187] 상기 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 4에서 얻어진 전지를 4.2V에서 포메이션 한 뒤, SOC 전 50% 영역에서 상온에서의 출력 변화(25°C, 10초 저항, @SOC 50%)를 측정하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [188] 도 4를 참조하면, 실시예 1 내지 4의 양극을 사용한 이차전지가 비교예 1 내지 4의 양극을 사용한 전지에 비해 상온에서의 출력 특성이 우수함을 확인할 수

있다.

- [189] 즉, 비교예 1 및 3과 같이 도전재/양극활물질의 부피비가 0.08 미만이고, 도전재/전체 공극의 부피비가 0.1 미만 (제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.27 초과)인 경우에 활물질 주변 도전재가 충분하지 못해, 전극 내 전기적 저항 증가로 인하여 출력이 감소하는 단점이 있다.
- [190] 또한, 비교예 2 및 4와 같이 상기 도전재/양극활물질의 부피비가 0.32 초과이고, 도전재/전체 공극의 부피비가 0.33 초과 (제1 공극/제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.13 미만)인 경우, 활물질 표면에 과량의 도전재가 존재하게 되면서 활물질 표면과 전해액과의 반응 면적이 감소하여 출력이 감소하는 단점이 있다.
- [191] 이때, 도 4에 나타낸 데이터는 하나의 예시일 뿐, SOC에 따른 세부적인 출력 수치는 전지셀의 종류에 따라 달라질 수 있으나, 출력 특성(경향)에 차이는 없을 것으로 예측할 수 있다.
- [192]

청구범위

- [청구항 1] 양극 집전체, 및
 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 코팅되어 있는 양극 합제층을
 구비하고,
 상기 양극 합제층은 양극활물질, 도전재, 바인더 및 평균 직경이
 서로 다른 제1 공극과 제2 공극으로 이루어진 바이모달(bimodal)
 형태의 공극을 포함하며,
 상기 도전재 : 양극 활물질은 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비(K_1)로
 포함하되,
 상기 도전재 : 전체 공극의 부피비는 0.1 내지 0.33 : 1이고,
 공극율은 30 부피% 내지 45 부피%이며,
 상기 제1 공극 및 제2 공극의 최대직경은 1 μm 미만이고,
 상기 제1 공극 : 제2 공극의 평균직경 비(k)는 0.13 내지 0.27 : 1인
 것인 이차전지용 양극.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 양극활물질의 평균 입경(D50)은 3 μm 내지 20 μm 인 것인
 이차전지용 양극.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 양극 활물질은 리튬-망간계 산화물, 리튬-코발트계 산화물,
 리튬-니켈계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물,
 리튬-니켈-코발트계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물,
 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물, 및 리튬-니켈-코발트-전이금속
 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 이들 중 2종
 이상의 혼합물을 포함하는 것인 양극.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 도전재의 평균 입경(D50)은 5nm 내지 30000nm인 것인
 이차전지용 양극.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙,
 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성
 섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 도전성 위스키, 도전성 금속
 산화물 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된
 단일물 또는 2종 이상의 혼합물인 것인 양극.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 공극은 인접한 도전재 입자들에 의하여 둘러싸여 형성된
 도전재-도전재 사이의 공극이고,
 상기 제2 공극은 인접한 도전재와 양극 활물질들에 의하여

- 둘러싸여 형성된 도전재-양극활물질 사이의 공극이며,
 상기 제1 및 제2 공극의 외주면은 각각 인접한 다수의 도전재 및
 양극 활물질 입자들의 표면을 따라 비선형인 것인 양극.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 공극의 평균직경은 1nm 내지 100nm이고,
 상기 제2 공극의 평균직경은 100nm 내지 500nm인 것인 양극.
- [청구항 8] 청구항 7에 있어서,
 상기 제2 공극의 평균직경은 200nm 내지 400nm인 것인 양극.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
 상기 양극은 단위면적 당 에너지 밀도가 0.8 mAh/cm² 내지 1.8
 mAh/cm²인 양극.
- [청구항 10] 도전재 : 양극 활물질을 0.08 내지 0.32 : 1의 부피비로 혼합하여
 고형분 함량이 60 중량% 내지 90 중량%인 양극 활물질 슬러리를
 제조하는 단계;
 상기 양극 활물질 슬러리를 양극 집전체에 코팅한 후, 건조하여
 공극율이 55 부피% 내지 65 부피%인 양극 합제층을 포함하는
 양극을 제조하는 단계;
 상기 양극을 1차 압연하여 공극율이 53 부피% 내지 57 부피%인
 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;
 상기 1차 압연 후 제조된 양극을 2차 압연하여 공극율이 30 부피%
 내지 45 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는 단계;
 및
 상기 2차 압연 후 제조된 양극을 3차 압연하여 공극율이 30 부피%
 내지 45 부피%인 양극 합제층을 포함하는 양극을 제조하는
 단계;를 포함하는 것인 이차전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 11] 청구항 10에 있어서,
 상기 양극 활물질 슬러리는 2 mg/cm² 내지 15 mg/cm²의 로딩량으로
 코팅되는 것인 이차전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 12] 청구항 10에 있어서,
 상기 1차 압연은 상온에서 두 개의 상단 롤과 하단 롤 사이의
 간격(gap)이 (1차 압연 전 양극의 전체 두께 + 3차 압연 후 목표하는
 양극의 전체 두께)/2인 조건하에서 실시하는 것인 이차전지용
 양극의 제조방법.
- [청구항 13] 청구항 10에 있어서,
 상기 2차 및 3차 압연 단계는 상온에서 두 개의 상단 롤과 하단 롤
 사이의 간격(gap)이 3차 압연 후 목표하는 양극의 전체 두께와
 동일한 조건하에서 실시하는 것인 이차전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 14] 청구항 10에 있어서,

상기 방법은 1차 압연 후 제조된 양극을 2차 압연하기 전에 30 분 내지 2시간 동안 방치하는 단계를 더 포함하는 것인 이차전지용 양극의 제조방법.

[청구항 15]

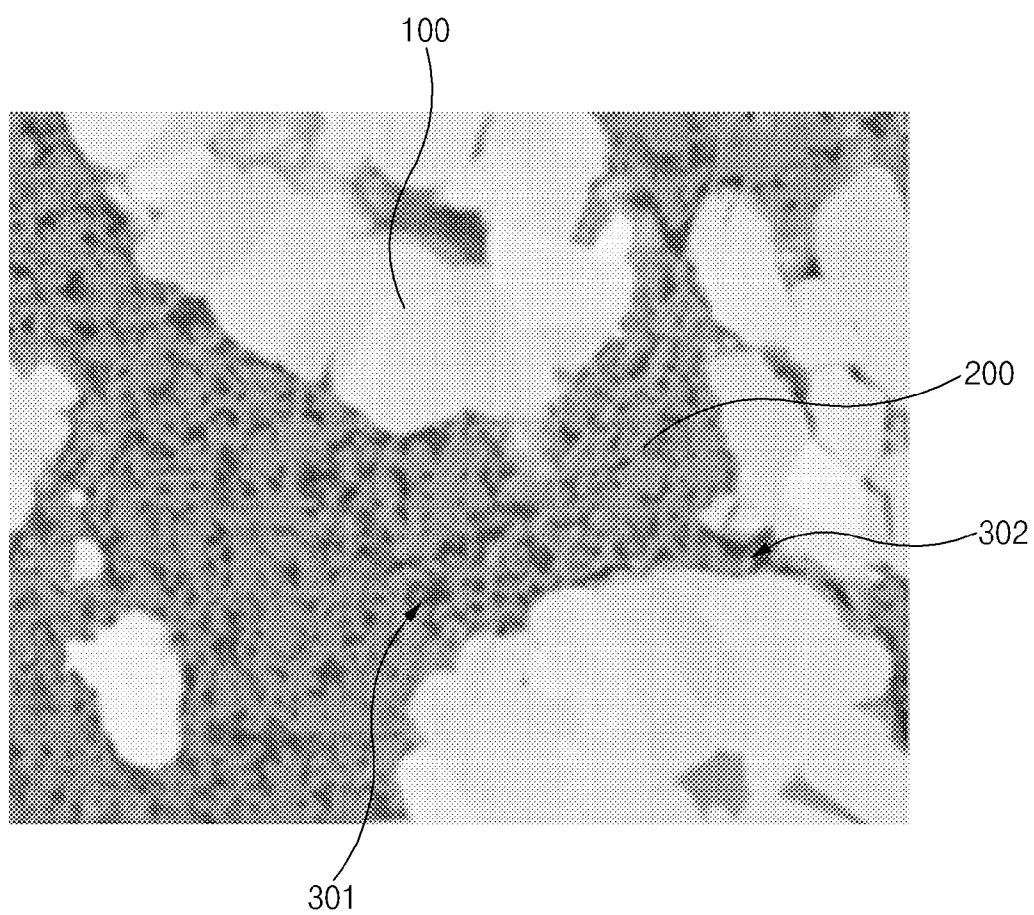
청구항 10에 있어서,

상기 방법은 2차 압연 후 제조된 양극을 3차 압연하기 전에 30 분 내지 2시간 동안 방치하는 단계를 더 포함하는 것인 이차전지용 양극의 제조방법.

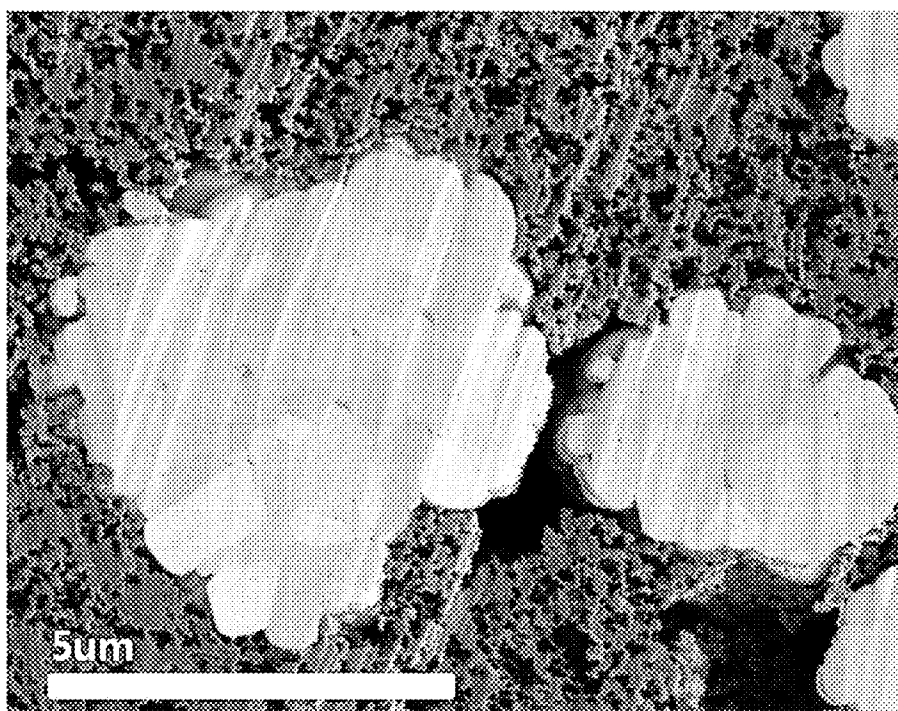
[청구항 16]

양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 세퍼레이터, 및 비수계 전해액을 포함하는 이차전지로서, 상기 양극은 청구항 1의 양극을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

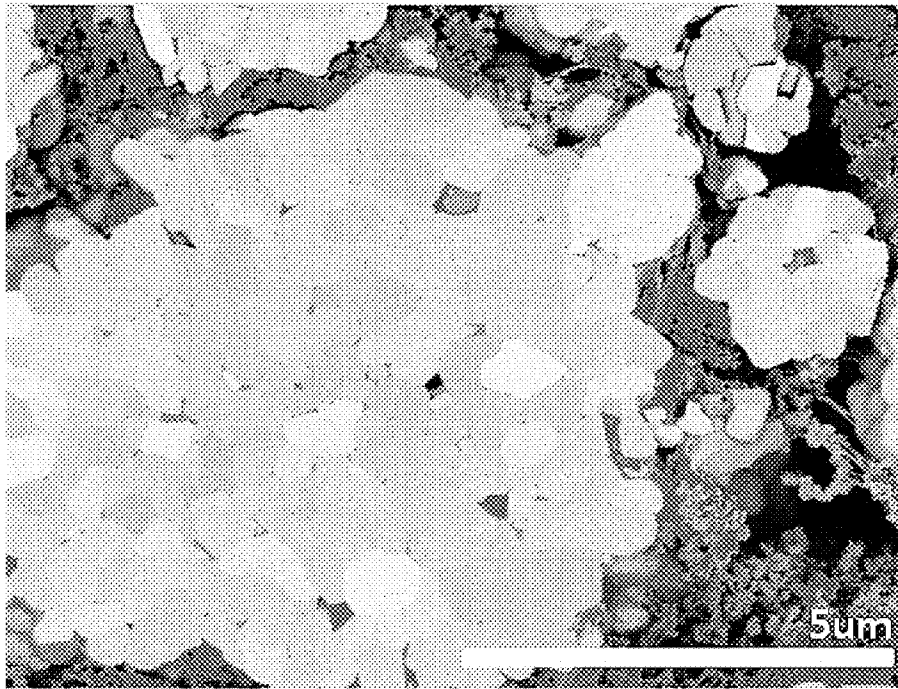
[Fig. 1]



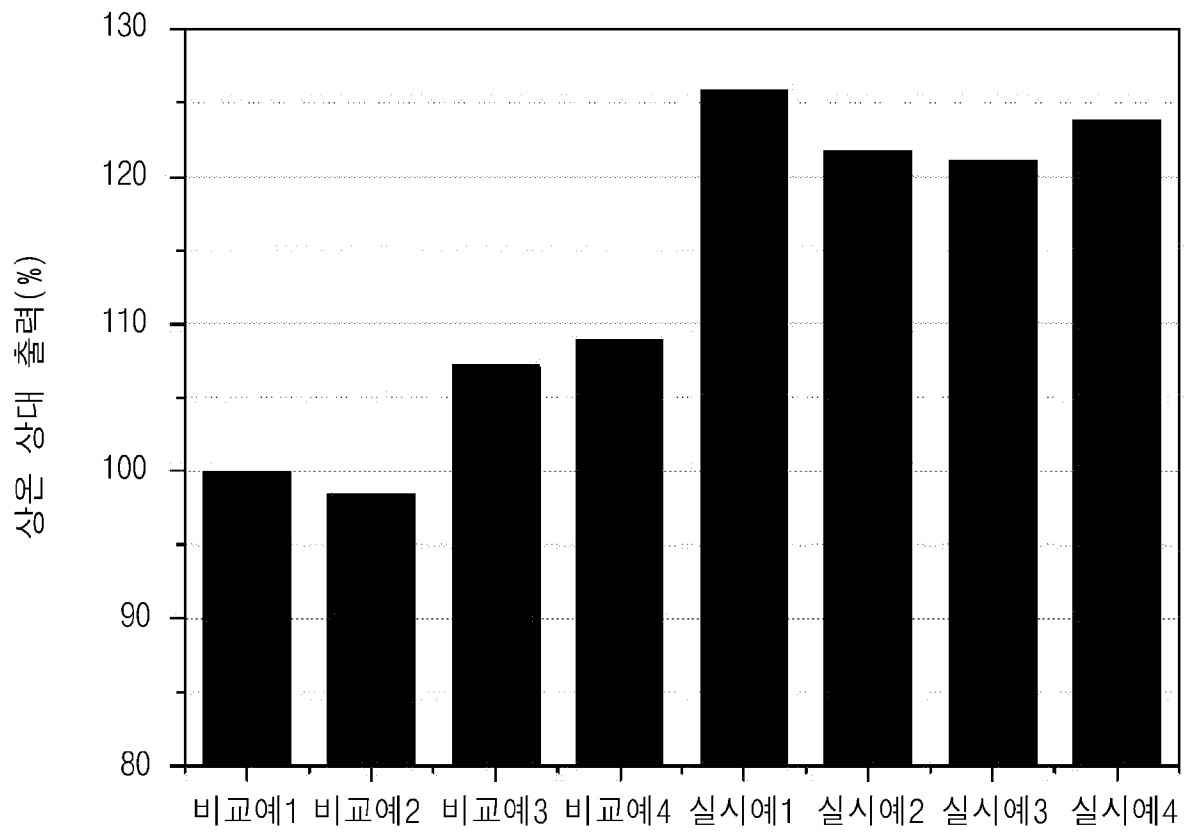
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/012273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/13; H01M 4/62; H01M 4/139; H01M 4/64; H01M 4/02; H01M 10/00; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/04; H01M 4/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: cathode material, conductive material, bimodal structure, volume ratio, first pore, second pore, press roller, lithium secondary battery, porosity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0016581 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 12 February 2015 See paragraphs [0011], [0014], [0016], [0036], [0039], [0041], [0042], [0062]-[0066], [0085], [0086]; claims 1-4, 6, 8; and figure 1.	1-16
A	JP 2007-109636 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 26 April 2007 See paragraphs [0051]-[0066], [0096]-[0101]; claims 1-4, 15, 16; and figure 2.	1-16
A	US 2012-0219855 A1 (OZAKI, Ikuo et al.) 30 August 2012 See paragraphs [0081]-[0092]; claims 1-3; and figures 2(a), 2(b).	1-16
A	KR 10-2013-0087038 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 05 August 2013 See paragraphs [0018]-[0021], [0032]-[0037], [0082]-[0091], [0118], [0214]-[0219]; and claims 1-3, 7-9, 17-19.	1-16
A	KR 10-2012-0023849 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 13 March 2012 See paragraphs [0009]-[0011], [0032]-[0049]; the examples; claims 1, 3; and figures 4, 5.	1-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 FEBRUARY 2017 (06.02.2017)

Date of mailing of the international search report

07 FEBRUARY 2017 (07.02.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/012273

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0016581 A	12/02/2015	CN 102763244 A	31/10/2012
		CN 102763244 B	29/07/2015
		JP 5773208 B2	02/09/2015
		KR 10-1627013 B1	03/06/2016
		KR 10-2012-0109636 A	08/10/2012
		US 2012-0288759 A1	15/11/2012
		WO 2011-089701 A1	28/07/2011
JP 2007-109636 A	26/04/2007	WO 2007-032365 A1	22/03/2007
US 2012-0219855 A1	30/08/2012	CN 102651483 A	29/08/2012
		JP 2012-178267 A	13/09/2012
		US 8900757 B2	02/12/2014
KR 10-2013-0087038 A	05/08/2013	CA 2817494 A1	18/05/2012
		CA 2817494 C	12/01/2016
		CN 103329314 A	25/09/2013
		CN 103329314 B	27/04/2016
		EP 2639861 A1	18/09/2013
		EP 2639861 B1	26/10/2016
		KR 10-1504051 B1	18/03/2015
		US 2013-0288121 A1	31/10/2013
		US 9356289 B2	31/05/2016
KR 10-2012-0023849 A	13/03/2012	WO 2012-063370 A1	18/05/2012
		CN 102460778 A	16/05/2012
		CN 102460778 B	14/10/2015
		JP 5311157 B2	09/10/2013
		US 2012-0070709 A1	22/03/2012
		WO 2010-140260 A1	09/12/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/13; H01M 4/62; H01M 4/139; H01M 4/64; H01M 4/02; H01M 10/00; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/04; H01M 4/36

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질, 도전제, 바이모달 구조, 부피비, 제1 공극, 제2 공극, 압연롤러, 리튬 이차전지, 공극율

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0016581 A (도요타지도샤가부시키가이샤) 2015.02.12 단락 [0011], [0014], [0016], [0036], [0039], [0041], [0042], [0062]-[0066], [0085], [0086]; 청구항 1-4, 6, 8; 및 도면 1 참조.	1-16
A	JP 2007-109636 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2007.04.26 단락 [0051]-[0066], [0096]-[0101]; 청구항 1-4, 15, 16; 및 도면 2 참조.	1-16
A	US 2012-0219855 A1 (OZAKI, IKUO 등) 2012.08.30 단락 [0081]-[0092]; 청구항 1-3; 및 도면 2(a), 2(b) 참조.	1-16
A	KR 10-2013-0087038 A (도요타지도샤가부시키가이샤) 2013.08.05 단락 [0018]-[0021], [0032]-[0037], [0082]-[0091], [0118], [0214]-[0219]; 및 청구항 1-3, 7-9, 17-19 참조.	1-16
A	KR 10-2012-0023849 A (도요타지도샤가부시키가이샤) 2012.03.13 단락 [0009]-[0011], [0032]-[0049]; 실시예; 청구항 1, 3; 및 도면 4, 5 참조.	1-16

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 02월 06일 (06.02.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 02월 07일 (07.02.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0016581 A	2015/02/12	CN 102763244 A CN 102763244 B JP 5773208 B2 KR 10-1627013 B1 KR 10-2012-0109636 A US 2012-0288759 A1 WO 2011-089701 A1	2012/10/31 2015/07/29 2015/09/02 2016/06/03 2012/10/08 2012/11/15 2011/07/28
JP 2007-109636 A	2007/04/26	WO 2007-032365 A1	2007/03/22
US 2012-0219855 A1	2012/08/30	CN 102651483 A JP 2012-178267 A US 8900757 B2	2012/08/29 2012/09/13 2014/12/02
KR 10-2013-0087038 A	2013/08/05	CA 2817494 A1 CA 2817494 C CN 103329314 A CN 103329314 B EP 2639861 A1 EP 2639861 B1 KR 10-1504051 B1 US 2013-0288121 A1 US 9356289 B2 WO 2012-063370 A1	2012/05/18 2016/01/12 2013/09/25 2016/04/27 2013/09/18 2016/10/26 2015/03/18 2013/10/31 2016/05/31 2012/05/18
KR 10-2012-0023849 A	2012/03/13	CN 102460778 A CN 102460778 B JP 5311157 B2 US 2012-0070709 A1 WO 2010-140260 A1	2012/05/16 2015/10/14 2013/10/09 2012/03/22 2010/12/09