



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0100697
(43) 공개일자 2016년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0023499
(22) 출원일자 2015년02월16일
심사청구일자 2016년03월17일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
오현진
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
백소라
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

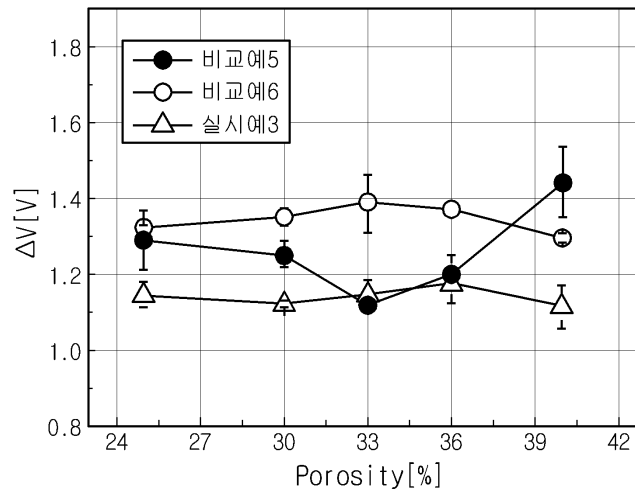
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전극활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지

(57) 요약

평균 직경이 $3\mu\text{m}$ 이하인 소입자 및 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 대입자를 포함하고, 상기 소입자와 대입자의 중량비는 1:1 내지 1:3인 전극활물질을 제공한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

(72) 발명자

신선식

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

오상승

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

정왕모

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

진주홍

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

평균 직경이 $3\mu\text{m}$ 이하인 소입자 및 평균직경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 대입자를 포함하고, 상기 소입자와 대입자의 중량비는 1:1 내지 1:3인 전극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극활물질은 캐소드활물질인 것을 특징으로 하는 전극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 소입자 및 대입자 중 적어도 어느 하나는 니켈-망간-코발트 3성분계 물질인 것을 특징으로 하는 전극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 니켈-망간-코발트 3성분계 물질이 하기 식으로 표시되는 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물(NMC)인 것을 특징으로 하는 전극활물질:

<화학식>

$\text{Li}_{(1+\delta)}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ (M은 Ti, Zr, Nb, Mo, W, Al, Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $-0.15 < \delta < 0.15$, $0.1 < x \leq 0.5$, $0.6 < x+y+z < 1.0$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임))이다.

청구항 5

전극 집전체; 및

상기 전극 집전체의 적어도 일면 상에 형성되고, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전극활물질을 포함하는 전극층을 구비하는 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전극층의 압연 밀도는 3.0g/cc 이상인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 전극층은 20 내지 40%의 공극률을 갖는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 전극은 캐소드인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 9

제5항의 전극을 포함하는 전기화학소자.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 전기화학소자는 리튬이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 리튬이차전지는 1 내지 5Ω의 저항을 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 고출력 특성 및 고에너지 밀도를 동시에 만족하는 전극활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충·방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서, 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발이 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지의 캐소드 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스핀넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용도 고려되고 있다.

[0004] 상기 캐소드 활물질들 중 LiCoO₂은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가라는 문제가 있다. LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO₂를 대체할 수 있는 캐소드 활물질로서 많은 관심을 모으고 있다. 그러나, 이들 리튬 망간 산화물은 용량이 작고, 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.

[0005] 또한, LiNiO₂ 등의 리튬 니켈계 산화물은 상기 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.25V로 충전되었을때, 높은 방전 용량을 나타내는 바, 도핑된 LiNiO₂의 가역 용량은 LiCoO₂의 용량(약 153 mAh/g)을 초과하는 약 200 mAh/g에 근접한다. 따라서, 약간 낮은 평균 방전 전압과 체적 밀도(volumetric density)에도 불구하고, LiNiO₂ 캐소드 활물질을 포함하는 상용화 전지는 개선된 에너지 밀도를 가지므로, 최근 고용량 전지를 개발하기 위하여 이러한 니켈계 캐소드 활물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0006] 따라서, 많은 종래기술들은 LiNiO₂계 캐소드 활물질의 특성과 LiNiO₂의 제조공정을 개선하는데 초점을 맞추고 있고, 니켈의 일부를 Co, Mn 등의 다른 전이금속으로 치환한 형태의 리튬 전이금속 산화물이 제안되었다. 그러나, LiNiO₂계 캐소드 활물질의 높은 생산비용, 전지에서의 가스발생에 의한 스웰링, 낮은 화학적 안정성, 높은 pH등의 문제들은 충분히 해결되지 못하고 있다.

[0007] 이에, 일부 선행문헌에서 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 표면에 LiF, Li₂SO₄, Li₃PO₄ 등과 같은 물질을 도포하여 전지의 성능을 향상시키기 위한 시도가 있었지만, 이 경우, 상기 물질이 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 표면에만 위치하게 되므로, 소망하는 수준의 효과를 발휘하는데 한계가 있을 뿐만 아니라, 상기 물질을 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 표면에 도포하는 별도의 공정이 필요하다는 문제점이 있다.

[0008] 그러나, 이러한 다양한 시도들에도 불구하고 만족스러운 성능의 리튬 복합 전이금속 산화물은 아직 개발되지 못

하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 대입자 및 소입자가 혼합된 전극활물질을 포함하여, 출력 특성과 에너지 밀도가 동시에 향상된 이차전지를 제공한다.
- [0010] 또한, 상기 대입자와 소입자를 최적의 비율로 혼합하여, 공극률에 따른 영향성이 거의 없는 이차전지를 제공한다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 평균 직경이 $3\mu\text{m}$ 이하인 소입자 및 평균 직경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 대입자를 포함하고, 상기 소입자와 대입자의 중량비는 1:1 내지 1:3인 전극활물질이 제공된다.
- [0013] 상기 전극활물질은 캐소드 활물질 일 수 있다.
- [0014] 상기 소입자 및 대입자 중 적어도 어느 하나는 니켈-망간-코발트 3성분계 물질일 수 있다.
- [0015] 상기 니켈-망간-코발트 3성분계 물질이 하기 식으로 표시되는 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물(NMC)일 수 있다.
- [0016] <화학식>
- [0017] $\text{Li}_{(1+\delta)}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ (M은 Ti, Zr, Nb, Mo, W, Al, Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $-0.15 < \delta < 0.15$, $0.1 < x \leq 0.5$, $0.6 < x+y+z < 1.0$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임)이다.
- [0018] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 전극 집전체 및 상기 전극 집전체의 적어도 일면 상에 형성되고, 전술한 전극활물질을 포함하는 전극층을 구비하는 전극이 제공된다.
- [0019] 상기 전극층의 압연 밀도는 3.0g/cc 이상일 수 있다.
- [0020] 상기 전극층은 20 내지 40%의 공극률을 갖는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 전극은 캐소드일 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 전술한 전극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다.
- [0023] 상기 전기화학소자는 리튬이차전지일 수 있다.
- [0024] 상기 리튬이차전지는 1 내지 5Ω 의 저항을 가질 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 각각 최적의 평균 직경을 갖는 소입자와 대입자를 혼합하여 사용함으로써, 저온 및 상온 출력 특성이 우수하고, 고온 저장 및 사이클의 반복에 따른 퇴화가 개선되는 이점이 있다.
- [0026] 또한, 최적의 중량비로 소입자 및 대입자를 혼합함으로써, 우수한 압연밀도 및 높은 패킹밀도(packaging density)를 갖는 이점이 있으며, 공극률에 의한 영향성을 보이지 않으면서도 낮은 공극률에서 압연하면서 생길 수 있는 문제가 해결되고, 높은 공극률에서 입자간의 낮은 접촉 문제를 해결할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다.

도 1은 비교예 5 및 비교예 6에서 사용한 전극활물질의 입자 분포를 도시한 그래프이다.

도 2는 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 캐소드의 소입자 함량에 따른 압연밀도를 도시한 그래프이다.

도 3은 실시예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 고온 사이클 결과를 도시한 그래프이다.

도 4는 실시예 4, 비교예 5 및 비교예 6의 저온 출력 특성을 도시한 그래프이다.

도 5a 및 도 5b는 각각 비교예 5과 비교예 6에서 사용한 캐소드 활물질로 25% 공극률을 갖는 전극의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정 해석되어서는 안되며, 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. 따라서, 본 명세서상에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서, 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극활물질은 직경이 상이한 두 종류의 전극활물질을 포함하고, 바람직하게는 평균 직경이 $3\mu\text{m}$ 이하인 소입자 및 평균 직경이 $10\mu\text{m}$ 이상인 대입자를 혼합할 수 있으며, 이때 상기 소입자와 대입자의 중량비는 1:1 내지 1:3이고, 바람직하게는 1:2 내지 1:3이고, 더 바람직하게는 1:2.5 내지 1:3일 수 있다.
- [0030] 종래 소입자만으로 구성된 전극활물질을 사용하여 전극을 제조하는 경우, 저온/상온 출력 특성은 우수하나, 고온 저장 및 사이클(cycle)에 따른 퇴화가 심한 문제가 있었으며, 반대로 대입자만으로 구성된 전극활물질을 사용하여 전극을 제조하는 경우, 저온/상온 출력 특성을 떨어지나, 고온 저장 및 사이클(cycle)에 따른 퇴화가 작은 장점이 있었다.
- [0031] 상기와 같은 문제점을 상호 보완하기 위하여 본 발명의 전극활물질은 대입자와 소입자를 혼합하여 사용하며, 상기 문제점을 보완하면서 동시에 각 입자의 장점을 발현하기 위해 소입자는 평균 직경이 $3\mu\text{m}$ 이하이고, 바람직하게는 1 내지 $3\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 2 내지 $3\mu\text{m}$ 이며, 동시에 대입자의 평균 직경은 $10\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 10 내지 $30\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 10 내지 $20\mu\text{m}$ 이다.
- [0032] 또한, 대입자의 경우 공극률에 의한 영향성은 크지 않지만, 소입자만을 사용하여 전극을 제조하는 경우, 높거나 낮은 공극률에서 저항이 증가하는 문제가 있으며, 본 발명은 상기 문제를 해결하기 위하여 본 소입자와 대입자를 1:1 내지 1:3의 중량비로 혼합하여 사용함으로써, 공극률에 의한 영향성을 보이는 종래 소입자의 문제를 해결하는 효과가 있으며, 동시에 대입자가 포함되면서 낮은 공극률에서 압연하면서 생길 수 있는 문제가 해결될 수 있으며, 높은 공극률에서의 입자간의 낮은 접촉을 해결하는 효과가 있다.
- [0033] 이때, 상기 전극활물질을 캐소드 활물질일 수 있으며, 본 발명에 적용할 수 있는 캐소드 활물질은 층·방전시 이온을 인터칼레이션(intercalation)- 디인터칼레이션(daintercalation)할 수 있는 물질은 제한없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 리튬·니켈·망간·코발트 복합 산화물(NMC)이고, 보다 구체적으로, $\text{Li}_{(1+\delta)}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y-z)}\text{M}_z\text{O}_2$ (M은 Ti, Zr, Nb, Mo, W, Al, Si, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이며, $-0.15 < \delta < 0.15$, $0.1 < x \leq 0.5$, $0.6 < x+y+z < 1.0$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임)이다.
- [0034] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극은 전극집전체 및 상기 전극 집전체 상에 형성되며, 전술한 어느 한 항의 전극활물질을 포함하는 전극층을 구비할 수 있다.
- [0035] 상기 전극집전체는 당해 기술분야에서 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 비제한적인 예로, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 전극집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 전극층의 압연 밀도는 3.0g/cc 이상이고, 바람직하게는 3.0 내지 4.5g/cc 일 수 있으며, 상기 압연밀도가 3.0g/cc 미만인 경우에는 전극의 두께가 증가하여 셀 두께를 증가시킬 수 있으며, 전극 수직 방향의 전극 활물질 분포의 불균일성이 증가될 수 있는 문제가 있다.

- [0037] 또한, 상기 전극층의 공극률은 20 내지 40%이고, 바람직하게는 25 내지 35%의 공극률을 가질 수 있으며, 상기 공극률이 20% 미만인 경우에는 전극 표면이 막혀 전해액 함침의 문제가 발생할 수 있으며, 40%를 초과하는 경우에는 활물질과 도전재 사이의 접촉이 부족하여 전자 전도도가 매우 감소하는 문제가 있다.
- [0038] 상기 전극은 애노드 또는 캐소드일 수 있으며, 바람직하게는 캐소드일 수 있다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라 전술한 전극을 포함하는 전기화학소자가 제공되며, 이때 상기 전기화학소자는 리튬이차전지일 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 리튬 이차전지는 1 내지 5Ω의 전기저항을 가질 수 있으며, 바람직하게는 1.5 내지 3Ω일 수 있으며, 특히 저항이 5Ω을 초과하는 경우에는 사이클(cycle) 및 저장 동안 셀의 퇴화가 가속화되는 문제가 있다.
- [0041] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여 실시예를 들어 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들을 당업계에서 평균적인 지식을 가지는 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0042] 캐소드의 제조
- [0043] [실시예 1]
- [0044] 평균직경이 2 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: 20 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 1:3의 중량비로 혼합된 캐소드활물질 92 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 결합제로 PVDF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 캐소드 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 캐소드 혼합물 슬러리를 두께가 20 μ m인 캐소드 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조를 통하여 캐소드를 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0045] [실시예 2]
- [0046] 평균직경이 2 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: 20 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 1:1의 중량비로 혼합된 캐소드활물질을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4과 동일한 방법으로 캐소드를 제조하였다.
- [0047] [비교예 1]
- [0048] 평균직경이 2 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 캐소드활물질로 92 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 결합제로 PVDF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 캐소드 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 캐소드 혼합물 슬러리를 두께가 20 μ m인 캐소드 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조를 통하여 캐소드를 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0049] [비교예 2]
- [0050] 평균직경이 20 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 캐소드활물질로 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 캐소드를 제조하였다.
- [0051] [비교예 3]
- [0052] 평균직경이 2 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: 평균직경이 20 μ m인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 3:1의 중량비로 혼합된 캐소드활물질을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 캐소드를 제조하였다.

- [0053] [비교예 4]
- [0054] 평균직경이 $2\mu\text{m}$ 인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$: 평균직경이 $20\mu\text{m}$ 인 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 5:95 의 중량비로 혼합된 캐소드활물질을 사용하는 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 캐소드를 제조하였다.
- [0055] 애노드의 제조
- [0056] 애노드활물질로 리튬산화티타늄(LTO), 결합제로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량%, 1 중량%로 하여, 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 애노드 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 애노드 혼합물 슬러리를 두께가 $10\mu\text{m}$ 인 애노드 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조를 통하여 애노드를 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0057] 분리막의 제조
- [0058] 고밀도 폴리에틸렌 다공성 고분자 필름 기재 일면에 BaTiO_3 및 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌을 코팅하여 분리막을 제조하였다.
- [0059] 리튬 이차전지의 제조
- [0060] [실시예 3]
- [0061] 실시예 1에서 제조된 캐소드, 상기 애노드 및 분리막을 스택킹(stack) 방식을 이용하여 조립하였으며, 조립된 전지에 1M의 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF_6)이 용해된 에틸렌카보네이트.에틸메틸카보네이트(EC/EMC=1:2, 부피비)계 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0063] [실시예 4]
- [0064] 실시예 2에서 제조된 캐소드를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0065] [비교예 5]
- [0066] 비교예 1에서 제조된 캐소드, 상기 애노드 및 분리막을 스택킹(stack) 방식을 이용하여 조립하였으며, 조립된 전지에 1M의 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF_6)이 용해된 에틸렌카보네이트.에틸메틸카보네이트(EC/EMC=1:2, 부피비)계 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0067] [비교예 6]
- [0068] 비교예 2에서 제조된 캐소드를 사용하는 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0069] [비교예 7]
- [0070] 비교예 3에서 제조된 캐소드를 사용하는 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0071] [비교예 8]
- [0072] 비교예 4에서 제조된 캐소드를 사용하는 것을 제외하고는 비교예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하

였다.

[0073] 성능평가

[0074] [압연 밀도 측정]

[0075] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 캐소드 5g을 지름이 10.0mm인 원형 홀더에 넣고 13MPa부터 64MPa까지 13MPa씩 압력을 증가시키면서 밀도를 측정하여 도 2에 수록된 그래프와 같이 정리하였으며, 본 발명에 따른 전지의 경우 비교예의 전지에 비해 우수한 압연밀도 및 패킹밀도를 갖는 것을 확인하였다.

[0076] [고온 사이클 측정]

[0077] 상기 실시예 3, 비교예 5,6에서 제조된 리튬 이차전지를 45℃ 에서 1C/2C cycle 진행하였으며, 각 100cycle 마다 상온(25℃) 용량 및 저항을 측정하였다. 저항은 충전 50% 상태를 유지한 상태에서 5C pulse를 10초 동안 흐르게 한 후 전압 차이를 계산하여 저항을 측정하여, 도 3의 그래프 같이 도시하였으며, 본 발명에 따른 실시예 3의 전지의 경우, 소입자로만 구성된 비교예 5의 고온 저장특성을 유지하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 비교예 6과 같이 대입자만을 사용하던 종래의 문제점을 해결하였음을 보여준다.

[0078] [-30℃ 출력 측정]

[0079] 상기 실시예 3, 비교예 5 및 비교예 6에서 제조된 리튬 이차전지를 -30℃ 상태에서 2시간 보관 후 1C 정전류를 인가하여 방전 출력을 측정하였다. 방전 출력은 정전류 인가 후, 40초 동안 전압차이에 따른 출력을 하기 식을 이용하여 계산할 수 있다.

[0080] [공극률의 영향성 측정]

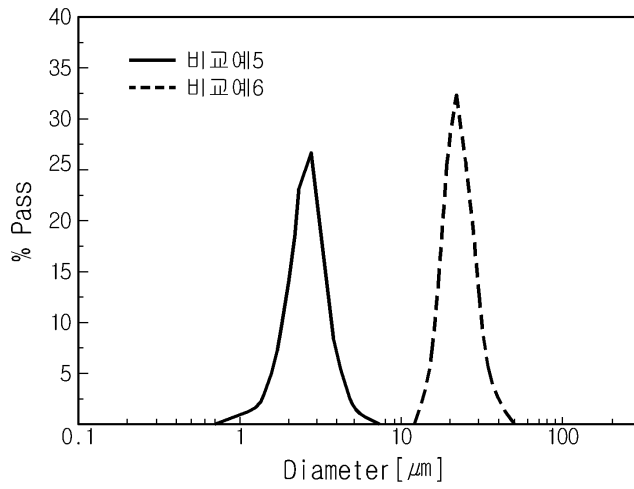
[0081] 상기 실시예 3, 비교예 5 및 비교예 6에서 사용된 캐소드 활물질로 25%, 30%, 33%, 36%, 40%의 공극률을 가진 전극을 포함한 리튬이차전지를 제조하여 -30℃에서 2시간 보관 후, 1C 정전류를 인가하여 40초 동안 전압 변화를 측정하여, 도 4의 그래프와 같이 도시하였으며, 소입자로 구성된 비교예 5의 경우 공극률에 따라 크게 영향을 받는 반면에, 본 발명에 따른 실시예 3은 공극률에 크게 영향을 받지 않으며, 심지어 대입자로만 구성된 비교예 2와 거의 유사한 정도임이 측정되었다.

[0082] 도 5a는 비교예 5에서 사용한 캐소드 활물질로 25% 공극률 갖는 전극의 SEM 사진이고, 도 5b는 비교예 6에서 사용한 캐소드 활물질로 25% 공극률 갖는 전극의 SEM 사진이다. 도 5a 및 도 5b를 참고하면, 소입자만을 포함하면서 25%의 공극률을 가진 소입자 전극은 전극의 윗부분이 과하게 눌러 전극 윗부분을 막히게 하는 문제가 있으며, 40%의 공극률을 가진 경우 전극의 전자 전도도가 크게 감소하여 셀 성능을 감소시킨다. 또한, 대입자만을 포함하는 경우 출력 특성에는 크게 영향을 주지 않으나 전극 단면 확인시 25%의 공극률에서 전극의 윗부분이 다수 깨진 현상을 볼 수 있다. 그러나 대입자와 소입자 혼합 시, 이러한 현상들이 모두 완화되어 공극률에 대한 영향성이 감소함을 확인 할 수 있다.

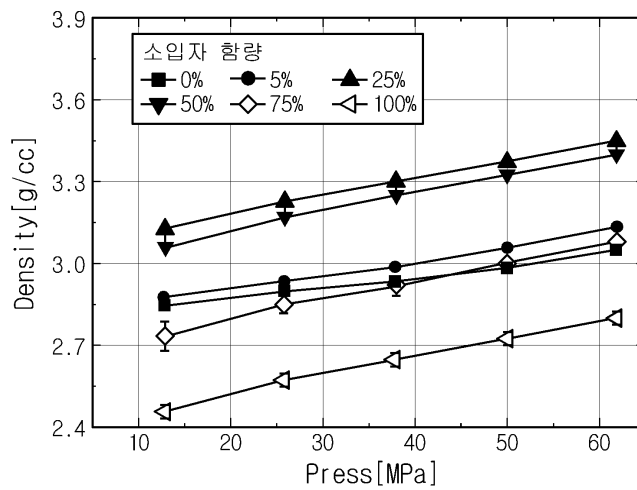
[0083] 이상과 같이, 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허 청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함을 물론이다.

도면

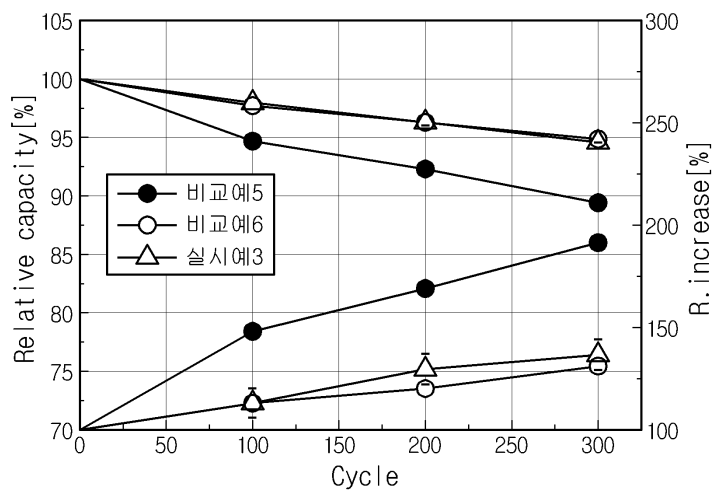
도면1



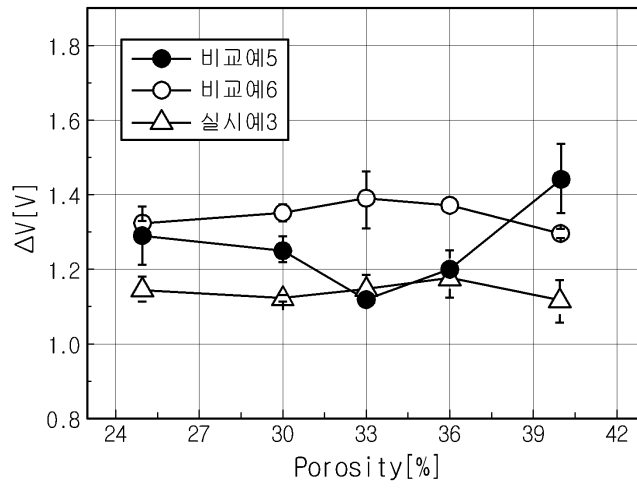
도면2



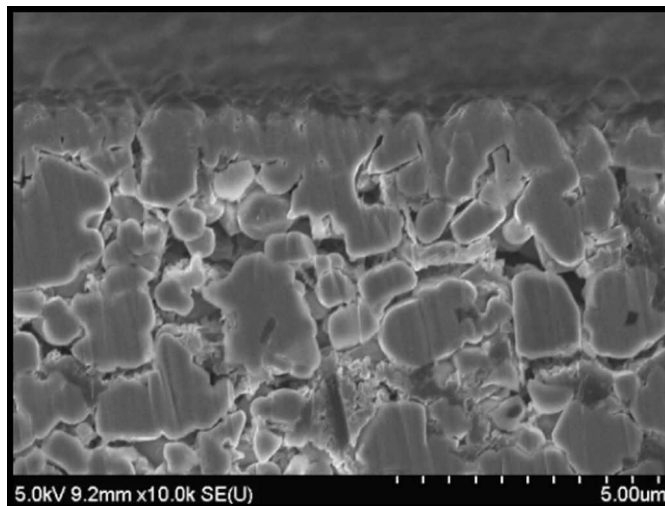
도면3



도면4



도면5a



도면5b

