



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0010556
(43) 공개일자 2015년01월28일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>H01M 4/525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 4/583</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/131</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2014-0009895
 (22) 출원일자 2014년01월27일
 심사청구일자 없음</p> <p>(30) 우선권주장
 14/103,046 2013년12월11일 미국(US)
 61/856,503 2013년07월19일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자
 이시다 스미히토
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 안정우
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 팬코리아특허법인</p> |
|--|--|

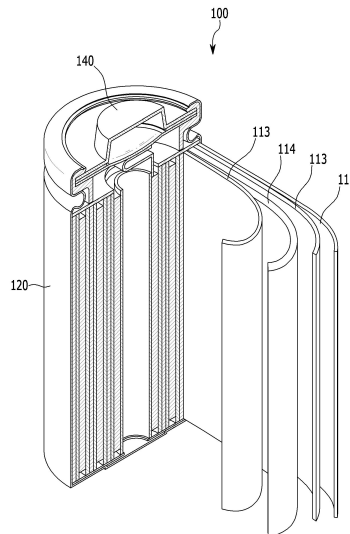
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지**

(57) 요약

1차 입자 및 상기 1차 입자로 응집된 2차 입자를 포함하는 다공성 물질을 포함하고, 상기 다공성 물질은 0.3 g/cc 이상 1.0 g/cc 미만의 탭밀도를 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지가 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김영기

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

정진만

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

특허청구의 범위

청구항 1

1차 입자, 그리고 상기 1차 입자로 응집된 2차 입자를 포함하는 다공성 물질을 포함하고, 상기 다공성 물질은 0.3 g/cc 이상 1.0 g/cc 미만의 탭밀도를 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공성 물질은 진밀도에 대한 상기 탭밀도의 비율이 1/4 이하인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 50 내지 300 nm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 2 내지 7 μm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다공성 물질은 진밀도에 대한 상기 탭밀도의 비율이 1/6 이상 1/4 이하인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

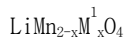
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자는 각각 리튬 망간 산화물, 도핑된 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 도핑된 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 도핑된 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자는 각각 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 하나를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



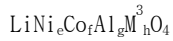
(화학식 1에서, M¹은 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Al, Co, Ni, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, 0 ≤ x < 2 이다.)

[화학식 2]



(화학식 2에서, M²는 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Al, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, 0 ≤ d < 1, 및 a + b + c + d = 1 이다.)

[화학식 3]



(화학식 3에서, M^3 은 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Mn, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, $0 < e < 1$, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 \leq h < 1$, 및 $e+f+g+h=1$ 이다.)

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 활성탄을 더 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 활성탄은 상기 양극 활물질의 총량에 대하여 2 내지 10 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 양극 활물질

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극은 1.5 내지 3.0 g/cc의 합재 밀도를 가지는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 12

제1 항 내지 제9항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 세퍼레이터; 및

전해액

을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 음극 활물질은 비정질 탄소를 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 셀룰로오스를 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 15

금속 원료 물질 및 알칼리 물질을 혼합하여 혼합 용액을 얻는 단계;

상기 혼합 용액으로부터 복합 알칼리 입자를 얻는 단계;

상기 복합 알칼리 입자 및 리튬 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 혼합물을 열처리하여 1차 입자 및 상기 1차 입자로 응집된 2차 입자를 포함하는 다공성 물질을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 다공성 물질은 0.3 g/cc 이상 1.0 g/cc 미만의 탭밀도를 가지고 진밀도에 대한 상기 탭밀도의 비율이 1/4 이하인

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 열처리는 600 내지 1000 °C의 온도에서 수행되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 금속 원료 물질은 금속 함유 아세테이트, 금속 함유 나이트레이트, 금속 함유 하이드록사이드, 금속 함유 옥사이드, 금속 함유 술페이트 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 리튬 원료 물질은 리튬 카보네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 알칼리 물질은 수산화암모늄(NH₄OH), 수산화나트륨(NaOH) 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제15항에 있어서,

상기 복합 알칼리 입자 및 상기 리튬 원료 물질의 혼합비는 1:1.01 내지 1:1.10 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation) 할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.

[0004] 상기 양극 활물질로는 LiCoO₂가 널리 쓰이고 있는데, 코발트(Co)의 희소성으로 인하여 제조 비용 증가 및 안정적인 공급의 문제가 대두되고 있다. 이에 따라 저렴한 Ni(니켈) 또는 Mn(망간)을 사용한 양극 활물질의 개발이 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 일 구현에는 고출력 특성을 가지며 고출력 충방전시 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하기 위한 것이다.
- [0006] 다른 일 구현에는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0007] 또 다른 일 구현에는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극을 제공하기 위한 것이다.
- [0008] 또 다른 일 구현에는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 일 구현에는 1차 입자 및 상기 1차 입자로 응집된 2차 입자를 포함하는 다공성 물질을 포함하고, 상기 다공성 물질은 0.3 g/cc 이상 1.0 g/cc 미만의 탭밀도를 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0010] 상기 다공성 물질은 진밀도에 대한 상기 탭밀도의 비율이 1/4 이하일 수 있다.
- [0011] 상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 50 내지 300 nm 일 수 있고, 상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 2 내지 7 μ m 일 수 있다.
- [0012] 상기 다공성 물질은 진밀도에 대한 상기 탭밀도의 비율이 1/6 이상 1/4 이하일 수 있다.
- [0013] 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자는 각각 리튬 망간 산화물, 도핑된 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 도핑된 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 도핑된 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자는 각각 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 하나를 포함할 수 있다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016] $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_4$
- [0017] (화학식 1에서, M^1 은 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Al, Co, Ni, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, $0 \leq x < 2$ 이다.)
- [0018] [화학식 2]
- [0019] $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^2_d\text{O}_4$
- [0020] (화학식 2에서, M^2 는 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Al, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 \leq d < 1$ 및 $a+b+c+d=1$ 이다.)
- [0021] [화학식 3]
- [0022] $\text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Al}_g\text{M}^3_h\text{O}_4$
- [0023] (화학식 3에서, M^3 은 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Mn, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, $0 < e < 1$, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 \leq h < 1$ 및 $e+f+g+h=1$ 이다.)
- [0024] 상기 양극 활물질은 활성탄을 더 포함할 수 있고, 상기 활성탄은 상기 양극 활물질의 총량에 대하여 2 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [0025] 다른 일 구현에는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극을 제공한다.
- [0026] 상기 양극은 1.5 내지 3.0 g/cc의 합제 밀도를 가질 수 있다.
- [0027] 또 다른 일 구현에는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는 세퍼레이터; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

- [0028] 상기 음극 활물질은 비정질 탄소를 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 세퍼레이터는 셀룰로오스를 포함할 수 있다.
- [0030] 또 다른 일 구현예는 금속 원료 물질 및 알칼리 물질을 혼합하여 혼합 용액을 얻는 단계; 상기 혼합 용액으로부터 복합 알칼리 입자를 얻는 단계; 상기 복합 알칼리 입자 및 리튬 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물을 열처리하여 1차 입자 및 상기 1차 입자로 응집된 2차 입자를 포함하는 다공성 물질을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 다공성 물질은 0.3 g/cc 이상 1.0 g/cc 미만의 탭밀도를 가지고 진밀도에 대한 상기 탭밀도의 비율이 1/4 이하인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0031] 상기 열처리는 600 내지 1000 °C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0032] 상기 금속 원료 물질은 금속 함유 아세테이트, 금속 함유 나이트레이트, 금속 함유 하이드록사이드, 금속 함유 옥사이드, 금속 함유 술페이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0033] 상기 리튬 원료 물질은 리튬 카보네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 알칼리 물질은 수산화암모늄(NH₄OH), 수산화나트륨(NaOH) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 복합 알칼리 입자 및 상기 리튬 원료 물질의 혼합비는 1:1.01 내지 1:1.10 일 수 있다.
- [0036] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0037] 고출력 특성을 가지며 고출력 충방전시 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0040] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 공극을 가지는 다공성 물질을 사용할 수 있다.
- [0041] 상기 다공성 물질은 0.3 g/cc 이상 1.0 g/cc 미만의 탭밀도를 가질 수 있고, 구체적으로는 0.6 g/cc 이상 0.9 g/cc 미만의 탭밀도를 가질 수 있다. 상기 범위 내의 탭밀도를 가지는 다공성 물질을 사용할 경우 리튬 이온의 확산이 활발해짐에 따라 양극 내부 저항이 줄어들고 리튬 이차 전지의 고출력 특성이 향상될 수 있다.
- [0042] 상기 탭밀도(tap density)는 다공성 물질의 전체 부피의 밀도를 나타낸다. 이러한 탭밀도는 다음과 같은 방법으로 측정될 수 있다.
- [0043] 100cc 셀의 질량(A)을 측정하고 메쉬(mesh)를 사용하여 상기 다공성 물질을 포함하는 시료를 상기 셀에 자연낙 하시켜 충전한다. 이후 스페이서를 장착한 기기(세이신社의 Tap Denser KYT 3000)를 사용하여 200회 탭핑(tapping)한 후의 질량(B)과 충전부피(D)를 측정하여, 하기 수학적 1에 의해 탭밀도를 구할 수 있다.
- [0044] [수학적 1]
- [0045] 탭밀도(g/cc) = (B-A) / D
- [0046] 상기 다공성 물질은 진밀도와 탭밀도의 비율을 조절함으로써 다공질의 형상을 제어할 수도 있다. 이와 같이 다공질의 형상을 제어함으로써 리튬 이차 전지의 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0047] 예를 들면, 상기 다공성 물질은 진밀도에 대한 상기 탭밀도의 비율이 1/4 이하일 수 있고, 더욱 구체적으로는 1/6 이상 1/4 이하일 수 있다. 상기 범위 내의 비율로 조절된 다공성 물질을 사용할 경우 리튬 이온의 확산이 더욱 활발해짐에 따라 양극 내부 저항이 더욱 줄어들고 리튬 이차 전지의 고출력 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0048] 상기 진밀도(true density)는 다공성 물질에 있어서 물질만이 차지하는 부피의 밀도, 즉, 공극을 뺀 나머지 부

피의 밀도를 나타낸다.

- [0049] 이러한 진밀도는 기상 치환법으로 측정될 수 있다.
- [0050] 상기 기상 치환법에 의하면, 보일의 법칙에 의해 일정 온도로 He과 같은 기체의 체적과 압력을 변화시켜 샘플의 체적을 얻을 수 있으며, 상기 샘플의 체적과 중량으로부터 샘플의 밀도를 구할 수 있다. 측정 장치는 Shimadzu社 Accupyc1330을 사용할 수 있다.
- [0051] 상기 다공성 물질은 1차 입자 및 상기 1차 입자로 응집된 2차 입자를 포함할 수 있다. 상기 1차 입자의 크기 또는 상기 2차 입자의 크기를 조절함으로써 리튬 이차 전지의 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0052] 예를 들면, 상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 50 내지 300 nm 일 수 있고, 구체적으로는 100 내지 200 nm 일 수 있다. 상기 1차 입자의 크기를 상기 범위 내로 조절하여 사용할 경우 리튬 이온의 확산이 더욱 활발해짐에 따라 양극 내부 저항이 더욱 줄어들고 리튬 이차 전지의 고출력 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0053] 이때 D50은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%에 해당되는 입자의 지름을 의미하며, 상기 1차 입자의 평균입경(D50)은 히타치의 S4500 SEM 기기로 측정될 수 있다.
- [0054] 또한 상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 2 내지 7 μm 일 수 있고, 구체적으로는 3 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 2차 입자의 크기를 상기 범위 내로 조절하여 사용할 경우 리튬 이온의 확산이 더욱 활발해짐에 따라 양극 내부 저항이 더욱 줄어들고 리튬 이차 전지의 고출력 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0055] 이때 D50은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%에 해당되는 입자의 지름을 의미하며, 상기 2차 입자의 평균입경(D50)은 호리바제작소의 LA-910 레이저 회절 입도 분석기로 측정될 수 있다.
- [0056] 상기 다공성 물질, 즉, 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자는 각각 리튬 망간 산화물, 도핑된 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 도핑된 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 도핑된 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0057] 구체적으로, 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자는 각각 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물로부터 선택되는 하나를 사용할 수 있다.
- [0058] [화학식 1]
- [0059] $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}^1_x\text{O}_4$
- [0060] (화학식 1에서, M^1 은 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Al, Co, Ni, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, $0 \leq x < 2$ 이다.)
- [0061] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 리튬 망간 산화물이거나, M^1 의 금속이 도핑된 리튬 망간 산화물일 수 있다.
- [0062] [화학식 2]
- [0063] $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^2_d\text{O}_4$
- [0064] (화학식 2에서, M^2 는 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Al, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 \leq d < 1$, 및 $a+b+c+d=1$ 이다.)
- [0065] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 리튬 니켈 코발트 망간 산화물이거나, M^2 의 금속이 도핑된 리튬 니켈 코발트 망간 산화물일 수 있다.
- [0066] [화학식 3]
- [0067] $\text{LiNi}_e\text{Co}_f\text{Al}_g\text{M}^3_h\text{O}_4$
- [0068] (화학식 3에서, M^3 은 Mg, Na, Ca, Sr, Ti, Mn, Fe, Cu, Si, Sn 또는 이들의 조합이고, $0 < e < 1$, $0 < f < 1$, $0 < g < 1$, $0 \leq h < 1$, 및 $e+f+g+h=1$ 이다.)
- [0069] 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물이거나, M^3 의 금속이 도핑된 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물일 수 있다.

- [0070] 상기 화학식 1 내지 3에서 각각 M^1 내지 M^3 의 금속이 도핑된 화합물을 사용할 경우, 부분적으로 결정의 붕괴와 같은 물질의 구조 변화를 억제하게 되어 고출력 충방전시 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0071] 상기 다공성 물질은 금속 원료 물질 및 알칼리 물질을 혼합하여 혼합 용액을 얻는 단계, 상기 혼합 용액으로부터 복합 알칼리 입자를 얻는 단계, 상기 복합 알칼리 입자 및 리튬 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 얻는 단계, 상기 혼합물을 열처리하는 단계를 거쳐 제조될 수 있다.
- [0072] 상기 금속 원료 물질은 금속 함유 아세테이트, 금속 함유 나이트레이트, 금속 함유 하이드록사이드, 금속 함유 옥사이드, 금속 함유 술페이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 금속은 상기 화학식 1 내지 3에 제시된 금속일 수 있다.
- [0073] 상기 알칼리 물질은 수산화암모늄(NH_4OH), 수산화나트륨($NaOH$) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0074] 상기 리튬 원료 물질은 리튬 카보네이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 들 수 있다.
- [0075] 상기 원료 물질의 배합비를 조절함으로써 합성 반응을 빨리 진행하여 탭밀도 및 입자 크기를 제어할 수도 있다. 구체적으로, 상기 복합 알칼리 입자 및 상기 리튬 원료 물질의 혼합비는 1:1.01 내지 1:1.10 일 수 있고, 구체적으로는 1:1.02 내지 1:1.06 일 수 있다.
- [0076] 또한 상기 다공성 물질의 탭밀도, 진밀도 및 입자 크기는 열처리 온도를 조절하여 제어할 수 있다. 예를 들면, 상기 열처리는 600 내지 1000 °C 에서 수행될 수 있고, 구체적으로는 800 내지 1000 °C 에서 수행될 수 있고, 더욱 구체적으로는 900 내지 1000 °C 에서 수행될 수 있다. 상기 열처리가 상기 온도 범위 내에서 수행될 경우 상기 다공성 물질의 탭밀도, 진밀도 및 입자 크기를 적정 범위 내로 조절함으로써 리튬 이차 전지의 고출력 특성을 얻을 수 있다.
- [0077] 상기 양극 활물질은 상기 다공성 물질과 함께 활성탄을 사용할 수도 있다. 상기 활성탄을 함께 사용할 경우 리튬 이온 또는 불화인산 이온의 흡탈착으로 인한 버퍼(buffer) 효과로 인하여, 고출력 충방전시 수명 특성이 더욱 향상될 수 있고, 구체적으로는 저온 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0078] 상기 활성탄은 상기 양극 활물질의 총량, 구체적으로 상기 다공성 물질 및 상기 활성탄의 총량에 대하여 2 내지 10 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는 4 내지 6 중량%로 포함될 수 있다. 상기 활성탄이 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우 함량 고출력 충방전시 수명 특성, 구체적으로는 저온 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0079] 이하에서 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지에 대하여 도 1을 참고하여 설명한다.
- [0080] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.
- [0081] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하는 음극(112), 그리고 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113)를 포함하는 전극 조립체와, 상기 전극 조립체를 담고 있는 전지 용기(120)와, 상기 전극 조립체를 함침하는 전해액(미도시), 그리고 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.
- [0082] 상기 양극(114)은 집전체 및 상기 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0083] 상기 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 상기 양극 활물질은 전술한 바와 같다.
- [0085] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0086] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한

폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0087] 상기 양극은 1.5 내지 3.0 g/cc 의 합재 밀도를 가질 수 있고, 구체적으로는 1.8 내지 2.6 g/cc 의 합재 밀도를 가질 수 있다. 상기 양극이 상기 범위 내의 합재 밀도를 가지는 경우 양극 내부 저항이 더욱 줄어들고 리튬이온의 확산이 더욱 활발해짐에 따라 리튬 이차 전지의 고출력 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0088] 상기 합재 밀도는 극판을 직경 5 cm의 원통으로 잘라내어 두께와 중량을 측정한다. 이어서, 집전체의 중량 및 두께를 뺀 후, 양극 활물질층의 부피와 중량으로부터 합재 밀도를 구할 수 있다.
- [0089] 상기 음극(112)은 집전체 및 상기 접전체 위에 형성되어 있는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0090] 상기 집전체는 구리 박을 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0092] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0093] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0096] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0097] 상기 음극 활물질 중에서 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등의 상기 비정질 탄소를 사용할 경우, 리튬 이온이 공극 내에 흡탈착됨에 따라 고출력 충방전시에도 리튬의 석출이 일어나지 않아 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0098] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0099] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 음극(112) 및 상기 양극(114)은 각각 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조한다.
- [0101] 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한

다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0102] 상기 전해액은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0103] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양성자성 용매에서 선택될 수 있다.
- [0104] 상기 카보네이트계 용매로는 예컨대 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC) 등이 사용될 수 있다.
- [0105] 특히, 사슬형 카보네이트 화합물 및 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 유전율을 높이는 동시에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있어서 좋다. 이 경우 환형 카보네이트 화합물 및 사슬형 카보네이트 화합물은 약 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0106] 또한 상기 에스테르계 용매로는 예컨대 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르 용매로는 예컨대 디부틸에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있다.
- [0107] 상기 비수성 유기 용매는 단독 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [0108] 상기 비수성 전해액은 에틸렌카보네이트, 피로카보네이트 등의 과충전 방지제와 같은 첨가제를 더 포함할 수도 있다.
- [0109] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.
- [0110] 상기 리튬염의 구체적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0111] 상기 리튬염의 농도는 약 0.1M 내지 약 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0112] 상기 세퍼레이터(113)는 음극(112)과 양극(114)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합을 사용할 수도 있고, 셀룰로오스와 같은 부직포 또는 직포 형태를 사용할 수도 있다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0113] 상기 세퍼레이터 중에서 투과성이 높은 셀룰로오스를 사용할 경우, 저온에서도 전해액의 점도 증가에 의한 리튬 이온의 이동이 저해받지 않으므로 저온에서의 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0114] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0115] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로

로 그 설명을 생략한다.

[0116] **(다공성 물질 제조)**

[0117] **제조예 1**

[0118] 황산니켈수용액, 황산코발트수용액 및 황산망간수용액을 Ni, Co, Mn 원소의 원소비가 1:1:1이 되도록 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 이후, 반응조에 상기 혼합 용액과 황산암모늄 수용액을 착화제로서 연속적으로 첨가하고, 반응조 내 용액의 pH가 11이 되도록 수산화나트륨 수용액을 떨어뜨려 니켈 코발트 망간 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이렇게 얻어진 입자를 여과시킨 후 물에 씻어 100℃에서 건조하여 건조 분말을 얻었다. 상기 건조 분말과 리튬 카보네이트 분말을 1:1.05가 되도록 혼합한 후, 대기분위기 하에서 950℃에서 10시간 소성하여, 1차 입자 및 이로부터 형성된 2차 입자로 이루어진 다공성 물질(NCM)을 제조하였다.

[0119] **제조예 2**

[0120] 황산니켈수용액, 황산코발트수용액 및 수산화알루미늄을 Ni, Co, Al 원소의 원소비가 80:15:5이 되도록 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다. 이후, 반응조에 상기 혼합 용액과 황산암모늄 수용액을 착화제로서 연속적으로 첨가하고, 반응조 내 용액의 pH가 11이 되도록 수산화나트륨 수용액을 떨어뜨려 니켈 코발트 알루미늄 복합 수산화물의 입자를 얻었다. 이렇게 얻어진 입자를 여과시킨 후 물에 씻어 100℃에서 건조하여 건조 분말을 얻었다. 상기 건조 분말과 리튬 카보네이트 분말을 1:1.03이 되도록 혼합한 후, 산소분위기 하에서 800℃에서 10시간 소성하여, 1차 입자 및 이로부터 형성된 2차 입자로 이루어진 다공성 물질(NCA)을 제조하였다.

[0121] **제조예 3**

[0122] 제조예 1에서 얻어진 니켈 코발트 망간 복합 수산화물의 건조 분말과 리튬 카보네이트 분말에 수산화마그네슘을 몰비로 1%가 되도록 혼합한 후, 대기분위기 하에서 950℃에서 10시간 소성하여, 1차 입자 및 이로부터 형성된 2차 입자로 이루어진 다공성 물질(NCM+Mg)을 제조하였다.

[0123] **평가 1: 다공성 물질의 탭밀도, 진밀도 및 입자 크기 측정**

[0124] 제조예 1 내지 3에서 제조된 다공성 물질을 각각 다음과 같은 방법으로 탭밀도, 진밀도 및 입자 크기를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0125] (탭밀도 측정)

[0126] 100cc 셀의 질량(A)을 측정하고, 200 메쉬(mesh)를 사용하여 제조예 1 내지 3에서 제조된 다공성 물질의 시료를 상기 셀에 자연낙하시켜 충전하였다. 이후 4cm 스페이서를 장착한 기기(세이신社의 Tap Denser KYT 3000)를 사용하여 200회 탭핑(tapping)한 후의 질량(B)과 충전부피(D)를 측정하여, 하기 수학적 식 1에 의해 탭밀도를 구하였다.

[0127] [수학적 식 1]

[0128]
$$\text{탭밀도(g/cc)} = (B-A) / D$$

[0129] (진밀도 측정)

[0130] He가스에 의한 기체법을 이용하여, 제조예 1 내지 3에서 제조된 다공성 물질의 시료를 용기에 삽입하여 Shimadzu社 Accupyc1330로 진밀도를 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0131] (1차 입자의 평균입경(D50) 측정)

[0132] 히타치의 S4500 SEM 기기로 측정하였다.

[0133] (2차 입자의 평균입경(D50) 측정)

[0134] 호리바제작소의 LA-910 레이저 회절 입도 분석기로 측정하였다.

표 1

	다공성 물질	탭밀도(g/cc)	진밀도(g/cc)	평균입경(D50)	
				1차 입자(nm)	2차 입자(μm)
제조예 1	NCM	0.80	4.7	100	3.5
제조예 2	NCA	0.65	4.5	90	4.2
제조예 3	NCM+Mg	0.72	4.75	80	4.0

(양극 제조)

제조예 4

제조예 1에서 얻은 다공성 물질 90 중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드 5 중량% 및 아세틸렌블랙 5 중량%를 혼합한 후, N-메틸피롤리돈에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이어서, 두께 15μm의 알루미늄 기재 위에 상기 슬러리를 도포한 후, 100℃에서 건조하고 압연하여 합재밀도 3.0g/cc 및 두께 70μm의 양극을 제조하였다.

제조예 5

제조예 2에서 얻은 다공성 물질을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

제조예 6

제조예 3에서 얻은 다공성 물질을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

제조예 7

제조예 3에서 얻은 다공성 물질 85 중량%, 10μm의 활성탄(쿠라레이社) 5 중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드 5 중량% 및 아세틸렌블랙 5 중량%를 혼합한 것을 제외하고는, 제조예 4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

제조예 8

평균입경(D50) 5μm이고 탭밀도 2.5g/cc 및 진밀도 5.0g/cc인 LiCoO₂ 90 중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드 5 중량% 및 아세틸렌블랙 5 중량%를 혼합한 것을 제외하고는, 제조예 4와 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

(음극 제조)

제조예 9

8μm의 흑연(미쓰비시화학社) 85 중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드 10 중량% 및 아세틸렌블랙 5 중량%를 혼합한 후, N-메틸피롤리돈에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이어서, 두께 10μm의 구리 기재 위에 상기 슬러리를 도포한 후, 100℃에서 건조하고 압연하여 합재밀도 1.4g/cc 및 두께 90μm의 음극을 제조하였다.

제조예 10

페놀 수지를 경화시켜 불활성 분위기에서 1200℃로 소성하여 고형분을 얻었다. 상기 고형분을 볼밀(ball mill)을 이용하여 평균입경(D50) 10μm가 되도록 분쇄하여 하드 카본을 얻었다.

상기 하드 카본 85 중량%, 폴리비닐리덴플루오라이드 10 중량% 및 아세틸렌블랙 5 중량%를 혼합한 후, N-메틸피롤리돈에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이어서, 두께 10μm의 구리 기재 위에 상기 슬러리를 도포한 후, 100℃에서 건조하고 압연하여 합재밀도 1.2g/cc 및 두께 100μm의 음극을 제조하였다.

(리튬 이차 전지 제작)

실시예 1

제조예 4에서 제조된 양극과 제조예 9에서 제조된 음극을 사용하고, 상기 양극과 상기 음극 사이에 세퍼레이터를 끼워 젤리롤을 만든 후, 상기 젤리롤을 18650 사이즈의 케이스에 삽입한 후, 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.

이때 전해액으로는 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합 부피비가 3:7인 혼합 용액에 1.0M의 LiPF₆가 용해된 것을 사용하였고, 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 재질의 다공성 막을 사용하였다.

- [0157] **실시예 2**
- [0158] 제조예 5에서 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0159] **실시예 3**
- [0160] 제조예 6에서 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0161] **실시예 4**
- [0162] 제조예 7에서 제조된 양극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0163] **실시예 5**
- [0164] 제조예 7에서 제조된 양극과 제조예 10에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0165] **실시예 6**
- [0166] 실시예 5에서 셀룰로오스 재질의 부직포로 이루어진 세퍼레이터를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0167] **비교예 1**
- [0168] 제조예 8에서 제조된 양극과 제조예 9에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0169] **비교예 2**
- [0170] 제조예 8에서 제조된 양극과 제조예 10에서 제조된 음극을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0171] **비교예 3**
- [0172] 비교예 2에서 셀룰로오스 재질의 부직포로 이루어진 세퍼레이터를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0173] **평가 2: 리튬 이차 전지의 특성 평가**
- [0174] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지를 1.5A의 전류로 정전류 충전하여, 전지 전압이 4.2V가 되는 시점에서 종료시켰다. 또한 1.5A의 전류로 정전류 방전하여, 전지 전압이 2.0V가 되는 시점에서 종료시켰다. 이때의 방전 용량을 초기 용량으로 하였다.
- [0175] 이어서, 1.5A의 전류로 정전류 충전하여 전지 전압이 4.2V가 될 때 충전을 끝내고 15A의 전류로 2.0V까지 방전시켰을 때의 고율 방전 용량을 얻어 고율 방전 특성을 평가하였다. 하기 표 2에서 고율 방전시 용량 유지율(%)은 초기 용량 대비 고율 방전 용량의 백분율로 얻어진다.
- [0176] 고율 방전 특성을 평가하였다. 또한 완전 방전 후 15A의 전류로 정전류 충전하고, 전지 전압이 4.2V가 되어 충전을 종료시켰을 때의 고율 충전 용량을 얻어 고율 충전 특성을 평가하였다. 하기 표 2에서 고율 충전시 용량 유지율(%)은 초기 용량 대비 고율 충전 용량의 백분율로 얻어진다.
- [0177] 한편 상온에서 1.5A의 전류로 정전류 충전하여 전지 전압이 4.2V가 되는 시점에서 만충전시킨 다음, 항온조를 -20℃로 설정한 분위기에서 1.5A의 전류로 2.0V까지 방전하고, 이때의 저온 방전 용량을 초기 용량과 비교하여 저온 특성을 평가하였다. 하기 표 2에서 저온에서의 용량 유지율(%)은 초기 용량 대비 저온 방전 용량의 백분율로 얻어진다.
- [0178] 또한 6A의 정전류로 4.2V까지 충전하고, 다시 6A의 정전류로 2.0V까지 방전하는 것을 1000회 반복한 후, 초기 용량 대비 1000 사이클에서의 방전 용량의 백분율로 용량 유지율(%)을 얻어 수명 특성을 평가하였다.

표 2

[0179]

	양극	음극	세퍼레이터	고율 방전시 용량 유지율(%)	고율 충전시 용량 유지율(%)	저온에서의 용량 유지율(%)	1000사이클시 용량 유지율(%)
실시예 1	제조예 4	제조예9	폴리에틸렌	80	72	72	73
실시예 2	제조예 5	제조예9	폴리에틸렌	82	75	78	71
실시예 3	제조예 6	제조예9	폴리에틸렌	84	74	75	77
실시예 4	제조예 7	제조예9	폴리에틸렌	84	88	82	82
실시예 5	제조예 7	제조예 10	폴리에틸렌	84	88	82	86
실시예 6	제조예 7	제조예 10	셀룰로오스	88	90	88	86
비교예 1	제조예 8	제조예 9	폴리에틸렌	48	23	53	58
비교예 2	제조예 8	제조예 10	폴리에틸렌	51	46	55	63
비교예 3	제조예 8	제조예 10	셀룰로오스	55	48	58	65

[0180]

상기 표 2를 통하여, 일 구현예에 따라 적정 범위 내의 탭밀도를 가지는 다공성 물질을 양극 활물질로 사용한 실시예 1 내지 6의 경우, 적정 범위를 벗어난 탭밀도를 가지는 양극 활물질을 사용한 비교예 1 내지 3의 경우와 비교하여, 고출력 특성이 우수하며, 고출력에서도 저온 수명 특성 또한 우수함을 알 수 있다.

[0181]

이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0182]

- 100: 리튬 이차 전지
- 112: 음극
- 113: 세퍼레이터
- 114: 양극
- 120: 전지 용기
- 140: 봉입 부재

도면

도면1

