



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/505 (2010.01) B60L 11/18 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002919
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 17일 (17.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0035489 2011년 4월 18일 (18.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 최상규 (CHOI, Sang Kyu) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 106동 901호, 305-728 Daejeon (KR). 이승병 (LEE, SeungByung) [KR/KR]; 광주광역시 북구 운암동 92-20번지, 500-170 Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 서울특별시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, 135-910 Seoul (KR).

- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

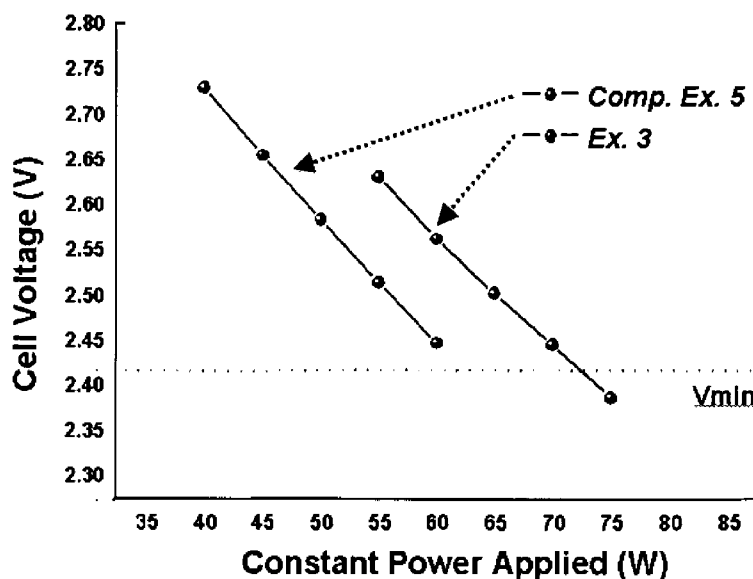
공개:

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

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 양극 활물질 및 그것을 포함한 리튬 이차전지

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material and to a secondary battery comprising same. The positive electrode active material comprises lithium manganese oxide (A) having a spinel crystal structure, and two or more kinds of lithium nickel-manganese-cobalt composite oxides (B) which simultaneously contain Ni, Mn and Co as transition metals. The lithium nickel-manganese-cobalt composite oxides (B) are selected from a group consisting of element composition, particle size, and density, and at least one of the composite oxides is different from the others.

(57) 요약서: 본 발명은 스피넬 결정구조의 리튬 망간 산화물(A)과, 전이금속으로 Ni, Mn 및 Co를 동시에 포함하는 두 종류 이상의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)을 포함하고 있으며, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 원소 조성, 입경 및 밀도로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이 다른 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 이차전지

를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질 및 그것을 포함한 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질 및 그것을 포함한 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 스피넬 결정구조의 리튬 망간 산화물(A)과, 원소 조성, 입경 및 밀도로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이 다른 두 종류 이상의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)을 포함하고 있어서 수명 및 출력 특성이 우수한 이차전지용 양극 활물질, 및 그것을 포함한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [4] 특히, 전기자동차에 사용되는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 안전성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다. 또한, 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 사용되는 이차전지는 차량의 작동 조건에 따라 우수한 레이트(rate) 특성과 파워(power) 특성이 요구되며, 저온에서도 우수한 작동 성능을 발휘할 수 있어야 한다.
- [5] 종래의 소형전지에 사용되는 리튬 이온 이차전지는 양극에 층상 구조(layered structure)의 리튬 코발트 복합 산화물을 사용하고 음극에 흑연계 재료를 사용하는 것이 일반적이지만, 리튬 코발트 복합 산화물의 경우, 주 구성원소인 코발트가 매우 고가이고 안전성 측면에서 전기자동차용으로 적합하지 못하다는 단점이 있다. 따라서, 전기자동차용 리튬 이온 전지의 양극으로는 저가이고 안전성이 우수한 망간으로 구성된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물이 적합할 수 있다.
- [6] 그러나, 리튬 망간 복합 산화물의 경우, 고온에서 보존시 전해액의 영향에 의해

망간이 전해액으로 용출되어 전지 특성을 퇴화시키므로 이를 방지하기 위한 개선책이 필요하다. 또한, 기존의 리튬 코발트 복합 산화물이나 리튬 니켈 복합 산화물에 비하여 단위 중량당 용량이 작은 단점을 가지고 있으므로, 전지 중량당 용량의 증가에 한계가 있고 이를 개선하는 전지의 설계가 병행되어야 전기자동차의 전원으로 실용화될 수 있다.

- [7] 이러한 각각의 단점을 보완하기 위하여, 혼합 양극 활물질로 전극을 제조하는 연구가 시도되고 있다. 예를 들어, 일본 특허출원공개 제2002-110253호 및 제2004-134245호에는 회생출력 등을 높이기 위하여 리튬 망간 복합 산화물과 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물 등을 혼합해 사용하는 기술이 개시되어 있지만, 리튬 망간 산화물의 열악한 사이클 수명의 문제점과 안전성 향상에 한계가 있다는 단점을 여전히 가지고 있다.
- [8] 한편, 한국 등록특허 제0458584호에서는 극판의 체적밀도를 향상시켜 전지의 용량을 증가시키기 위하여, 평균 입경이 7 내지 25 μm 인 니켈계 대구경 활물질 및 평균 입경이 2 내지 6 μm 인 소구경 활물질 화합물(예를 들어, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_{4-z}\text{X}_z$, 여기서 X는 F, S 또는 P이고, $0.90 \leq x \leq 1.1$ 이며, $0 \leq z \leq 0.5$ 임)로 이루어진 양극 활물질에 대한 기술이 개시되어 있다.
- [9] 그 이외에도, 전지의 용량 특성과 수명 특성 및 고율방전 특성을 향상시키기 위하여, 한국 등록특허 제0570417호에서는 스피넬 구조의 리튬사산화이망간을 양극 활물질로 사용하였고, 일본 특허출원공개 제2002-0080448호에서는 리튬 망간 복합 산화물을 함유한 양극 활물질을 사용하였으며, 일본 공개특허 제2004-134245호에서는 스피넬 구조의 리튬 망간복합 산화물과 리튬 전이금속 복합 산화물을 함유한 양극 활물질을 사용하여 각각 이차전지를 제조하였다.
- [10] 그러나, 아직까지 소망하는 수준의 수명 특성과 안전성을 겸비한 이차전지의 구성이 아직 제안되지 못하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [12] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이 이차전지용 양극 활물질로서, 스피넬 결정구조의 리튬 망간 산화물과, 원소 조성, 성상 등이 서로 다른 두 종류 이상의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들을 포함하는 이차전지용 양극 활물질을 개발하기에 이르렀고, 이러한 양극 활물질을 사용하여 이차전지를 제조하는 경우, 예상치 못하게도 전지의 안전성 향상, 수명 특성 및 저온 특성을 현저히 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 출력 특성이 우수함을 새롭게 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

- [13] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질은 스피넬 결정구조의 리튬 망간 산화물(A)과, 전이금속으로 Ni, Mn 및 Co를 동시에 포함하는 두 종류 이상의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)을 포함하고 있으며, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 원소 조성, 입경 및 밀도로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이 다른 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [14] 본 발명은, 앞서 설명한 바와 같이, 스피넬 결정구조의 리튬 망간 산화물(A)과 원소 조성, 입경 등을 달리하는 2종 이상의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)을 혼합하여 양극 활물질을 구성함으로써, 단일 조성의 양극 활물질을 사용하는 경우와 비교하여 동등한 수준의 에너지 밀도를 유지하면서도, 전지의 수명 및 출력 특성 측면, 특히 저온 출력 특성에서 현저한 상승 효과를 제공한다.
- [15] 본 발명에서, 상기 리튬 망간 산화물(A)과 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)의 혼합비는 중량비를 기준으로 30 ~ 90 : 70 ~ 10(A : B)인 것이 바람직하다. 산화물들 중 리튬 망간 산화물의 함량이 너무 적으면 전지의 안전성이 저하되는 문제점이 발생하고, 반대로 리튬 망간 산화물의 함량이 너무 많으면, 소망하는 정도의 에너지 밀도를 얻을 수 없으므로 바람직하지 않다.
- [16] 상기 리튬 망간 산화물(A)은, 예를 들어, 하기 화학식 1로 표시되는 원소 조성을 가지는 물질일 수 있다.
- [17] $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (1)
- [18] 상기 식에서, $0 \leq x \leq 0.2$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이며, M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소일 수 있다.
- [19] 특히, 상기 원소 조성에서, 망간 일부가 다른 금속으로 치환된 경우에는 전지의 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있으므로 바람직하다.
- [20] 본 발명의 양극 활물질의 또 다른 성분인 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물(B)은, 바람직하게는, 하기 화학식 2로 표시되는 원소 조성을 가지는 화합물들에서 선택될 수 있다.
- [21] $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_2$ (2)
- [22] 상기 식에서, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.2 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.7$ 및 $a+b < 1$ 일 수 있다.
- [23] 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물(B)은, 상기 화학식 2에서 보는 바와 같이, 니켈, 망간 및 코발트 원소를 동시에 포함하고 있는 리튬 산화물로서, 리튬 망간 산화물과의 조합에 의해 본 발명에 따른 양극 활물질의 안전성과 수명 특성을 크게 향상시킨다.
- [24] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에서 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물(B)은 원소 조성, 입경 및 밀도로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이 다른 2종 이상의 혼합물로서, 상기 조건의 차이에 따라 다양한 조합이 가능할 수 있다.
- [25] 첫 번째 구체적인 예에서, 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 원소 조성이 동일하고 입경이 서로 다른 2 종류의 산화물들로 이루어질 수 있다.

하나의 바람직한 예로서, 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_{1+z1}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_4$ (여기서, $0 \leq z1 \leq 0.1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.4$ 및 $a+b < 1$)의 원소 조성을 가질 수 있고, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)을 이루고 있는 서로 다른 산화물(B1) 및 산화물(B2)은 3 내지 10 μm 의 평균 입경 범위 내에서, 산화물(B1)의 평균 입경은 산화물(B2)의 평균 입경의 10 내지 70%의 크기를 가질 수 있다.

- [26] 두 번째 구체적인 예에서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 입경이 동일하고 원소 조성이 서로 다른 2 종류의 산화물들로 이루어질 수 있다. 하나의 바람직한 예로, 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z \leq 0.1$) 및 $\text{Li}_{1+z1}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_4$ (여기서, $0 \leq z1 \leq 0.1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.4$ 및 $a+b < 1$)에서 선택되는 서로 다른 조성의 원소 조성을 가질 수 있고, 더욱 바람직하게는, 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B) 중에서 산화물(B1)은 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z \leq 0.1$)의 원소 조성을 가지며, 산화물(B2)는 $\text{Li}_{1+z1}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_4$ (여기서, $0 \leq z1 \leq 0.1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.4$ 및 $a+b < 1$)의 원소 조성을 가질 수 있다. 이 경우에, 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 오차범위 $\pm 10\%$ 이내에서 3 내지 10 μm 의 평균 입경을 가질 수 있다.
- [27] 그러나, 상기에서 예시한 경우들 이외에도 다양한 조합이 가능할 수 있음은 물론이며, 이들은 모두 본 발명의 범주에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.
- [28] 이렇게 구성된 본 발명에 따른 양극 활물질의 에너지 밀도는, 예를 들어, 150 내지 220 Wh/kg일 수 있다.
- [29] 본 발명에서 상기 리튬 망간 산화물과 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물 등과 같은 리튬 금속 복합 산화물을 제조하는 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 설명은 본 명세서에서 생략한다.
- [30] 본 발명은 또한 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 합제를 제공한다. 본 발명에 따른 양극 합제는 상기 양극 활물질 이외에, 선택적으로 도전제, 바인더, 충진제 등이 포함될 수 있다.
- [31] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그래파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 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. 시판되고 있는 도전제의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품),

불칸(Vulcan) XC-72(케보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

- [32] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합제 등을 들 수 있다.
- [33] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합제; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [34] 본 발명은 상기 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 이차전지용 양극을 제공한다. 본 발명에 따른 양극은 상기와 같은 양극 활물질을 포함하는 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [35] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [36] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다.
- [37] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 음극 합제에는, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 포함될 수 있다.
- [38] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [39] 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, 내화학적 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.
- [40] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [41] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [42] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [43] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_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.
- [44] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [45] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene

carbonate), PRS(Propene sultone), FPC(Fluoro-Propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[46] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[47] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[48] 도 1은 실험예 2에서의 저온 시동 능력(Cold Cranking Power) 측정 결과를 나타낸 그래프이다;

[49] 도 2 및 도 3은 실험예 3에서의 저온 시동 능력 측정 결과와 저온 연속 방전 특성 측정 결과를 나타낸 그래프들이다.

발명의 실시를 위한 형태

[50] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[51]

[52] <실시예 1>

[53] 평균 입경이 15 μm 인 LiMn_2O_4 와, 평균 입경이 각각 7.5 μm 및 9 μm 인 2종류의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 50 : 50 혼합물을, 중량비 50 : 50으로 혼합하여 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[54]

[55] <실시예 2>

[56] 평균 입경이 15 μm 인 LiMn_2O_4 와, 평균 입경이 7.5 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 및 3 μm 인 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 의 50 : 50 혼합물을, 중량비 50 : 50으로 혼합하여 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[57]

[58] <비교예 1>

[59] 평균 입경이 15 μm 인 LiMn_2O_4 와 평균 입경이 8 μm 인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 혼합물을 중량비 50 : 50으로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다.

[60]

[61] <비교예 2>

[62] 평균 입경이 15 μm 인 LiMn_2O_4 와 평균 입경이 7.5 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의

혼합물을 중량비 50 : 50으로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다.

[63]

[64] <비교예 3>

[65] 평균 입경이 7.5 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 과 평균 입경이 8 μm 인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 중량비 70 : 30으로 혼합하여 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[66]

[67] <비교예 4>

[68] 평균 입경이 15 μm 인 LiMn_2O_4 과 평균 입경이 7.5 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 중량비 10 : 90으로 혼합하여 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[69]

[70] <실험예 1>

[71] 상기 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 4에서 각각 제조된 양극 활물질을 리튬 이차전지에 사용하였을 때 수명 특성을 측정하였다.

[72] 우선, 상기 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 4에 따른 양극 활물질에 카본 블랙과 바인더인 PVdF를 각각 5 중량%씩 혼합하여, 용매인 NMP와 함께 교반한 후, 금속 집전체인 알루미늄 호일에 코팅하였다. 이를 120°C의 진공 오븐에서 2 시간 이상 건조하여 양극을 제조하였다. 이러한 양극과 구리 호일에 MCMB 인조흑연을 코팅한 음극 및 폴리프로필렌으로 제조된 다공성 분리막을 사용하여 전극조립체를 제조하였다. 그 후, 상기 전극조립체를 파우치에 넣고 리드선을 연결한 후, 1 M의 LiPF_6 염이 녹아있는 부피비 1 : 1의 에틸렌카보네이트(EC)와 다이메틸카보네이트(DMC) 용액을 전해질로 주입한 다음, 밀봉하여 리튬 이차전지를 조립하였다.

[73] 이렇게 제조된 리튬 이차전지에 대해 3 내지 4.2V 전압 영역에서 충방전을 진행하면서 수명 특성을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[74] [표 1]

[75]

	수명 특성 (초기용량 대비 300 사이클에서 용량, %)
실시예 1	94%
실시예 2	95%
비교예 1	90%
비교예 2	89%
비교예 3	85%
비교예 4	87%

[76] 상기 표 1의 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에서 보는 바와 같이, 리튬 망간

산화물과, 조성이 같지만 평균 입경이 다르거나, 또는 조성이 다른 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들의 혼합물을 포함하는 양극 활물질을 사용한 이차전지의 수명 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[77] 또한, 이렇게 제조된 리튬 이차전지들에 대해 상온에서 SOC 50%에서 10초 방전 출력을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[78] [표 2]

[79]

	방전출력 (W/Ah) SOC 50% / 25°C
실시예 1	80.8
실시예 2	80.9
비교예 1	71.6
비교예 2	72.3
비교예 3	69
비교예 4	73.2

[80] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 방전 특성 역시 월등히 높은 것으로 확인되었다.

[81]

[82] <실시예 3>

[83] 평균 입경이 14 μm 인 LiMn_2O_4 와, 평균 입경이 각각 7.4 μm 및 4.9 μm 인 2종류의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 50 : 50 혼합물을, 중량비 50 : 50으로 혼합하여 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[84]

[85] <비교예 5>

[86] 평균 입경이 14 μm 인 LiMn_2O_4 와 평균 입경이 각각 7.4 μm 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 중량비 50 : 50으로 혼합하여 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[87]

[88] <실험예 2>

[89] 상기 실시예 3과 비교예 5에서 각각 제조된 양극 활물질을 사용하여 실험예 2의 방법으로 리튬 이차전지들을 제작하였고, 이렇게 제작된 리튬 이차전지들에 대해 25°C에서 SOC 변화에 따른 방전 출력 용량을 측정하여, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[90] <표 3>

[91]

	Capacity (Ah)	Discharge Power (25°C, 10 sec, W)		
		SOC 95%	SOC 50%	SOC 30%
실시예 3	15.9	1485	1219	977
비교예 5	15.5	1342	1106	886

[92] 상기 표 3에서 보는 바와 같이, 실시예 3의 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지는 비교예 5에 기반한 리튬 이차전지보다 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있다.

[93] 또한, 상기 이차전지들에 대해 -30°C에서 저온 시동 능력(Cold Cranking Power)을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[94] 도 1에서 보는 바와 같이, 실시예 3에 기반한 리튬 이차전지는 비교예 5에 기반한 리튬 이차전지보다 저온 특성이 훨씬 우수함을 알 수 있다.

[95]

[96] <실시예 4>

[97] 평균 입경이 14 μm 인 LiMn_2O_4 와, 평균 입경이 각각 7.4 μm 및 3.9 μm 인 2종류의 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 의 50 : 50 혼합물을, 중량비 50 : 50으로 혼합하여 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[98]

[99] <실험예 3>

[100] 상기 실시예 4와 비교예 5에서 각각 제조된 양극 활물질을 사용하여 실험예 2의 방법으로 리튬 이차전지들을 제작하였고, 이렇게 제작된 리튬 이차전지들에 대해 -30°C에서 저온 시동 능력(Cold Cranking Power)을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었고, 또한 SOC 20%의 조건으로 -10°C에서 연속 방전 특성(방전 출력값: 105W)을 평가하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[101] 도 2 및 3에서 보는 바와 같이, 실시예 4에 기반한 리튬 이차전지는 비교예 5에 기반한 리튬 이차전지보다 전반적인 저온 특성이 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

[102]

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

산업상 이용가능성

[104] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 양극 활물질은 특정한 리튬 망간 산화물(A)과 원소 조성, 입경 등을 달리하는 두 종류 이상의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)을 포함함으로써, 리튬 이차전지의 안전성을 확보할 수 있고, 현저히 우수한 수명, 출력 특성 및 저온 특성을 발휘할 수 있다.

청구범위

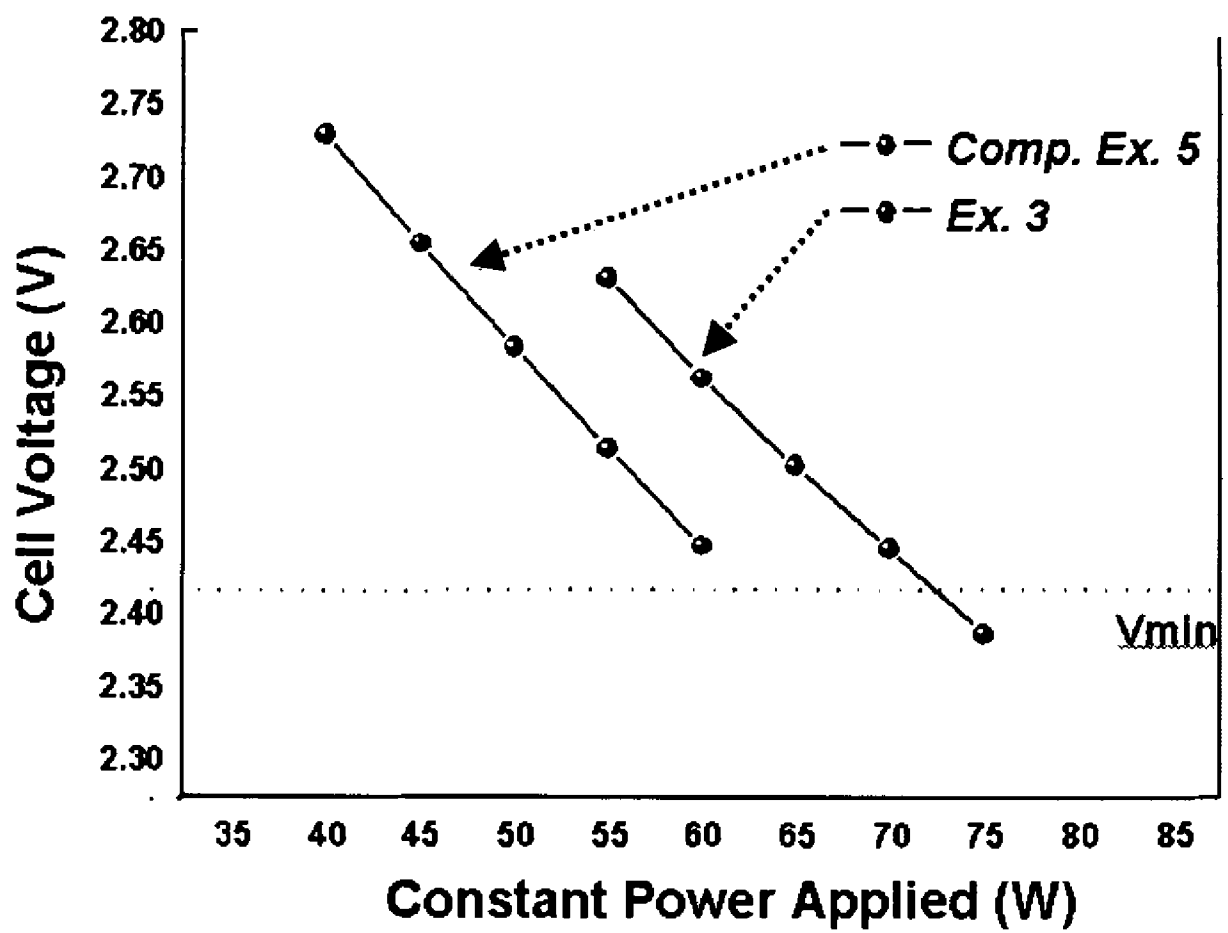
- [청구항 1] 스피넬 결정구조의 리튬 망간 산화물(A)과, 전이금속으로 Ni, Mn 및 Co를 동시에 포함하는 두 종류 이상의 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)을 포함하고 있으며, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 원소 조성, 입경 및 밀도로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이 다른 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 망간 산화물(A)과 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)의 혼합비는 중량비를 기준으로 30 ~ 90 : 70 ~ 10 (A : B)의 범위인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 망간 산화물은 스피넬 결정구조를 가지면서 하기 화학식 1로 표시되는 원소 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질:

$$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4 \quad (1)$$
 상기 식에서, $0 \leq x \leq 0.2$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고;
 M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 원소 조성을 가지는 화합물들에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질:

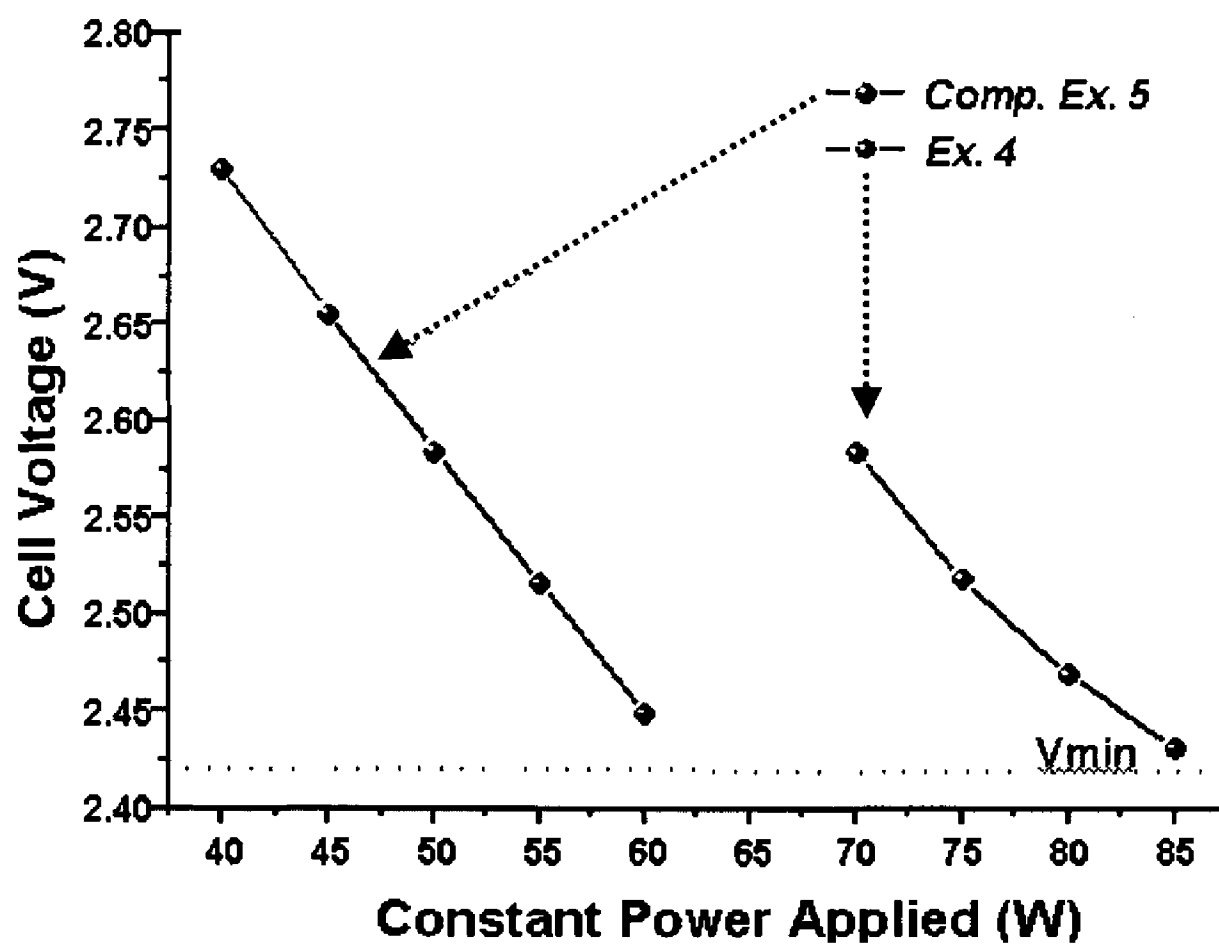
$$\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_2 \quad (2)$$
 상기 식에서, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.2 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.7$ 및 $a+b < 1$ 이다.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 원소 조성이 동일하고 입경이 서로 다른 2 종류의 산화물들로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 입경이 동일하고 원소 조성이 서로 다른 2 종류의 산화물들로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 7] 제 5 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z \leq 0.1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.4$ 및 $a+b < 1$)의 원소 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 8] 제 5 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은, 3 내지 10 μm 의 평균 입경 범위 내에서, 산화물(B1)의 평균 입경은 산화물(B2)의 평균 입경의 10 내지

- 70%의 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 9] 제 6 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z \leq 0.1$) 및 $\text{Li}_{1+z1}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z1 \leq 0.1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.4$ 및 $a+b < 1$)에서 선택되는 서로 다른 조성의 원소 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 10] 제 6 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B) 중에서 산화물(B1)은 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z \leq 0.1$)의 원소 조성을 가지며, 산화물(B2)는 $\text{Li}_{1+z1}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq z1 \leq 0.1$, $0.4 \leq a \leq 0.7$, $0.2 \leq b \leq 0.4$ 및 $a+b < 1$)의 원소 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 11] 제 6 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 복합 산화물들(B)은 오차범위 $\pm 10\%$ 이내에서 3 내지 $10 \mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 상기 활물질의 에너지 밀도는 150 내지 220 Wh/kg인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 13] 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 합제.
- [청구항 14] 제 13 항에 따른 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.
- [청구항 15] 제 14 항에 따른 이차전지용 양극을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 16] 제 15 항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [청구항 17] 제 16 항에 있어서, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력 저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

