(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 9 월 1 일 (01.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/137287 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001957

(22) 국제출원일: 2016 년 2 월 26 일 (26.02.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0028378 2015 년 2 월 27 일 (27.02.2015) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **곽익순 (KWAK, Ick Soon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **조승범 (CHO, Seung Beom)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **최상순 (CHOI, Sang Soon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **채화석 (CHAE, Hwa Seok)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11 층, Seoul (KR).

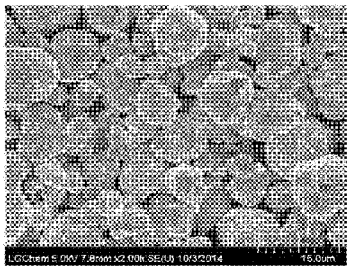
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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.

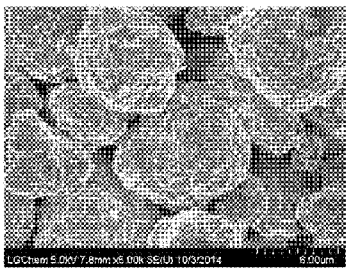
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

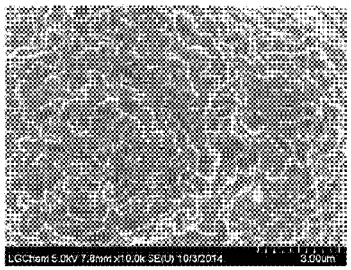
[다음 쪽 계속]

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

(54) 발명의 명칭 : 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지







(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a lithium secondary battery comprising a lithium nickel-manganese-cobalt oxide represented by chemical formula 1. The lithium nickel-manganese-cobalt oxide included in the cathode active material according to the present invention contains nickel of which the content is greater than the content of manganese, thereby suppressing generation of Ni^{2+} and preventing degradation of electrochemical performance caused if Ni^{2+} moves to a lithium layer. Also, it is possible to appropriately adjust and achieve an increase in output and high capacity, if necessary, by appropriately adjusting the content of manganese and cobalt. Thus, the cathode active material can be usefully used in the manufacture of a cathode for a lithium secondary battery, and the manufacture of a lithium secondary battery comprising the same.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1 로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 본 발명에 따른 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 망간에 비해 니켈의 함량이 많으므로 Ni^{2+}의 생성을 억제하여 리튬층에 Ni^{2+}가 이동하여 전기화학적 성능이 저하하는 것을 방지할 수 있고, 망간과 코발트의 함량을 적절히 조절하여 필요에 따라 출력 향상과 고용량을 적절히 조절하여 달성할 수 있으므로, 리튬 이차전지용 양극의 제조 및 이를 포함하는 리튬 이차전지의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

WO 2016/137287 A1

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:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지

기술분야

[1] [관련출원과의 상호 인용]

[2] 본 출원은 2015년 02월 27일자 한국 특허 출원 제10-2015-0028378호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] [기술분야]

[4] 본 발명은 출력 향상과 고용량을 달성할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[5] 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.

[6] 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.

[7] 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등은 동력원으로서 니켈 수소금속(Ni-MH) 이차전지 또는 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하고 있는데, 리튬 이차전지를 전기 자동차에 사용할 경우에는 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 요구된다.

[8] 현재, 리튬 이온 이차전지의 양극 활물질로는, 층상 구조(layered structure)의 $LiCoO_2$와 같은 리튬-함유 코발트 산화물, 층상 구조의 $LiNiO_2$와 같은 리튬-함유 니켈 산화물, 스피넬 결정 구조의 $LiMn_2O_4$와 같은 리튬-함유 망간 산화물 등이 사용되고 있다.

[9] $LiCoO_2$는 우수한 사이클 특성 등의 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만 안전성이 낮고, 원료인 코발트의 자원적 한계로 인한 가격 상의 문제점으로 인해 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하는 데에는 한계가 있다. 또한, $LiNiO_2$는 그 제조방법에 따른 특성상, 합리적인

비용으로 실제 양산 공정에 적용하기에 어려움이 있다.

[10] 한편, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등의 리튬 망간 산화물은 원료 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점이 있으므로 $LiCoO_2$를 대체할 수 있는 양극 활물질로서 많은 관심을 모으고 있으나, 이들 리튬 망간 산화물 역시 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다. 구체적으로, $LiMnO_2$는 초기 용량이 작고, 일정한 용량에 이를 때까지 수십 회의 충방전 사이클이 필요하다는 단점이 있다. 또한, $LiMn_2O_4$은 사이클이 계속됨에 따라 용량 저하가 심각하고, 특히 50℃ 이상의 고온에서 전해액의 분해, 망간의 용출 등으로 인해 사이클 특성이 급격히 저하되는 단점이 있다.

[11] 한편, $LiNiO_2$계 양극 활물질은 충방전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정 구조의 급격한 상전이가 나타나고, 공기와 습기에 노출되었을 때 안정성이 급격히 저하되는 단점이 있으나, 상기 코발트계 산화물에 비해 저렴하고 4.3 V로 충전되었을 때, 높은 방전 용량을 나타내는 장점을 가진다.

[12] 이에 $LiNiO_2$계 양극 활물질의 단점을 해결하기 위해, 니켈의 일부를 망간, 코발트 등의 다른 전이금속으로 치환한 형태의 리튬 전이금속 산화물이 제안되었으며, 예컨대 니켈-망간과 니켈-코발트-망간이 각각 1:1 또는 1:1:1로 혼합된 리튬 산화물을 양극 활물질에 사용하기 위한 시도 및 연구가 이루어졌다.

[13] 니켈, 코발트 또는 망간을 혼합하여 제조된 양극 활물질은 각각의 전이금속들을 따로 사용하여 제조한 전지에 비해 제반 물성이 향상되었으나, 고율 특성 면에서는 여전히 개선이 요구되고 있고, 또한 니켈과 망간을 동 당량으로 구성하는 경우, Mn^{4+}이온이 Ni^{2+} 이온의 형성을 유도하여 형성된 Ni^{2+}가 Li 사이트(site)로 이동하여 전기화학적 성능이 낮아진다는 문제점이 있다,

[14] 따라서, 각각의 양극 활물질이 갖는 결점을 극복 내지 최소화하며, 전지 성능 밸런스가 우수한 활물질로서 층상 구조를 갖는 리튬 니켈-망간-코발트계 복합 산화물의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본 발명의 목적은 망간과 코발트의 함량을 조절하여 출력 향상과 고용량을 달성할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[16] 본 발명의 다른 목적은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[17] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

[18] 상기 목적에 따라, 본 발명은 하기의 구성을 가지는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[19] (1) 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 포함하는 리튬

이차전지용 양극 활물질:

[20] [화학식 1]

[21] $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$

[22] 상기 화학식 1에서,

[23] $1 \leq a \leq 1.2$, $x=1-y-z$, $0<y<1$, $0<z<1$이고,

[24] $x>y$이며,

[25] $z=ny$ 또는 $y=nz$이고, $n>1$이다.

[26] (2) 상기 x가 $0.4 \leq x \leq 0.95$의 값을 가지는 상기 (1)에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[27] (3) 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물이 포함하는 상기 니켈 중, 상기 망간 함량에 대응하는 양의 니켈이 Ni^{2+}의 형태로 존재하는 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[28] (4) 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물이 포함하는 상기 니켈 중, 상기 망간 함량에 대응하는 함량을 초과하는 양의 니켈이 Ni^{3+}의 형태로 존재하는 상기 (3)에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[29] (5) 상기 Ni은 +2 보다 큰 평균 산화수를 가지는 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[30] (6) 상기 Li을 제외한 Ni, Mn 및 Co의 평균 산화수가 3.0을 초과하는 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[31] (7) 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물이 전이금속을 함유하고 있는 전이금속-산화물층(MO층)과 리튬을 함유하고 있는 Li-산화물층(가역적 리튬층)을 포함하고, 상기 MO층은 Ni^{2+} 및 Ni^{3+}를 함유하며, 상기 Ni^{2+} 중 일부가 상기 가역적 리튬층에 삽입되어 있는 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[32] (8) 상기 가역적 리튬층에 삽입되는 Ni^{2+}의 함량이, 상기 가역적 리튬층에 포함된 전체 Li 사이트에서 Ni^{2+}가 점유하고 있는 사이트의 비율로서 5 몰% 이하인 상기 (7)에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[33] (9) 상기 Ni^{2+}는 니켈 이온의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 2 중량%인, 상기 (7)에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[34] (10) 상기 n이 2 내지 5의 자연수인 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[35] 또한, 본 발명은 (11) 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 기재된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[36] 나아가, 본 발명은 (12) 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. (13) 상기 리튬 이차전지는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 또는 플러그-인 하이브리드 전기자동차의 전원용으로 이용될 수 있다.

발명의 효과

[37] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 망간에 비해 니켈의 함량이 많으므로 Ni^{2+}의 생성을 억제하여 리튬층에 Ni^{2+}가 이동하여 전기화학적 성능이 저하하는 것을 방지할 수 있고, 망간과 코발트의 함량을 적절히 조절하여 필요에 따라 출력 향상과 고용량을 적절히 조절하여 달성할 수 있으므로, 리튬 이차전지용 양극의 제조, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지의 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[38] 도 1 및 2는 각각 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

[39] 도 3은 실시예 5 및 비교예 4에서 각각 제조된 리튬 이차전지에 대한 사이클 특성 평가 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[40] 도 4는 실시예 6 내지 8, 및 비교예 4 내지 6에서 각각 제조된 리튬 이차전지에 대한 사이클 특성 평가 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

[41] 도 5는 실시예 5 및 비교예 4에서 각각 제조된 리튬 이차전지에 대한 HPPC를 이용한 리튬 이차전지의 저항 측정 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[42] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[43] 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 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[44]

[45] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 포함한다.

[46] [화학식 1]

[47] $Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$

[48] 상기 화학식 1에서, $1 \le a \le 1.2$, $x=1-y-z$, $0<y<1$, $0<z<1$이고, $x>y$이며, $z=ny$ 또는 $y=nz$이고, $n>1$이다.

[49]

[50] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 $x>y$의 관계를 만족하는 것이다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 망간(Mn)에 비해 니켈(Ni)을 상대적으로 다량 포함하는 것일 수 있으며, 또한 망간 및 코발트(Co)에 비해 상대적으로 니켈 과잉의 조성을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 니켈의 함량(x)은 $0.4 \le x \le 0.95$의 값을 가질 수 있고, 바람직하게는

$0.6 \leq x \leq 0.85$의 값을 가질 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $0.6 \leq x \leq 0.82$의 값을 가질 수 있다.

[51] 상기 니켈의 함량이 0.4 이상일 경우에는 높은 용량을 기대할 수 있고, 0.95 이하일 경우에는 안전성이 저하되는 문제를 방지할 수 있다.

[52] 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 내에서 망간과 니켈의 함량이 실질적으로 동일한 경우에는 Mn^{4+} 이온이 Ni^{2+} 이온의 형성을 유도하게 되므로, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 내에서 니켈에 대한 상대적인 망간의 함량을 감소시키게 되면 Ni^{2+} 이온의 형성을 줄일 수 있고, 이에 따라 형성된 Ni^{2+} 이온이 가역적 Li 사이트(site)로 이동하여 암염 구조를 형성함으로써 전기화학적 성능을 퇴화시키게 되는 가능성을 줄일 수 있다.

[53] 따라서, 본 발명의 일례에 따른 상기 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 망간(Mn)에 비해 니켈(Ni)을 상대적으로 다량 포함함으로써, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 포함된 전이금속 중 Ni^{2+}의 상대적인 함량을 줄일 수 있다.

[54] 본 발명의 일례에 따른 상기 양극 활물질이 포함하는 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 중, 상기 망간 함량에 대응하는 양의 니켈은 Ni^{2+}의 형태로 존재할 수 있고, 상기 망간 함량에 대응하는 함량을 초과하는 양의 니켈은 Ni^{3+}의 형태로 존재할 수 있다.

[55] 따라서, 상기 양극 활물질이 포함하는 니켈은 +2보다 큰 평균 산화수를 가질 수 있으며, 전체적으로 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에서 상기 리튬을 제외한 니켈, 망간 및 코발트의 평균 산화수는 +3.0을 초과할 수 있다.

[56] 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 전이금속을 함유하고 있는 전이금속-산화물층(MO층)과 리튬을 함유하고 있는 리튬-산화물층(가역적 리튬층)을 포함하고, 상기 전이금속-산화물층(MO층)에는 Ni^{2+}와 Ni^{3+}가 공존하고 있으며, 상기 Ni^{2+} 중 일부가 상기 가역적 리튬층에 삽입되어 상기 MO 층들과 상호 결합하는 형태를 가질 수 있다.

[57] 한편, 상기 Ni^{3+}는 Li^{+}와 비슷한 크기를 가지는 Ni^{2+}에 비해 그 크기가 작으므로, 상기 Ni^{3+}가 증가함에 따라 전이금속을 함유하고 있는 전이금속-산화물층(MO층)과 리튬을 함유하고 있는 리튬-산화물층(가역적 리튬층)은 각각의 층을 차지하는 이온의 크기 차이에 의해 적절히 분리될 수 있다. 즉, 상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전이금속의 평균 산화수가 +3보다 크므로, 평균 산화수가 +3인 경우에 비해 전이금속 이온의 전반적인 크기가 작아지게 되고, 이에 따라 리튬 이온과의 크기 차이가 커지게 되어 층간 분리가 잘 이루어지므로, 안정적인 층상 결정구조를 형성할 수 있다.

[58] 상기 가역적 리튬층에 삽입되는 Ni^{2+}의 함량은 전체 리튬 사이트에서 Ni^{2+}가 점유하고 있는 사이트의 비율로서 5 몰% 이하일 수 있고, 바람직하게는 3 몰% 이하일 수 있으며, 예컨대 0.01 내지 5 몰%, 0.01 내지 3 몰%, 0.1 내지 5 몰%, 또는 0.1 내지 3 몰% 등일 수 있다. 상기 가역적 리튬층에 삽입된 Ni^{2+}의 함량이 5 몰%

이하인 경우 가역적 리튬층에 삽입되는 Ni^{2+}가 리튬 이온의 흡장 및 방출에 방해를 일으키는 것을 최소화하여 우수한 레이트 특성을 발휘할 수 있다.

[59] 한편, 이때 상기 Ni^{2+}의 양은 니켈 이온의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 2 중량%, 구체적으로 0.5 내지 1.5 중량%일 수 있다.

[60] 이와 같이, 상기 양극 활물질의 층상 결정구조가 보다 안정적으로 형성되는 경우, 고율 충방전 특성이 향상될 수 있다.

[61] 전이금속의 평균 산화수가 지나치게 커지게 되면 리튬 이온을 이동시킬 수 있는 전하의 양이 줄어들게 되어 용량이 감소되는 문제가 있으므로, 전이금속의 평균 산화수는 3 초과 내지 3.5 이하일 수 있고, 바람직하게는 3 초과 내지 3.3일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3 초과 내지 3.1일 수 있다.

[62] 한편, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 조성에 있어서, 상기 리튬의 함량(a)은 $1 \le a \le 1.2$를 만족하며, 상기 a 값이 1.2 이하일 경우 적절한 고온 안전성을 발휘할 수 있고, 상기 a 값이 1 이상일 경우 적절한 레이트 특성을 발휘하면서도 가역 용량이 저하되지 않을 수 있다.

[63] 본 발명의 일례에 따른 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 조성에 있어서, 상기 망간의 함량(y)과 코발트의 함량(z)은 $z=ny$를 만족할 수 있으며, 이때 상기 n은 $n>1$일 수 있다. 다르게는 상기 n은 1을 제외한 자연수일 수 있고, 2 내지 5의 자연수일 수 있다. 즉, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 망간에 비해 코발트의 함량이 많은 것일 수 있고, 상기 코발트는 망간 함량의 n의 배수로 포함될 수 있다.

[64] 본 발명의 일례에 따른 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 상기 코발트를 상기 망간에 비해 많은 양으로 포함하므로 상대적으로 전기전도도가 증가하여 레이트 특성이 향상될 수 있고, 양극 활물질의 높은 분말 밀도를 달성할 수 있다.

[65] 한편, 본 발명의 또 다른 일례에 따른 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 조성에 있어서, 상기 망간의 함량(y)과 코발트의 함량(z)은 $y=nz$를 만족할 수 있으며, 이때 상기 n은 $n>1$일 수 있다. 다르게는 상기 n은 1을 제외한 자연수일 수 있고, 2 내지 5의 자연수일 수 있다. 즉, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 코발트에 비해 망간의 함량이 많은 것일 수 있고, 상기 망간은 코발트 함량의 n의 배수로 포함될 수 있다.

[66] 본 발명의 또 다른 일례에 따른 양극 활물질이 포함하는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 상기 망간을 상기 코발트에 비해 많은 양으로 포함하므로, 망간에 비해 코발트가 많이 포함된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물, 또는 망간과 코발트가 동량으로 포함된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 비해 상대적으로 망간의 함량이 많아서, 상기 망간의 존재로 인해 유도되는 Ni^{2+}의 함량 역시 상대적으로 증가하여 전지 용량이 증가하는 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 망간이 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 구조 안정화에 기여하여 고용량의 리튬 이차전지에 필요한 특성을 적절히 구현할 수 있고, 상대적으로 코발트의 함량이 감소하여

충전 상태에서 불안정한 Co^{4+}의 영향을 줄여 안정성을 높일 수 있다.

[67] 본 발명의 리튬 전이금속 산화물에서 전이금속인 니켈, 망간 및 코발트는 층상 결정구조를 유지할 수 있는 범위 내에서 다른 금속원소로 일부 치환될 수 있고, 예컨대 5 몰% 이내의 소량의 금속 원소, 양이온 원소 등으로 일부 치환될 수 있다.

[68] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[69] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예컨대, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[70] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[71] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[72] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[73] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[74] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.

[75]

[76] 또한, 본 발명은 상기 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 이차전지를 제공한다.

[77] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극에 사용되는 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 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.

[78] 또한, 음극 집전체는 일반적으로 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 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.

[79] 음극에 사용되는 바인더 및 도전재는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 제조할 수 있다.

[80] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 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 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[81] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예컨대 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수

있다.

[82] 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.

[83] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등을 들 수 있다.

[84] 본 발명에 따른 리튬 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.

[85] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[86] 실시예

[87]

[88] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[89]

[90] **실시예 1 : 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 제조**

[91] 황산 니켈(Ni-sulfate), 황산 망간(Mn-sulfate), 및 황산 코발트(Co-sulfate)를 Ni : Mn : Co의 몰비가 8.2:0.6:1.2가 되도록 칭량하여 물에 녹여 수용액을 만든 후 공침시켜 니켈-망간-코발트 복합 금속수산화물을 얻었다. 상기의 금속수산화물에 Li_2CO_3를 Li:니켈-망간-코발트의 몰비가 1:1이 되도록 넣어준 후 산소 분위기의 전기로 800℃에서 20시간 열처리하여 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$의 조성을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 얻었다.

[92]

[93] **실시예 2 : 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 제조**

[94] 황산 니켈, 황산 망간, 및 황산 코발트를 Ni : Mn : Co의 몰비가 8.2:1.2:0.6이 되도록 칭량하여 물에 녹여 수용액을 만든 후 공침시켜 니켈-망간-코발트 복합 금속수산화물을 얻었다. 상기의 금속수산화물에 Li_2CO_3를 Li:니켈-망간-코발트의 몰비가 1:1이 되도록 넣어준 후 산소 분위기의 전기로

800℃에서 20시간 열처리하여 $LiNi_{0.82}Co_{0.06}Mn_{0.12}O_2$의 조성을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 얻었다.

[95]

[96] **실시예 3 : 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 제조**

[97] 황산 니켈, 황산 망간, 및 황산 코발트를 Ni : Mn : Co의 몰비가 7.6:0.6:1.8이 되도록 칭량하여 물에 녹여 수용액을 만든 후 공침시켜 니켈-망간-코발트 복합 금속수산화물을 얻었다. 상기의 금속수산화물에 Li_2CO_3를 Li:니켈-망간-코발트의 몰비가 1:1이 되도록 넣어준 후 산소 분위기의 전기로 800℃에서 20시간 열처리하여 $LiNi_{0.76}Co_{0.18}Mn_{0.06}O_2$의 조성을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 얻었다.

[98]

[99] **실시예 4 : 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 제조**

[100] 황산 니켈, 황산 망간, 및 황산 코발트를 Ni : Mn : Co의 몰비가 5.2:1.2:3.6이 되도록 칭량하여 물에 녹여 수용액을 만든 후 공침시켜 니켈-망간-코발트 복합 금속수산화물을 얻었다. 상기의 금속수산화물에 Li_2CO_3를 Li:니켈-망간-코발트의 몰비가 1:1이 되도록 넣어준 후 산소 분위기의 전기로 800℃에서 20시간 열처리하여 $LiNi_{0.52}Co_{0.36}Mn_{0.12}O_2$의 조성을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 얻었다.

[101]

[102] **비교예 1 : 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 제조**

[103] 상기 실시예 1에서 황산 니켈, 황산 망간, 및 황산 코발트를 8:1:1의 몰비가 되도록 칭량하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$의 조성을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 얻었다.

[104]

[105] **비교예 2 : 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 제조**

[106] 상기 실시예 1에서 황산 니켈, 황산 망간, 및 황산 코발트를 8.5:0.6:0.9의 몰비가 되도록 칭량하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 $LiNi_{0.85}Co_{0.09}Mn_{0.06}O_2$의 조성을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 얻었다.

[107]

[108] **비교예 3 : 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 제조**

[109] 상기 실시예 1에서 황산 니켈, 황산 망간, 및 황산 코발트를 8.5:0.7:0.8의 몰비가 되도록 칭량하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지의 방법으로 $LiNi_{0.85}Co_{0.08}Mn_{0.07}O_2$의 조성을 갖는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 얻었다.

[110]

[111] **실시예 5 : 리튬 이차전지의 제조**

[112] **<양극의 제조>**

[113] 양극 활물질로서 상기 실시예 1에서 제조된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 94 중량%, 도전재로서 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 및 바인더로서

폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께 20 ㎛ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[114]

[115] **<음극의 제조>**

[116] 음극 활물질로서 탄소 분말 96.3 중량%, 도전재로서 super-p 1.0 중량%, 및 바인더로서 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 각각 1.5 중량% 및 1.2 중량% 혼합한 다음, 용매인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 음극 활물질 슬러리를 두께 10 ㎛의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[117]

[118] **<비수성 전해액의 제조>**

[119] 전해질로서 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 30:70의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 $LiPF_6$를 첨가하여 1 M의 $LiPF_6$ 비수성 전해액을 제조하였다.

[120]

[121] **<리튬 이차전지의 제조>**

[122] 상기 방법에 따라 제조된 상기 양극과 음극을 이용하여, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼합 세퍼레이터를 개재시킨 후 통상적인 방법으로 폴리머형 전지를 제작한 후, 상기 방법에 따라 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[123]

[124] **<u>실시예 6 내지 8 : 리튬 이차전지의 제조</u>**

[125] 상기 실시예 5의 양극의 제조에서 리튬 니켈-망간-코발트 산화물로서 실시예 1의 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 대신하여 실시예 2 내지 4에서 제조된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 마찬가지의 방법으로 양극을 제조하고, 또한 실시예 5에 기재된 방법과 마찬가지의 방법으로 음극 및 비수성 전해액을 제조한 다음, 상기에서 제조된 양극, 및 음극 및 비수성 전해액을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[126]

[127] **<u>비교예 4 내지 6 : 리튬 이차전지의 제조</u>**

[128] 상기 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 각각 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[129]

[130] **실험예 1 : SEM 현미경 사진**

[131] 주사전자현미경(SEM)을 이용하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 사진을 배율을 달리하여 촬영하여 그 결과를 각각 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다.

[132]

[133] **실험예 2 : 결정 구조 측정**

[134] CuKα 방사를 이용한 X-선 회절[XRD, Rigaku, D/MAX-2500(18 kW)]을 이용하여 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 결정 구조를 측정하였다. 측정된 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 a- 및 c-축의 격자 상수, 결정 크기, 결정 밀도, 및 Ni^{2+}의 비율을 하기 표 1에 각각 나타내었다. 상기에서 Ni^{2+}의 비율은 Ni 이온의 총 중량을 기준으로 한 Ni^{2+}의 중량을 나타낸다.

[135] [표1]

	a	c	결정 크기(nm)	결정 밀도(g/cc)	Ni^{2+}의 비율 (중량%)
실시예 1	2.8723	14.1980	188	4.785	1.12
실시예 2	2.8721	14.1982	181	4.785	1.25
실시예 3	2.8732	14.1985	175	4.786	1.00
실시예 4	2.8729	14.1981	179	4.785	1.35
비교예 1	2.8754	14.2161	126	4.761	2.57
비교예 2	2.8755	14.2168	129	4.763	2.10
비교예 3	2.8745	14.2236	150	4.756	2.56

[136] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 4의 경우가 비교예 1 내지 3에 비하여 리튬 사이트에 삽입된 Ni^{2+}의 비율이 적음을 확인할 수 있다.

[137]

[138] **실험예 3 : 사이클 특성 평가 실험**

[139] 실시예 5 내지 8, 및 비교예 4 내지 6에서 각각 얻은 리튬 이차전지에 대하여 사이클 수에 따른 상대 효율을 알아보기 위해 다음과 같이 전기화학 평가 실험을 수행하였다.

[140]

[141] 구체적으로, 실시예 5 및 비교예 4에서 각각 제조된 리튬 이차전지를 45 ℃에서 1 C의 정전류(CC)로 4.20 V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.20 V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.05 mAh가 될 때까지 1회째의 충전을 실시하였다. 이후 20분간 방치한 다음 2C의 정전류로 2.5 V가 될 때까지

방전하였다(cut-off는 0.05 C로 진행하였다). 이를 1 내지 100 회의 사이클로 반복 실시하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[142] 도 3은 실시예 5 및 비교예 4의 리튬 이차전지의 수명 특성 그래프를 나타낸 것으로, 도 3을 통하여 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 5의 리튬 이차전지의 경우 1 내지 100 회의 사이클까지의 상대 용량에 대한 기울기가 비교예 4의 리튬 이차전지에 비해 완만함을 확인할 수 있었으며, 저항의 증가 기울기 역시 실시예 5의 리튬 이차전지가 비교예 4의 리튬 이차전지에 비해 완만함을 확인할 수 있었다.

[143] 즉, 망간을 코발트에 비해 적게 사용한 실시예 5의 리튬 이차전지는, 망간과 코발트의 함량이 동일한 비교예 4의 리튬 이차전지보다 수명 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[144] 또한, 실시예 6 내지 8, 및 비교예 4 내지 6에서 각각 제조된 리튬 이차전지를 45 ℃에서 0.5 C의 정전류(CC)로 4.25 V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.25 V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.05 mAh가 될 때까지 1회째의 충전을 실시하였다. 이후 20분간 방치한 다음 1 C의 정전류로 3.0 V가 될 때까지 방전하였다(cut-off는 0.05 C로 진행하였다). 이를 1 내지 50 회의 사이클로 반복 실시하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[145] 도 4를 통하여 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 6 내지 8의 리튬 이차전지의 경우 1 내지 약 40 회의 사이클까지의 상대 용량에 대한 기울기가 비교예 4 내지 6의 리튬 이차전지에 비해 완만함을 확인할 수 있었다.

[146] 따라서, 본 발명의 실시예와 같이 코발트를 망간 함량의 n의 배수, 또는 망간을 코발트 함량의 n의 배수로 포함하여 Li 사이트에 삽입된 Ni^{2+}의 비율이 적은 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 양극 활물질로 이용할 경우, 이차전지의 사이클 퇴화를 완화시켜 장기간 동안 안정한 사이클 특성을 나타낼 수 있음을 확인할 수 있었다.

[147]

[148] **실험예 4 : HPPC를 이용한 리튬 이차전지의 저항 측정**

[149] HPPC(hybrid pulse power characterization) 시험을 수행하여 상기 실시예 5 및 비교예 4에서 제조된 리튬 이차전지의 저항을 측정하였다. 1 C(30 mA)로 4.15 V까지 SOC 10부터 완전 충전(SOC=100)까지 충전시키되, 전지를 각각의 1 시간 동안 안정화시킨 다음, HPPC 실험 방법에 따라 리튬 이차전지의 저항을 측정하는 한편, 전지를 SOC 100부터 10까지 방전시키고, 전지를 각각 1시간 동안 안정화시킨 후, 각 SOC 단계마다 HPPC 실험 방법에 의해 리튬 이차전지의 저항을 측정하였다. 충방전시 저항 값을 도 5에 나타내었다.

[150] 도 5를 통하여 확인할 수 있는 바와 같이, 충전 저항 및 방전 저항 모두에 있어서 실시예 1에 따른 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 사용한 리튬 이차전지가 비교예 1에 따른 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 사용한 리튬 이차전지에 비하여 낮은 값을 나타내어 높은 출력을 나타낼 것임을 확인할 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질:

[화학식 1]

$Li_aNi_xMn_yCo_zO_2$

상기 화학식 1에서,

$1 \leq a \leq 1.2$, $x=1-y-z$, $0<y<1$, $0<z<1$이고,

$x>y$이며,

$z=ny$ 또는 $y=nz$이고, $n>1$이다.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,

상기 x가 $0.4 \leq x \leq 0.95$의 값을 가지는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,

상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물이 포함하는 상기 니켈 중, 상기 망간 함량에 대응하는 양의 니켈이 Ni^{2+}의 형태로 존재하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 4] 제 3 항에 있어서,

상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물이 포함하는 상기 니켈 중, 상기 망간 함량에 대응하는 함량을 초과하는 양의 니켈이 Ni^{3+}의 형태로 존재하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,

상기 Ni은 +2보다 큰 평균 산화수를 가지는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 6] 제 1 항에 있어서,

상기 Li을 제외한 Ni, Mn 및 Co의 평균 산화수가 3.0을 초과하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 7] 제 1 항에 있어서,

상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물이 전이금속을 함유하고 있는 전이금속-산화물층(MO층)과 리튬을 함유하고 있는 리튬-산화물층(가역적 리튬층)을 포함하고,

상기 MO층은 Ni^{2+} 및 Ni^{3+}를 함유하며,

상기 Ni^{2+} 중 일부가 가역적 리튬층에 삽입되어 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서,

상기 가역적 리튬층에 삽입되는 Ni^{2+}의 함량이, 가역적 리튬층에 포함된 전체 Li 사이트에서 Ni^{2+}가 점유하고 있는 사이트의 비율로서 5 몰% 이하인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[청구항 9] 제 7 항에 있어서,

상기 Ni^{2+}는 니켈 이온의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 2 중량%인, 리튬

이차전지용 양극 활물질.

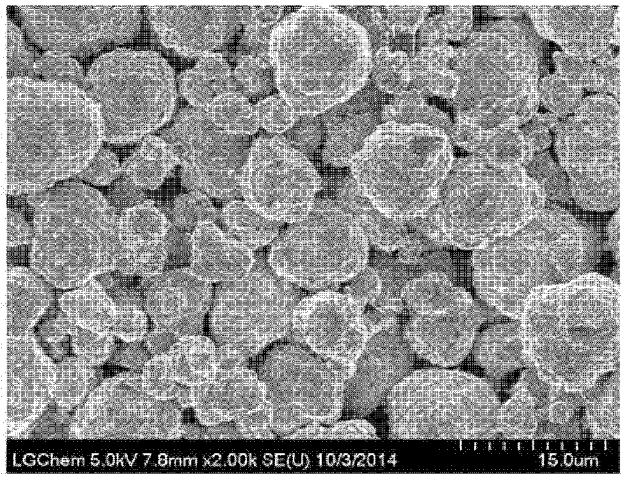
[청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 n이 2 내지 5의 자연수인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

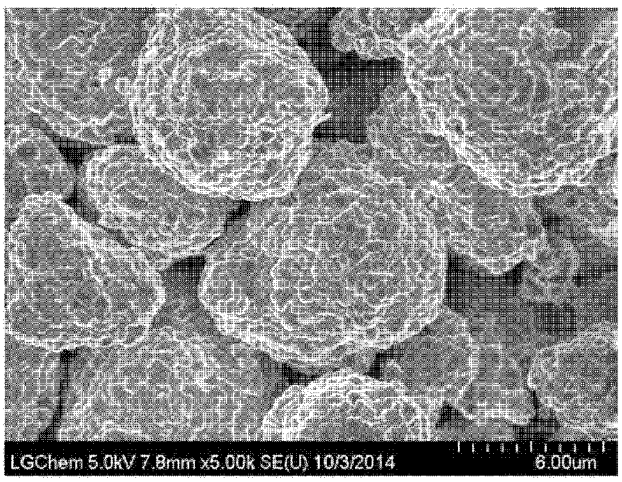
[청구항 11] 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

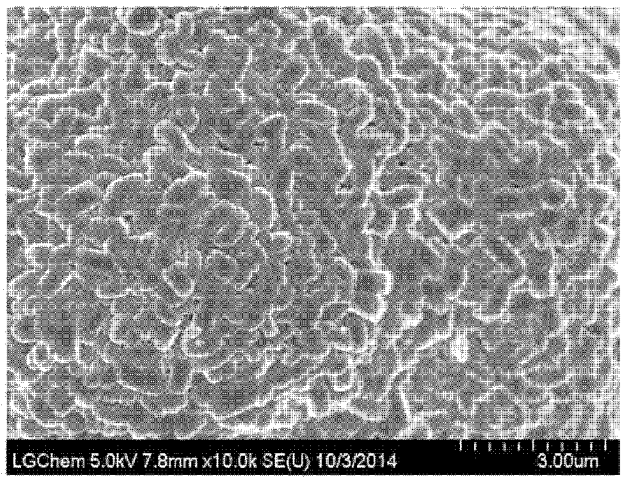
[청구항 12] 제 11 항에 따른 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 리튬 이차전지가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 또는 플러그-인 하이브리드 전기자동차의 전원용인 리튬 이차전지.

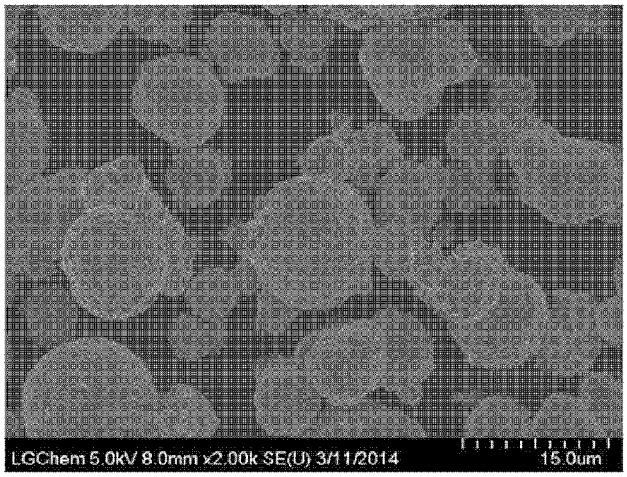
[도1]

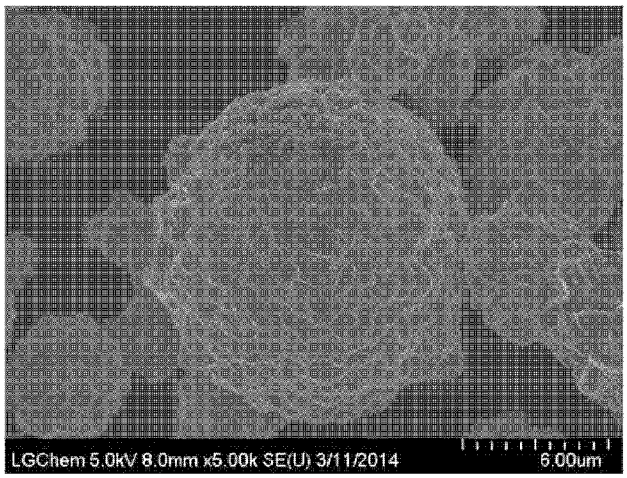

LGChem 5.0kV 7.8mm x2.00k SE(U) 10/3/2014
15.0um

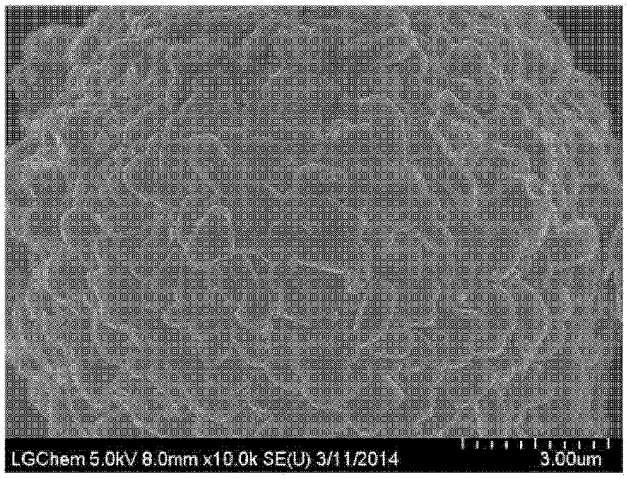

LGChem 5.0kV 7.8mm x5.00k SE(U) 10/3/2014
6.00um


LGChem 5.0kV 7.8mm x10.0k SE(U) 10/3/2014
3.00um

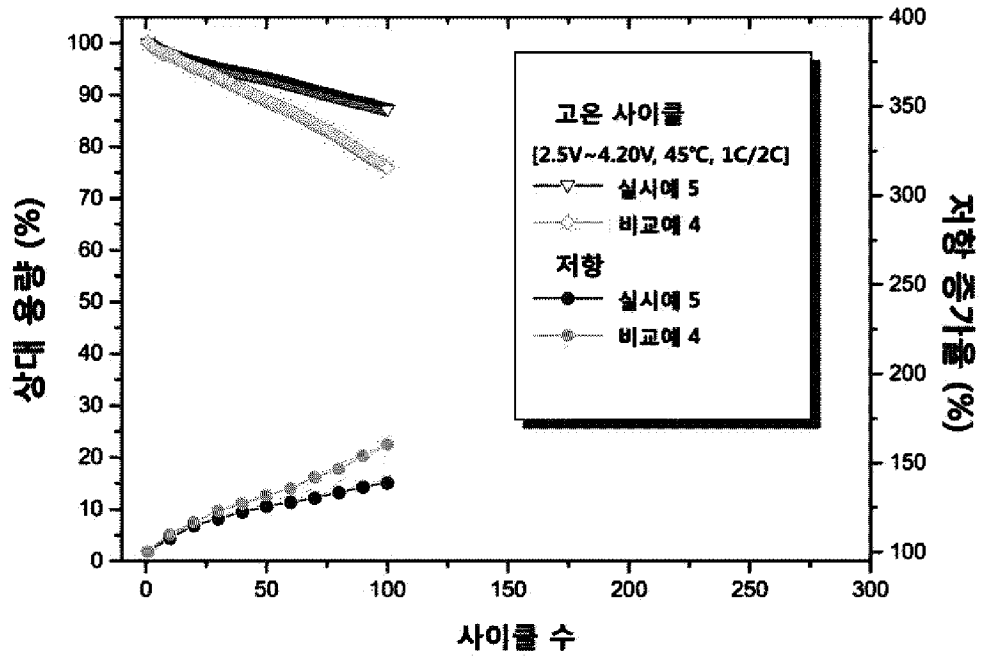
[도2]


LGChem 5.0kV 8.0mm x2.00k SE(U) 3/11/2014
15.0um

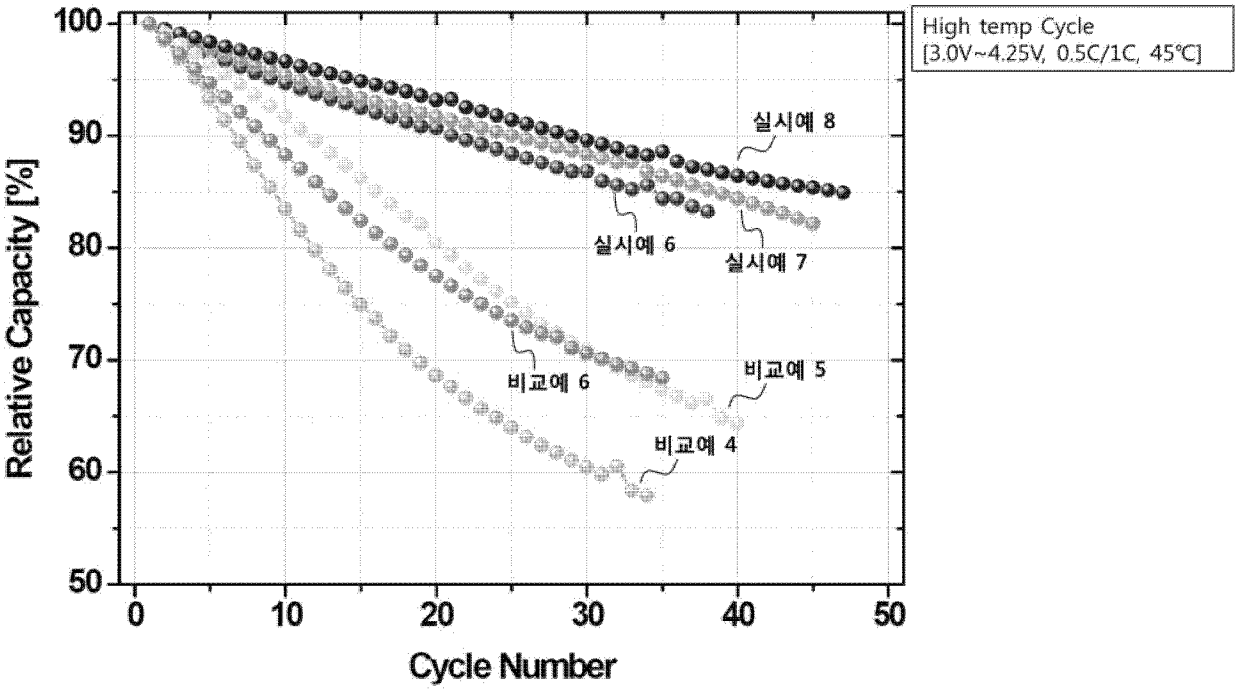

LGChem 5.0kV 8.0mm x5.00k SE(U) 3/11/2014
6.00um


LGChem 5.0kV 8.0mm x10.0k SE(U) 3/11/2014
3.00um

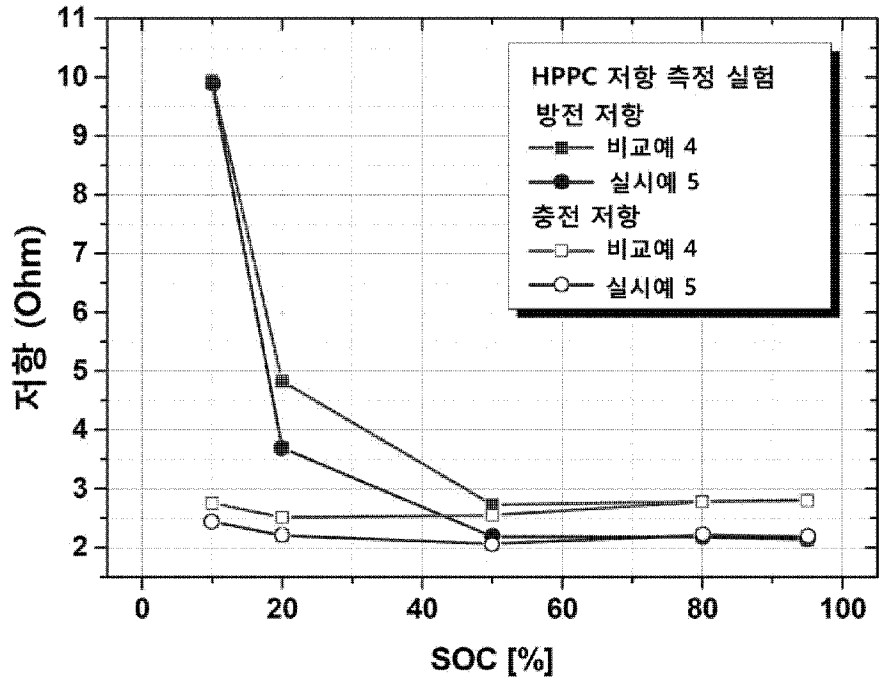
[도3]


고온 사이클
[2.5V~4.20V, 45℃, 1C/2C]
실시예 5
비교예 4
저항
실시예 5
비교예 4
상대 용량 (%)
저항 증가율 (%)
사이클 수

[도4]


High temp Cycle
[3.0V~4.25V, 0.5C/1C, 45℃]
실시예 8
실시예 6
실시예 7
비교예 6
비교예 5
비교예 4
Relative Capacity [%]
Cycle Number

[도5]


HPPC 저항 측정 실험
방전 저항
비교예 4
실시예 5
충전 저항
비교예 4
실시예 5
저항 (Ohm)
SOC [%]
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
0
20
40
60
80
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/001957

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/525; H01M 4/48; C01G 53/00; H01M 4/02; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium, nickel, manganese, cobalt, MO layer, lithium layer, transition metal layer, oxidation number

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1171734 B1 (LG CHEM. LTD.) 07 August 2012 See claims 1, 8-9, 16; paragraphs [0043], [0082]; manufacturing example 1; example 1; figure 1.	1-13
X	JP 2001-035492 A (SEIMI CHEM. CO., LTD.) 09 February 2001 See abstract; claim 1; paragraphs [0040]-[0041].	1,2,10
A	KR 10-2013-0091597 A (LG CHEM. LTD.) 19 August 2013 See claims 1, 3; paragraphs [0022]-[0029].	1-13
A	WO 2004-054017 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 24 June 2004 See abstract; claim 1; examples 12-13.	1-13
A	KR 10-2013-0046810 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 08 May 2013 See claims 1-4.	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
10 JUNE 2016 (10.06.2016)	**10 JUNE 2016 (10.06.2016)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/001957

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1171734 B1	07/08/2012	NONE	
JP 2001-035492 A	09/02/2001	JP 3798923 B2	19/07/2006
KR 10-2013-0091597 A	19/08/2013	NONE	
WO 2004-054017 A1	24/06/2004	JP 4713886 B2 WO 2004-054017 A1	29/06/2011 24/06/2004
KR 10-2013-0046810 A	08/05/2013	US 2013-0108926 A1 US 9029017 B2	02/05/2013 12/05/2015

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/001957

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/525; H01M 4/48; C01G 53/00; H01M 4/02; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬, 니켈, 망간, 코발트, MO층, 리튬층, 전이금속층, 산화수

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1171734 B1 (주식회사 엘지화학) 2012.08.07 청구항 1, 8-9, 16; 단락 [0043], [0082]; 제조예 1; 실시예 1; 도면 1 참조.	1-13
X	JP 2001-035492 A (SEIMI CHEM. CO., LTD.) 2001.02.09 요약; 청구항 1; 단락 [0040]-[0041] 참조.	1,2,10
A	KR 10-2013-0091597 A (주식회사 엘지화학) 2013.08.19 청구항 1,3; 단락 [0022]-[0029] 단락 참조.	1-13
A	WO 2004-054017 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) 2004.06.24 요약; 청구항 1; 실시예 12-13 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0046810 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.05.08 청구항 1-4 참조.	1-13

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2016년 06월 10일 (10.06.2016)	2016년 06월 10일 (10.06.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
김동석
전화번호 +82-42-481-5405

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/001957

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1171734 B1	2012/08/07	없음	
JP 2001-035492 A	2001/02/09	JP 3798923 B2	2006/07/19
KR 10-2013-0091597 A	2013/08/19	없음	
WO 2004-054017 A1	2004/06/24	JP 4713886 B2 WO 2004-054017 A1	2011/06/29 2004/06/24
KR 10-2013-0046810 A	2013/05/08	US 2013-0108926 A1 US 9029017 B2	2013/05/02 2015/05/12