



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월09일
(11) 등록번호 10-1134397
(24) 등록일자 2012년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) B60L 11/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0001015
(22) 출원일자 2010년01월06일
심사청구일자 2010년01월06일
(65) 공개번호 10-2010-0081953
(43) 공개일자 2010년07월15일
(30) 우선권주장
1020090000699 2009년01월06일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR100824931 B1*
KR1020070066453 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
장성균
대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구 106동 90
1호 (전민동, 나래아파트)
박홍규
대전광역시 유성구 노은로 353, 송림마을아파트
301동 1306호 (하기동)
박신영
대전광역시 유성구 유성대로 1741, 111동 1105호
(전민동, 세종아파트)
(74) 대리인
손창규

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

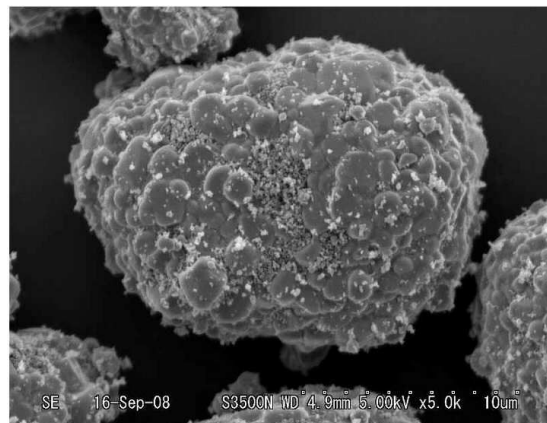
(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전해액과 반응성이 없는 산화물, 질화물, 황화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 화합물(비반응성 물질)과 탄소계 물질이 도포되어 있는 양극 활물질을 제공한다.



상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.15$, $0.4 \leq y \leq 0.9$ 이고, M은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위 구조에 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

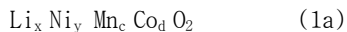
하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전해액과 반응성이 없는 산화물, 질화물, 황화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 화합물('비반응성 물질')과 탄소계 물질이 건식 도포되어 있으며, 상기 비반응성 물질 및 탄소계 물질은 리튬 니켈계 산화물의 표면과 물리적 결합에 의해 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:



상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.15$, $0.4 \leq y \leq 0.9$ 이고, M은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위에 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 하기 화학식(1a)로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.



상기 식에서, $c+d = 1-y$ 로서, $0.05 \leq c \leq 0.4$, $0.1 \leq d \leq 0.4$ 이다.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경(D50)은 3 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 1차 입자가 응집된 2차 입자의 형태이고, 1차 입자의 평균 입경은 0.01 내지 8 μm 이고, 2차 입자의 평균 입경은 3 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 비반응성 물질 또는 탄소계 물질은 평균 입경(D50)이 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경(D50)의 50% 이하인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 탄소계 물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 및 탄소 섬유로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 비반응성 물질: 탄소계 물질의 함량비는 90: 10 내지 10: 90(중량%)인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 비반응성 물질과 탄소계 물질은 상호 독립적인 상(phase)로 상기 리튬 니켈계 산화물의 표면에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 비반응성 물질과 탄소계 물질은 탄소계 물질이 비반응성 물질과 결합되어 있는 복합체 형태로 상기 리튬 니켈계 산화물의 표면에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 비반응성 물질 및 탄소계 물질은 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물 전체 표면의 20% 내지 80%를 도포하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 12

제 1 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 13

제 1 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 이차전지는 파워 툴(power tool), 전기차, 전기 이륜차, 또는 전기 골프 카트(electric golf cart)의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전해액과 반응성이 없는 산화물, 질화물, 황화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 화합물("비반응성 물질")과 탄소계 물질이 도포되어 있는 양극 활물질에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다.
- [0003] 특히, 환경 문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있으나, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [0004] 이러한 리튬 이차전지는 음극 활물질로는 탄소재료가 주로 사용되고 있고, 리튬 금속, 황 화합물 등의 사용도 고려되고 있다. 또한, 양극 활물질로는 주로 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정 구조의 LiMnO₂, 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 리튬 전이금속 산화물이 사용되고 있다.
- [0005] 그러나, 양극 활물질로 사용되는 리튬 전이금속 산화물은 전기 전도성이 낮고, 비수계 전해질을 사용함으로써 나타나는 낮은 이온 전도 특성에 의해 충방전 레이트 특성이 충분히 높지 못하다는 문제점도 존재한다.
- [0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 일부 선행기술들은 양극의 활물질 표면을 소정의 물질로 코팅하거나 표면처리하는 기술을 제시하고 있다. 예를 들어, 양극 활물질을 전도성 물질로 코팅하여 양극 활물질과 전해질 또는 고온에서 생성된 부산물과의 접촉 계면 저항을 낮추는 방법으로서, 도전성 고분자를 양극 활물질에 코팅하는 방법 등이 알려져 있다. 그러나, 충분한 전지 특성을 발휘하는 양극 활물질은 개발되지 못하고 있는 실정이다.
- [0007] 더욱이, 높은 에너지 밀도는 동시에 높은 위험성에 노출될 수 있음을 의미하므로, 에너지 밀도가 높을수록

발화, 폭발 등의 위험이 높아지는 문제점이 있다.

[0008] 이에, 다양한 접근 방식에서 많은 연구들이 수행되고 있지만, 아직까지 만족할 만한 성과를 거두지는 못하고 있는 실정이다. 모바일 기기의 복잡화, 다기능화에 따른 에너지 밀도의 향상 등에 의해 안전성은 더욱 큰 문제로 대두되고 있고, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 파워툴 등의 요구에 의해 리튬 이차전지의 레이트 특성은 더욱 향상될 필요가 있다.

[0009] 그러나, 안전성과 레이트 특성은 서로 상반되는 특성으로 이를 동시에 향상시키는 것은 매우 어려운 실정이며, 이에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 상태이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 리튬 니켈계 산화물의 표면에 비반응성 물질 및 탄소계 물질을 도포하여 양극 활물질을 제조하는 경우, 고온 안전성을 높이면서도 전기 전도성 및 이온 전도도의 향상에 의해 우수한 레이트 특성을 발휘할 수 있다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전해액과 반응성이 없는 산화물, 질화물, 황화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 화합물("비반응성 물질")과 탄소계 물질이 도포되어 있는 것으로 구성되어 있다.

[0013]
$$\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2 \quad (1)$$

[0014] 상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.15$, $0.4 \leq y \leq 0.9$ 이고, M은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위 구조에 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

[0015] 본 발명에 따른 리튬 니켈계 산화물은 그것의 표면에 전해액과 반응성이 없는 산화물, 질화물, 황화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 비반응성 물질과 탄소계 물질이 도포되어 있어서, 높은 전기 전도성 및 이온 전도도에 의해 우수한 레이트 특성을 발휘하면서도 고온에서 안전성을 유지하는 장점이 있다.

[0016] 구체적으로, 비반응성 물질이 도포됨으로써 전해액과 양극 활물질 사이에 계면을 형성하여, 양극 활물질이 전지의 이상 고온 상태 또는 외부 충격에 의해 전해액에 노출되어 다량의 산소의 방출과 함께 급격한 발열을 일으키는 것을 방지하여 전지가 발화, 폭발되는 것을 억제할 수 있으므로 고온 안전성을 높일 수 있다. 또한, 탄소계 물질은 전지 전도성 및 이온 전도도를 높여 레이트 특성 등을 향상시킬 수 있다.

[0017] 더욱이, 본 발명자들은 리튬 니켈계 산화물의 표면에 비반응성 물질과 탄소계 물질을 함께 도포하면 이들의 상호 작용에 의해 상승 효과를 발휘하는 바, 비반응성 물질이나 탄소계 물질을 단독으로 포함하는 경우에 비해 전지의 전지 성능과 고온 안전성 효과가 현저히 상승된다는 것을 확인하였다.

[0018] 상기 리튬 니켈계 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상으로서 니켈 고함량인 양극 활물질이다. 이와 같이, 다른 전이금속에 비해 니켈의 함량이 상대적으로 과량인 경우 2가 니켈의 비율이 상대적으로 높아진다. 이 경우 리튬 이온을 이동시킬 수 있는 전하의 양이 늘어나게 되므로 고용량을 발휘할 수 있다는 장점이 있다.

[0019] 상기 리튬 니켈계 산화물의 조성은, 화학식 1로 정의되는 특정 조건을 만족시켜야 한다.

[0020]
$$\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2 \quad (1)$$

[0021] 상기 식에서, $0.95 \leq x \leq 1.15$, $0.4 \leq y \leq 0.9$ 이고, M은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위 구조에 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

- [0022] 즉, 상기 리튬의 함량(x)는 0.95 ~ 1.15인 바, 리튬의 양이 1.15 보다 큰 경우, 특히 T=60℃에서 고전압(U=4.35V)으로 사이클 동안에 안전성이 낮아질 수 있으므로 문제가 있다. 반면에, x<0.95인 경우에는 낮은 레이트 특성을 나타내고, 가역 용량이 감소될 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 니켈(Ni)의 함량(y)은 망간 및 코발트에 비해 상대적으로 니켈 과잉의 조성으로서 0.4 ~ 0.9 이다. 니켈의 함량이 0.4 미만인 경우에는 높은 용량을 기대하기 어렵고, 반대로 0.9를 초과하는 경우에는 안전성이 크게 저하되는 문제가 있다.
- [0024] 상기 M은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위구조에 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는, Mn 및 Co일 수 있다.
- [0025] 하나의 바람직한 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈계 산화물은 하기 화학식(1a)로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물일 수 있다.
- [0026]
$$\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_c\text{Co}_d\text{O}_2 \quad (1a)$$
- [0027] 상기 식에서, c+d = 1-y로서, $0.05 \leq c \leq 0.4$, $0.1 \leq d \leq 0.4$ 이다.
- [0028] 상기 망간의 함량(c)이 0.05 보다 작으면 안전성이 나빠지고, 0.4 보다 크면 이동시킬 수 있는 전하의 양이 줄어들어 용량이 감소하게 된다.
- [0029] 또한, 상기 코발트의 함량 (d)은 0.1 ~ 0.4인 바, b>0.4으로 코발트의 함량이 지나치게 높은 경우, 원료 물질의 비용이 전체적으로 증가하고 충전 상태에서 Co^{4+} 는 불안정하여 안정성이 낮아지는 단점이 있으므로 바람직하지 않다. 반면에, 코발트의 함량이 지나치게 낮은 경우(b<0.1)에는 충분한 레이트 특성과 높은 분말 밀도를 동시에 달성하기 어렵다.
- [0030] 다만, 이러한 리튬 니켈계 산화물은 Ni이 다량 함유될수록 소성 과정 중 Ni^{2+} 이온의 함량이 높아지면서 고온에서 산소의 탈리가 심해지기 때문에 결정구조의 안정성이 낮고, 비표면적이 넓고 불순물 함량이 높아 전해액과의 반응성이 높으며 고온 안전성이 낮다는 단점이 있다.
- [0031] 이에, 본 발명에서는 비반응성 물질을 화학식 1의 양극 활물질의 표면에 도포함으로써 양극 활물질의 표면과 전해액의 반응을 최소화하여 고온 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [0032] 일반적으로 고온 안전성의 향상을 위해 부도체 물질을 표면에 도포할 경우, 소량 도포하면 안전성에 큰 영향을 주지 못하는 반면, 다량 도포할 경우에는 이온 경로에 영향을 주어 전기화학적 성능이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 전기적으로 부도체이므로 전기적 경로가 끊어질 수 있으며, 이에 따라 전지의 성능이 감소될 수 있다.
- [0033] 반면, 본 발명은 비반응성 물질 뿐만 아니라, 도전성이 우수한 탄소계 물질을 추가적으로 도포하는 바, 이온 및 전자의 이동성을 향상시켜 전도성을 보상한다.
- [0034] 상기 리튬 니켈계 산화물의 입자의 크기가 커지게 되면 결정 입자의 안정성이 향상되고, 이를 포함한 전지 제작이 용이해져 제조공정의 효율성을 높일 수 있으나, 양극 활물질의 입자 크기가 너무 크면, 전지셀 내부의 전해액과 반응하는 표면적이 감소되고, 이로 인해 고전압 저장 특성, 레이트 특성 등이 현저하게 나빠지는 경향이 있다는 문제점이 존재한다. 반면에, 상기 리튬 니켈계 산화물의 입자의 크기가 너무 작아지면, 고온 특성 등의 구조적 안정성이 떨어지는 문제가 발생한다. 이를 고려할 때, 상기 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경(D50)은 3 내지 20 μm 인 것이 바람직하다. 즉, 고온 특성 등 구조적 안정성이 상대적으로 우수하면서도 전해액 분해 등 부반응을 감소시킬 수 있다.
- [0035] 하나의 바람직한 예에서, 상기 리튬 니켈계 산화물은 1차 입자가 응집된 2차 입자의 형태일 수 있으며, 이 때, 1차 입자의 평균 입경은 0.01 내지 8 μm 이고, 2차 입자의 평균 입경은 3 내지 20 μm 인 것이 바람직하다.
- [0036] 상기 1차 입자의 입경의 크기가 작을수록 우수한 레이트 특성을 발휘할 수 있으나, 상기 입경 크기가 너무 작은 경우에는 상기 1차 입자의 비표면적이 매우 커지게 되어 상기 리튬 니켈계 산화물의 특성상 주로 표면에 위치하게 되는 불순물의 양이 많아지게 되고, 양극 제조시 가해지는 압력에 의하여 상기 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조가 깨질 수 있다는 문제점이 있다. 상기 1차 입자의 입경이 커지게 되면 상기 불순물의 양을 줄일 수 있으며 상기 2차 입자의 구조를 보다 잘 유지할 수 있으나, 상기 입경 크기가 너무 큰 경우에는 상기 레이트 특성이 나빠지는 문제점이 있다.

- [0037] 한편, 상기 2차 입자는 그 크기가 작을수록 리튬이온이 보다 잘 이동할 수 있으므로 레이트 특성이 우수해지는 반면에, 양극 제조시 입자 크기가 지나치게 작으면 입자들간의 응집에 의해 분산성이 저하된다는 문제점과 바인더의 사용량이 증가하게 되며 전지의 용량이 감소하게 되는 문제점이 있다.
- [0038] 상기 비반응성 물질은 전해액과 반응성이 없는 물질을 의미하며 산화물, 질화물, 황화물 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 들 수 있다.
- [0039] 구체적인 예에서, 상기 비반응성 물질은 산화알루미늄, 산화 마그네슘, 산화 지르코늄 등 산화물 및 알루미늄 플ورا이드, 마그네슘플ورا이드 등 플ورا이드 계열, 알루미늄 포스페이트 등 포스페이트 계열이 사용될 수 있으며, 이러한 물질들이 표면 안정성을 유지해 주는 것을 기 공지된 사실이다. 하지만 이러한 물질들이 활물질 표면에 있을 경우 전기화학적 성능이 감퇴되는 영향을 갖을 수 있다.
- [0040] 이러한 비반응성 물질은 양극 활물질과 전해액의 사이에서 계면을 형성함으로써, 상기 양극 활물질이 전지의 이상 고온 상태 또는 외부 충격에 의해 전해액에 노출되어 다량의 산소의 방출과 함께 급격한 발열을 일으키는 것을 방지하여 전지가 발화, 폭발되는 것을 억제할 수 있으므로 고온 안전성을 높일 수 있다.
- [0041] 다만, 이와 같이 안전성을 높이기 위해 전해액과 반응성이 없는 상기 비반응성 물질만을 도포하는 경우에는 전극의 저항이 증가하여 전지 성능의 저하를 가져오는 문제점이 있다.
- [0042] 따라서, 본 발명에서는 전지의 고온 안전성을 향상시키면서도 레이트 특성을 향상시키기 위하여 상기 비반응성 물질과 함께 상기 탄소계 물질을 도포한다.
- [0043] 상기 탄소계 물질은 양극 활물질 표면에 도포됨으로써 전기 전도성 및 이온 전도도를 높여 레이트 특성 등을 향상시킨다.
- [0044] 이러한 탄소계 물질의 예로는, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙 또는 탄소 섬유 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0045] 상기 비반응성 물질 또는 탄소계 물질은 평균 입경(D50)이 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경(D50)의 50% 이하인 것이 바람직하다.
- [0046] 구체적으로, 상기 비반응성 물질 및 탄소계 물질은 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 표면에 도포되는 바, 상기 비반응성 물질과 탄소계 물질의 상기 입경이 지나치게 작으면 입자들간의 응집에 의해 분산성이 저하되어 균일한 도포가 어려울 수 있고, 반대로 상기 입경이 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경(D50)의 50%를 초과하는 경우 상기 리튬 니켈계 산화물의 표면에 높은 계면적으로 도포하기 어려워진다. 더욱 바람직하게는 10% 내지 50%이다.
- [0047] 상기 비반응성 물질 또는 탄소계 물질은 평균 입경(D50)이 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경(D50)의 50% 이하인 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기 비반응성 물질의 함량이 지나치게 많으면 내부 저항이 높아져 탄소계 물질의 도포에 따른 전기 전도성 및 이온 전도도의 향상 효과가 발휘되기 어렵고, 반면에 너무 작으면 충분한 고온 안전성을 발휘하기 어렵다. 또한, 상기 탄소계 물질의 함량비가 높을수록 도전성은 향상될 수 있으나, 상대적으로 비반응성 물질의 도포 면적이 줄어들게 되므로 고온 안전성의 향상 효과를 얻기 어렵다. 따라서, 상기 도포되는 상기 비반응성 물질과 탄소계 물질의 함량비는 90:10 내지 10:90(중량%)인 것이 바람직하다.
- [0049] 상기 양극 활물질에 도포되는 비반응성 물질 및 탄소계 물질은 상기 리튬 니켈계 산화물의 표면과 화학적 결합에 의해 도포되어 있을 수도 있으나, 공정의 용이성 및 리튬 니켈계 산화물의 안정성을 고려할 때 바람직하게는 물리적 결합되는 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 물리적 결합은 이온 결합이나 공유 결합과 같은 화학적 결합이 아니라 반데르 발스 인력, 정전기적 인력 등과 같이 화학적 성질은 변하지 않는 가역적 결합을 통해 접촉되어 있음을 의미한다.
- [0051] 이러한 물리적 결합은 예컨대 메카노퓨전 장치, 또는 노빌타 장치 등을 이용하여 융합함으로써 용이한 방법으로 달성될 수 있다. 상기 메카노 퓨전은 건식 상태에서 물리적인 회전력에 의해 혼합물을 형성시키는 방법으로, 구성물질들 간의 정전기적인 결합력이 형성되는 방법이다.
- [0052] 이때, 상기 비반응성 물질과 탄소계 물질은 상호 독립적인 상(phase)으로 상기 리튬 니켈계 산화물의 표면에 도포될 수 있으며, 또는, 상기 비반응성 물질과 탄소계 물질이 상호 결합되어 있는 복합체 형태로 리튬 니켈계 산

화물의 표면에 도포될 수도 있다.

- [0053] 본 발명의 효과를 달성하기 위하여 상기 비반응성 물질 및 탄소계 물질이 반드시 상기 리튬 니켈계 산화물을 완전히 도포할 필요는 없다.
- [0054] 상기 비반응성 물질 및 탄소계 물질의 도포 면적이 너무 크면 리튬 이온의 이동성이 저하되어 레이트 특성이 감소될 수 있고, 도포 면적이 너무 적으면 소망하는 효과를 발휘하기 어려울 수 있으므로, 상기 비반응성 물질 및 탄소계 물질이 상기 리튬 니켈계 산화물 전체 표면의 20 내지 80%를 도포하는 것이 바람직하다.
- [0055] 또한, 도포량이 너무 적으면 도포에 따른 효과를 기대하기 어렵고, 반대로 너무 많으면 전지의 작동 성능이 저하될 수 있으므로, 도포량은 활물질 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 10%의 범위인 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명은 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 리튬 이차전지는, 예를 들어, 양극, 음극, 분리막, 리튬염 함유 비수 전해액 등으로 구성되어 있다.
- [0057] 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 충진제를 더 첨가하기도 한다. 음극은 또한 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작된다.
- [0058] 음극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pd, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다.
- [0059] 그 중에서도 탄소계 활물질, 규소계 활물질, 주석계 활물질, 또는 규소-탄소계 활물질이 더욱 바람직하며, 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [0060] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0061] 분리막의 또 다른 예로는, 폴리에틸렌 계열 분리막 기재, 및 상기 기재의 표면 및 상기 기재에 존재하는 기공부 일부로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 영역이 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 코팅된 활성층을 포함하는 유/무기 복합 다공성 분리막이 사용될 수도 있다. 경우에 따라서는, 상기 무기물 입자가 전극쪽에 코팅될 수도 있다.
- [0062] 이러한 무기물 입자로는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 등이 사용될 수 있다.
- [0063] 상기 바인더의 예로는 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐 알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체, 고분자 고검화 폴리비닐 알코올 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 1 ~ 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 나노튜브나 플러렌 등의 탄소 유도체, 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0065] 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.

- [0066] 충진제는 전극의 팽창을 억제하는 보조성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료가 되면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0067] 커플링제는 전극 활물질과 바인더 사이의 접착력을 증가시키기 위한 보조성분으로서, 두 개 이상의 관능기를 가지고 있는 것을 특징으로 하며, 바인더 중량을 기준으로 30 중량%까지 사용될 수 있다. 이러한 커플링제는, 예를 들어, 하나의 관능기가 실리콘, 주석, 또는 흑연계 활물질 표면의 히드록실기나 카르복실기와 반응하여 화학적인 결합을 형성하고, 다른 관능기가 고분자 바인더와의 반응을 통하여 화학결합을 형성하는 물질일 수 있다. 커플링제의 구체적인 예로는, 트리에톡시실일프로필 테트라설파이드(triethoxysilylpropyl tetrasulfide), 메캡토프로필 트리에톡시실란(mercaptopropyl triethoxysilane), 아미노프로필 트리에톡시실란(aminopropyl triethoxysilane), 클로로프로필 트리에톡시실란(chloropropyl triethoxysilane), 비닐 트리에톡시실란(vinyl triethoxysilane), 메타아크릴옥시프로필 트리에톡시실란(methacryloxypropyl triethoxysilane), 글리시독시프로필 트리에톡시실란(glycidoxypropyl triethoxysilane), 이소시아나토프로필(isocyanatopropyl triethoxysilane), 시안아토프로필 트리에톡시실란(cyanatopropyl triethoxysilane) 등의 실란계 커플링제를 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.
- [0069] 분자량 조절제로는 t-도데실머캅탄, n-도데실머캅탄, n-옥틸머캅탄 등을 사용할 수 있으며, 가교제로는 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 또는 디비닐벤젠 등을 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 전극에서 집전체는 활물질의 전기화학적 반응에서 전자의 이동이 일어나는 부위로서, 전극의 종류에 따라 음극 집전체와 양극 집전체가 존재한다.
- [0071] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0073] 이들 집전체들은 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0074] 상기 전해액은 리튬염과 비수성 용매를 포함하며, 상기 리튬염은 상기 비수계 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. 상기 리튬염으로는 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₃, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬 및 4 페닐 붕산 리튬 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 비수계 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수계 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 및 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다. 상기 유기용매를 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

며, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0076] 상기 유기용매는 양극의 제조를 위한 슬러리의 제조시 사용되는 분산매일 수 있는 바, 예를 들어, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 펜타놀, 이소펜타놀, 헥사놀 등의 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 에틸프로필케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헥타논 등의 케톤류; 메틸에틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디n-아밀에테르, 디이소아밀에테르, 메틸프로필에테르, 메틸이소프로필에테르, 메틸부틸에테르, 에틸프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 에틸n-아밀에테르, 에틸이소아밀에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; 감마-부티로락톤, 델타-부티로락톤 등의 락톤류; 베타-락탐 등의 락탐류; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헥탄 등의 환상 지방족류; 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 부틸벤젠, 이소부틸벤젠, n-아밀벤젠 등의 방향족탄화수소류; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 지방족탄화수소류; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 쇄상 및 환상의 아미드류; 유산(乳酸)메틸, 유산에틸, 유산프로필, 유산부틸, 안식향산메틸 등의 에스테르류; 후술하는 전해액의 용매를 이루는 액상물질 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 상기 분산매를 2 ~ 5종 정도 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0077] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 당업계에 공지되어 있는 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에서 상기 양극, 음극 및 분리막의 구조는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 이들 각각의 시트를 권회식(winding type) 또는 적층식(stacking type)으로 원통형, 각형 또는 파우치형의 케이스에 삽입한 형태일 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 특히 높은 레이트 특성과 고온 안전성이 요구되는 다양한 디바이스에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0079] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질을 리튬 이차전지에 도입하였을 때, 전지의 성능을 저하시킴이 없이, 우수한 고온 안전성 및 높은 용량을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1은 실시예 1에서 얻어진 양극 활물질의 SEM 사진이다;
 도 2는 비교예 1에서 얻어진 양극 활물질의 SEM 사진이다;
 도 3은 비교예 1에서 얻어진 양극 활물질로 만들어진 전지를 0.1C로 4.3V까지 충전한 후 DSC를 통한 발열 위치 및 강도 측정 그래프이다;
 도 4는 실시예 1에서 얻어진 양극 활물질로 만들어진 전지를 0.1C로 4.3V까지 충전한 후 DSC를 통한 발열 위치 및 강도 측정 그래프이다;
 도 5는 실시예 2에서 얻어진 양극 활물질로 만들어진 전지를 0.1C로 4.3V까지 충전한 후 DSC를 통한 발열 위치 및 강도 측정 그래프이다;
 도 6은 비교예 1에서 얻어진 양극 활물질로 만들어진 전지를 통하여 SCC를 측정한 결과 그래프이다;
 도 7은 실시예 1에서 얻어진 양극 활물질로 만들어진 전지를 통하여 SCC를 측정한 결과 그래프이다;
 도 8은 실시예 2에서 얻어진 양극 활물질로 만들어진 전지를 통하여 SCC를 측정한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 이하에서는 실시예 등을 참조하여 본 발명을 더욱 상술하지만, 이는 예시적인 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0082] [실시예 1]

[0083] 활물질 : 카본 : Al_2O_3 의 비율이 중량비로 100 : 2 : 2 이 되도록 넣어 준 후 건식 코팅(dry coating) 장치에 넣고 2.5 kW, 3000 rpm으로 5 분간 처리하였다. 사용된 활물질은 $LiNi_{0.53}Mn_{0.27}Co_{0.20}O_2$ 이다.

[0084] [실시예 2]

[0085] $LiNi_{0.53}Mn_{0.27}Co_{0.20}O_2$: 카본 : Al_2O_3 의 비율이 중량비로 100 : 1 : 1 이 되도록 넣어준 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 양극 활물질을 처리하였다.

[0086] [실시예 3]

[0087] $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$: 카본 : Al_2O_3 의 비율이 중량비로 100 : 2 : 2 이 되도록 넣어준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 처리하였다.

[0088] [비교예 1]

[0089] 실시예 1에 사용된 활물질을 별도의 처리 없이 그대로 준비하였다.

[0090] [실험예 1]

[0091] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 양극 활물질에 대해 주사 전자 현미경을 통해 활물질 표면을 관찰하였다. 실시예 1의 결과를 도 1, 비교예 1의 결과를 도 2에 각각 나타내었다.

[0092] [실험예 2]

[0093] 실시예 1~3 및 비교예 1에서 얻어진 양극 활물질을 활물질 : 도전재 : 바인더의 비율이 중량비로 95 : 2.5 : 2.5가 되도록 하여 슬러리를 만든 후, 알루미늄 호일에 도포하여 전극을 얻었다. 얻어진 전극은 공극률이 25%가 되도록 맞추어 타발한 후 coin cell을 제작하였다. 음극으로는 Li을 사용하였고, 전해액은 carbonate solvent에 $LiPF_6$ 가 1M 녹아있는 전해액을 사용하였다. 얻어진 전지를 3V ~ 4.25V 구간에서 0.1C로 충방전을 하여 용량 및 효율을 확인하였고, 그 중 실시예 1~2 및 비교예 1의 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0094] <표 1>

	1 st Charge (mAh/g)	1 st Discharge (mAh/g)	1 st Efficiency (%)
비교예 1	184.3	162.1	87.9
실시예 1	185.1	162.6	87.8
실시예 2	184.8	162.4	87.9

[0095]

[0096] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 전반적으로 활물질들의 전기화학적 성능이 우수함을 알 수 있으며, 실시예 3의 활물질도 유사한 결과를 보여 주었다.

[0097] [실험예 3]

[0098] 실험예 2와 같이 얻어진 각각의 활물질로 만들어진 전지를 0.1C로 4.3V까지 충전한 후 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 통하여 발열 위치 및 강도를 측정하였다. 비교예 1의 결과를 도 3, 실시예 1의 결과를 도 4, 실시예 2의 결과를 도 5에 각각 나타내었다. 실험 결과 비교예 대비 실시예 1과 실시예 2 모두 발열 강도가 줄어들었다. 또한, 활물질에 포함된 carbon과 Al_2O_3 의 함량이 늘어남에 따라 발열 강도는 더욱 감소함을 확인하였다. 실시예 3은 실시예 1과 거의 동일한 결과를 보여 주었다. 따라서, 활물질의 안전성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0099] [실험예 4]

[0100] 실험예 2와 같이 얻어진 각각의 활물질로 만들어진 전지를 통하여 SCC(short-circuit current)를 측정하였다. 비교예 1의 결과를 도 6, 실시예 1의 결과를 도 7, 실시예 2의 결과를 도 8에 각각 나타내었다.

[0101] 실험 결과, 비교예 1에 대비하여, 실시예 1과 실시예 2 모두 current peak의 broadening이 나타나는 것을 관찰하였다. 본 실험에서는 current peak의 크기는 변화가 없는 것처럼 보인다. 그러나 실제로는 장비의 측정 한계로 인해 short가 발생하는 순간(time이 0에 가까운 순간)의 전류는 단순히 peak current 값으로 보기 어려울 수 있다. 얻어진 current profile의 기울기가 완만한 경우, 즉 peak broadening이 발생한 경우 time=0의 극한 값에서 전류는 더 작다고 볼 수 있다. 활물질에 포함된 carbon과 Al_2O_3 의 함량이 늘어남에 따라 current peak broadening은 더욱 크게 나타남을 확인하였다. 실시예 3은 실시예 1과 거의 동일한 결과를 보여 주었다. 따라서 활물질의 안전성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0102] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

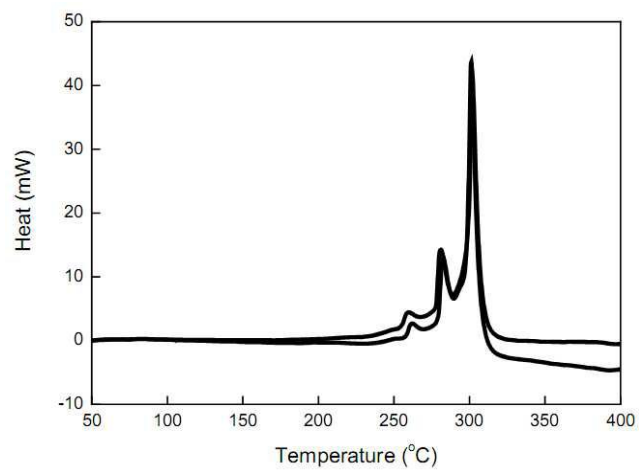
도면1



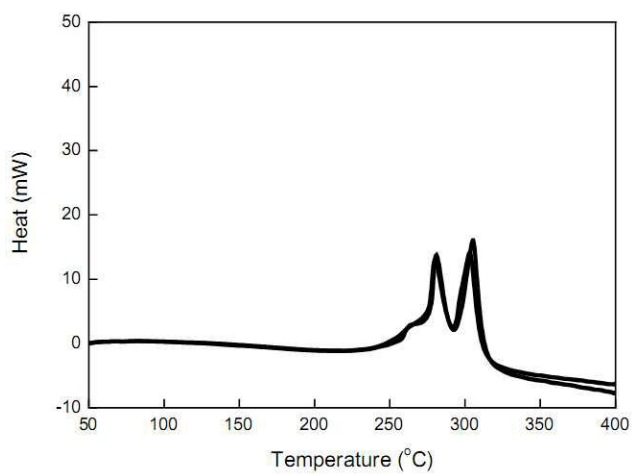
도면2



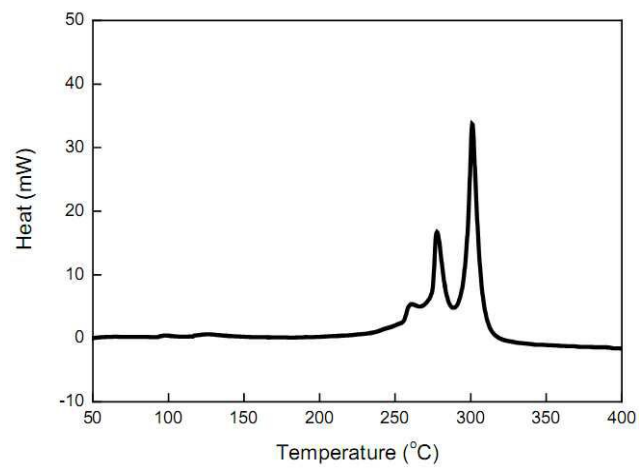
도면3



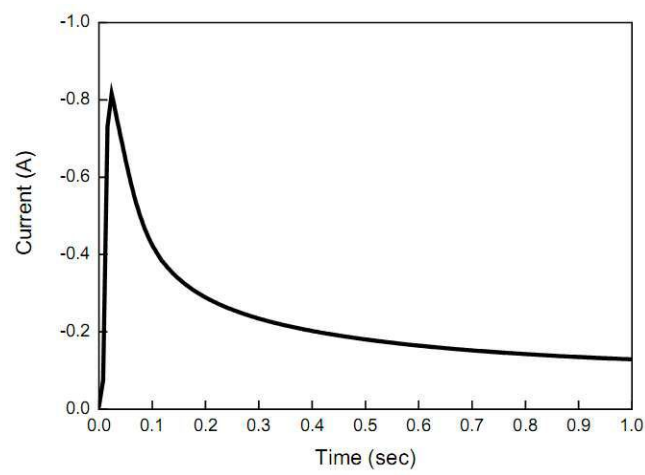
도면4



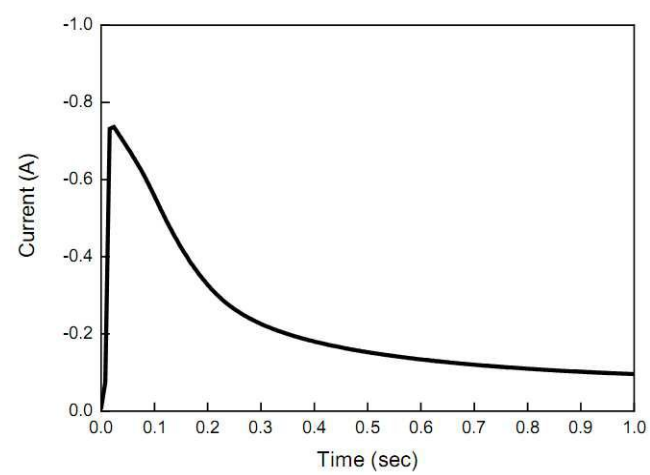
도면5



도면6



도면7



도면8

