

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0023730

(43) 공개일자 2020년03월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0100060

(22) 출원일자 2018년08월27일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

하성민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박은경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성호

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물인 제2 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

(72) 발명자

황혜원

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장민철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

손병국

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박창훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최정훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물인 제2 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 양극활물질은 FePO_4 , MnO_2 , V_2O_5 , $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($x < 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ ($x < 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_{2/3}\text{PO}_4$ ($x < 1.6$), $\text{Li}_x\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($x < 4$), $\text{Li}_x\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($x < 4$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x < 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x < 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{PO}_4$ ($x < 3$), $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ($x < 2$), $\text{Li}_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ($x < 2$), $\text{Li}_x\text{FeSO}_4(\text{OH})$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{SO}_4\text{F}$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ ($x < 5$), $\text{Li}_x\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ ($x < 5$), $\text{Li}_x\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2$ ($x < 5$), $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ ($x < 1$), Li_xVOPO_4 ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{VOPO}_4\text{O}$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x < 1$), Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 ($x < 1$), Li_xMnO_2 ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($x < 1$), Li_xNiO_2 ($x < 2$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($x < 1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($x < 1$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($x < 1$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $x < 1$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (여기에서, $x < 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상, A 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온), $\text{Li}_x\text{Ni}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_{2-c}\text{A}'_c$ ($x < 1$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0 \leq c < 0.2$ 이고, M' 은 $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Al}$ 등 6배위의 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고 A' 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.), $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (x 는 1 미만이고, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_x\text{MPO}_4\text{Y}$ ($x < 1$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우, Y 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.), Li_xMBO_3 ($x < 1$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), Li_xMSiO_4 ($x < 2$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_x\text{MP}_2\text{O}_7$ ($x < 2$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_x\text{MSO}_4\text{F}$ ($x < 1$, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}, \text{Cu}, \text{B}, \text{Ca}, \text{Zn}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Sr}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.) 및 $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($x < 3$)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상인, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 양극활물질은 제1 양극활물질과 제2 양극활물질의 총 중량 대비 12 내지 28 중량%로 포함되는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 양극활물질은 제1 양극활물질과 제2 양극활물질의 총 중량 대비 18 내지 25 중량%로 포함되는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 FePO_4 는 orthorhombic(olivine), monoclinic 및 trigonal 구조 중 어느 하나 이상의 구조를 가지는 것인, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2 양극활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2NiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (여기에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$, $\text{M} = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상, A 는 -1 또는 -2 가의 하나 이상의 음이온), $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_{2-c}\text{A}'_c$ ($0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0 \leq c < 0.2$ 이고, M' 은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위의 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고 A' 는 -1 또는 -2 가의 하나 이상의 음이온이다.), $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (x 는 1 미만이고, $\text{M} = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_x\text{MPO}_4\text{Y}$ ($0.1 \leq x \leq 2$, $\text{M} = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우, Y 는 -1 또는 -2 가의 하나 이상의 음이온이다.), LiMBO_3 ($\text{M} = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), LiMSO_4F ($\text{M} = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.) 및 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1 양극활물질은 0.05 내지 $0.45 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 용량이 되도록 포함되는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양극재는 바인더 및 도전재를 더 포함하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양극재는 양극재 전체 중량을 기준으로 50 내지 90 중량%의 양극 활물질, 1 내지 30 중량%의 바인더 및 1 내지 30 중량%의 도전재를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극재

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 음극 내에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 리튬 금속전지인, 리튬 이차전지용 양극

재.

청구항 11

제1항에 따른 양극재 및 양극 집전체 포함하는 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 양극재의 층은 50 내지 500 μ m의 두께를 갖는, 리튬 이차전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 음극 내에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 리튬 금속전지인, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있다. 최근에는 전기 자동차(EV), 하이브리드 전기 자동차(HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현화되고 있다. 이에 따라, 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 진행되고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지에 대한 수요가 높아 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지의 기술은 최근 현저한 발전을 통하여 현재 다양한 분야에서 응용되고 있으나, 전지의 용량, 안정성, 출력, 대형화, 초소형화 등의 관점에서 현재 리튬 이차전지의 한계를 극복할 수 있는 다양한 전지들이 연구되고 있다. 대표적으로 현재의 리튬 이차전지에 비해 용량 측면에서 이론 용량이 매우 큰 금속-공기 전지(Metal-air battery), 안정성 측면에서 폭발 위험이 없는 전고체 전지(All solid battery), 출력 측면에서 리튬 이차전지에 비해 출력 특성이 우수한 슈퍼 캐패시터(Supercapacitor), 대형화 측면에서는 나트륨-황(Na-S) 전지 혹은 레독스 플로우 전지(RFB: Redox flow battery), 초소형화 측면에서는 박막전지(Thin film battery) 등이 학계 및 산업계에서 지속적인 연구가 진행되고 있다.

[0004] 일반적으로, 리튬 이차전지는 양극 활물질로 LiCoO_2 등의 금속 산화물과 음극 활물질로 탄소 재료를 사용하며, 음극과 양극 사이에 폴리올레핀계 다공성 분리막을 넣고, LiPF_6 등의 리튬염을 가진 비수성 전해액을 함침시켜 제조된다. 그러나 현재 대부분의 상용 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용되고 있는 LiCoO_2 는 작동 전압이 높고 용량이 크다는 장점이 있으나, 자원량의 한계로 인하여 상대적으로 고가이고, 충·방전 용량이 약 150 mAh/g 정도로 낮으며, 4.3 V 이상의 전압에서는 결정구조가 불안정하고, 전해액과 반응을 일으켜 발화의 위험성을 갖고 있는 등 여러 가지 문제점을 갖고 있다. 더욱이, LiCoO_2 은 제조 공정상에서 일부 변수(Parameter)의 변화에도 매우 큰 물성 변화를 나타내는 단점을 가지고 있다.

[0005] 특히, 리튬 이차전지 중에서도, 음극 내에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 리튬 금속 전지의 경우, 리튬 금속 음극의 표면 상태에서 일어나는 수지상 성장 및 부반응으로 인한 전지 용량 감소 문제가 있었다. 따라서, 리튬 금속 전지의 경우, 초기 선방전 과정을 통한 음극 stripping으로 리튬 금속의 표면을 개선하였다. 이렇게 개선된 리튬 금속 음극의 표면은 리튬 금속의 가역성을 향상할 수 있지만, full cell에서 이 과정을 진행할 경우 양극의 과방전을 유발하여 전지 성능 퇴화를 일으킬 수 있다는 문제가 있었다.

[0006] 따라서, 이러한 열화를 방지하여, 양극의 과방전을 막을 수 있는 양극재의 개발이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0007] (비특허문헌 0001) Electrochemical polishing-plating for Li metal : Nature Communications, 9, 1339 (2018)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상술한 기존의 리튬 이차전지용 양극재의 문제점을 해결하기 위해, 본 발명은 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 충분한 화합물인 제2 양극활물질을 동시에 포함함으로써, 양극의 과방전을 방지하여, 리튬 이차전지에 적용시 수명 특성을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 양극재를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물인 제2 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극재를 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 양극재 및 양극 집전체 포함하는 양극; 음극; 분리막; 및 전해액;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 리튬 이차전지의 양극 활물질로 본 발명에 따른 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물인 제2 양극활물질을 동시에 사용함으로써, 리튬 이차 전지에 적용시, 양극의 과방전시 발생하는 전극 구조 붕괴(활물질 결정 구조 변화, 부피 변화로 인한 전극 swelling 등)에 기인하는 수명 특성 저하와 전지 전위 저하 현상으로 인한 에너지 밀도의 감소를 개선할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.
- [0013] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한, 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 실제 측정과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따라 제공되는 구체에는 하기의 설명에 의하여 모두 달성될 수 있다. 하기의 설명은 본 발명의 바람직한 구체예를 기술하는 것으로 이해되어야 하며, 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아님을 이해해야 한다.

리튬 이차전지용 양극재

- [0018] 본 발명은 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물인 제2 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극재를 제공한다.
- [0020] 리튬 이차전지, 그 중에서도, 음극 내에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 리튬 금속 전지의 경우, 리튬 금속 음극의 표면 상태에서 일어나는 수지상 성장 및 부반응으로 인한 전지 용량 감소 문제가 있어, 초기 선방전 과정을 통한 음극 스트리핑(stripping)을 통하여 리튬 금속의 표면을 개선하였다. 이렇게 개선된 리튬 금속 음

극의 표면은 리튬 금속의 가역성을 향상할 수 있지만, full cell에서 이 과정을 진행할 경우 양극의 과방전을 유발하여 전기 성능 퇴화를 일으킬 수 있다는 문제점을 가진다.

[0021] 상기 문제점을 해결하기 위해, 본 발명에서는 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물인 제2 양극활물질을 동시에 포함하는 리튬 이차전지용 양극재를 제공한다.

[0023] 먼저, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재는 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질을 포함한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 상기 제1 양극활물질은 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물을 양극재 내에 포함시킴으로써, 초기 선방전 과정에서 발생하는 리튬의 삽입 반응에 대응하여 양극 내의 부반응을 일으키지 않고 리튬을 수용함으로써 기존의 제2 양극활물질의 성능을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 제1 양극활물질 또한 가역적인 리튬 이온 공급체로서 부가적인 양극활물질의 역할을 수행하여 양극 첨가제로 인한 전체적인 전지의 용량 감소를 완화할 수 있다.

[0025] 본 발명에 있어서, 상기 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물이란, 화합물 구조에서 리튬이 화학량론적인 양보다 약간 부족하거나 완전하게 리튬이 제거된 화합물을 의미한다.

[0026] 따라서, 본 발명의 제1 양극활물질은 FePO_4 , MnO_2 , V_2O_5 와 같이 리튬이 완전하게 제거된 화합물이나, 또는 $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3(x<2)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3(x<2)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_{2/3}\text{PO}_4(x<1.6)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}(x<4)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3(x<4)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(x<2)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3(x<2)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2\text{PO}_4(x<3)$, $\text{Li}_x\text{FeSO}_4\text{F}(x<1)$, $\text{Li}_x\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(x<2)$, $\text{Li}_x\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(x<2)$, $\text{Li}_x\text{FeSO}_4(\text{OH})(x<1)$, $\text{Li}_x\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{SO}_4\text{F}(x<1)$, $\text{Li}_x\text{VPO}_4\text{F}(x<1)$, $\text{Li}_x\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2(x<5)$, $\text{Li}_x\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2(x<5)$, $\text{Li}_x\text{V}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2(x<5)$, $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8(x<1)$, $\text{Li}_x\text{VOPO}_4(x<1)$, $\text{Li}_x\text{VOPO}_4\text{O}(x<1)$, $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(x<1)$ 와 같이 리튬이 화학량론적인 양에서 부족한 상태의 화합물(괄호 안 숫자는 리튬의 화학량론적인 최대량임)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 화합물이나, 또는 Li_xCoO_2 , $\text{Li}_x\text{NiO}_2(x<1)$, $\text{Li}_x\text{MnO}_2(x<1)$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(x<1)$, $\text{Li}_x\text{NiO}_2(x<2)$, $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2(x<1, 0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1)$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2(x<1)$, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(x<1)$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $x<1, 0=y<1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(x<1, 0<a<2, 0<b<2, 0<c<2, a+b+c=2)$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4(x<1)$, $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $x<1, 0<z<2$), $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (여기에서, $x<1.2, 0<y<2, 0<z<0.2, \text{M}=\text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상, A는 } -1 \text{ 또는 } -2 \text{ 가의 하나 이상의 음이온}), \text{Li}_x\text{Ni}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_{2-c}\text{A}'_c(x<1, 1, 0<b<0.8, 0<c<0.2 \text{ 이고, M' 은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위의 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고 A' 는 } -1 \text{ 또는 } -2 \text{ 가의 하나 이상의 음이온이다.}), x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2(x \text{ 는 } 1 \text{ 미만이고, M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 } 1 \text{ 이하를 유지하는 경우이다.}), \text{Li}_x\text{MPO}_4\text{Y}(x<1, \text{ M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 } 1 \text{ 이하를 유지하는 경우, Y는 } -1 \text{ 또는 } -2 \text{ 가의 하나 이상의 음이온이다.}), \text{Li}_x\text{MBO}_3(x<1, \text{ M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 } 1 \text{ 이하를 유지하는 경우이다.}), \text{Li}_x\text{MSiO}_4(x<2, \text{ M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 } 1 \text{ 이하를 유지하는 경우이다.}), \text{Li}_x\text{MP}_2\text{O}_7(x<2, \text{ M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 } 1 \text{ 이하를 유지하는 경우이다.}), \text{Li}_x\text{MSO}_4\text{F}(x<1, \text{ M = M = Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 } 1 \text{ 이하를 유지하는 경우이다.}), \text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3(x<3) \text{ 와 같이 제 2 양극 활물질에 포함되는 화합물 중, 상기와 같이 리튬이 부족한 상태로 제조된 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 } \text{FePO}_4 \text{ 를 사용할 수 있다. 특히, 상기 } \text{FePO}_4 \text{ 는 orthorhombic(olivine), monoclinic 및 trigonal 구조 중 어느 한}$

나 이상의 구조를 가지는 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 가장 높은 전기화학적 성능을 가지는 orthorhombic(olivine) 구조의 것을 사용할 수 있다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 제1 양극활물질은 제1 양극활물질과 제2 양극활물질의 총 중량 대비 12 내지 28 중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 15 내지 28 중량%로 포함될 수 있고, 가장 바람직하게는 18 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제1 양극활물질의 함량이 12 중량%보다 낮으면 리튬 금속의 stripping으로 인한 성능 개선 효과가 나타나지 않는 문제가 있고, 28 중량%보다 높으면 혼합되는 제1 양극재로 인하여 전지의 에너지 밀도가 저하되는 문제가 있다.

[0028] 또한 본 발명에 있어서, 상기 제1 양극활물질은 리튬 금속 표면을 0.2 μm 부터 1.9 μm 정도의 두께를 stripping 하는 것에 해당하는 용량인, 0.05 내지 0.45 $\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 용량이 되도록 포함될 수 있다. 상기 제1 양극활물질의 용량이 0.05 $\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 보다 낮으면 리튬 금속의 stripping으로 인한 성능 개선 효과가 나타나지 않는 문제가 있고, 0.45 $\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 보다 높으면 혼합되는 제1 양극재로 인하여 전지의 에너지 밀도가 저하되는 문제가 있다.

[0030] 다음으로, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재는 리튬을 포함하는 화합물인 제2 양극활물질을 포함한다. 상기 제2 양극활물질은, 상기 제1 양극활물질과 달리, 화합물 구조에서 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물을 의미한다.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 제2 양극활물질은, 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물로서, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , Li_2NiO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (여기에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$, $M = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상, A 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온), $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_b\text{M}'_{1-b}\text{O}_{2-c}\text{A}'_c$ ($0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.8$, $0 \leq c < 0.2$ 이고, M' 은 Mn, Co, Mg, Al 등 6배위의 안정한 원소로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고 A' 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.), $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (x 는 1 미만이고, $M = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_x\text{MPO}_4\text{Y}$ ($0.1 \leq x \leq 2$, $M = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우, Y 는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.), LiMBO_3 ($M = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), Li_2MSiO_4 ($M = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_2\text{MP}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), LiMSO_4F ($M = \text{Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti}$ 및 Bi 중 하나 이상으로 구성되어 있으며, 이들 구성물의 조성합이 1 이하를 유지하는 경우이다.), $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0034] 상술한 바와 같은 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재에는 화학량론적인 양에서 리튬이 부족하거나 제거된 상태의 화합물인 제1 양극활물질 및 화학량론적인 리튬의 양이 부족하지 않은 화합물인 제2 양극활물질이 양극 활물질로 사용될 수 있다. 상기 리튬 이차전지용 양극재는 상기 제1 양극활물질 및 제2 양극활물질과 함께, 바인더 및 도전재를 더 포함한다.

[0036] 본 발명의 양극재에 포함되는 바인더는 양극 활물질과 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 노력하는 성

분으로, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF/HFP), 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM) 고무, 술폰화 EPDM 고무, 스티렌-부틸렌 고무, 불소 고무, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 바인더는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 양극재 총 중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 3 내지 15 중량부 첨가된다. 바인더의 함량이 1 중량부 미만이면 양극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분해질 수 있고, 50 중량부를 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 양극 활물질의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.

[0039] 본 발명의 양극재에 포함되는 도전재는 리튬 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않고 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 우수한 전기전도성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있으며, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 씨멀 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그래핀이나 그래파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자;를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 양극재 전체 중량 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부로 첨가된다. 도전재의 함량이 0.5 중량부 미만으로 너무 적으면 전기전도성 향상 효과를 기대하기 어렵거나 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있으며, 도전재의 함량이 50 중량부를 초과하여 너무 많으면 상대적으로 양극 활물질의 양이 적어져 용량 및 에너지 밀도가 저하될 수 있다.

[0041] 양극재에 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극 활물질에의 코팅 등 당분야에 공지된 통상적인 방법을 사용할 수 있다. 또한 경우에 따라서는 양극 활물질에 도전성의 제2 피복층이 부가됨으로 인해 상기와 같은 도전재의 첨가를 대신할 수도 있다.

[0043] 본 발명의 양극을 구성하는 양극재에는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 충진제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충진제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전극의 팽창을 억제할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유상 물질; 등을 사용할 수 있다.

[0045] 상기 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극재는 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 본 발명의 양극을 제조할 수 있다.

[0047] 상기 분산매(용매)로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethyl formamide), DMSO(Dimethyl sulfoxide), THF(Tetrahydrofuran), ACN(Acetonitrile), ethyl acetate, 아세톤 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 상기 양극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸(STS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 알루미늄(Al) 또는 스테인리스스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 양극 집전체의

형태는 호일, 필름, 시트, 편칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.

[0051] **리튬 이차전지**

[0052] 본 발명은 상술한 내용에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0053] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극재와 집전체로 구성된 양극, 음극재와 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 간의 전기적 접촉을 차단하고 리튬이온을 이동하게 하는 분리막으로 구성되며, 이들에 함침되어 리튬이온의 전도를 위한 전해액을 포함한다.

[0055] 상기 음극은 해당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질, 도전재, 바인더, 필요에 따라 충전제 등을 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조할 수 있다.

[0056] 상기 음극 활물질로는 리튬 금속이나 리튬 합금(예컨대, 리튬과 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐 등과 같은 금속과의 합금)를 사용할 수 있다.

[0057] 상기 음극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 구리(Cu), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 탄소(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 구리(Cu) 또는 스테인리스스틸의 표면에 탄소(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 음극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 편칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.

[0058] 바람직하게, 본 발명의 리튬 이차 전지는 음극 내에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 리튬 금속 전지일 수 있다.

[0060] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 이들 사이의 단락을 방지하고 리튬이온의 이동 통로를 제공하는 역할을 한다.

[0061] 분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 올레핀계 폴리머, 유리섬유 등을 시트, 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포 등의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 한편 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질(예컨대, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등)이 사용되는 경우에는 상기 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 구체적으로는, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막을 사용한다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μ m, 두께는 일반적으로 5 내지 300 μ m 범위일 수 있다.

[0063] 상기 전해액으로는 비수계 전해액(비수계 유기 용매)으로서 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 예를 들어, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, γ -부틸로락톤, n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 인산 트리에스테르, 디부틸 에테르, N-메틸-2-피롤리딘, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(Franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란과 같은 테트라하이드로푸란 유도체, 디메틸설폭시드, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런 및 그 유도체, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산 메틸, 트리메톡시 메탄, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 상기 전해액에는 리튬염을 더 첨가하여 사용할 수 있으며(이른바, 리튬염 함유 비수계 전해액), 상기 리튬염으로는 비수계 전해액에 용해되기 좋은 공지의 것, 예를 들어 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리

튴, 저급 지방족 카르본산 리튴, 4 페닐 붕산 리튴, 이미드 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 상기 (비수계) 전해액에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬 에테르, 암모늄 염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위해 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온보존 특성을 향상시키기 위해 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

[0068] 본 발명의 리튴 이차전지는 당 분야의 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 비수 전해액을 투입함으로써 제조할 수 있다.

[0069] 본 발명에 따른 리튴 이차전지는 고속 충·방전 사이클 조건에서 향상된 용량 특성(급격한 용량 저하 방지)을 나타낼 뿐만 아니라, 사이클 특성, 레이트(Rate) 특성 및 수명 특성이 우수한 바, 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지 셀에 적용됨은 물론, 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 특히 적합하게 사용될 수 있다.

[0070] 이러한 측면에서, 본 발명은 또한 상기 리튴 이차전지 2개 이상이 전기적으로 연결(직렬 또는 병렬)되어 포함된 전지모듈을 제공한다. 상기 전지모듈에 포함되는 리튴 이차전지의 수량은 전지모듈의 용도 및 용량 등을 고려하여 다양하게 조절될 수 있음은 물론이다.

[0072] 나아가, 본 발명은 당 분야의 통상적인 기술에 따라 상기 전지모듈을 전기적으로 연결한 전지팩을 제공한다.

[0073] 상기 전지모듈 및 전지팩은 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; 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용가능하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 바람직한 실시예를 제시하지만, 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 실시예

[0078] [실시예 1]

[0079] 1. 리튴 이차전지용 양극의 제조

[0080] 전기화학적 또는 화학적 리튴 탈리(delithiation) 과정을 통하여 LiFePO_4 (JMBM Germany GmbH)로부터 제조한 Li-free 양극으로서 olivine 구조의 FePO_4 0.705 g과 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (LG chem) 3.995 g을 혼합하여 양극활물질을 마련한 후, 바인더(PVdF) 및 도전재(Super-P)와 94:3:3 중량비로 혼합하여 양극재를 제조한 후 이를 NMP에 분산시킨 후 알루미늄 집전체에 80 μm 의 두께로 코팅하였다. 여기서 전기화학적 리튴 탈리 과정은 상기와 동일한 조성으로 LiFePO_4 를 전극으로 제조한 후 리튴 이차 전지를 구성하여 충전 과정을 통하여 리튴을 제거하는 과정을 의미하고, 화학적 리튴 탈리 과정은 화학적 산화제인 NOBF_4 혹은 NO_2BF_4 를 이용하여 동일한 몰수의 LiFePO_4 와 반응 시켜 리튴을 제거하는 과정을 의미한다. 코팅 후 130 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공 오븐에서 6시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다. 상기 도전재 및 바인더를 제외한 양극재 총 중량 대비 FePO_4 의 비율은 15 중량%였다.

[0082] 2. 리튴 이차전지의 제조

[0083] 상기 방법으로 제조한 양극을 음극과 대면하도록 위치시킨 후, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하였다. 그

후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 코인셀을 제조하였다. 여기서, 상기 음극은 리튬 금속 음극을 사용하였고, 상기 분리막은 폴리에틸렌 분리막을 사용하였으며, 상기 전해액은 ethylene carbonate(EC) : diethyl carbonate(DEC) : dimethyl carbonate(DMC) 가 25:50:25의 부피비율로 혼합되고, VC가 2중량%로 포함되고, 1M 농도의 LiPF_6 가 용해된 전해액을 사용하였다.

[실시예 2]

FePO_4 0.94 g과 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 3.76 g을 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다. 상기 도전재 및 바인더를 제외한 양극재 총 중량 대비 FePO_4 의 비율은 20 중량%였다.

[실시예 3]

FePO_4 1.175 g과 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 3.525 g을 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다. 상기 도전재 및 바인더를 제외한 양극재 총 중량 대비 FePO_4 의 비율은 25 중량%였다.

[실시예 4]

FePO_4 0.47 g과 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 4.23 g을 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다. 상기 도전재 및 바인더를 제외한 양극재 총 중량 대비 FePO_4 의 비율은 10중량%였다.

[실시예 5]

FePO_4 1.41 g과 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 3.29 g을 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다. 상기 도전재 및 바인더를 제외한 양극재 총 중량 대비 FePO_4 의 비율은 30중량%였다.

[비교예 1]

양극 활물질로 olivine 구조의 FePO_4 를 사용하지 않고 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 만 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

실험예 1: 전지의 수명 특성 분석

전지의 수명 특성을 분석하기 위해, 실시예 1 내지 5와 비교예 1에 따라 제조된 코인셀을 반복적으로 충/방전 (3 ~ 4.25 V, 0.2 C 충전(CC/CV, 0.2 C current cut) / 0.5 C 방전 (CC) 조건으로 진행)하여, 초기용량 대비 80% 사이클 수를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 표시하였다.

표 1

	초기용량 대비 80% 사이클 수
실시예 1	67
실시예 2	85
실시예 3	81
실시예 4	52
실시예 5	82
비교예 1	35

상기 표 1에 결과에 따르면,

[0104] 양극 활물질로 olivine 구조의 FePO_4 을 포함하는 실시예 1 내지 5는, FePO_4 을 포함하지 않는 비교예 1에 비하여 사이클 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 특히, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 와 FePO_4 총 중량을 대비하여, FePO_4 을 15 중량% 또는 20 중량%로 포함하는 실시예 1 내지 3의 경우, 특히 사이클 특성이 향상된 것을 알 수 있었다.

[0106] 실험예 2: 선방전 유무에 따른 양극 퇴화 유무

[0108] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것이며, 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.