



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년02월05일
(11) 등록번호 10-2633456
(24) 등록일자 2024년01월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/13 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/36 (2006.01)
HO1M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/13 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7017282
(22) 출원일자(국제) 2022년05월24일
심사청구일자 2023년05월22일
(85) 번역문제출일자 2023년05월22일
(65) 공개번호 10-2023-0090357
(43) 공개일자 2023년06월21일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/094695
(87) 국제공개번호 WO 2023/050836
국제공개일자 2023년04월06일
(30) 우선권주장
202111159354.7 2021년09월30일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170051315 A
KR1020170005012 A

(73) 특허권자
컨템포러리 앰퍼렉스 테크놀로지 씨오., 리미티드
중국, 후지안 프로빈스, 닝더 시티, 자오칭 디스
트릭트, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
(72) 발명자
수 마오윤
중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오청 디스
트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
오우양 샤오콩
중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오청 디스
트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
푸 쉹화
중국, 후지안 352100, 닝제 시티, 지아오청 디스
트릭트, 장완 타운, 신강로드 넘버2
(74) 대리인
특허법인(유한)유일하이스트

전체 청구항 수 : 총 16 항

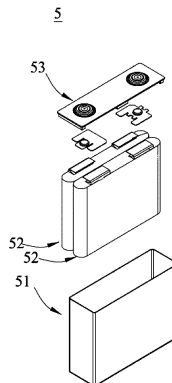
심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 양극 시트, 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기 장치

(57) 요약

양극 집전체와 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 도포된 양극 활물질층을 포함하는 양극 시트에 관한 것으로, 상기 양극 활물질층은 적층된 내층 활물질층과 외층 활물질층을 순차적으로 포함하며; 내층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 내층의 제1차 기공 크기 분포는 3nm 내지 10nm이고, 내층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이고, 내층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1µm 내지 2µm이며; 외층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 외층의 제1차 기공 크기 분포는 0.5nm 내지 3nm이고, 외층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이고, 외층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1µm 내지 2µm이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/36 (2022.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 시트로서,

양극 집전체와 상기 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 도포된 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 표면에 적층된 내층 활물질층과 상기 내층 활물질층의 표면에 적층된 외층 활물질층을 순차적으로 포함하며;

상기 내층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 내층의 제1차 기공 크기 분포는 3nm 내지 10nm이고; 내층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이며; 내층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1 μ m 내지 2 μ m이고;

상기 외층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 외층의 제1차 기공 크기 분포는 0.5nm 내지 3nm이고; 외층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이며; 외층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1 μ m 내지 2 μ m인 양극 시트.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 내층의 제1차 기공 크기 분포는 6nm 내지 10nm이고; 내층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 84nm이며; 내층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1 μ m 내지 1.26 μ m이고;

상기 외층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 외층의 제1차 기공 크기 분포는 1nm 내지 3nm이고; 외층의 제2차 기공 크기 분포는 60nm 내지 100nm이며; 외층의 제3차 기공 크기 분포는 0.45 μ m 내지 2 μ m인 양극 시트.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 내층 활물질층은 내층 도전제와 내층 활물질을 포함하며, 상기 내층 도전제의 비표면적은 300m²/g 내지 1000m²/g이며; 및/또는,

상기 외층 활물질층은 외층 도전제와 외층 활물질을 포함하며, 상기 외층 도전제의 비표면적은 1000m²/g 내지 2500m²/g인 양극 시트.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 내층 활물질층은 내층 도전제와 내층 활물질을 포함하며, 상기 내층 도전제의 비표면적은 800m²/g 내지 1000m²/g이며; 및/또는,

상기 외층 활물질층은 외층 도전제와 외층 활물질을 포함하며, 상기 외층 도전제의 비표면적은 2000m²/g 내지 2500m²/g인 양극 시트.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 내층 활물질은 내층 제1 활물질과 내층 제2 활물질을 포함하며, 상기 내층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 600nm이고; 상기 내층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 0.25 μ m 내지 13 μ m이며; 및/또는,

상기 외층 활물질은 외층 제1 활물질과 외층 제2 활물질을 포함하며, 상기 외층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 600nm이고; 상기 외층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 0.25 μ m 내지 13 μ m인 양극 시트.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 내층 활물질은 내층 제1 활물질과 내층 제2 활물질을 포함하며, 상기 내층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 200nm이고; 상기 내층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 0.5 μ m 내지 3 μ m이며; 및/또는,

상기 외층 활물질은 외층 제1 활물질과 외층 제2 활물질을 포함하며, 상기 외층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 200nm 내지 400nm이고; 상기 외층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 3 μ m 내지 8 μ m인 양극 시트.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 내층의 제1활물질의 입자 크기는 상기 내층의 제3차 기공 크기와 겹치지 않으며; 및/또는,

상기 외층의 제1 활물질의 입자 크기는 상기 외층의 제3차 기공 크기와 겹치지 않는 양극 시트.

청구항 8

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 내층 도전제와 내층 활물질의 질량비는 (0.3 내지 2):100이며; 및/또는,

상기 외층 도전제와 외층 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):100인 양극 시트.

청구항 9

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 내층 도전제와 내층 활물질의 질량비는 (1.5 내지 2):100이며; 및/또는,

상기 외층 도전제와 외층 활물질의 질량비는 (2.5 내지 3):100인 양극 시트.

청구항 10

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내층 제1 활물질과 상기 내층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):1이며; 및/또는,

상기 외층 제1 활물질과 상기 외층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):1인 양극 시트.

청구항 11

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내층 제1 활물질과 상기 내층 제2 활물질의 질량비는 (1 내지 3):1이며; 및/또는,

상기 외층 제1 활물질과 상기 외층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 1):1인 양극 시트.

청구항 12

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 내층 도전제와 상기 외층 도전제는 각각 독립적으로 활성탄 또는 탄소 나노튜브로부터 선택되는 양극 시트.

청구항 13

제1항에 따른 양극 시트를 포함하는 이차 전지.

청구항 14

제13항에 따른 이차 전지를 포함하는 배터리 모듈.

청구항 15

제14항에 따른 배터리 모듈을 포함하는 배터리 팩.

청구항 16

제13항에 따른 이차 전지 또는 제14항에 따른 배터리 모듈 또는 제15항에 따른 배터리 팩을 포함하는 전기 장치.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 출원은 2021년 9월 30일에 제출된 명칭이 '양극 시트, 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기 장치'인 중국 특허 출원 202111159354.7의 우선권을 주장하며, 해당 출원의 모든 내용은 인용을 통해 본문에 통합된다.
- [0002] 본 출원은 배터리 분야에 관한 것으로, 상세하게는 양극 시트, 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 전기 자동차 및 군수 산업 분야에서 이차 전지 적용의 급속한 발전에 따라 이차 전지의 저온 성능이 특수 저온 날씨 또는 극한 환경에 적용할 수 없는 단점이 점점 더 주목받고 있다. 저온 조건에서 이차 전지의 유효 방전 용량과 유효 방전량이 모두 크게 감소되고 동시에 -10℃ 미만의 환경에서 이차 전지의 충전 성능이 극히 저하되는 이차 전지의 적용을 심각하게 제한하고 있다.
- [0004] 이차 전지는 주로 양극 시트, 음극 시트, 분리막, 전해액으로 구성된다. 저온 환경에 처하는 이차 전지는 방전 전압 플랫폼 하강, 낮은 방전 용량, 빠른 용량 감소 및 낮은 배율 성능 등의 특성을 가지고 있다. 저온 성능은 전기 자동차 분야, 군수 분야 및 극한 환경에서 이차 전지의 적용을 제한한다. 따라서 저온 성능이 우수한 이차 전지 개발은 시장의 시급한 요구이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본 출원은 배경 기술의 문제점을 감안하여 양극 시트, 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기 장치를 제공한다.
- [0006] 제1 양태에 따르면, 본 출원은 양극 집전체와 상기 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 도포된 양극 활물질층을 포함하는 양극 시트를 제공한다. 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 표면에 적층된 내층 활물질층과 상기 내층 활물질층의 표면에 적층된 외층 활물질층을 순차적으로 포함한다.
- [0007] 상기 내층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 내층의 제1차 기공 크기 분포는 3nm 내지 10nm이고, 선택적으로는 6nm 내지 10nm이며; 내층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이고, 선택적으로는 10nm 내지 84nm이며; 내층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1µm 내지 2µm이고, 선택적으로는 0.1µm 내지 1.26µm이다.
- [0008] 상기 외층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 외층의 제1차 기공 크기 분포는 0.5nm 내지 3nm이고, 선택적으로는 1nm 내지 3nm이며; 외층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이고, 선택적으로는 60nm 내지 100nm이며; 외층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1µm 내지 2µm이고, 선택적으로는 0.45µm 내지 2µm이다.
- [0009] 기존 기술에 비하면, 본 출원에서 제공하는 양극 시트의 활물질층은 이중층 3차 기공 크기 분포의 특성을 갖는다. 이러한 이중층 3차 기공 크기 분포는 양극 활물질의 질량과 에너지 밀도를 저하시키지 않는 전제 하에 활물질층 중의 미세 기공의 리튬 이온 수송 능력을 보장하여 내층 활물질층과 외층 활물질층의 리튬 이온 수송 능력의 일치성을 구현하도록 할 뿐만 아니라, 동시에 내층 활물질층과 외층 활물질층의 기공 크기 분포가 합리적이어서 균집 효과와 충전 효과를 피함으로써 저온 환경에서 이차 전지의 내부 리튬 이온 수송 능력이 급격히 저하되는 상황을 더욱 피하거나 감소시켜 이차 전지의 저온 충전 성능을 현저히 개선시킨다.

- [0010] 일부 선택적 실시형태에서, 상기 내층 활물질층은 내층 도전제와 내층 활물질을 포함하고, 상기 외층 활물질층은 외층 도전제와 외층 활물질을 포함한다.
- [0011] 여기서, 내층 활물질층과 외층 활물질층 중의 제1차 기공 크기 분포의 형성은 적절한 비표면적을 갖는 도전제 입자를 선택함으로써 구현할 수 있다.
- [0012] 상기 내층 도전제의 비표면적은 $300\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 선택적으로, 상기 내층 도전제의 비표면적은 $800\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0013] 상기 외층 도전제의 비표면적은 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 선택적으로, 상기 외층 도전제의 비표면적은 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0014] 일부 선택적 실시형태에서, 내층 활물질층과 외층 활물질층 중의 제2차, 제3차 기공 크기 분포의 형성은 이중 입자 크기를 갖는 활물질 입자 혼합물을 선택함으로써 구현할 수 있다.
- [0015] 일부 선택적 실시형태에서, 상기 내층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 600nm이고, 선택적으로, 상기 내층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 200nm이며; 상기 내층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 $0.25\ \mu\text{m}$ 내지 $13\ \mu\text{m}$ 이고, 선택적으로, 상기 내층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 $3\ \mu\text{m}$ 이다.
- [0016] 상기 외층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 600nm이고, 선택적으로, 상기 외층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 200nm 내지 400nm이며; 상기 외층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 $0.25\ \mu\text{m}$ 내지 $13\ \mu\text{m}$ 이고, 선택적으로, 상기 외층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 $3\ \mu\text{m}$ 내지 $8\ \mu\text{m}$ 이다.
- [0017] 일부 선택적 실시형태에서, 상기 내층의 제1활물질의 입자 크기는 상기 내층의 제3차 기공 크기와 겹치지 않으며; 및/또는, 상기 외층의 제1 활물질의 입자 크기는 상기 외층의 제3차 기공 크기와 겹치지 않는다. 즉: 내외층에서 제2차 기공 크기로 형성된 활물질 입자 크기는 제3차 기공 크기와 같지 않아 제1 활물질 입자의 균집 효과를 피한다.
- [0018] 일부 선택적 실시형태에서, 상기 내층 제1 활물질과 상기 내층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):1이다. 선택적으로, 상기 내층 제1 활물질과 상기 내층 제2 활물질의 질량비는 (1 내지 3):1이다.
- [0019] 일부 선택적 실시형태에서, 상기 외층 제1 활물질과 상기 외층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):1이다. 선택적으로, 상기 외층 제1 활물질과 상기 외층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 1):1이다.
- [0020] 내층 활물질층과 외층 활물질층에서, 제1 활물질과 제2 활물질의 질량이 상기 범위 내에 있는 경우 활물질층의 적층밀도 및 활물질 내의 리튬 이온의 내부 수송 경로가 모두 우수한 수준에 있어 저온 환경에서 이차 전지의 에너지 밀도 및 동역학적 성능을 보장한다.
- [0021] 일부 선택적 실시형태에서, 상기 내층 도전제와 내층 활물질의 질량비는 (0.3 내지 2):100이다. 선택적으로, 상기 내층 도전제와 내층 활물질의 질량비는 (1.5 내지 2):100이다.
- [0022] 선택적으로, 상기 외층 도전제와 외층 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):100이다. 선택적으로, 상기 외층 도전제와 외층 활물질의 질량비는 (2.5 내지 3):100이다.
- [0023] 내층 활물질층과 외층 활물질층 중의 도전제 및 활물질의 질량비를 적절한 범위 내로 함으로써 전극 시트의 전도성 및 동역학적 성능, 및 이차 전지의 에너지 밀도를 보다 우수한 범위 내로 하도록 할 수 있다.
- [0024] 일부 선택적 실시형태에서, 상기 내층 도전제와 상기 외층 도전제는 각각 독립적으로 활성탄 또는 탄소 나노튜브로부터 선택된다. 활성탄 또는 탄소 나노튜브는 전도성이 우수하고 비표면적이 커서 내부 활물질층과 외부 활물질층 중의 제1차 기공 크기 분포를 보다 잘 형성할 수 있다.
- [0025] 제2 양태에 따르면, 본 출원은 양극 시트, 음극 시트, 양극 시트와 음극 시트 사이에 이격 설치된 분리막 및 전해액을 포함하고, 여기서 상기 양극 시트는 본 출원의 제1 양태에 따른 양극 시트인 이차 전지를 제공한다.
- [0026] 제3 양태에 따르면, 본 출원은 본 출원의 제2 양태에 따른 이차 전지를 포함하는 배터리 모듈을 제공한다.
- [0027] 제4 양태에 따르면, 본 출원은 본 출원의 제2 양태에 따른 이차 전지 또는 본 출원의 제3 양태에 따른 배터리 모듈을 포함하는 배터리 팩을 제공한다.
- [0028] 제5 양태에 따르면, 본 출원은 본 출원의 제2 양태에 따른 이차 전지 또는 본 출원의 제3 양태에 따른 배터리

모듈 또는 본 출원의 제4 양태에 따른 배터리 팩을 포함하고, 여기서 이차 전지 또는 배터리 모듈 또는 배터리 팩은 전기 장치의 전원 또는 에너지 저장 유닛으로 사용되는 전기 장치를 제공한다.

[0029] 본 출원이 제공하는 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기 장치는 본 출원의 제1 양태에 기술된 양극 시트를 포함하므로, 적어도 상기 양극 시트와 동일하거나 유사한 기술적 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 본 출원의 일 구체적인 실시형태에 따른 이차 전지의 입체도이다.
- 도 2는 도 1에 도시된 이차 전지의 분해도이다.
- 도 3은 본 출원의 일 구체적인 실시형태에 따른 배터리 모듈의 입체도이다.
- 도 4는 본 출원의 일 구체적인 실시형태에 따른 배터리 팩의 입체도이다.
- 도 5는 도 4에 도시된 배터리 팩의 분해도이다.
- 도 6은 본 출원의 일 구체적인 실시형태의 전기 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하는 첨부 도면을 참조하여 본 출원의 기술적 해결수단의 실시형태를 자세히 기술한다. 이하의 실시형태는 본 출원의 기술적 해결수단을 보다 명확하게 설명하기 위해 사용되므로 예시로만 사용되며 이로써 본 출원의 청구 범위를 제한할 수 없다. 별다른 정의가 없는 한, 본 출원에서 사용되는 모든 기술과 과학적 용어는 본 출원의 기술 분야에 속하는 기술자가 통상적으로 이해하는 뜻과 동일하다.

[0032] 본 출원에서 언급된 “실시형태”는 실시형태에서 기술하는 특정된 특징, 구조 또는 특성을 참조하여 본 출원의 적어도 하나의 실시형태에 포함될 수 있음을 의미한다. 명세서에서의 각 위치에 상기 단어가 나타났다고 해서 모두 동일한 실시형태를 지칭하는 것만은 아니고, 다른 실시형태와 서로 배척되는 독립되거나 예비된 실시형태도 아니다. 본 분야의 기술자가 명시적으로 그리고 묵시적으로 이해하는 것은 본 출원에 기술된 실시형태가 다른 실시형태와 결합될 수 있다는 것이다.

양극 시트

[0034] 본 출원의 제1 양태는 양극 집전체와 상기 양극 집전체의 적어도 하나의 표면에 도포된 양극 활물질층을 포함하는 양극 시트를 제공한다. 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 표면에 적층된 내층 활물질층과 상기 내층 활물질층의 표면에 적층된 외층 활물질층을 순차적으로 포함한다.

[0035] 상기 내층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 내층의 제1차 기공 크기 분포는 3nm 내지 10nm이고, 선택적으로는 6nm 내지 10nm이며; 내층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이고, 선택적으로는 10nm 내지 84nm이며; 내층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1 μm 내지 2 μm이고, 선택적으로는 0.1 μm 내지 1.26 μm이다.

[0036] 상기 외층 활물질층은 3차 기공 크기 분포를 갖되, 외층의 제1차 기공 크기 분포는 0.5nm 내지 3nm이고, 선택적으로는 1nm 내지 3nm이며; 외층의 제2차 기공 크기 분포는 10nm 내지 100nm이고, 선택적으로는 60nm 내지 100nm이며; 외층의 제3차 기공 크기 분포는 0.1 μm 내지 2 μm이고, 선택적으로는 0.45 μm 내지 2 μm이다.

[0037] 본 출원에 기술된 기공 크기 분포는 다공성 고체 내의 기공의 균등 입자 크기 분포를 지칭하며, 기체 흡착법 및 /또는 수은 압착법으로 측정할 수 있으며, 예를 들어 GB T 21650.1-2008 '수은 압착법 및 기체 흡착법에 의한 고체 재료의 기공 크기 분포 및 공극률 측정'을 참조하여 측정할 수 있다.

[0038] 발명자는 저온에서 이차 전지의 점도가 급격히 증가하고 내부 리튬 이온 수송 능력이 급격히 저하되는 것은 저온 환경에서 충방전 성능이 좋지 않은 중요한 원인 중의 하나라고 생각한다. 발명자는 추가적으로 다음과 같이 제기하였다. 한편으로, 양극 활물질층에 기공 크기가 작은 미세 기공이 존재할 경우 미세 기공이 리튬 이온의 수송 능력에 영향을 미치는 주요 요인이 된다. 미세 기공의 기공 크기가 1개의 용매화 리튬 이온의 크기(용매화 리튬 이온의 직경은 약 1nm임)보다 작은 경우 용매화 리튬 이온은 미세 기공을 통과할 수 없어 리튬 이온 수송 능력이 매우 낮고; 미세 기공의 기공 크기가 1 내지 3개의 용매화 리튬 이온의 크기일 경우 리튬 이온 수송 능력이 중간이며; 미세 기공의 기공 크기가 4 내지 10개의 용매화 리튬 이온의 크기일 경우 리튬 이온 수송 능력이 가장 좋다. 다른 한편으로, 양극 시트 표면의 활물질의 입도 분포가 넓다는 것은 활물질 입자의 크기가 다르고 불규칙도가 높다는 것을 의미하며, 이때 큰 입자가 큰 위치를 차지함으로써 입자가 축적되어 형성된 공극을

감소시켜 균집 효과를 형성하고; 작은 입자는 나머지 입자가 축적된 기공의 중간에 채워져 충전 효과를 형성하며, 균집 효과와 충전 효과는 모두 리튬 이온의 수송에 방해된다.

- [0039] 이에 기초하여 본 출원이 제공하는 기술적 해결수단은 양극 집전체의 표면에 이중층으로 도포된 활물질층을 형성하며, 내층은 3nm 내지 10nm(선택적으로는 6nm 내지 10nm), 10nm 내지 100nm(선택적으로는 10nm 내지 84nm), 0.1 μ m 내지 2 μ m(선택적으로는 0.1 μ m 내지 1.26 μ m)의 3차 기공 크기 분포를 형성하고, 외층은 0.5nm 내지 3nm(선택적으로는 1nm 내지 3nm), 10nm 내지 100nm(선택적으로는 60nm 내지 100nm), 0.1 μ m 내지 2 μ m(선택적으로는 0.45 μ m 내지 2 μ m)의 3차 기공 크기 분포를 형성하는 것이다. 이러한 이중층 3차 기공 크기 분포는 양극 활물질의 질량과 에너지 밀도를 저하시키지 않는 전제 하에 활물질층 중의 미세 기공의 리튬 이온 수송 능력을 보장하여 내층 활물질층과 외층 활물질층의 리튬 이온 수송 능력이 일치성을 갖도록 할 뿐만 아니라, 동시에 내층 활물질층과 외층 활물질층의 기공 크기 분포가 합리적이어서 균집 효과와 충전 효과를 피하며, 이때 전극 시트의 전도율이 향상되어 저온에서 이차 전지의 내부 리튬 이온 수송 능력이 급격히 저하되는 상황을 피하거나 감소시켜 이차 전지의 저온 충전 성능을 현저히 개선할 수 있다.
- [0040] 추가적으로, 본 출원의 실시형태에서, 상기 내층 활물질층은 내층 도전제와 내층 활물질을 포함할 수 있고, 상기 외층 활물질층은 외층 도전제와 외층 활물질을 포함할 수 있다.
- [0041] 본 출원의 실시형태에서, 내외층 중의 제1차 기공 크기 분포의 형성은 특정된 비표면적 범위인 도전제 입자를 선택함으로써 구현할 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 내층 도전제의 비표면적은 300m²/g 내지 1000m²/g(선택적으로는 800m²/g 내지 1000m²/g)일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 외층 도전제의 비표면적은 1000m²/g 내지 2500m²/g(선택적으로는 2000m²/g 내지 2500m²/g)일 수 있다.
- [0042] 본 출원에 기술된 활물질 입자의 비표면적은 기체 흡착법(BET) 또는 수은 압착법으로 측정할 수 있다. 본 출원에서의 비표면적은 본 분야에서 공지된 의미이며 본 분야에서 공지된 기기 및 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어 GB/T 19587-2017을 참조하여 질소 흡착 비표면적 분석 테스트 방법을 채택하여 테스트하고 BET(Brunauer Emmett Teller, 기체 흡착법) 방법을 사용하여 산출할 수 있으며, 여기서 질소 흡착 비표면적 분석 테스트는 미국 Micromeritics사의 Tri-Star 3020형 비표면적 기공 크기 분석 테스트를 통해 수행할 수 있다.
- [0043] 본 출원의 실시형태에서, 내외층 중의 제2차, 제3차 기공 크기의 형성은 이중 입자 크기를 갖는 활물질 입자를 선택함으로써 구현할 수 있다.
- [0044] 일부 실시형태에서, 상기 내층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 600nm일 수 있고, 선택적으로, 상기 내층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 200nm일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 내층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 0.25 μ m 내지 13 μ m일 수 있고, 선택적으로, 상기 내층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 0.5 μ m 내지 3 μ m일 수 있다.
- [0045] 일부 실시형태에서, 상기 외층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 24nm 내지 600nm일 수 있고, 선택적으로, 상기 외층 제1 활물질의 입자 크기 분포는 200nm 내지 400nm일 수 있다. 일부 실시형태에서, 상기 외층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 0.25 μ m 내지 13 μ m일 수 있고, 선택적으로, 상기 외층 제2 활물질의 입자 크기 분포는 3 μ m 내지 8 μ m일 수 있다.
- [0046] 더 나아가 선택적으로는, 상기 내층의 제1 활물질의 입자 크기는 상기 내층의 제3차 기공 크기와 겹치지 않을 수 있으며; 상기 외층의 제1 활물질의 입자 크기는 상기 외층의 제3차 기공 크기와 겹치지 않을 수 있다. 즉: 내외층에서 제2차 기공 크기로 형성된 활물질 입자 크기는 제3차 기공 크기와 같지 않아 제1 활물질 입자 크기의 균집 효과를 피한다.
- [0047] 본 출원에서 기술된 입자 크기는 활물질 입자의 균등 입자 크기를 지칭하며, 측정 대상 활물질 입자가 어느 한 직경의 동질구체(또는 구체조합)와 가장 유사한 경우, 해당 구체의 직경(또는 구체조합)을 측정 대상 입자의 입자 크기 분포(또는 입도 분포)로 한다. 본 출원에서는 레이저 입자 크기 분석기를 이용하여 활물질 입자의 입자 크기 분포를 검출할 수 있다.
- [0048] 일부 실시형태에서, 상기 내층 제1 활물질과 상기 내층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):1일 수 있다. 선택적으로, 상기 내층 제1 활물질과 상기 내층 제2 활물질의 질량비는 (1 내지 3):1일 수 있다.
- [0049] 일부 실시형태에서, 상기 외층 제1 활물질과 상기 외층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):1일 수 있다. 선택적으로, 상기 외층 제1 활물질과 상기 외층 제2 활물질의 질량비는 (0.3 내지 1):1일 수 있다.

- [0050] 내층 활물질층과 외층 활물질층에서 제2차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉 제1 활물질) 및 제3차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉 제2 활물질)의 질량비가 너무 크면 활물질층의 압밀도가 작아져 이차 전지의 에너지 밀도의 저하를 초래한다. 반대로, 제2차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉 제1 활물질) 및 제3차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉, 제2 활물질)의 질량비가 너무 작으면, 입자 크기가 큰 활물질에서 리튬 이온의 내부 수송 경로가 너무 길어 이차 전지의 동역학적 성능에 부정적인 영향을 미친다.
- [0051] 일부 실시형태에서, 상기 내층 도전제와 내층 활물질의 질량비는 (0.3 내지 2):100일 수 있다. 선택적으로, 상기 내층 도전제와 내층 활물질의 질량비는 (1.5 내지 2):100일 수 있다.
- [0052] 일부 실시형태에서, 상기 외층 도전제와 외층 활물질의 질량비는 (0.3 내지 3):100일 수 있고, 선택적으로, 상기 외층 도전제와 외층 활물질의 질량비는 (2.5 내지 3):100일 수 있다.
- [0053] 내층 활물질층과 외층 활물질층에서, 도전제와 활물질의 질량비가 너무 작으면 전도성이 저하되어 동역학적 성능의 발휘에 불리하다. 반대로, 도전제와 활물질의 질량비가 너무 크면 도전제의 증가는 활물질 간의 전기 전도성을 증가시켜 이차 전지의 에너지 유지율을 어느 정도에서 향상시킬 수 있지만 이차 전지의 에너지 밀도 향상에 불리하다. 또한, 각 층 중의 도전제의 양은 층 중의 활물질 물질의 비표면적 및 도전제의 입자 크기와 관련이 있다. 활물질의 비표면적이 클수록 도전제의 입자 크기가 커져 필요한 도전제의 양도 많아진다. 본 출원에서 내층 활물질로 선택할 수 있는 입자 크기는 외층 활물질의 입자 크기보다 크므로 내층 도전제의 양은 외층 선택적으로 도전제의 양보다 약간 적을 수도 있다.
- [0054] 일부 실시형태에서, 상기 내층 도전제와 상기 외층 도전제는 각각 독립적으로 활성탄 또는 탄소 나노튜브로부터 선택할 수 있다. 활성탄 또는 탄소 나노튜브는 전도성이 우수하고 비표면적이 커서 내부 활물질층과 외부 활물질층에서의 제1차 기공 크기 분포를 보다 잘 형성할 수 있다.
- [0055] 또한, 본 출원의 일부 실시형태에서 양극 활물질의 구체적인 종류는 리튬 이온의 삽입 및 탈리를 만족시키는 한 특별히 제한되지 않는다. 양극 활물질은 리튬 이온을 2차원 공간에서 확산시키는 층상 구조 재료일 수 있고 리튬 이온을 3차원 공간에서 확산시키는 스피넬 구조일 수도 있다. 선택적으로, 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물, 리튬 전이금속 산화물에 다른 전이금속 또는 비전이금속 또는 비금속을 첨가하여 얻은 화합물 중의 하나 또는 여러 종류에서 선택할 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염 중의 하나 또는 여러 종류에서 선택할 수 있다.
- [0056] 그 중에서, 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염의 화학식은 $LiFe_{1-x}Mn_xM'_yPO_4$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M'은 Fe, Mn 이외의 다른 전이금속 원소 또는 비전이금속 원소 중의 하나 또는 여러 종류에서 선택할 수 있으며 M'은 Cr, Mg, Ti, Al, Zn, W, Nb, Zr 중의 하나 또는 여러 종류에서 선택할 수 있다. 보다 선택적으로, 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염은 리튬 철 인산염, 리튬 망간 인산염 및 리튬 철 인산염 중의 하나 또는 여러 종류에서 선택할 수 있다.
- [0057] 리튬 전이금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$, $LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2$, $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ 중의 하나 또는 여러 종류에서 선택할 수 있으며 여기서 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < x+y < 1$ 이다. 선택적으로, 리튬 전이금속 산화물은 $LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiMn_2O_4$ 중의 하나 또는 여러 종류에서 선택할 수 있다.
- [0058] 본 출원의 일부 실시형태에서 양극 활물질층은 또한 접착제를 포함할 수 있으며, 여기서 접착제의 종류 및 함량은 특정한 제한이 없고 실제 필요에 따라 선택할 수 있다. 상기 접착제는 일반적으로 불소 함유 폴리올레핀계 접착제를 포함할 수 있고, 불소 함유 폴리올레핀계 접착제에 대하여 물은 일반적으로 양용매이며, 즉 불소 함유 폴리올레핀계 접착제는 일반적으로 물에서 용해성이 우수하며, 예를 들어 불소 함유 폴리올레핀계 접착제는 폴리불화비닐리덴(PVDF), 불화비닐리덴 공중합체 또는 이들의 변성(예: 카복실산, 아크릴산, 아크릴로니트릴 등의 변성) 유도체 등을 포함할 수 있되 이에 국한되지 않는다. 상기 양극 물질층에서 접착제의 질량 백분율 함량은 접착제 자체의 전도성이 낮아 접착제의 양이 너무 많아서는 안 된다.
- [0059] 본 출원의 일부 실시형태에서 양극 집전체의 종류도 특정한 제한이 없으며 실제 필요에 따라 선택할 수 있다. 양극 집전체는 일반적으로 층체일 수 있으며, 양극 집전체는 일반적으로 전류를 모을 수 있는 구조 또는 부품이다. 양극 집전체는 본 분야에서 전기 화학적 에너지 저장 장치의 양극 집전체로 사용하기에 적합한 다양한 재료일 수 있다. 예를 들어, 양극 집전체는 금속 호일을 포함할 수 있되 이에 국한되지 않으며, 보다 구체적으로는

니켈 호일 및 알루미늄 호일을 포함할 수 있되 이에 국한되지 않는다.

[0060] 이차 전지

[0061] 제2 양태에 따르면, 본 출원은 양극 시트, 음극 시트, 양극 시트와 음극 시트 사이에 이격 설치된 분리막 및 전해액을 포함하고, 여기서 상기 양극 시트는 본 출원의 제1 양태에 따른 양극 시트인 이차 전지를 제공한다.

[0062] 일부 실시형태에서, 이차 전지의 음극 시트는 일반적으로 음극 집전체와 음극 집전체의 표면에 위치하는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 일반적으로 음극 활물질을 포함한다. 상기 음극 활물질은 본 분야에서 리튬 이차 전지의 음극 활물질에 적용되는 다양한 재료일 수 있으며, 예를 들어 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 탄소 섬유, 메소카본 마이크로비즈(MCMB), 실리콘계 재료, 주석계 재료, 티타늄산 리튬 또는 리튬과 합금을 형성할 수 있는 다른 금속 중의 하나 또는 여러 종류의 조합을 포함할 수 있되 이에 국한되지 않는다. 여기서, 상기 흑연은 인조 흑연, 천연 흑연 및 변성 흑연 중의 하나 또는 여러 종류의 조합에서 선택할 수 있고, 상기 실리콘계 재료는 단체 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 탄소 복합체, 실리콘 합금 중의 하나 또는 여러 종류의 조합에서 선택할 수 있으며, 상기 주석계 재료는 단체 주석, 주석 산화물, 주석 합금 중의 하나 또는 여러 종류의 조합에서 선택할 수 있다. 상기 음극 집전체는 일반적으로 전류를 모으는 구조 또는 부품이고, 상기 음극 집전체는 리튬 이차 전지의 음극 집전체로 사용하기에 적합한 본 분야의 다양한 재료일 수 있으며, 예를 들어, 상기 음극 집전체는 금속 호일을 포함할 수 있되 이에 한정되지 않으며, 보다 구체적으로는 구리 호일을 포함할 수 있되 이에 한정되지 않는다. 또한, 음극 시트는 리튬 시트일 수도 있다.

[0063] 일부 실시형태에서 이차 전지의 전해액은 본 분야에서 이차 전지에 적용되는 다양한 전해액일 수 있으며, 예를 들어 상기 전해액은 일반적으로 전해질과 용매를 포함하고, 상기 전해질은 일반적으로 리튬염을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 리튬염은 무기 리튬염 및/또는 유기 리튬염일 수 있으며, 구체적으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI로 약칭), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI로 약칭), LiClO_4 , LiAsF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB로 약칭), $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (LiDFOB로 약칭) 를 포함할 수 있되 이에 국한되지 않는다. 또 다른 예로, 상기 전해질의 농도는 0.8mol/L 내지 1.5mol/L일 수 있다. 상기 용매는 본 분야에서 이차 전지의 전해액에 적용되는 다양한 용매일 수 있으며, 상기 전해액의 용매는 일반적으로 비수용매이며, 유기 용매일 수 있으며, 구체적으로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 펜텐 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 또는 이들의 할로겐화 유도체 중의 하나 또는 여러 종류의 조합을 포함할 수 있되 이에 국한되지 않는다.

[0064] 일부 실시형태에서 이차 전지의 분리막은 본 분야에서 이차 전지의 분리막에 적용되는 다양한 재료일 수 있으며, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리불화비닐리덴, 아라미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리에스테르 및 천연섬유 중의 하나 또는 여러 종류의 조합을 포함할 수 있되 이에 국한되지 않는다.

[0065] 일부 실시형태에서 상기 이차 전지의 제조 방법은 본 분야의 기술자에게 공지된 것이며, 예를 들어 상기 양극 시트, 분리막, 음극 시트는 각각 층체일 수 있어, 배터리를 형성하는 데 사용하기 위해 목표 치수로 재단한 후 순차적으로 적층할 수 있고, 또한 목표 치수로 권취할 수 있으며, 이차 전지를 형성하기 위해 전해액과 추가로 결합할 수 있다.

[0066] 도 1은 본 출원의 일 구체적인 실시형태에 따른 이차 전지의 입체도를 나타내며 도 2는 도1에 도시된 이차 전지의 분해도이다. 도 1과 도 2를 참조하면, 본 출원에 따른 이차 전지(5)(이하 배터리 셀(5)로 약칭함)는 외장 부재(51), 전극 조립체(52), 엔드 캡 조립체(53) 및 전해액(미도시)을 포함한다. 여기서, 전극 조립체(52)는 케이스(51) 내에 수용되며, 전극 조립체(52)의 개수는 제한되지 않으며, 하나 또는 여러 개일 수 있다.

[0067] 도 1에 나타난 배터리 셀(5)은 캔형 배터리이지만, 본 출원은 이에 한정되지 않으며, 배터리 셀(5)은 파우치형 배터리일 수 있으며, 즉 케이스(51)를 금속 플라스틱 필름으로 대체하고 엔드 캡 조립체(53)를 제거한다.

[0068] 배터리 모듈

[0069] 본 출원의 제3 양태는 본 출원의 제2 양태에 기술된 이차 전지를 포함하는 배터리 모듈을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 상기 이차 전지는 배터리 모듈로 조립될 수 있으며, 배터리 모듈에 포함된 이차 전지의 개수는 복수 개일 수 있으며, 구체적인 개수는 배터리 모듈의 적용 및 용량에 따라 조절될 수 있다. 도 3은 일 예시로서의 배터리 모듈(4)의 입체도이다. 도 3을 참조하면, 배터리 모듈(4)에서, 복수 개의 이차 전지(5)는 배터리 모듈(4)의 길이 방향을 따라 순차적으로 배열될 수 있다. 물론 다른 임의의 방식으로 배치될 수도 있다. 상기 복수 개

의 이차 전지(5)는 체결 부재에 의해 더욱 고정될 수 있다. 선택적으로, 배터리 모듈(4)은 또한 복수 개의 이차 전지(5)가 수용되는 수용 공간을 갖는 케이스를 포함할 수 있다.

[0070] **배터리 팩**

[0071] 본 출원의 제4 양태는 본 출원의 제3 양태에 기술된 배터리 모듈을 포함하는 배터리 팩을 제공한다. 일부 실시 형태에서, 상기 배터리 모듈은 배터리 팩으로 조립될 수 있으며, 배터리 팩에 포함된 배터리 모듈의 개수는 배터리 팩의 적용 및 용량에 따라 조절될 수 있다. 도 4는 일 예시로서의 배터리 팩(1)의 입체도이고, 도 5는 도 4에 도시된 배터리 팩의 분해도이다. 도 4와 도 5를 참조하면, 배터리 팩(1)에는 배터리 박스와 배터리 박스에 설치된 복수 개의 배터리 모듈(4)이 포함될 수 있다. 배터리 박스는 상부 박스체(2)와 하부 박스체(3)를 포함하며, 상부 박스체(2)는 하부 박스체(3)에 커버될 수 있고, 배터리 모듈(4)을 수용하기 위한 밀폐 공간을 형성한다. 복수의 배터리 모듈(4)은 배터리 박스 내에 임의의 방식으로 배열될 수 있다.

[0072] **전기 장치**

[0073] 제5 양태에 따르면, 본 출원은 본 출원의 제2 양태에 따른 이차 전지 또는 본 출원의 제3 양태에 따른 배터리 모듈 또는 본 출원의 제4 양태에 따른 배터리 팩을 포함하는 전기 장치를 제공하며; 상기 이차 전지 또는 상기 배터리 모듈 또는 상기 배터리 팩은 상기 전기 장치의 전원 또는 상기 전기 장치의 에너지 저장 유닛으로 사용될 수 있다. 상기 전기 장치는 모바일 장치(예를 들어 휴대폰, 노트북 등), 전기 차량(예를 들어 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 전기 자동차, 전기 자전거, 전기 스쿠터, 전기 골프 카트, 전기 트럭 등), 전기 열차, 선박 및 위성, 에너지 저장 시스템 등일 수 있되 이에 국한되지 않는다.

[0074] 상기 전기 장치는 그 사용 요구에 따라 이차 전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩을 선택할 수 있다.

[0075] 도 6은 본 출원의 일 구체적인 실시형태에 따른 전기 장치의 모식도를 나타낸다. 상기 전기 장치는 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 또는 플러그인 하이브리드 전기 자동차일 수 있다. 이차 전지의 고출력 및 고에너지 밀도에 대한 해당 전기 장치의 요구를 충족시키기 위해 배터리 팩 또는 배터리 모듈을 사용할 수 있다.

[0076] 또 다른 예로서의 전기 장치는 휴대폰, 태블릿, 노트북 등일 수 있다. 해당 전기 장치는 일반적으로 경박화가 필요하며 본 출원의 이차 전지를 전원으로 사용할 수 있다.

[0077] 본 분야의 기술자는 본 출원의 다양한 실시예에서 전기 화학적 활물질의 성분 선택, 성분 함량 및 물질의 물리 화학적 성능 매개변수에 대한 다양한 제한 또는 선택 범위를 임의로 조합할 수 있으며, 그 조합으로 얻은 다양한 실시예는 여전히 본 출원의 범위 내에 있으며 본 명세서의 공개 내용의 일부로 간주된다고 이해할 수 있다.

[0078] 이하는 특정한 실시예를 참조하여 본 출원의 장점을 추가로 설명한다. 이러한 실시예는 본 출원을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 출원의 범위를 제한하는 것이 아니라는 것을 이해해야 한다.

[0079] **양극 시트 및 이차 전지의 제조**

[0080] 실시예 1 내지 실시예 15 및 비교예 1 내지 비교예 5의 양극 시트 및 이차 전지를 제조한다.

[0081] 1. 양극 시트를 제조한다.

[0082] (1) 내층 도포: 내층 제1 활물질과 내층 제2 활물질을 비율에 따라 혼합하고 접착제(1.8%), 분산제(0.2%) 및 적당량의 NMP와 충분히 교반 혼합하여 균일한 내층 슬러리를 형성하고 내층 슬러리를 양극 집전체 알루미늄 호일에 도포하여 건조한다.

[0083] (2) 외층 도포: 외층 제1 활물질과 외층 제2 활물질을 비율에 따라 혼합하고 접착제(1.6%), 분산제(0.2%) 및 적당량의 NMP와 충분히 교반 혼합하여 균일한 외층 슬러리를 형성하고 해당 슬러리를 내층 슬러리로 도포된 전극 시트에 도포하고 건조시킨 후 양극 시트를 설계된 압밀도로 냉간 압축하고 스트립으로 나누어 사용을 위해 준비한다.

[0084] 2. 본 분야의 통상적인 방법에 따라 음극 시트, 분리막, 전해액 및 케이스를 얻는다.

[0085] 음극 시트: 음극 활물질인 흑연과 전도성 탄소, 접착제 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 95:3:2의 중량비로 적당량의 수용매에서 충분히 교반 혼합하여 균일한 음극 슬러리를 형성하고, 해당 슬러리를 음극 집전체 구리 호일에 도포하고, 건조시킨 후 양극 시트를 설계된 압밀도로 냉간 압축하고 스트립으로 나누어 사용을 위해 준비한다.

- [0086] 분리막: 12 μm의 PP 분리막을 사용한다.
- [0087] 전해액: 리튬 철 인산염 범용 전해액을 사용한다.
- [0088] 케이스: 케이스 재료는 알루미늄 플라스틱 필름을 사용한다.
- [0089] 3. 이차 전지의 제조
- [0090] 양극 시트, 분리막, 음극 시트를 권취하여 비피복된 배터리 셀을 형성하고, 비피복된 배터리 셀을 알루미늄 플라스틱 필름으로 밀봉 포장하고 전해액을 주입하고, 화성, 배기 및 고온 노화를 통해 리튬 이차 전지를 얻는다.
- [0091] **이차 전지의 성능 측정**
- [0092] 실시예 1 내지 15, 비교예 1 내지 5의 이차 전지에 대하여 다음과 같은 성능 측정을 실시한다.
- [0093] 1. 이차 전지의 저온 순환 에너지 유지율 측정:
- [0094] 측정 절차는 표 1에 도시된다(여기서 C는 배터리 셀의 정격 용량임).
- [0095] 표 1
- [0096] 상기 측정 단계에 따라 -10℃의 에너지 유지율: -10℃의 에너지 유지율=E1/E0을 얻는다.
- [0097] 2. 저온에서, 저SOC 상태에서의 전력 성능 측정:
- [0098] 측정 절차는 표 2에 도시된 바와 같이(여기서 C는 배터리 셀의 정격 용량), 정격 용량이 20Ah인 배터리 셀로 측정한다.
- [0099] 표 2
- [0100] 실시예 1 내지 실시예 15 및 비교예 1 내지 비교예 5의 양극 시트, 이차 전지의 제조 매개변수 및 성능 측정 데이터는 표 3에 도시된 바와 같다.
- [0101] 표 3
- [0102] 표 3의 배터리 성능 측정 데이터에 따르면, 실시예 1 내지 실시예 15에서 양극 시트의 활물질층은 본 발명에서 제공하는 이중층 3차 기공 크기 분포의 특성을 가짐을 알 수 있다. 이러한 이중층 3차 기공 크기 분포는 양극 활물질의 질량과 에너지 밀도를 저하시키지 않는 전제 하에 리튬 이온에 대한 활물질층 중의 미세 기공의 수송 능력을 보장하여 내층 활물질층과 외층 활물질층의 리튬 이온 수송 능력의 일치성을 구현하도록 할 뿐만 아니라, 동시에 내층 활물질층과 외층 활물질층의 기공 크기 분포가 합리적이어서 군집 효과와 충전 효과를 피함으로써 저온 환경에서 이차 전지의 내부 리튬 이온 수송 능력이 급격히 저하되는 상황을 더욱 피하거나 감소시켜, 이차 전지의 저온 충전 성능을 현저히 개선시킨다. 따라서 표 3의 실시예 1 내지 실시예 15에서의 이차 전지의 저온 에너지 유지율과 저온 저SOC상태에서의 최대 출력은 모두 비교예 1 내지 비교예 5에 비해 현저하게 우수하다.
- [0103] 비교예 1에서 양극 시트 표면의 활물질층은 단층으로 도포되어 있고, 또한 해당 단층으로 도포된 활물질층에서 3차 기공 크기 분포의 특성이 없으며, 비교예 1의 시트 내부 및 외부 동역학적 성능이 모두 좋지 않으며, 이차 전지의 저온 충전 성능은 실시예 1 내지 실시예 15보다 현저하게 떨어진다.
- [0104] 비교예 2에서 내층 활물질층과 외층 활물질층의 제1차 기공 크기가 너무 크면 전해액 수송에 유리하지만 활물질층의 비표면적이 크게 감소하고 이의 전기 화학적 활성 사이트도 상대적으로 크게 낮아진다. 비교예 3에서는 내층 활물질층과 외층 활물질층 중의 제2차 및 제3차 기공 크기가 너무 크면, 즉, 활물질 입자의 입자 크기도 보다 크고 큰 입자의 활물질의 동역학적 성능이 보다 저하되며 저온에서 더욱 심각하다. 비교예 4에서는 내층 활물질층과 외층 활물질층의 제1차 기공 크기가 너무 크고, 내층 활물질층과 외층 활물질층 중의 제2차 및 제3차 기공 크기가 너무 크면 비교예 2와 비교예 3의 단점을 모두 구비한다. 비교예 2 내지 비교예 4에서, 양극 시트 표면의 활물질층도 이중층으로 도포되어 있고 3차 기공 크기 분포를 가지고 있지만, 기공 크기 분포가 불합리하여 리튬 이온의 수송을 효과적으로 촉진하지 못하고 저온 환경에서 이차 전지의 내부 리튬 이온 수송 능력의 급격한 저하를 피할 수 없어 비교예 2 내지 비교예 4에서는 이차 전지의 저온 충전 성능이 개선되지 않아 저온 에너지 유지율과 저온 SOC 상태에서의 최대 출력이 좋지 않은 것으로 나타난다.
- [0105] 비교예 5에서, 양극 시트 표면의 활물질층도 이중층으로 도포되어 있고 3차 기공 크기 분포를 가지고 있지만, 외층 활물질층은 동역학적 성능이 더 좋은 활물질 입자 기공 크기 분포 방식을 채택하고 있으며, 내층 활물질층

은 오히려 동역학적 성능이 떨어지는 활물질 입자 기공 크기 분포 방식을 채택하여 리튬 이온 수송에 대한 효과적인 촉진 효과를 구현할 수 없으며, 비교예 5에서 이차 전지의 저온 에너지 유지율과 저온 저SOC 상태에서의 최대 출력은 비교예 1~4보다 더 차하다.

[0106] 실시예 11과 실시예 12는 내층 활물질층, 외층 활물질층 중의 제1 활물질과 제2 활물질의 질량비가 본 발명의 기술적 효과에 미치는 영향을 나타낸다. 제2차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉 제1 활물질) 및 제3차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉 제2 활물질)의 질량비가 보다 크면 활물질층의 압밀도가 작아져 이차 전지의 에너지 밀도의 저하를 초래한다. 반대로, 제2차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉, 제1 활물질) 및 제3차 기공 크기를 형성하는 활물질(즉, 제2 활물질)의 질량비가 보다 작으면, 입자 크기가 큰 활물질에서 리튬 이온의 내부 수송 경로가 너무 길어 이차 전지의 동역학적 성능에 부정적인 영향을 미친다.

[0107] 실시예 13 내지 실시예 15는 내층 활물질층, 외층 활물질층 중의 도전제와 활물질의 질량비가 본 발명의 기술적 효과에 미치는 영향을 나타낸다. 도전제와 활물질의 질량비가 너무 작으면 전도성이 저하되어 동역학적 성능의 발휘에 방해된다. 반대로, 도전제와 활물질의 질량비가 너무 크면 도전제의 증가는 활물질 간의 전도성을 증가시켜 이차 전지의 에너지 유지율을 어느 정도에서 향상시킬 수 있지만 이차 전지의 에너지 밀도 향상에 방해된다.

[0108] 상기 명세서의 개시 및 지도에 따라 본 분야의 기술자는 또한 상기 실시형태에 대한 변경 및 수정을 수행할 수 있다. 따라서 본 출원은 상기의 개시 및 기술된 구체적인 실시형태에 국한되지 않으며 본 출원에 대한 일부 수정 및 변경도 본 출원의 특허 청구 범위에 속해야 한다. 또한, 본 명세서에서 일부 특정한 용어를 사용하지만, 이러한 용어는 설명을 용이하게 하기 위한 것일 뿐, 본 출원에 대해 어떠한 제한도 되지 않는다.

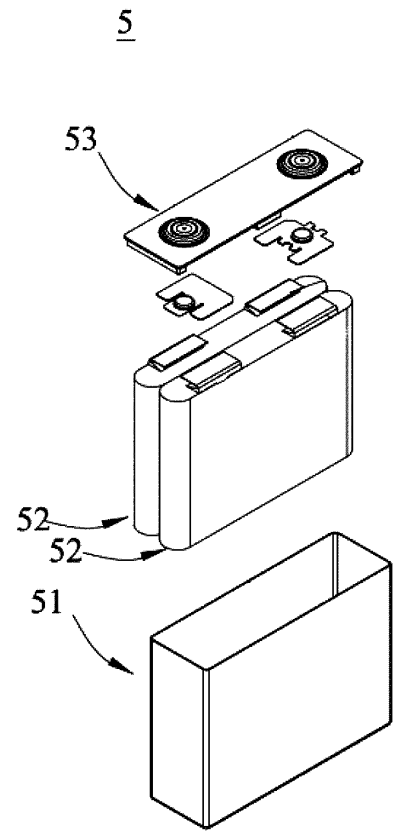
부호의 설명

[0109] 도면의 부호는 다음과 같다.

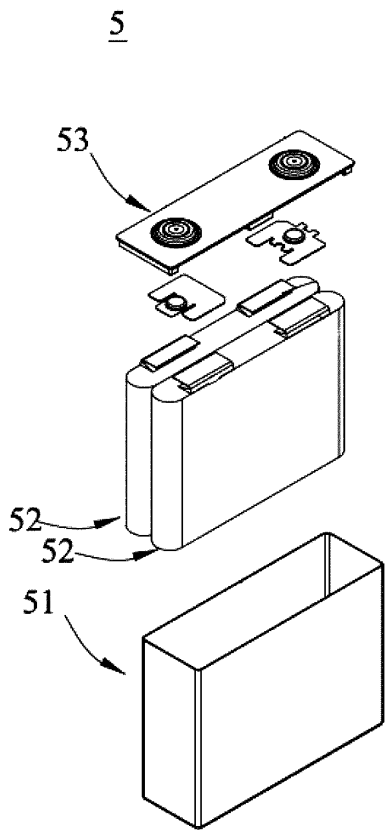
- 1 배터리 팩;
- 2 상부 박스체;
- 3 하부 박스체;
- 4 배터리 모듈;
- 5 이차 전지;
- 51 케이스;
- 52 전극 조립체;
- 53 엔드 캡 조립체.

도면

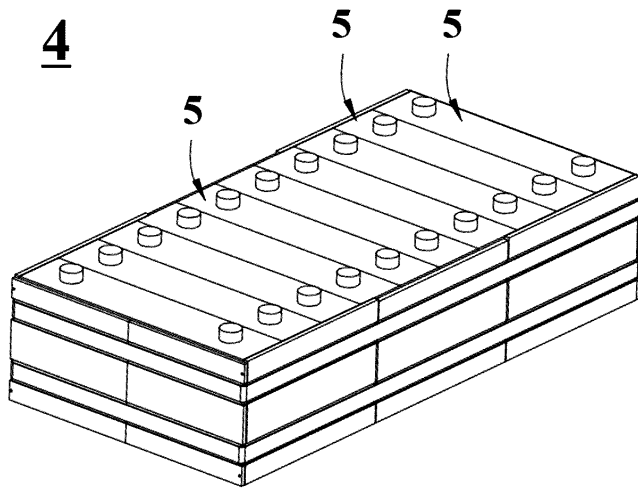
도면1



도면2

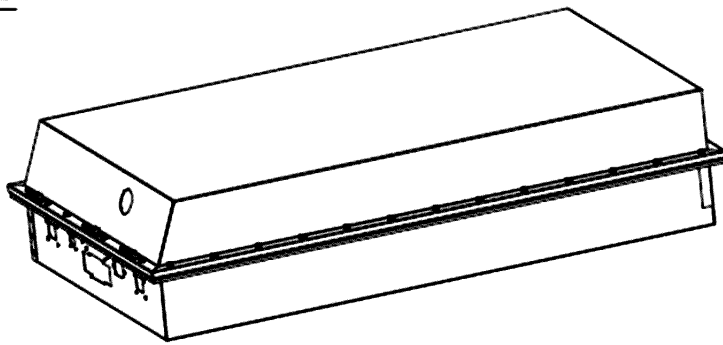


도면3



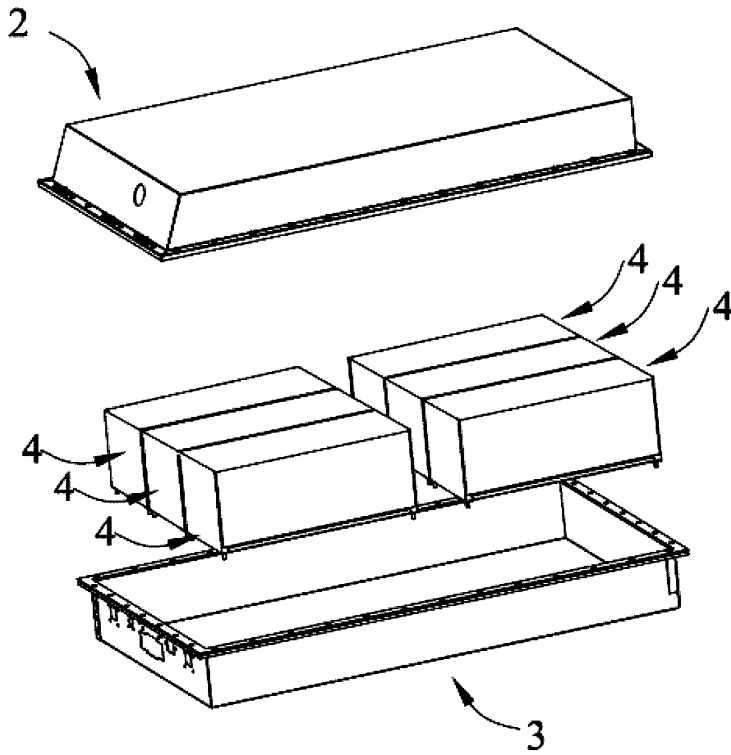
도면4

1



도면5

1



도면6

