



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0164093  
(43) 공개일자 2022년12월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/1391 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 4/131 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0071877  
(22) 출원일자 2021년06월03일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지에너지솔루션  
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)

(72) 발명자  
조치호  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정왕모  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
김홍균

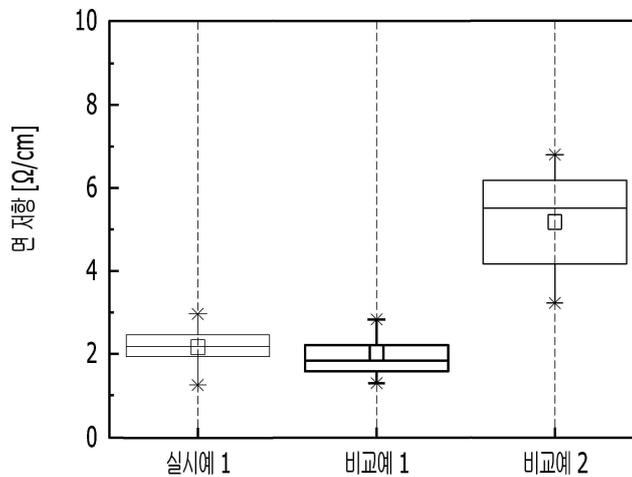
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 함유하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상기 양극은 비가역 첨가제로서 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 선분산액을 이용하여 제조되고, 상기 양극 첨가제의 사용 여부에 따른 전극 면저항 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써 충방전 시 발생하는 산소 가스량을 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이차전지의 충방전 효율을 용이하게 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/1391* (2013.01)  
*H01M 4/364* (2013.01)  
*H01M 4/386* (2013.01)  
*H01M 4/483* (2013.01)  
*H01M 4/505* (2013.01)  
*H01M 4/525* (2013.01)  
*H01M 4/587* (2013.01)  
*H01M 4/62* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)

(72) 발명자

**김혜현**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**유태구**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**황진태**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**정해정**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**허중욱**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

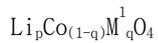
#### 청구항 1

양극 집전체, 및

상기 양극 집전체 상에 위치하며, 양극활물질, 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 합재층을 구비하고;

하기 식 1을 1.55 이하로 만족하는 리튬 이차전지용 양극:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$\text{M}^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이며;

[식 1]

$$R_{\text{LiCo}}/R_0$$

식 1에 있어서,

$R_{\text{LiCo}}$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우의 전극 면저항을 나타내고,

$R_0$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우의 전극 면저항을 나타낸다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

식 1을 1.3 이하로 만족하는 리튬 이차전지용 양극.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

양극 첨가제는 공간군이  $P4_2/nmc$ 인 정방정계 구조(tetragonal structure)를 갖는 리튬 이차전지용 양극.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

양극 첨가제의 함량은 양극 합재층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부인 리튬 이차전지용 양극.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

양극활물질은 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물인 리튬 이차전지용 양극:

[화학식 2]



상기 화학식 2에 있어서,

$M^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

x, y, z, w, v 및 u는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.1 \leq y < 0.95$ ,  $0.01 < z \leq 0.5$ ,  $0.01 < w \leq 0.5$ ,  $0 \leq v \leq 0.2$ ,  $1.5 \leq u \leq 4.5$ 이다.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 텐카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

도전재는 양극 합재층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함되는 리튬 이차전지용 양극.

### 청구항 8

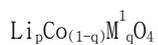
하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제; 도전재 및 바인더를 혼합하여 선분산액을 제조하는 단계;

제조된 선분산액, 양극활물질 및 바인더를 혼합하여 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및

양극 집전체 상에 상기 양극 슬러리를 도포하여 양극 합재층을 제조하는 단계;를 포함하고,

제조된 양극은 하기 식 1을 1.55 이하로 만족하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$M^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이며;

[식 1]

$$R_{LiCo}/R_0$$

식 1에 있어서,

$R_{LiCo}$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우의 전극 면저항을 나타내고,

R<sub>0</sub>는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우의 전극 면저항을 나타낸다.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 선분산액을 제조하는 단계는 10% 이하의 상대습도 조건에서 수행되는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막을 포함하는 리튬 이차전지.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하고 음극활물질을 함유하는 음극 합재층을 구비하고,

상기 음극활물질은 탄소 물질 및 실리콘 물질을 함유하는 리튬 이차전지.

#### 청구항 12

제11항에 있어서,

실리콘 물질은 규소(Si) 입자 및 산화규소(SiO<sub>x</sub>, 1≤x≤2) 입자 중 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지.

#### 청구항 13

제11항에 있어서,

실리콘 물질은 음극 합재층 100 중량부에 있어서 1 내지 20 중량부로 포함되는 리튬 이차전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경 기술

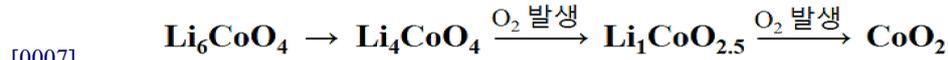
[0003] 최근 들어, 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당의 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에, 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 고용량화를 위해, 흑연보다도 높은 에너지 밀도를 갖는 비탄소계 음극 재료로서, 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등과 같이, 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 음극 재료가 개발, 사용되고 있다. 그러나, 이러한 비탄소계 음극 재료의 경우, 용량은 크지만, 초기 효율이 낮아 초기 충방전 동안의 리튬 소모량이 크고, 비가역 용량 손실이 크다는 문제가 있다.

[0005] 이와 관련하여, 양극 재료에 리튬 이온 공급원 또는 저장소를 제공할 수 있으며, 전지 전체의 성능을 저하시키지 않도록 최초 사이클 후에 전기화학적으로 활성을 나타내는 재료를 사용하여, 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 하는 방법이 제안되었다. 구체적으로 희생 양극재 또는 비가역 첨가제(또는 과방전 방지제)로서, 예를

들어,  $\text{Li}_6\text{CoO}_4$ 와 같이 과량의 리튬을 포함하는 산화물을 양극에 적용하는 방법이 알려져 있다.

[0006] 한편, 상기  $\text{Li}_6\text{CoO}_4$ 와 같은 기존의 비가역 첨가제는 일반적으로 코발트 산화물 등을, 과량의 리튬 산화물과 반응시켜 제조된다. 이렇게 제조된 비가역 첨가제는 구조적으로 불안정하여 충전이 진행됨에 따라 하기와 같이 다량의 산소 가스( $\text{O}_2$ )를 발생시키는데, 이차전지의 초기 충전, 즉 전지의 활성화 시 비가역 첨가제가 모두 반응하지 않고 잔류하는 경우 이후 수행되는 충방전 과정에서 반응을 일으켜 전지 내부에 부반응이나 다량의 산소 가스를 발생시킬 수 있다. 이렇게 발생한 산소 기체는 전극 조립체의 부피 팽창 등을 유발하여, 전지 성능의 저하를 초래하는 주된 요인의 하나로 작용할 수 있다.



[0008] 또한, 종래 통상적으로 사용되고 있는 비가역 첨가제는 2D 침투 네트워크(2D percolating network)로 인하여 거의 부도체에 가까운  $\sim 10^{-11}$  S/cm의 매우 낮은 분체 전기 전도도를 나타낸다. 이러한 낮은 분체 전기 전도도는 양극의 전기 저항을 높이는데, 이 경우 낮은 C 레이트 (C-rate)에서는 200 mAh/g 이상의 큰 용량을 나타내나, C 레이트 (C-rate)가 증가하면 큰 저항으로 인해 충방전이 진행됨에 따라 성능이 빠르게 감소하므로 전지의 충방전 용량이 감소하고, 고속 충방전이 어려운 한계가 있다.

[0009] 따라서, 리튬 이차전지의 전기적 성능을 우수할 뿐만 아니라 전지의 안전성이 개선된 리튬 이차전지에 대한 개발이 요구되고 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2019-0064423호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0012] 이에, 본 발명의 목적은 리튬 이차전지의 전기적 물성을 유효하게 향상시키면서, 안전성이 개선된 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0014] 상술된 문제를 해결하기 위하여,

[0015] 본 발명은 일실시예에서,

[0016] 양극 집전체, 및

[0017] 상기 양극 집전체 상에 위치하며, 양극활물질, 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 합재층을 구비하고;

[0018] 하기 식 1을 1.55 이하로 만족하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다:

[0019] [화학식 1]



[0021] 상기 화학식 1에서,

- [0022]  $M^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0023] p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이며;
- [0024] [식 1]
- [0025]  $R_{LiCo}/R_0$
- [0026] 식 1에 있어서,
- [0027]  $R_{LiCo}$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우의 전극 면저항을 나타내고,
- [0028]  $R_0$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우의 전극 면저항을 나타낸다.
- [0029] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지용 양극은 식 1을 1.3 이하로 만족할 수 있다.
- [0030] 또한, 양극 첨가제는 공간군이  $P4_2/nmc$ 인 정방정계 구조(tetragonal structure)를 가질 수 있다.
- [0031] 아울러, 상기 양극 첨가제의 함량은 양극 합재층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [0032] 또한, 상기 양극활물질은 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물일 수 있다:
- [0033] [화학식 2]
- [0034]  $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_u$
- [0035] 상기 화학식 2에 있어서,
- [0036]  $M^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0037] x, y, z, w, v 및 u는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.1 \leq y < 0.95$ ,  $0.01 < z \leq 0.5$ ,  $0.01 < w \leq 0.5$ ,  $0 \leq v \leq 0.2$ ,  $1.5 \leq u \leq 4.5$ 이다.
- [0038] 이와 더불어, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 도전재는 양극 합재층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0042] 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제; 도전재 및 바인더를 혼합하여 선분산액을 제조하는 단계;
- [0043] 제조된 선분산액, 양극활물질 및 바인더를 혼합하여 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및
- [0044] 양극 집전체 상에 상기 양극 슬러리를 도포하여 양극 합재층을 제조하는 단계;를 포함하고,
- [0045] 제조된 양극은 하기 식 1을 1.55 이하로 만족하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다:
- [0046] [화학식 1]
- [0047]  $Li_pCo_{(1-q)}M^1_qO_4$
- [0048] 상기 화학식 1에서,
- [0049]  $M^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0050] p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이며;

- [0051] [식 1]
- [0052]  $R_{Lczo}/R_0$
- [0053] 식 1에 있어서,
- [0054]  $R_{Lczo}$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우의 전극 면저항을 나타내고,
- [0055]  $R_0$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우의 전극 면저항을 나타낸다.
- [0056] 여기서, 상기 선분산액을 제조하는 단계는 10% 이하의 상대습도 조건에서 수행될 수 있다.
- [0058] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [0059] 상술된 본 발명에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0060] 이때, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하고 음극활물질을 함유하는 음극 합재층을 구비하고, 상기 음극활물질은 탄소 물질 및 실리콘 물질을 함유할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 실리콘 물질은 규소(Si) 입자 및 산화규소( $SiO_x$ ,  $1 \leq x \leq 2$ ) 입자 중 1종 이상을 포함할 수 있으며, 실리콘 물질은 음극 합재층 100 중량부에 있어서 1 내지 20 중량부로 포함되는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0064] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 비가역 첨가제로서 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 선분산액을 이용하여 제조되고, 상기 양극 첨가제의 사용 여부에 따른 전극 면저항 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써 충방전 시 발생하는 산소 가스량을 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이차전지의 충방전 효율을 용이하게 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0066] 도 1은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 양극의 면저항을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0067] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0068] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0069] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0070] 또한, 본 발명에서, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부 뿐만 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.
- [0071] 아울러, 본 발명에서, "주성분"이란 조성물 또는 특정 성분의 전체 중량에 대하여 50 중량% 이상, 60 중량% 이

상, 70 중량% 이상, 80 중량% 이상, 90 중량% 이상, 95 중량% 이상 또는 97.5 중량% 이상인 것을 의미할 수 있으며, 경우에 따라서는 조성물 또는 특정 성분 전체를 구성하는 경우, 즉 100 중량%를 의미할 수도 있다.

[0072] 또한, 본 발명에서, "Ah"는 리튬 이차전지의 용량 단위로서, "암페어아워"라 하며 시간당 전류량을 의미한다. 예컨대, 전지 용량이 "3000 mAh"이라면 3000mA의 전류로 1시간 동안 방전시킬 수 있음을 의미한다.

[0074] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0076] **리튬 이차전지용 양극**

[0077] 본 발명은 일실시예에서,

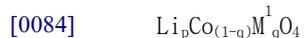
[0078] 양극 집전체, 및

[0079] 상기 양극 집전체 상에 위치하며, 양극활물질, 양극 첨가제, 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 합재층을 구비하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0081] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 양극 집전체 상에 양극 슬러리를 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되는 양극 합재층을 포함하며, 상기 양극 합재층은 양극활물질, 양극 첨가제, 도전제 및 바인더를 함유하는 구성을 갖는다.

[0082] 이때, 상기 양극 첨가제는 하기 화학식 1로 나타내는 리튬 코발트 산화물일 수 있다:

[0083] [화학식 1]



[0085] 상기 화학식 1에서,

[0086]  $M^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0087] p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이다.

[0088] 상기 양극 첨가제는 리튬을 과함유하여 초기 충전 시 음극에서의 비가역적인 화학적 물리적 반응으로 인해 발생된 리튬 소모에 리튬을 제공할 수 있으며, 이에 따라 전지의 충전 용량이 증가하고 비가역 용량이 감소하여 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0089] 그 중에서도 상기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제는 당업계에서 통용되고 있는 니켈 함유 산화물과 비교하여 리튬 이온의 함유량이 높아 전지의 초기 활성화 시 비가역 반응으로 손실된 리튬 이온을 보충할 수 있으므로, 전지의 충방전 용량을 현저히 향상시킬 수 있다. 또한, 당업계에서 통용되고 있는 철 및/또는 망간 함유 산화물과 비교하여 전지의 충방전 시 전이금속의 용출로 인하여 발생하는 부반응이 없으므로 전지의 안정성이 뛰어난 이점이 있다. 이러한 화학식 1로 나타내는 리튬 금속 산화물로는  $Li_6CoO_4$ ,  $Li_6Co_{0.5}Zn_{0.5}O_4$ ,  $Li_6Co_{0.7}Zn_{0.3}O_4$  등을 포함할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제는 정방정계(tetragonal) 결정 구조를 가질 수 있으며, 이 중에서도 코발트 원소와 산소 원소가 이루는 뒤틀린 사면체 구조를 갖는  $P4_2/nmc$ 의 공간군에 포함될 수 있다. 상기 양극 첨가제는 코발트 원소와 산소 원소가 이루는 뒤틀린 사면체 구조를 가져 구조적으로 불안정하므로, 양극 제조 시 양극 합재층 100 중량부에 대하여 5 중량부 이하로 사용되는 경우 양극 슬러리의 혼합 과정에서 공기 중 수분이나 산소와 부반응을 초래할 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 양극 첨가제를 양극 슬러리 제조 시, 양극 첨가제를 도전제와 함께 선분산한 조성물을 사용함으로써 양극 첨가제가 공기 중의 수분이나 산소와 부반응을 일으키는 것을 방지할 수 있는 이점이 있다.

[0091] 아울러, 상기 양극 첨가제는 양극 합재층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로는 양극 합재층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 8 중량부; 0.1 내지 5 중량부; 1 내지 10 중량부; 2 내지 10

중량부; 5 내지 10 중량부; 2 내지 8 중량부; 3 내지 7 중량부; 또는 4 내지 5.5 중량부로 포함될 수 있다. 본 발명은 양극 첨가제의 함량을 상기 범위로 조절함으로써 양극 첨가제의 함량이 낮아 비가역 반응에 의해 손실된 리튬 이온을 충분히 보충하지 못해 충방전 용량이 저하되는 것을 방지할 수 있으며, 과량의 양극 첨가제로 인해 전지의 충방전 시 산소 가스가 다량 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0092] 나아가, 상기 리튬 이차전지용 양극은 화학식 1로 나타낸 양극 첨가제를 함유하여도 낮은 전극 면저항을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 전지의 충방전 시 우수한 성능을 구현할 수 있다.

[0093] 구체적으로, 종래 통상적으로 사용되는 비가역 첨가제들은 약  $10^{-11}$  S/cm 정도의 현저히 낮은 분체 전기 전도도를 나타내어 전지의 충방전 시 전극에 부여되는 저항이 높은 문제가 있다. 그러나, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 포함함에도 불구하고, 일정 범위의 낮은 면저항을 구현할 수 있다.

[0094] 하나의 예로서, 상기 양극은 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 양극의 전극 면저항( $R_{LCO}$ )에 대한 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 양극의 전극 면저항( $R_0$ )의 비율( $R_{LCO}/R_0$ )을 나타내는 하기 식 1을 1.55 이하로 만족할 수 있으며, 구체적으로는 1.5 이하, 1.4 이하, 1.3 이하, 1.2 이하, 0.2 내지 1.5; 0.5 내지 1.5; 0.8 내지 1.5; 또는 0.8 내지 1.3로 만족할 수 있다:

[0095] [식 1]

[0096]  $R_{LCO}/R_0$

[0097] 식 1에 있어서,

[0098]  $R_{LCO}$ 는 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우의 전극 면저항을 나타내고,

[0099]  $R_0$ 는 양극 합제층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우의 전극 면저항을 나타낸다.

[0101] 한편, 상기 양극활물질은 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 양극활물질로서, 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물을 주성분으로 포함할 수 있다:

[0102] [화학식 2]

[0103]  $Li_x[Ni_yCo_zMn_wM^2_v]O_u$

[0104] 상기 화학식 2에 있어서,

[0105]  $M^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[0106] x, y, z, w, v 및 u는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.1 \leq y < 0.95$ ,  $0.01 < z \leq 0.5$ ,  $0.01 < w \leq 0.5$ ,  $0 \leq v \leq 0.2$ ,  $1.5 \leq u \leq 4.5$ 이다.

[0107] 상기 화학식 2로 나타내는 리튬 금속 복합 산화물은 리튬과 니켈을 포함하는 복합 금속 산화물로서,  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ,  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ ,  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ ,  $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ ,  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$ ,  $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.15}Al_{0.05}O_2$  및  $LiNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.1}O_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[0108] 또한, 상기 양극활물질의 함량은 양극 합제층 100 중량부에 대하여 85 내지 95 중량부 일 수 있고, 구체적으로는 88 내지 95 중량부, 90 내지 95 중량부, 86 내지 90 중량부 또는 92 내지 95 중량부일 수 있다.

[0109] 이와 더불어, 상기 도전제는 양극의 전기적 성능을 향상시키기 위해 사용되는 것으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 적용할 수 있으나, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0110] 하나의 예로서, 상기 도전재는 카본 블랙 또는 덴카 블랙을 단독으로 사용하거나 병용할 수 있다.
- [0111] 또한, 상기 도전재는 양극 합재층 100 중량부에 대하여 0.1~5 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 0.1~4 중량부; 2~4 중량부; 1.5~5 중량부; 1~3 중량부; 0.1~2 중량부; 또는 0.1~1 중량부로 포함할 수 있다.
- [0112] 아울러, 상기 바인더는 양극활물질, 양극 첨가제 및 도전재가 서로 결합되게 하는 역할을 수행하며, 이러한 기능을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVdF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride)를 포함할 수 있다.
- [0113] 또한, 상기 바인더는 합재층은 전체 100 중량부에 대하여, 1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 2~8 중량부; 또는 도전재 1~5 중량부로 포함할 수 있다.
- [0114] 이와 더불어, 상기 합재층의 평균 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 50 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m일 수 있으며, 보다 구체적으로는 100 $\mu$ m 내지 200 $\mu$ m; 80 $\mu$ m 내지 150 $\mu$ m; 120 $\mu$ m 내지 170 $\mu$ m; 150 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m; 200 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m; 또는 150 $\mu$ m 내지 190 $\mu$ m일 수 있다.
- [0115] 또한, 상기 양극은 양극 집전체로서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 아울러, 상기 집전체의 평균 두께는 제조되는 양극의 도전성과 층 두께를 고려하여 3~500  $\mu$ m에서 적절하게 적용될 수 있다.
- [0117] **리튬 이차전지용 양극의 제조방법**
- [0118] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [0119] 하기 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제; 도전재 및 바인더를 혼합하여 선분산액을 제조하는 단계;
- [0120] 제조된 선분산액, 양극활물질 및 바인더를 혼합하여 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및
- [0121] 양극 집전체 상에 상기 양극 슬러리를 도포하여 양극 합재층을 제조하는 단계;를 포함하고,
- [0122] 제조된 양극은 하기 식 1을 1.55 이하로 만족하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다:
- [0123] [화학식 1]
- [0124]  $Li_pCo_{(1-q)}M^1_qO_4$
- [0125] 상기 화학식 1에서,
- [0126]  $M^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [0127] p 및 q는 각각  $5 \leq p \leq 7$  및  $0 \leq q \leq 0.5$ 이며;
- [0128] [식 1]
- [0129]  $R_{LCZO}/R_0$
- [0130] 식 1에 있어서,
- [0131]  $R_{LCZO}$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 경우의 전극 면저항을 나타내고,
- [0132]  $R_0$ 는 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하지 않는 경우의 전극 면저항을 나타낸다.

- [0134] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극의 제조방법은 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제, 도전제 및 바인더를 먼저 혼합하여 선분산액을 제조하고, 제조된 선분산액과 양극활물질 및 바인더를 추가 혼합하여 양극 슬러리를 제조한 다음, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포하고 건조시켜 양극 합제층을 제조함으로써 수행될 수 있다.
- [0135] 여기서, 상기 선분산액을 제조하는 단계는 양극 첨가제, 도전제 및 바인더를 혼합하는 단계로서, 당업계에서 슬러리 제조 시 사용되는 통상적인 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 선분산액을 제조하는 단계는 각 성분을 호모 믹서(homo mixer)에 투입하고, 30~600분 동안 1,000~5,000rpm으로 교반하여 수행될 수 있고, 상기 교반 시 용매를 추가 첨가하면서 점도를 제어할 수 있다. 하나의 예로서, 본 발명에 따른 양극용 선분산액은 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제, 도전제 및 바인더를 호모 믹서에 투입하고, 3,000rpm에서 60분 동안 혼합하면서 N-메틸피롤리돈 용매를 주입하여 25±1℃에서의 점도가 7,500±300 cps로 조절된 형태로 제조될 수 있다.
- [0136] 또한, 상기 선분산액을 제조하는 단계는 구조적으로 불안정한 양극 첨가제가 분해 및/또는 손상되는 것을 방지하기 위하여 특정 범위를 만족하는 온도 및/또는 습도 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0137] 구체적으로, 상기 선분산액을 제조하는 단계는 40℃ 이하의 온도 조건에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 10℃ 내지 40℃; 10℃ 내지 35℃; 10℃ 내지 30℃; 10℃ 내지 25℃; 10℃ 내지 20℃; 15℃ 내지 40℃; 20℃ 내지 40℃; 15℃ 내지 35℃; 또는 18℃ 내지 30℃의 온도 조건에서 수행될 수 있다.
- [0138] 또한, 상기 선분산액을 제조하는 단계는 10% 이하의 상대습도(RH) 조건에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 9% 이하, 8% 이하, 7% 이하, 6% 이하, 5% 이하, 4% 이하, 3% 이하, 2% 이하, 1% 이하의 상대습도(RH) 조건에서 수행될 수 있다.
- [0139] 본 발명은 선분산액의 제조 시 온도 및/또는 습도 조건을 상술된 바와 같이 제어함으로써 미립자 형태의 양극 첨가제가 도전제 등과 혼합되는 과정에서 공기 중의 수분 및/또는 산소와 부반응 등을 일으켜 비가역 활성이 저하되는 것을 방지할 수 있으며, 양극 합제층의 면저항을 낮게 구현할 수 있다.

[0141] **리튬 이차전지**

- [0142] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [0143] 상술된 본 발명에 따른 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0144] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 앞서 설명된 본 발명의 양극을 구비하여 충방전 시 발생하는 산소 가스량이 적을 뿐만 아니라, 우수한 충방전 성능을 나타낼 수 있다.
- [0145] 이러한 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 구조를 갖는다.
- [0146] 여기서, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 양극에서와 같은 도전제, 유기 바인더 고분자, 첨가제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [0147] 또한, 상기 음극활물질은 예를 들어, 탄소 물질과 실리콘 물질을 포함할 수 있다. 상기 탄소 물질은 탄소 원자를 주성분으로 하는 탄소 물질을 의미하며, 이러한 탄소 물질로는 천연 흑연과 같이 층상 결정구조가 완전히 이루어진 그래파이트, 저결정성 층상 결정 구조(graphene structure; 탄소의 6각형 벌집 모양 평면이 층상으로 배열된 구조)를 갖는 소프트 카본 및 이런 구조들이 비결정성 부분들과 혼합되어 있는 하드 카본, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화 탄소, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 활성탄, 그래핀, 탄소나노튜브 등을 포함할 수 있고, 바람직하게는 천연 흑연, 인조 흑연, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게, 상기 탄소 물질은 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 포함하고, 상기 천연 흑연 및/또는 인조 흑연과 함께 그래핀 및 탄소나노튜브 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 탄소 물질은 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부의 그래핀 및/또는 탄소나노튜브를 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 탄소 물질 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부; 또는 0.1 내지 2 중량부의 그래핀 및/또는 탄소나노튜브를 포함할 수 있다.
- [0148] 또한, 상기 실리콘 물질은 금속 성분으로 규소(Si)를 주성분으로 포함하는 입자로서, 규소(Si) 입자 및 산화규

소( $\text{SiO}_x$ ,  $1 \leq x \leq 2$ ) 입자 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 실리콘 물질은 규소(Si) 입자, 일산화규소( $\text{SiO}$ ) 입자, 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ) 입자, 또는 이들의 입자가 혼합된 것을 포함할 수 있다.

- [0149] 아울러, 상기 실리콘 물질은 결정질 입자와 비결정질 입자가 혼합된 형태를 가질 수 있으며, 상기 비결정질 입자의 비율은 실리콘 물질 전체 100 중량부에 대하여 50 내지 100 중량부, 구체적으로는 50 내지 90 중량부; 60 내지 80 중량부 또는 85 내지 100 중량부일 수 있다. 본 발명은 실리콘 물질에 포함된 비결정질 입자의 비율을 상기와 같은 범위로 제어함으로써 전극의 전기적 물성을 저하시키지 않는 범위에서 열적 안정성과 유연성을 향상시킬 수 있다.
- [0150] 또한, 상기 실리콘 물질은 탄소 물질과 실리콘 물질을 포함하되, 음극 합재층 100 중량부에 대하여 1 내지 20 중량부로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 음극 합재층 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부; 3 내지 10 중량부; 8 내지 15 중량부; 13 내지 18 중량부; 또는 2 내지 7 중량부로 포함될 수 있다.
- [0151] 본 발명은 음극활물질에 포함된 탄소 물질과 실리콘 물질의 함량을 상기와 같은 범위로 조절함으로써 전지의 초기 충방전 시 리튬 소모량과 비가역 용량 손실을 줄이면서 단위 질량당 충전 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0152] 하나의 예로서, 상기 음극활물질은 음극 합재층 100 중량부에 대하여 흑연  $95 \pm 2$  중량부와; 일산화규소( $\text{SiO}$ ) 입자 및 이산화규소( $\text{SiO}_2$ ) 입자가 균일하게 혼합된 혼합물  $5 \pm 2$  중량부를 포함할 수 있다. 본 발명은 음극활물질에 포함된 탄소 물질과 실리콘 물질의 함량을 상기와 같은 범위로 조절함으로써 전지의 초기 충방전 시 리튬 소모량과 비가역 용량 손실을 줄이면서 단위 질량당 충전 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0153] 또한, 상기 음극 합재층은  $100 \mu\text{m}$  내지  $200 \mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가질 수 있고, 구체적으로는  $100 \mu\text{m}$  내지  $180 \mu\text{m}$ ,  $100 \mu\text{m}$  내지  $150 \mu\text{m}$ ,  $120 \mu\text{m}$  내지  $200 \mu\text{m}$ ,  $140 \mu\text{m}$  내지  $200 \mu\text{m}$  또는  $140 \mu\text{m}$  내지  $160 \mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가질 수 있다.
- [0154] 아울러, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 구리나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리된 것을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질과의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 아울러, 상기 음극 집전체의 평균 두께는 제조되는 음극의 도전성과 총 두께를 고려하여  $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 에서 적절하게 적용될 수 있다.
- [0155] 또한, 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌; 유리섬유; 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있으며, 경우에 따라서는, 상기 시트나 부직포와 같은 다공성 고분자 기재에 무기물 입자/유기물 입자가 유기 바인더 고분자에 의해 코팅된 복합 분리막이 사용될 수도 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 아울러, 상기 분리막의 기공 직경은 평균  $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 두께는 평균  $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0156] 한편, 상기 양극과 음극은 젤리롤 형태로 권취되어 원통형 전지, 각형 전지 또는 파우치형 전지에 수납되거나, 또는 폴딩 또는 스택앤폴딩 형태로 파우치형 전지에 수납될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0157] 또한, 본 발명에 따른 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어질 수 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.
- [0158] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0159] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0160] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_5\text{Ni}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0161] 상기 리튬염은 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB10Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , 클로로보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐보론산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0162] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환된 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼불화알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄소 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0164] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0165] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0167] **실시예 1. 리튬 이차전지용 양극의 제조**

[0168] 호모 믹서(homo mixer)에 N-메틸피롤리돈을 주입하고, 양극 슬러리 고형분 100 중량부에 대하여 양극 첨가제로서  $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$  5 중량부; 도전제로서 카본 블랙 2 중량부; 및 바인더로서 PVdF 1 중량부를 칭량하여 투입한 다음, 2,000rpm에서 30분 동안 1차 혼합하여 양극 제조용 선분산액을 제조하였다. 이때, 선분산액 제조 시 온도와 습도는 각각 20~25℃ 및 3%로 조절하였다.

[0169] 그런 다음, 제조된 선분산액이 있는 호모 믹서에 양극 슬러리 고형분 100 중량부에 대하여 양극활물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  91 중량부; 및 바인더로서 PVdF 1 중량부를 칭량하여 투입하고, 2,500rpm에서 30분 동안 2차 혼합을 수행하여 리튬 이차전지용 양극 슬러리를 제조하였다.

[0170] 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 다음 100℃에서 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 양극 합재층의 총 두께는 130 $\mu\text{m}$ 이었고, 제조된 양극의 총 두께는 약 200 $\mu\text{m}$ 이었다.

[0172] **비교예 1. 리튬 이차전지용 양극의 제조**

[0173] 실시예 1에서 양극 첨가제를 사용하지 않는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.

[0175] **비교예 2. 리튬 이차전지용 양극의 제조**

[0176] 호모 믹서(homo mixer)에 N-메틸피롤리돈을 주입하고, 양극 슬러리 고형분 100 중량부에 대하여 양극활물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  91 중량부; 양극 첨가제로서  $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$  5 중량부; 도전제로서 카본 블랙 2 중량부; 및 바인더로서 PVdF 2 중량부를 칭량하여 투입한 다음, 2,000rpm에서 60분 동안 혼합하여 리튬 이차전지용 양극 슬러리를 제조하였다. 이때, 혼합 시 온도와 습도는 각각 20~25℃ 및 3%로 조절하였다.

[0177] 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 다음 100℃에서 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 양극 합재층의 총 두께는 130 $\mu\text{m}$ 이었고, 제조된 양극의 총 두께는 약 200 $\mu\text{m}$ 이었다.

[0179] **비교예 3. 리튬 이차전지용 양극의 제조**

[0180] 호모 믹서(homo mixer)에 N-메틸피롤리돈을 주입하고, 양극 슬러리 고형분 100 중량부에 대하여 양극 첨가제로서  $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$  5 중량부; 및 바인더로서 PVdF 1 중량부를 칭량하여 투입한 다음, 2,000rpm에서 30분 동안 1차 혼합하여 양극 제조용 선분산액을 제조하였다. 이때, 선분산액 제조 시 온도와 습도는 각각 20~25℃ 및 3%로 조절하였다.

[0181] 그런 다음, 제조된 선분산액이 있는 호모 믹서에 양극 슬러리 고형분 100 중량부에 대하여 양극활물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  91 중량부; 도전재로서 카본 블랙 2 중량부; 및 바인더로서 PVdF 1 중량부를 칭량하여 투입하고, 2,500rpm에서 30분 동안 2차 혼합을 수행하여 리튬 이차전지용 양극 슬러리를 제조하였다.

[0182] 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 다음 100℃에서 건조하고 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 양극 합제층의 총 두께는 130 $\mu\text{m}$ 이었고, 제조된 양극의 총 두께는 약 200 $\mu\text{m}$ 이었다.

[0184] **비교예 4 및 5. 리튬 이차전지용 양극의 제조**

[0185] 선분산액 제조 시 온도와 습도를 하기 표 1에 나타난 바와 같이 조절한 것으로 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.

**표 1**

[0186]

	온도	상대습도
비교예 4	50℃	3%
비교예 5	20~25℃	50%

[0189] **실시예 2 및 비교예 6~10. 리튬 이차전지의 제조**

[0190] 음극활물질인 천연 흑연 및 규소( $\text{SiO}_x$ , 단,  $1 \leq x \leq 2$ ) 입자와; 바인더인 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 준비하고, 양극 슬러리를 제조하는 방식과 동일한 방식으로 음극 슬러리를 준비하였다. 이때, 음극 합제층 제조 시 사용되는 흑연은 천연 흑연(평균 입도: 0.01~0.5 $\mu\text{m}$ )이고, 규소( $\text{SiO}_x$ ) 입자는 0.9~1.1 $\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 갖는 것을 사용하였다. 준비된 음극 슬러리를 구리 집전체의 일면에 도포한 다음 100℃에서 건조하고 압연하여 음극을 제조하였다. 이때, 음극 합제층의 총 두께는 150 $\mu\text{m}$ 이었고, 제조된 음극의 총 두께는 약 250 $\mu\text{m}$ 이었다.

[0191] 상기 음극과 앞서 실시예 1 및 비교예 1~5에서 제조된 양극 사이에 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 분리막 (두께: 약 16 $\mu\text{m}$ )이 개재되도록 적층하고 전해액로 E2DVC를 주입하여 풀셀(full cell) 형태의 셀을 제작하였다.

[0192] 여기서, "E2DVC"란 카보네이트계 전해액의 일종으로서, 에틸렌카보네이트(EC):디메틸카보네이트(DMC):디에틸카보네이트(DEC)=1:1:1 (부피비)의 혼합물에, 리튬 헥사플루오로 포스페이트( $\text{LiPF}_6$ , 1.0M) 및 비닐카보네이트(VC, 2 중량%)를 혼합한 용액을 의미한다.

**표 2**

[0193]

리튬 이차전지용 양극	리튬 이차전지
실시예 1	실시예 2
비교예 1	비교예 6
비교예 2	비교예 7
비교예 3	비교예 8
비교예 4	비교예 9
비교예 5	비교예 10

[0196] 실험예.

[0197] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극의 성능을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0199] 가) 전극 면저항 평가

[0200] 실시예 1과 비교예 1~5에서 제조된 양극을 대상으로, 4점 프로브(4-point probe) 방식으로 전극의 면저항을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 3 및 도 1에 나타내었다.

[0202] 나) 충방전 시 탈기된 산소 가스량 평가

[0203] 실시예 2와 비교예 6~10에서 제조된 리튬 이차전지를 대상으로, 55℃에서 3.5V 및 1.0C 조건으로 초기 충전 (formation)을 진행하였으며, 상기 초기 충전을 수행하면서 양극에서 발생하는 가스를 탈기하여 초기 충전 시 발생하는 산소 가스의 함량을 분석하였다. 그런 다음, 45℃에서 각각 0.3C 조건으로 50회 충방전을 반복 수행하여 각 충방전 시 산소 가스의 함량을 추가 분석하였으며, 분석된 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[0205] 다) 충방전 용량 및 유지율 평가

[0206] 실시예 2와 비교예 6~10에서 제조된 리튬 이차전지를 대상으로, 25℃의 온도에서 0.1C의 충전 전류로 충전 중지 전압 4.2~4.25 V까지 충전하고, 중지전압에서 전류밀도가 0.01C가 될 때까지 충전을 수행하여 활성화시켰다. 이후, 0.1C의 방전 전류로 중지전압 2V까지 방전시키고, 단위 질량당 초기 충방전 용량을 측정하였다.

[0207] 그런 다음, 45℃에서 각각 0.3C 조건으로 50회 충방전을 반복 수행하면서 충방전 시 용량을 측정하였으며, 50회 충방전을 수행한 이후 충방전 용량 유지율을 산출하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0208]	전극 저항		산소 가스 발생량 [ml/g]		초기 충방전 용량 [Ah]	용량 유지율
	측정값 [ $\Omega/cm$ ]	$R_{LCZO}/R_0$	1회 충방전	50회 충방전		
실시예 2	$2.4 \pm 0.25$	$\approx 1.2$	86	12	103.2	92.5%
비교예 6	$2.0 \pm 0.1$	-	20	14	98.3	88.8%
비교예 7	$5.5 \pm 0.5$	$\approx 2.75$	116	40	100.1	89.1%
비교예 8	$3.2 \pm 0.02$	$\approx 1.6$	91	19	101.8	88.9%
비교예 9	$3.4 \pm 0.1$	$\approx 1.7$	101	68	100.6	86.5%
비교예 10	$3.3 \pm 0.02$	$\approx 1.65$	107	78	99.5	85.7%

[0210] 상기 표 3 및 도 1을 참고하면, 본 발명에 따라 제조된 실시예의 리튬 이차전지용 양극은 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유함에도 불구하고 전극의 면저항이 낮아 양극 첨가제를 포함하지 않는 양극의 면저항( $R_0$ )과 차이가 크지 않아  $R_{LCZO}/R_0$ 값이 1.5 미만으로 나타났으며, 이를 포함하는 실시예의 리튬 이차전지는 초기 충방전 용량이 102 Ah 이상으로 높을 뿐만 아니라, 91% 이상의 높은 용량 유지율을 나타냈다. 또한, 상기 리튬 이차전지는 초기 충방전 이후 발생하는 산소 가스의 양이 현저히 저감되어 안전성이 높은 것으로 확인되었다.

[0211] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 비가역 첨가제로서 양극 합재층에 화학식 1로 나타내는 양극 첨가제를 함유하는 선분산액을 이용하여 제조되고, 상기 양극 첨가제의 사용 여부에 따른 전극 면저항 비율이 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써 충방전 시 발생하는 산소 가스량을 저감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이차전지의 충방전 효율을 용이하게 향상시킬 수 있는 이점이 있다.

[0213] 이상에서는 본 발명 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0214] 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

**도면**

**도면1**

