

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일

2019년 1월 17일 (17.01.2019)

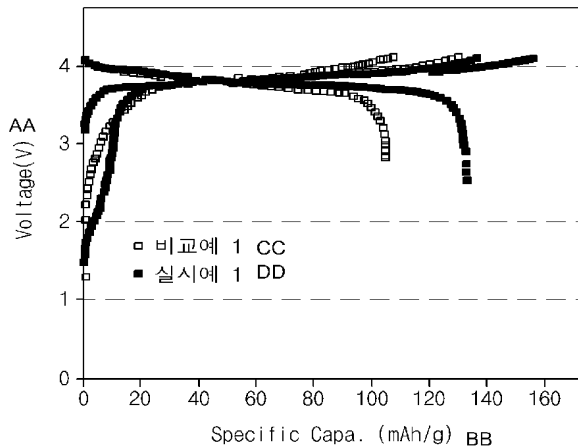
WIPO | PCT

WO 2019/013511 A2

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/13* (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01) TUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/007766
- (22) 국제출원일: 2018년 7월 9일 (09.07.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0087275 2017년 7월 10일 (10.07.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTI- (72) 발명자: 민지원 (MIN, Ji Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김석구 (KIM, Seok Koo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김영식 (KIM, Youngsik); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 필레야니스 (DOELLE, Janis); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 허성우 (HEO, Seongwoo); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 임영준 (LIM, Youngjun); 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Voltage (V)
BB ... Specific Capa. (mAh/g)
CC ... Comparative example 1
DD ... Example 1

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode for a lithium secondary battery, a manufacturing method therefor, and a lithium secondary battery comprising the same, the positive electrode comprising a positive electrode mixture layer formed on a positive electrode current collector, wherein the positive electrode mixture layer comprises a positive electrode active material and a lithium ion additive, wherein the lithium ion additive is a lithium ion conductive ceramic material represented by chemical formula 1 below, and wherein the lithium ion conductive ceramic material has a structure in which lithium ions are additionally inserted into

[다음 쪽 계속]



WO 2019/013511 A2

- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도로 공개함 (규칙 48.2(g))

empty sites having a Na super ionic conductors-type (NASICON-type) structure. [Chemical formula 1] $Li_{1+x1+y1}M^1_{2-x1}M^2_{x1}(PO_4)_3$ wherein, M^1 is at least one of Ti and Ge; M^2 is at least one selected from the group consisting of Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y, and La; and $0 < x1 \leq 0.3$ and $1.7 \leq y1 \leq 2.0$.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 집전체 상에 형성된 양극 합제층을 포함하며, 상기 양극 합제층은 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함하고, 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이고, 상기 리튬이온 전도성 세라믹 물질은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(site)에 리튬이온이 추가적으로 삽입된 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. [화학식 1] $Li_{1+x1+y1}M^1_{2-x1}M^2_{x1}(PO_4)_3$ 화학식 1에서, M^1 은 Ti 및 Ge 중 적어도 1종 이상이고, M^2 는 Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y 및 La로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, $0 < x1 \leq 0.3$, $1.7 \leq y1 \leq 2.0$ 이다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
 [2] 본 출원은 2017년 7월 10일자 한국 특허 출원 제10-2017-0087275호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

- [3]
 [4] 기술분야
 [5] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [8] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하고 있는 양극과, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하고 있는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 미세 다공성 분리막이 개재된 전극 조립체에 리튬 이온을 함유한 전해질이 포함되어 있는 전지를 의미한다.
- [9] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 결정질 또는 비정질 탄소 또는 탄소 복합체 등이 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 전극 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 분리막과 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 이차전지를 제조한다.
- [10] 고용량 리튬 이차전지를 개발하기 위해서는 음극의 효율을 높이는 것이 중요하다. 비가역 용량이 큰 실리콘 합금 계열 등의 음극 효율을 높이기 위해서 비가역 첨가제로서 사용되는 물질들이 많이 연구되었으나, 대부분 작동 전압대에서 가역적인 충방전이 발생하여 전지의 성능에 부정적인 영향을 미쳤다. 따라서, 충방전에 기여하지 않는 비가역 첨가제로서의 리튬이온 공급 물질의 개발이 필요한 실정이다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 초기 충전과정에서 리튬이온을 제공하고, 그 이후 충방전에는 기여하지 않는 새로운 비가역 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 양극 집전체 상에 형성된 양극 합제층을 포함하며, 상기 양극 합제층은 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함하고, 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이고, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[15] [화학식 1]

[16] $Li_{1+x1+y1}M^1_{2-x1}M^2_{x1}(PO_4)_3$

[17] 화학식 1에서, M^1 은 Ti 및 Ge 중 적어도 1종 이상이고, M^2 는 Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y 및 La로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, $0 < x1 \leq 0.3$, $1.7 \leq y1 \leq 2.0$ 이다.

[18]

[19] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하며, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[20]

[21] 또한, 본 발명은 양극 집전체 상에, 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함하는 양극 합제층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이고, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

[22] [화학식 1]

[23] $Li_{1+x1+y1}M^1_{2-x1}M^2_{x1}(PO_4)_3$

[24] 화학식 1에서, M^1 은 Ti 및 Ge 중 적어도 1종 이상이고, M^2 는 Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y 및 La로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, $0 < x1 \leq 0.3$, $1.7 \leq y1 \leq 2.0$ 이다.

[25]

발명의 효과

[26] 본 발명에 따르면, 초기 충전과정에서 리튬이온을 제공하고, 그 이후 충방전에는 기여하지 않는 새로운 비가역 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용

양극을 제공함으로써, 음극 효율을 효과적으로 높이고, 고용량의 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

[27]

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[29] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온 첨가제를 사용한 리튬 이차전지의 모식도이다.

[30] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극을 사용한 리튬 이차전지 셀의 초기 용량을 나타낸 그래프이다.

[31] 도 4는 실시예 2에 따른 양극을 사용한 리튬 이차전지 셀의 초기 용량 및 30회 사이클 진행에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.

[32] 도 5는 실시예 3에 따른 양극을 사용한 리튬 이차전지 셀의 초기 용량 및 30회 사이클 진행에 따른 용량을 나타낸 그래프이다.

[33]

발명의 실시를 위한 형태

[34] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[35]

[36] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극은 양극 집전체 상에 형성된 양극 합제층을 포함하며, 상기 양극 합제층은 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함한다. 이때, 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이다.

[37] [화학식 1]

[38] $\text{Li}_{1+x_1+y_1}\text{M}^1_{2-x_1}\text{M}^2_{x_1}(\text{PO}_4)_3$

[39] 화학식 1에서, M¹은 Ti 및 Ge 중 적어도 1종 이상이고, M²는 Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y 및 La로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, $0 < x_1 \leq 0.3$, $1.7 \leq y_1 \leq 2.0$ 이다.

[40] 본 발명의 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 구조를 갖는다. 상기 화학식 1에서, y₁에 해당하는 몰비가 빈 사이트(vacancy site)에 추가로 삽입된 리튬 이온의 몰비일 수 있다.

[41]

- [42] 도 1은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [43] 도 1을 참조하면, 기존의 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질의 구조는 리튬 이온 사이트(occupied Li site)가 존재하고, 빈 사이트(vacancy site)가 존재한다. 본 발명에 따른 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 이러한 기존의 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(vacancy site)에 리튬 이온을 추가로 삽입한 것을 의미한다. 상기 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 예를 들어, 기존의 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질, 예를 들어, 리튬 티타늄알루미늄 포스페이트(LTAP)에 n-부틸리튬(n-butyl lithium)을 첨가하여 제조할 수 있으나, 이에 반드시 제한되는 것은 아니며, 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(vacancy site)에 리튬 이온을 추가로 삽입된 것이라면 사용 가능하다.
- [44]
- [45] 보다 구체적으로, 본 발명의 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [46] [화학식 2]
- [47] $\text{Li}_{1+x2+y2}\text{Ti}_{2-x2}\text{Al}_{x2}(\text{PO}_4)_3$
- [48] 화학식 2에서, $0 < x2 \leq 0.3$, $1.7 \leq y2 \leq 2.0$ 이다.
- [49] 상기 화학식 2에서, y1에 해당하는 몰비가 빈 사이트(vacancy site)에 추가로 삽입된 리튬 이온의 몰비일 수 있다.
- [50] 가장 바람직하게는, 상기 리튬이온 첨가제는 $\text{Li}_3\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 일 수 있다.
- [51]
- [52] 본 발명의 양극은 상기 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질을 리튬이온 첨가제로서 포함한다. 즉, 본 발명의 양극은 양극 활물질과 함께, 리튬이온 첨가제로서 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질을 소량 혼합 포함한다.
- [53] 양극에서 제공하는 리튬 이온의 일부는 음극 표면에 SEI(Solid electrolyte interface)막을 형성하는데 소비될 수 있다. 따라서, 양극 활물질을 최대한 활용하기 위해서는 음극의 SEI(Solid electrolyte interface)막 형성에 소비되는 리튬 이온을 보완해주는 것이 필요하다. 이에, 본 발명은 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질을 리튬이온 첨가제로서 첨가하여 음극의 SEI(Solid electrolyte interface)막을 형성하는데 소비되는 리튬 이온을 추가로 공급하여, SEI(Solid electrolyte interface)막 형성에 양극 활물질의 리튬 이온이 소비되는 것을 방지하고 양극 활물질을 최대로 활용하여 가역 용량을 증가시킬 수 있다.

- [54] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온 첨가제를 사용한 리튬 이차전지의 모식도이다.
- [55] 도 2를 참조하면, 양극에 포함된 리튬이온 첨가제로부터 공급되는 리튬이온이 음극 표면에 SEI(Solid electrolyte interface)막을 형성하는데에 소비되고, 양극 활물질로부터 공급되는 리튬이온이 충방전에 기여한다.
- [56] 또한, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 높은 이온전도도를 가지기 때문에, 이후 사이클에서는 고체 전해질의 특징을 가져 원활한 리튬 이온의 전도에 도움을 줄 수 있다.
- [57]
- [58] 한편, 종래의 음극 효율을 높이기 위해 사용된 리튬이온 첨가제는 대부분 전지의 작동 전압 영역인 약 3.0V~4.5V(vs. Li/Li⁺)에서 가역적인 충방전이 발생하여 전지의 성능에 부정적인 영향을 미쳤다. 그러나, 본 발명의 상기 리튬이온이 추가적으로 삽입된 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 작동 전압 영역이 약 2.5V(vs. Li/Li⁺)로 초기 충전 과정에서 리튬 이온을 제공하고, 그 이후 충방전 전압 영역인 약 3.0V~4.5V에는 영향을 미치지 않는 효과적인 비가역 첨가제로서 작용할 수 있다.
- [59] 따라서, 본 발명의 상기 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조를 갖는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질을 리튬이온 첨가제로서 포함하는 양극은 음극 효율을 효과적으로 높이고, 고용량의 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.
- [60]
- [61] 본 발명의 상기 양극 활물질은 통상적으로 양극 활물질로서 사용되는 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나, 화학식 Li_{1+n}Mn_{2-n}O₄ (여기서, n은 0 ~ 0.33), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물, 화학식 LiNi_{1-m}M^a_mO₂ (여기서, M^a= Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, m= 0.01 ~ 0.3)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물, 화학식 LiMn_{2-z}M^b_zO₂ (여기서, M^b = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, z= 0.01 ~ 0.1) 또는 Li₂Mn₃M^cO₈ (여기서, M^c = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물, LiNi_rMn_{2-r}O₄(여기서, r= 0.01 ~ 1)로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄) 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [62] 또는, 상기 양극 활물질로서 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [63] [화학식 3]

[64] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d\text{O}_2$

[65] 상기 식에서, Q은 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $0.9 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$ 이다. 보다 바람직하게는 $0 \leq b+c \leq 0.7$ 일 수 있다.

[66] 상기 양극 활물질은 보다 바람직하게는 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2), 리튬 망간 산화물(LiMn_2O_4), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4) 및 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 전이금속 복합 산화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기와 같은 양극 활물질을 적용함으로써 고용량 전지를 구현할 수 있다..

[67]

[68] 상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제는 상기 양극 합제층 전체 중량에 대하여 80 내지 98중량%로 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 85 내지 98중량%, 가장 바람직하게는 90 내지 95중량%로 포함할 수 있다.

[69] 이때, 상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제는 6:4 내지 9.5:0.5의 중량비로 포함될 수 있고, 보다 바람직하게는 8:2 내지 9:1, 가장 바람직하게는 8.5:1.5 내지 9:1로 포함될 수 있다. 상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제가 상기 중량비 범위 내로 포함되면, 리튬이온 첨가제로부터 SEI(Solid electrolyte interface)막 형성에 소비되는 만큼의 적정량의 리튬이온을 추가로 공급할 수 있기 때문에 음극 효율을 더욱 효과적으로 높이고, 가역 용량을 증가시킬 수 있으면서도, 나아가, 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P)에 영향을 미치지 않아 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P) 변화로 인한 전지 성능 저하를 막을 수 있다.

[70]

[71] 상기 양극 합제층은 상기 양극 활물질 및 상기한 리튬이온 첨가제를 포함하고, 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[72] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 합제층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[73]

[74] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),

비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 합제층(20) 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[75]

[76] 본 발명의 상기한 리튬 이차전지용 양극의 제조방법을 설명한다.

[77] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극의 제조방법은 양극 집전체 상에, 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함하는 양극 합제층을 형성하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이고, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 구조를 갖는다.

[78] [화학식 1]

[79] $\text{Li}_{1+x1+y1}\text{M}^1_{2-x1}\text{M}^2_{x1}(\text{PO}_4)_3$

[80] 화학식 1에서, M^1 은 Ti 및 Ge 중 적어도 1종 이상이고, M^2 는 Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y 및 La로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, $0 < x1 \leq 0.3$, $1.7 \leq y1 \leq 2.0$ 이다.

[81]

[82] 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 4로 표시되는 리튬 티타늄알루미늄 포스페이트(LTAP)에 n-부틸리튬(n-butyl lithium)을 첨가하여 제조할 수 있다.

[83] [화학식 4]

[84] $\text{Li}_{1+x3}\text{Ti}_{2-x3}\text{Al}_{x3}(\text{PO}_4)_3$

[85] 화학식 4에서, $0 < x3 \leq 0.3$ 이다.

[86] 상기 화학식 4로 표시되는 리튬 티타늄알루미늄 포스페이트(LTAP)와 n-부틸리튬(n-butyl lithium)을 반응시켜, 화학식 4로 표시되는 리튬 티타늄알루미늄 포스페이트(LTAP)의 빈 사이트(vacancy site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 리튬 티타늄알루미늄 포스테이트(lithiated LTAP)을 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 리튬 티타늄알루미늄 포스테이트(lithiated LTAP)는 예를 들어, $\text{Li}_3\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ 일 수 있다.

[87] 다만, 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 리튬 이온 전도성 세라믹 물질의 제조방법은, 기존의 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 리튬 이온 전도성 세라믹 물질의 빈 사이트(vacancy site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입되도록 합성하는 방법이라면 특별히 제한되지는 않는다.

- [88]
- [89] 상기 양극 합제층을 형성하는 단계는, 먼저, 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함하고, 도전제 및 바인더를 더 포함하는 양극 형성용 조성물을 제조할 수 있다. 상기 양극 활물질, 리튬이온 첨가제, 도전제 및 바인더의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [90] 상기 양극 형성용 조성물을 형성하는 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 라디칼 폴리머가 코팅된 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [91] 다음으로, 상기 양극 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 양극을 제조할 수 있다.
- [92] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체(10) 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [93] 한편, 다른 방법으로, 상기 양극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 양극을 제조할 수도 있다.
- [94]
- [95] 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [96]
- [97] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 설퍼레이터 및 전해질을 포함한다. 이때, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 설퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [98]
- [99] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체

상에 위치하는 음극 합제층을 포함한다.

- [100] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [101]
- [102] 상기 음극 합제층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함할 수 있다.
- [103] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 마나뎀 산화물, 리튬 티타늄 산화물, 리튬 마나뎀 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [104]
- [105] 또한, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [106]
- [107] 상기 음극 합제층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [108]

[109] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P)이 1.1 내지 1.3, 보다 바람직하게는 1.1 내지 1.2, 가장 바람직하게는 1.1 내지 1.15일 수 있다. 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P)이 상기 범위 내를 만족하면 리튬 이차 전지의 가역적인 충방전을 보다 효과적으로 유지할 수 있다. 또한, 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P)이 상기 범위일 때에, 양극에 포함되는 상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제가 6:4 내지 9.5:0.5의 중량비로 포함됨으로써, 리튬이온 첨가제로부터 SEI(Solid electrolyte interface)막 형성에 소비되는 만큼의 적정량의 리튬이온을 추가로 공급할 수 있기 때문에 음극 효율을 더욱 효과적으로 높이고, 가역 용량을 증가시킬 수 있으면서도, 나아가, 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P)에 영향을 미치지 않아 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P) 변화로 인한 전지 성능 저하를 막을 수 있다.

[110]

[111] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 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.

[112]

[113] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[114] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[115] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매;

시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설펜포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[116]

[117] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[118]

[119] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[120]

[121] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화,

- 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [122] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [123] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.
- [124] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.
- [125] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [126]
- [127] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [128]
- [129] 제조예
- [130] LiCl, Al(NO₃)₃·9H₂O, NH₄H₂PO₄, Ti(OC₄H₉)₄를 5.51:11.25:34.51:57.85의 중량비로 증류수에 혼합하였다. 24시간 동안 볼 밀링(ball-milling)한 후, 스프레이-드라이(spray-dry)를 통한 전구체(precursor)를 제조하였다. 상기 전구체를 700°C 열처리하여 Li_{1.3}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃ 분말을 합성하였다. 합성 분말과 n-부틸 리튬(n-butyl lithium(solution in hexane))을 1:6의 몰 비로 반응시켰다. 합성 물질 분말을 필터(filter)하여 Li_{1.3+1.7}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃을 얻었다.
- [131]
- [132] 실시예 1
- [133] LiCoO₂, 상기 제조예에서 제조된 Li_{1.3+1.7}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃, 카본 블랙, PVDF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에 중량비로 81:9:5:5의 비율로 혼합(LCO:Li_{1.3+1.7}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃=9:1)하여 양극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [134]
- [135] 실시예 2
- [136] LiCoO₂, 상기 제조예에서 제조된 Li_{1.3+1.7}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃, 카본 블랙, PVDF 바인더를 76.5:13.5:5:5의 중량비로 혼합(LCO:Li_{1.3+1.7}Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃=8.5:1.5)한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극을 제조하였다.
- [137]

[138] 실시예 3

[139] LiCoO_2 , 상기 제조예에서 제조된 $\text{Li}_{1.3+1.7}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$, 카본 블랙, PVDF 바인더를 72:18:5:5의 중량비로 혼합($\text{LCO}:\text{Li}_{1.3+1.7}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3=8:2$)한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극을 제조하였다.

[140]

[141] 비교예 1

[142] LiCoO_2 , 카본 블랙, PVDF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에 중량비로 90:5:5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[143]

[144] [실험예: 전지 용량 평가]

[145] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 양극을 각각 사용하였다.

[146] 또, 음극 활물질로서 천연흑연, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 음극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체의 일면에 도포하여 음극을 제조하였다. 이때, 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P)은 1.1로 하였다.

[147] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은

에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다.

[148] 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차 전지 셀(full cell)에 대해 25°C에서 CCCV 모드로 0.1C, 4.1V가 될 때까지 충전하고, 0.1C의 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전하여 30회 충방전 실험을 진행하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 3 내지 5에 나타내었다.

[149]

[150] [표1]

	C-rate	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	용량유지율(@30회 cycle)
실시예1	0.1	150	127	92.1%(@30회 용량 117mAh/g)
실시예2	0.1	144	121	97.5%(@30회 용량 118mAh/g)
실시예3	0.1	151	122	82.7%(@30회 용량 101mAh/g)
비교예1	0.1	129	100	80.7%(@30회 용량 84mAh/g)

[151] 상기 표 1을 참조하면, 양극 활물질과 함께 리튬 이온이 추가적으로 삽입된

나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 리튬 이온 전도성 세라믹 물질을 첨가제로서 혼합한 실시예 1 내지 3은 리튬이온 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여 용량이 증가되고, 수명 특성도 향상된 것을 확인할 수 있다. 특히, 도 3을 참조하면 리튬이온 첨가제를 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여 양극 활물질 및 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 리튬 이온 전도성 세라믹 물질을 9:1로 첨가한 실시예 1의 경우 초기 용량이 현저히 증가된 것을 확인할 수 있다.

- [152] 또한, 도 4 및 도 5를 양극 활물질 및 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이 8.5:1.5 내지 9:1의 중량비로 혼합된 실시예 1 및 실시예 2의 경우 용량 증가가 현저하면서도, 30회 사이클 후에도 용량 유지율이 더욱 우수하였다.

청구범위

- [청구항 1] 양극 집전체 상에 형성된 양극 합제층을 포함하며,
 상기 양극 합제층은 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함하고,
 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이고,
 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극.
 [화학식 1]

$$\text{Li}_{1+x1+y1}\text{M}^1_{2-x1}\text{M}^2_{x1}(\text{PO}_4)_3$$
 화학식 1에서, M¹은 Ti 및 Ge 중 적어도 1종 이상이고, M²는 Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y 및 La로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, 0<x1≤0.3, 1.7≤y1≤2.0이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이차전지용 양극.
 [화학식 2]

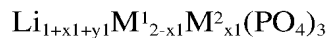
$$\text{Li}_{1+x2+y2}\text{Ti}_{2-x2}\text{Al}_{x2}(\text{PO}_4)_3$$
 화학식 2에서, 0<x2≤0.3, 1.7≤y2≤2.0이다.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 리튬이온 첨가제는 Li₃Ti_{1.7}Al_{0.3}(PO₄)₃인 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제는 6:4 내지 9.5:0.5의 중량비로 포함되는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제는 상기 양극 합제층 전체 중량에 대하여 80 내지 98중량%로 포함되는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 양극 활물질은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함하는 리튬 전이금속 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), 리튬 망간 산화물(LiMn₂O₄), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄) 및 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 전이금속 복합 산화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.
 [화학식 3]



상기 화학식 3에서, Q는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $0.9 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$ 이다.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 양극 합제층은 도전재 및 바인더를 더 포함하는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 9] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하며, 상기 양극은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 이차전지용 양극인 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 양극의 용량에 대한 상기 음극의 용량의 비율(N/P)은 1.1 내지 1.3인 리튬 이차전지.
- [청구항 11] 양극 집전체 상에, 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제를 포함하는 양극 합제층을 형성하는 단계를 포함하며,
상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이온 전도성 세라믹 물질이고, 상기 리튬 이온 전도성 세라믹 물질은 나시콘 타입(NASICON-type, Na super ionic conductors-type) 구조의 빈 사이트(site)에 리튬 이온이 추가적으로 삽입된 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

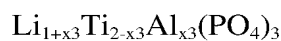
[화학식 1]



화학식 1에서, M¹은 Ti 및 Ge 중 적어도 1종 이상이고, M²는 Al, Cr, Ga, Fe, Sn, In, Lu, Y 및 La로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이며, $0 < x \leq 0.3$, $1.7 \leq y \leq 2.0$ 이다.

- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 리튬이온 첨가제는 하기 화학식 4로 표시되는 리튬 티타늄알루미늄 포스페이트(LTAP)에 n-부틸리튬(n-butyl lithium)을 첨가하여 제조하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

[화학식 4]



화학식 4에서, $0 < x \leq 0.3$ 이다.

- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 리튬이온 첨가제는 $\text{Li}_3\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}\text{(PO}_4)_3$ 인 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제는 6:4 내지 9.5:0.5의 중량비로 포함하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

[청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 양극 활물질 및 리튬이온 첨가제는 상기 양극 합제층 전체 중량에 대하여 80 내지 98중량%로 포함하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

[청구항 16] 제11항에 있어서,
상기 양극 활물질은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함하는 리튬 전이금속 산화물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

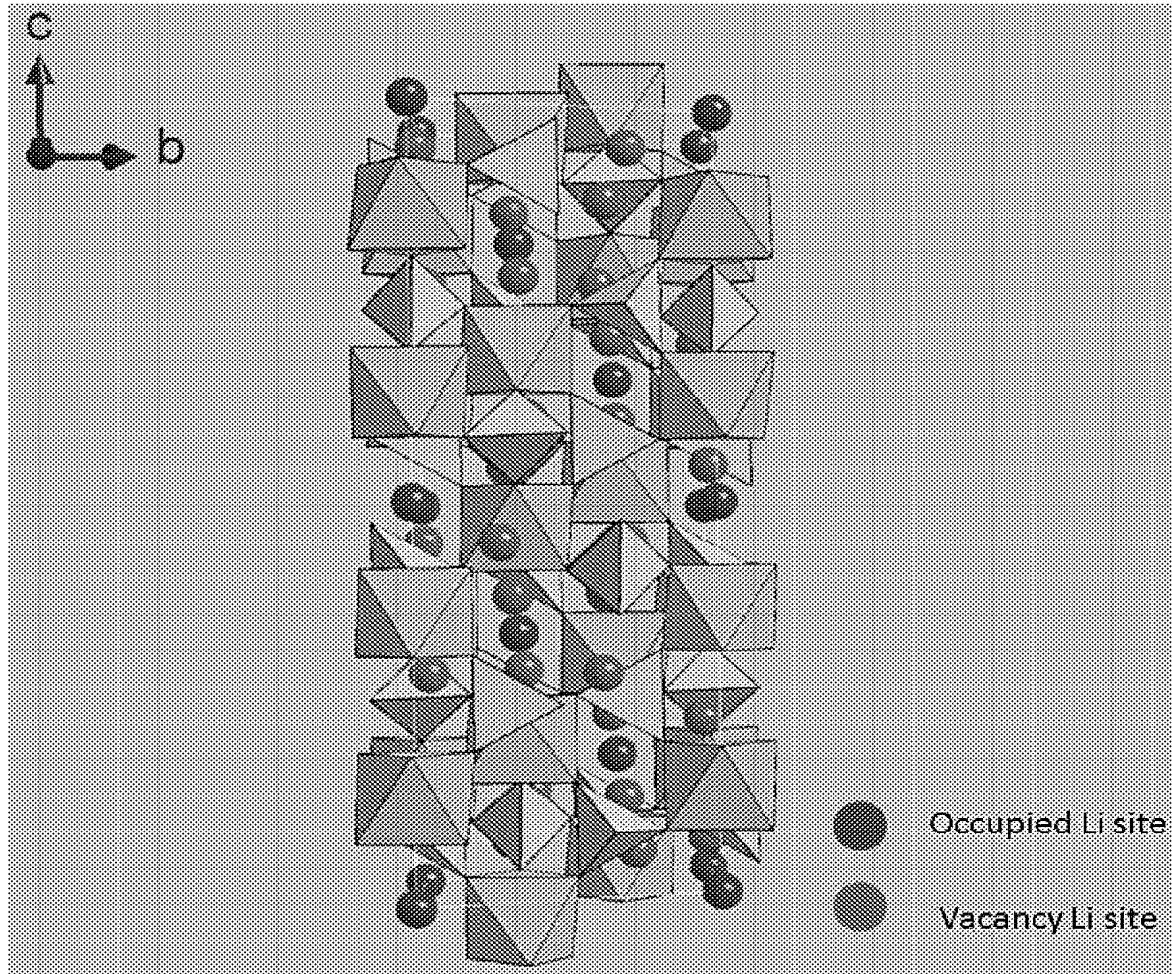
[청구항 17] 제11항에 있어서,
상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂), 리튬 망간 산화물(LiMn₂O₄), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄) 및 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 전이금속 복합 산화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

[화학식 3]

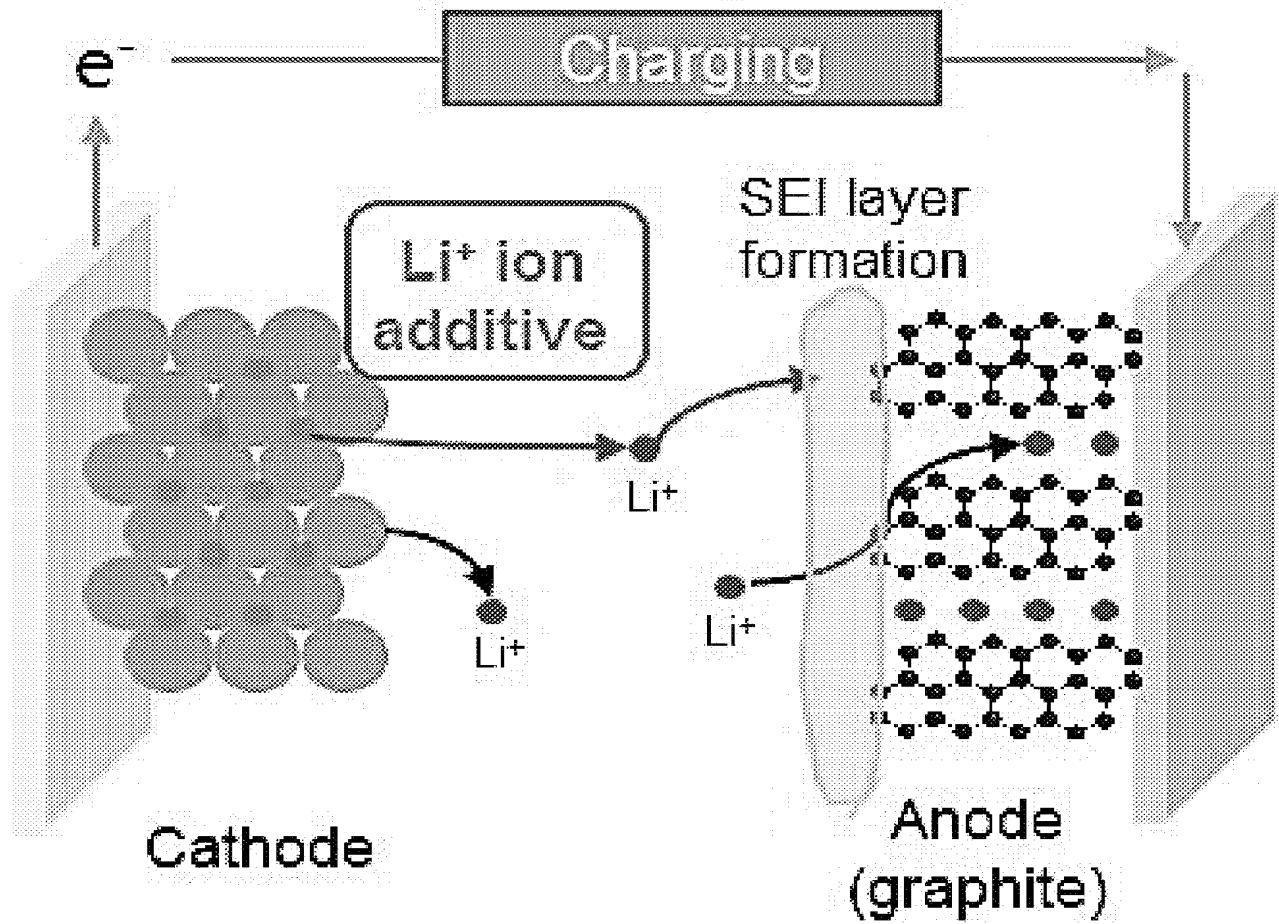


상기 화학식 3에서, Q는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $0.9 \leq a \leq 1.5$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$ 이다.

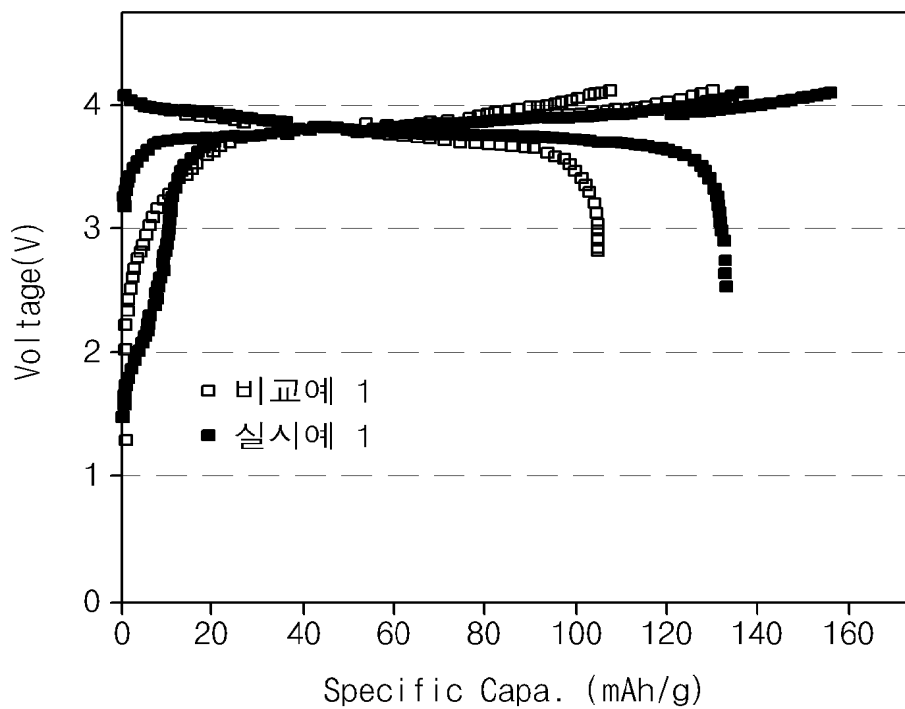
[도 1]



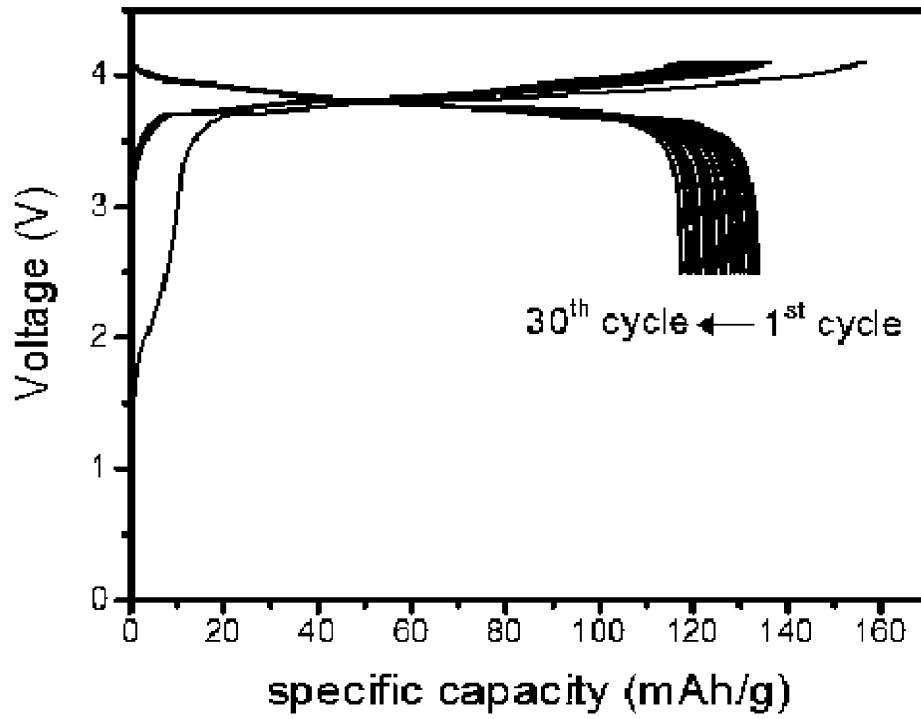
[도2]



[도3]



[圖4]



[圖5]

