

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 10월 24일 (24.10.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/157873 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/003311
- (22) 국제출원일: 2013년 4월 18일 (18.04.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0040163 2012년 4월 18일 (18.04.2012) KR
10-2012-0040988 2012년 4월 19일 (19.04.2012) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의도동 20번지,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 임수현 (LIM, Soo Hyun); 305-301 대전시 유성구 봉명동 유성한진리조트오피스텔 1511호, Daejeon (KR). 이민희 (LEE, Min Hee); 442-827 경기도 수원시 팔달구 인계동 한라시그마팰리스 101동 2405호, Gyeonggi-do (KR). 이윤경 (LEE, Youn Kyoung); 153-766 서울시 금천구 시흥2동 벚산아파트 518동 1605호, Seoul (KR). 김대홍 (KIM, Daehong); 302-776 대전시 서구 둔산2동 향촌아파트 113동 1006호, Daejeon (KR). 이재현 (LEE, Jae Hyun); 305-749 대전시 유성구

반석동 반석마을 5단지아파트 503동 603호, Daejeon (KR). 박태진 (PARK, Tae Jin); 305-340 대전시 유성구 도룡동 LG화학사원아파트 A동 1001호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, Seoul (KR).

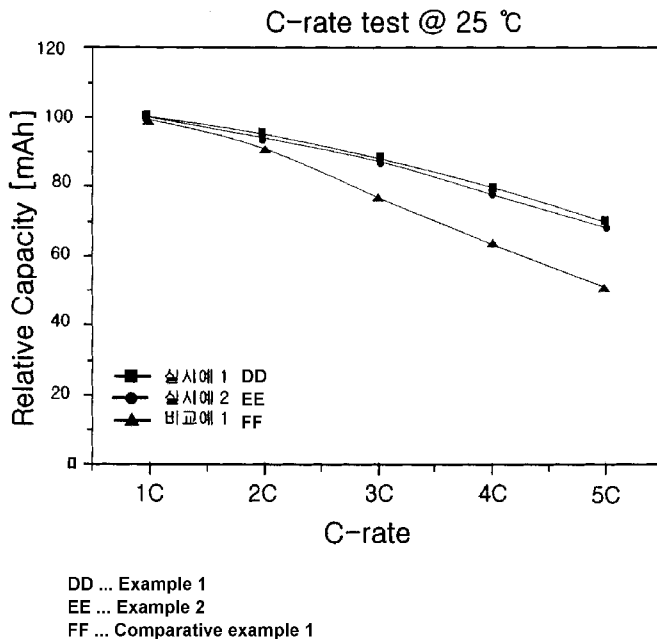
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, 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, 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),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 이차전지



(57) Abstract: The present invention provides an electrode for a secondary battery and to a secondary battery comprising the electrode. The electrode for a secondary battery has a current collector to which an electrode composition, comprising an electrode active material, a binder and a conductive material, is applied. The electrode active material is a positive electrode active material and/or a negative electrode active material. The positive electrode active material includes an oxide expressed by the following chemical formula 1, and the negative electrode active material includes an oxide expressed by the following chemical formula 2, the content of the conductive material in the electrode composition being 0.1 to 15% based on the total weight of the electrode composition: (1) $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ and (2) $\text{Li}_a\text{M}'_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c$, where x, y, z, a, b, c, M, M' and A are as defined claim 1.

(57) 요약서: 본 발명은 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 상기 전극 활물질은 양극 활물질 및/또는 음극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 산화물을 포함하고, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 2의 산화물을 포함하며, 상기 도전재는 전극 합제 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15%가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다.

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (1) $\text{Li}_a\text{M}'_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c$ (2) 상기 식에서, x, y, z, a, b, c, M, M', A 은 제 1 항에서 정의한 것과 같다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은, 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 상기 전극 활물질은 양극 활물질 및/또는 음극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 산화물을 포함하고, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 2의 산화물을 포함하며, 상기 도전재는 전극 합제 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15 %가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [2] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (1)
- [3] 상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고,
- [4] M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;
- [5] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.
- [6] $\text{Li}_a\text{M}'_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c$ (2)
- [7] 상기 식에서, M'은 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고; a 및 b는 $0.1 \leq a \leq 4$; $0.2 \leq b \leq 4$ 의 범위에서 M'의 산화수(oxidation number)에 따라 결정되며; c는 $0 \leq c < 0.2$ 의 범위에서 산화수에 따라 결정되고; A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.

배경기술

- [8] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격 상승, 환경 오염의 관심이 증폭되며, 친환경 대체 에너지원에 대한 요구가 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있다. 이에 원자력, 태양광, 풍력, 조력 등 다양한 전력 생산기술들에 대한 연구가 지속되고 있으며, 이렇게 생산된 에너지를 더욱 효율적으로 사용하기 위한 전력저장장치 또한 지대한 관심이 이어지고 있다.
- [9] 특히, 리튬 이차전지의 경우, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로서의 사용이 실현화되고 있으며, 그리드(Grid)화를 통한 전력 보조전원 등의 용도로도 사용영역이 확대되고 있다.
- [10] 일반적으로 리튬 이차전지는 전극 활물질로서 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과 카본계 활물질을 포함하는 음극 및 다공성 분리막으로 이루어진 전극조립체에 리튬 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극은 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 합제를 알루미늄 호일에 코팅하여 제조되며, 음극은 카본계 활물질을 포함하는 음극 합제를 구리 호일에 코팅하여 제조된다.

- [11] 양극 합제와 음극 합제에는 활물질의 전기전도성을 향상시키기 위하여 도전재가 첨가되고 있다. 특히, 양극 활물질로 사용되는 리튬 전이금속 산화물은 본질적으로 전기전도성이 낮으므로, 양극 합제에는 도전재가 필수적으로 첨가되고 있다. 도전재 중에서도, 양극 합제의 전도성을 증가시키기 위하여 기존 사용되는 도전재들은 양극 합제의 두께를 감소시키기 위하여 압축하는 과정에서 로딩 밀도를 크게 하지 못하는 단점을 가지고 있다.
- [12] 따라서, 종래 사용되는 카본블랙과 흑연 입자 등을 대체할 수 있는 새로운 도전재를 사용하여 이차전지의 성능을 개선할 수 있는 기술에 대한 필요성이 매우 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 소정의 전극 활물질과 도전재가 특정량 포함되어 있는 전극 합제가 도포되어 있는 이차전지용 전극을 사용하는 경우, 소망하는 효과를 달성할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

- [15] 따라서, 본 발명은 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 상기 전극 활물질은 양극 활물질 및/또는 음극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 산화물을 포함하고, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 2의 산화물을 포함하며, 상기 도전재는 전극 합제 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15 %가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극을 제공한다.
- [16] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (1)
- [17] 상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고,
- [18] M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;
- [19] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.
- [20] $\text{Li}_a\text{M}'_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c$ (2)
- [21] 상기 식에서, M'은 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고; a 및 b는 $0.1 \leq a \leq 4$; $0.2 \leq b \leq 4$ 의 범위에서 M'의 산화수(oxidation number)에 따라 결정되며; c는 $0 \leq c < 0.2$ 의 범위에서 산화수에 따라 결정되고; A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.
- [22] 일반적으로, 도전재는 전극 합제 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%가 포함될 수 있으나, 보다 바람직한 전기 전도성 향상 효과를 발휘하기 위해서는 15 내지 25 %가 포함되는 것이 바람직하다.

- [23] 이에 본 발명의 발명자들 전기 전도성이 매우 높은 소정의 물질을 도전재로 사용하여, 양극 합제 내에 상기 물질이 0.1 내지 15 %이 포함되어도 전기 전도도 향상 효과를 내며, 상대적으로 적은 양의 도전재를 넣어도 우수한 출력 특성을 나타내는 것을 확인하였다.
- [24] 이러한 소정의 물질은 카본 나노 튜브 (Carbonnanotube, CNT) 또는 그래핀(Graphene)일 수 있다. 이들 물질은 도전재로서, 전극 합제 총 중량을 기준으로 1 내지 10 %를 포함할 수 있으며, 상세하게는 5 내지 10 %를 포함할 수 있다. 지나치게 적을 경우 전기 전도성 향상 효과를 발휘하기 어렵고, 지나치게 많을 경우, 상대적으로 전극 활물질의 양이 감소하여 전지의 용량 저하를 유발할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [25] 상기 카본 나노 튜브는 당업계에 알려진 것이라면 제한이 없으나, 상세하게는 5 내지 50 nm의 평균 입경을 가지며 0.5 내지 10 μm 의 길이를 가지는 것을 사용할 수 있고, 보다 상세하게는 5 내지 20 nm의 평균 입경을 가지며 0.5 내지 5 μm 의 길이를 가지는 것을 사용할 수 있다.
- [26] 양극 활물질로 상기 화학식 1의 산화물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.
- [27] $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (3)
- [28] 상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0.4 \leq y \leq 0.5$ 이고;
- [29] 좀더 상세하게는, 상기 화학식 3의 산화물은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 또는 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 일 수 있다.
- [30] 이러한 상기 화학식 1의 산화물의 평균 입경(D50)은 5 내지 30 μm 일 수 있고 상세하게는 8 내지 20 μm 일 수 있다.
- [31] 본 발명에서의 산화물의 평균 입경은, 상세하게는, 다수의 입자들이 응집되어 하나의 조합제를 형성할 때의 입경을 의미한다. 양극 활물질은 제조과정의 설정 조건에 따라 각각의 산화물 단위체들이 서로 응집되어 하나의 조합제를 형성하는 경향이 있으며, 그러한 응집 조합제는 그 자체로 바람직한 활물질 특성을 발휘한다. 따라서, 상기 산화물의 평균 입경은 상세하게는 이러한 응집 조합제의 입경을 의미한다.
- [32] 음극 활물질로서 상기 화학식 2의 산화물은 하기 화학식 4로 표시되는 산화물일 수 있다.
- [33] $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ (4)
- [34] 상기 식에서 a 및 b는 $0.1 \leq a \leq 4$; $0.2 \leq b \leq 4$ 이다.
- [35] 좀더 상세하게는, 상기 화학식 4의 산화물은 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 또는 LiTi_2O_4 일 수 있다.
- [36] 이러한 리튬 티탄산 산화물의 높은 전위로 인하여 상대적으로 고전위를 가지는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.01 \sim 0.6$ 임)의 스피넬 리튬 망간 복합 산화물을 양극 활물질로 사용할 수 있다.
- [37] 본 발명은 또한, 상기 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [38] 본 발명에 따른 이차전지는 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 바인더의

혼합물을 도포한 후 건조 및 프레싱하여 제조되는 양극과, 동일한 방법을 사용하여 제조되는 음극을 포함하며, 이 경우, 필요에 따라서는 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가기도 한다.

- [39] 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, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테리인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 펄름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [40] 상기 양극 활물질은 앞서 정의한 물질을 사용할 수 있으나, 예를 들어, 추가로, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 사용할 수 있다.
- [41] 상기 도전제는 앞서 언급한 카본 나노 튜브 또는 그래핀 새로운 물질을 추가로 포함할 수 있다. 이러한 물질은 양극 활물질을 포함한 양극합제 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있으며, 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, 체널 블랙, 퍼네이스 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.
- [42] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합제 등을 들 수 있다.

- [43] 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 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [44] 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, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [45] 상기 음극 활물질은, 앞서 정의한 물질을 사용할 수 있으나, 예를 들어, 추가로 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 등을 사용할 수 있다.
- [46] 이러한 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어질 수 있다.
- [47] 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 부식포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [48] 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [49] 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, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌

카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[50] 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 중합제 등이 사용될 수 있다.

[51] 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.

[52] 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 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[53] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 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) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[54] 하나의 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

[55] 본 발명은 또한, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공하고, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.

[56] 상기 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.

[57] 상기 중대형 디바이스의 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); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[58] 도 1은 실험예 1에서 C-rate에 따른 전지의 상대 용량을 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[59] <실시예 1>

[60] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (양극 활물질) 90 중량%, 평균 입경 10 nm, 길이 1 μm 을 가지는 카본 나노 튜브 (도전제) 5 중량% 및 PVdF(결합제) 5 중량%를 NMP에 첨가하여 양극 합제를 제조하였다. 이러한 양극 합제를 알루미늄 집전체에 도포, 건조, 및 압착하여 이차전지용 양극을 제조하였다.

[61]

[62] <실시예 2>

[63] 실시예 1에서 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (양극 활물질) 85 중량%, 평균 입경 10 nm, 길이 1 μm 을 가지는 카본 나노 튜브 (도전제) 10 중량% 및 PVdF(결합제) 5 중량%를 사용하였다는 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지용 양극을 제조하였다.

[64]

[65] <비교예 1>

[66] 실시예 2에서 도전제로 카본 나노 튜브 대신 Super-P를 사용하여 양극 합제를 제조하였다는 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 이차전지용 양극을 제조하였다.

[67]

[68] <실험예 1>

[69] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양극과 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 90 중량%, Super-C(도전제) 5 중량% 및 PVdF(결합제) 5 중량%를 NMP에 첨가하여 음극 합제를 제조한 후, 알루미늄 집전체에 도포, 건조 및 압착하여 제조한 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 1:1:1의 에틸렌카보네이트(EC), 다이메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합 용액을 전해질로 주입한 다음, 밀봉하여 리튬 이차전지를 조립하였다. 이러한 이차전지의 C-rate 크기에 따른 상대적인 용량 감소율을 측정하여 하기 도 1에 나타내었다.

[70] 하기 도 1을 참고하면, 실시예 1 및 2의 전지는 비교예 1의 전지와 비교하여 C-rate의 크기가 커져도 상대적인 용량 감소율이 적다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[71] 이상의 설명과 같이 본 발명에 따른 이차전지용 전극은 소정의 도전제를 도전제는 전극 합제 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15 %가 포함하여 적은 양을 사용하면서도 전기 전도성을 향상시킬 수 있으므로, C-rate의 크기가 커져도 상대적인 용량 감소율이 적으므로, 결과적으로 이를 포함하는 이차전지의

우수한 출력 특성 및 충전 속도를 나타낼 수 있다.

[72]

[73]

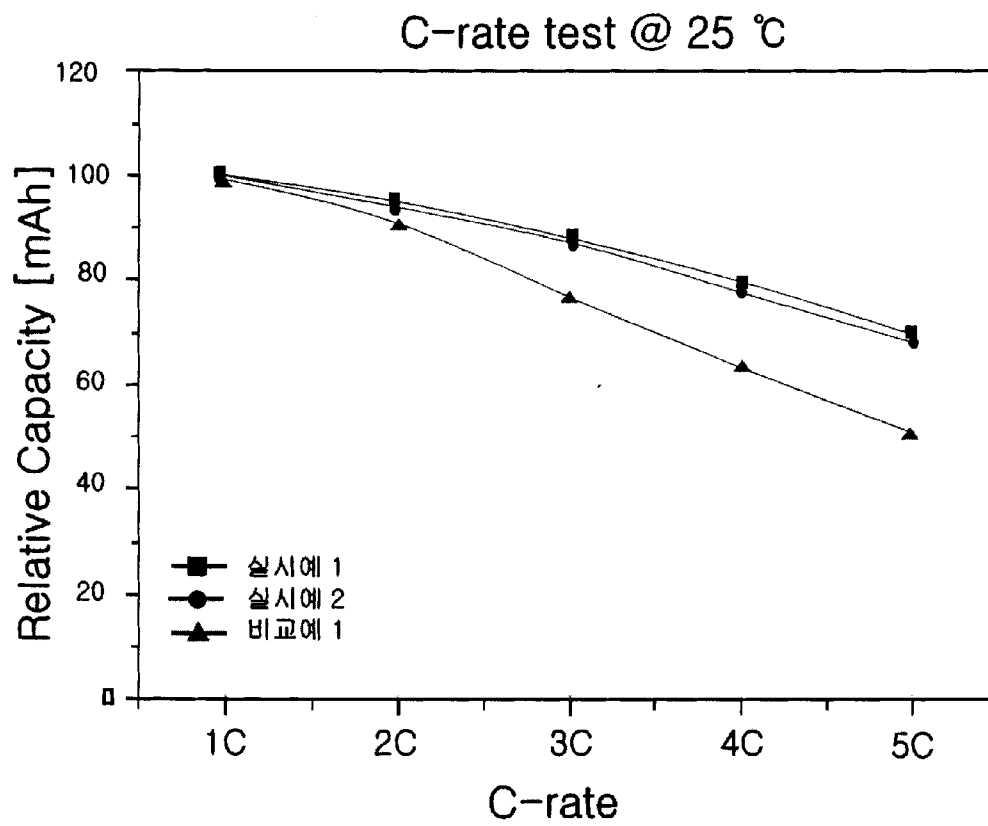
[74] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 전극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 전극 합제가 집전체에 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 상기 전극 활물질은 양극 활물질 및/또는 음극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 산화물을 포함하고, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 2의 산화물을 포함하며, 상기 도전재는 전극 합제 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15 %가 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극:
- $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (1)
- 상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$ 이고, M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며; A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.
- $\text{Li}_a\text{M}'_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c$ (2)
- 상기 식에서, M'은 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고; a 및 b는 $0.1 \leq a \leq 4$; $0.2 \leq b \leq 4$ 의 범위에서 M'의 산화수(oxidation number)에 따라 결정되며; c는 $0 \leq c < 0.2$ 의 범위에서 산화수에 따라 결정되고; A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이다.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 도전재는 전극 합제 총 중량을 기준으로 1 내지 10 %가 포함되어 있는 것을 특징으로 이차전지용 전극.
- [청구항 3] 제 1 항에서 상기 도전재는 카본 나노 튜브 (Carbonnanotube, CNT) 또는 그래핀(Graphene)인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 상기 카본 나노 튜브는 5 내지 50 nm의 평균 입경을 가지며 0.5 내지 10 μm 의 길이를 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.
- $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (3)
- 상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0.4 \leq y \leq 0.5$ 이다.
- [청구항 6] 제 5 항에 있어서, 상기 산화물은 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 또는 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 2의 산화물은 하기 화학식 4로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극:
- $\text{Li}_a\text{Ti}_b\text{O}_4$ (4)
- 상기 식에서 a 및 b는 $0.1 \leq a \leq 4$; $0.2 \leq b \leq 4$ 이다.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 화학식 4의 산화물은 $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 또는 LiTi_2

- O₄로 표시되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.
- [청구항 9] 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 11] 제 10 항에 따른 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.
- [청구항 12] 제 11 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.
- [청구항 13] 제 12 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/003311**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(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 4/131; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 4/62; H01M 4/70; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 10/0585

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: secondary battery, active material, binder, electronic material, electrode cladding metal, electrode, electrical conductivity, conductive polymer, lithium metal oxide, collector, electrode, battery, binder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1120437 B1 (LG CHEM. LTD.) 13 March 2012 See abstract, paragraphs [19], [26] and [37] and claims 1, 2, 10 and 11.	1-14
Y	JP 2011-081931 A (HITACHI MAXELL LTD) 21 April 2011	1-14
A	KR 10-2011-0097718 A (LG CHEM. LTD.) 31 August 2011 See abstract and claims 1, 4, 6, 7, 15 and 16.	1-14
A	KR 10-2009-0012134 A (LG CHEM. LTD.) 02 February 2009 See abstract and claims 1, 4 and 5.	1-14
A	KR 10-2007-0106821 A (LG CHEM. LTD.) 06 November 2007 See abstract and claims 1, 9 and 10.	1-14



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

17 JULY 2013 (17.07.2013)

Date of mailing of the international search report

18 JULY 2013 (18.07.2013)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/003311

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1120437 B1	13/03/2012	NONE	
JP 2011-081931 A	21/04/2011	NONE	
KR 10-2011-0097718 A	31/08/2011	CA 2791187 A1 US 2011-0311872 A1 WO 2011-105833 A2	01/09/2011 22/12/2011 01/09/2011
KR 10-2009-0012134 A	02/02/2009	CN 101755362 A EP 2181478 A2 JP 2010-534397A US 2010-0003590 A1 WO 2009-014388 A2	23/06/2010 05/05/2010 04/11/2010 07/01/2010 29/01/2009
KR 10-2007-0106821 A	06/11/2007	JP 2007-299728 A JP 5179070 B2 US 2010-0015524 A1 US 2011-0244321 A1 US 2012-0100426 A1 US 7985504 B2 US 8110308 B2 WO 2007-126257 A1	15/11/2007 10/04/2013 21/01/2010 06/10/2011 26/04/2012 26/07/2011 07/02/2012 08/11/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/131; H01M 4/525; H01M 4/48; H01M 10/0525; H01M 4/62; H01M 4/70; H01M 4/505; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 10/0585

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: 이차전지, 활물질, 바인더, 도전재, 전극합제, 전극, 전기전도도, 도전성고분자, 리튬금속산화물, 집전체, electrode, battery, binder

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1120437 B1 (주식회사 엘지화학) 2012.03.13 요약, 단락 [19], [26], [37] 및 청구항 1, 2, 10, 11 참조.	1-14
Y	JP 2011-081931 A (HITACHI MAXELL LTD) 2011.04.21	1-14
A	KR 10-2011-0097718 A (주식회사 엘지화학) 2011.08.31 요약 및 청구항 1, 4, 6, 7, 15, 16 참조.	1-14
A	KR 10-2009-0012134 A (주식회사 엘지화학) 2009.02.02 요약 및 청구항 1, 4, 5 참조.	1-14
A	KR 10-2007-0106821 A (주식회사 엘지화학) 2007.11.06 요약 및 청구항 1, 9, 10 참조.	1-14

☐ 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

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

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

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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 07월 17일 (17.07.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 07월 18일 (18.07.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (문산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2013/003311

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1120437 B1	2012/03/13	없음	
JP 2011-081931 A	2011/04/21	없음	
KR 10-2011-0097718 A	2011/08/31	CA 2791187 A1 US 2011-0311872 A1 WO 2011-105833 A2	2011/09/01 2011/12/22 2011/09/01
KR 10-2009-0012134 A	2009/02/02	CN 101755362 A EP 2181478 A2 JP 2010-534397A US 2010-0003590 A1 WO 2009-014388 A2	2010/06/23 2010/05/05 2010/11/04 2010/01/07 2009/01/29
KR 10-2007-0106821 A	2007/11/06	JP 2007-299728 A JP 5179070 B2 US 2010-0015524 A1 US 2011-0244321 A1 US 2012-0100426 A1 US 7985504 B2 US 8110308 B2 WO 2007-126257 A1	2007/11/15 2013/04/10 2010/01/21 2011/10/06 2012/04/26 2011/07/26 2012/02/07 2007/11/08