

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2020년 9월 10일 (10.09.2020)



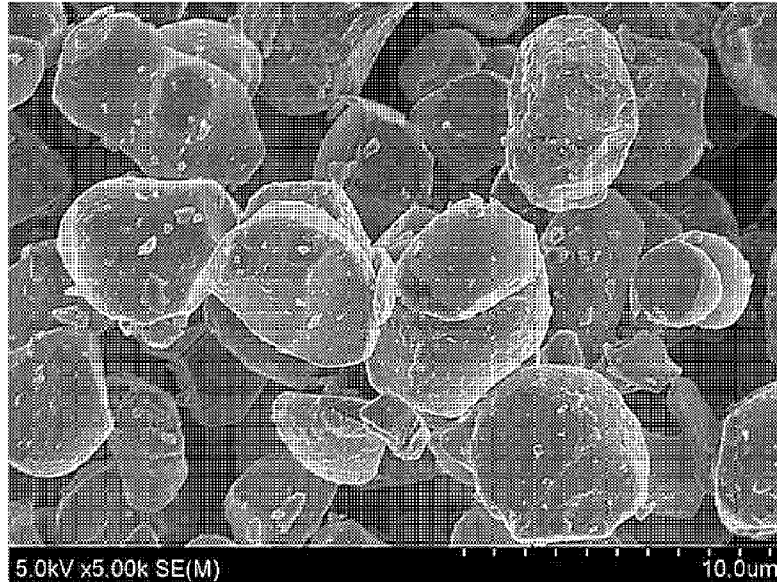
(10) 국제공개번호  
**WO 2020/180160 A1**

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01)      *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/525* (2010.01)      *H01M 10/0525* (2010.01)  
*H01M 10/42* (2006.01)      *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01M 4/131* (2010.01)      *H01M 4/48* (2010.01)  
*H01M 4/587* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/003199
- (22) 국제출원일: 2020년 3월 6일 (06.03.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0026395 2019년 3월 7일 (07.03.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이정우 (**LEE, Jeong Woo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 허민지 (**HEO, Min Ji**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (**BAE, KIM & LEE IP GROUP**); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지

[도1]



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery having excellent battery performance at a high voltage. The lithium secondary battery according to the present invention comprises: a cathode comprising a cathode active material layer, which comprises a lithium nickel cobalt manganese-based oxide and a lithium cobalt-based oxide in which the average diameter of primary particles is at least 3 μm; an anode comprising an anode active material layer which comprises an anode active material; and an electrolyte, wherein the ratio of the capacity of the anode to the capacity of the cathode is 1.06 to 1.15.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/180160 A1

LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

**(57) 요약서:** 본 발명은 고전압에서 우수한 전지 성능을 갖는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 1차 입자의 평균 입경이  $3\ \mu\text{m}$  이상인 리튬니켈코발트망간계 산화물 및 리튬코발트계 산화물을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극과, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극과, 전해질을 포함하고, 상기 양극 용량에 대한 상기 음극 용량의 비가 1.06 내지 1.15이다.

# 명세서

## 발명의 명칭: 리튬 이차전지

### 기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]  
 [2] 본 출원은 2019년 3월 7일에 출원된 한국특허출원 제10-2019-0026395호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] [기술분야]

- [5] 본 발명은 고전압에서 우수한 수명 특성 및 스웰링 특성을 갖는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

### 배경기술

- [7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [8] 한편, 최근 고용량 전지에 대한 요구가 점점 더 높아지고 있는 추세이며, 이에 따라, 전지 용량을 높일 수 있는 고전압(예를 들면, 4.3V 이상)에서 구동하는 리튬 이차전지에 대한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [9] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-n-m}\text{Co}_n\text{Mn}_m\text{O}_2$  ( $0 < n < 1$ ,  $0 < m < 1$ ) 등과 같은 다양한 리튬 전이금속 산화물들이 사용되고 있다.
- [10]  $\text{LiNi}_{1-n-m}\text{Co}_n\text{Mn}_m\text{O}_2$ 는 상대적으로 높은 용량 특성을 구현할 수 있다는 장점이 있으나, 4.2V 이상의 고전압에서 부반응이 발생하여 전지 성능이 급격히 퇴화되고, 스웰링이 발생한다는 문제점이 있다.
- [11]  $\text{LiCoO}_2$ 는 상대적으로 높은 전압에서도 우수한 사이클 특성을 나타낸다는 장점이 있으나, 충방전 잔류량이 낮아 용량 특성이 떨어진다는 문제점이 있다.
- [12] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 2 이상의 서로 다른 리튬 전이금속 산화물들의 혼합물을 양극재로 사용하는 기술들이 시도되고 있다. 그러나, 서로 다른 성분의 리튬 전이금속 산화물들을 혼합하여 사용할 경우, 1종의 리튬 전이금속 산화물을 사용하는 경우에 발생하지 않았던 새로운 문제점들이 발생한다. 예를 들면,  $\text{LiNi}_{1-n-m}\text{Co}_n\text{Mn}_m\text{O}_2$  및  $\text{LiCoO}_2$ 의 혼합 양극재를 적용한 이차전지의 경우,  $\text{LiNi}_{1-n-m}\text{Co}_n\text{Mn}_m\text{O}_2$  또는  $\text{LiCoO}_2$ 를 단독으로 적용한 이차전지보다 충방전 시에 양극 전위가 더 떨어지는 현상이 발생하며, 이로 인해 고온 및/또는 고전압 조건에서 부반응이 발생하면서 전지 성능이 급격히 퇴화되는 문제점이 발생한다.

[13]

### 발명의 상세한 설명 기술적 과제

[14] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고온 및/또는 고전압 구동 시에도 우수한 사이클 특성 및 스웰링 특성을 갖는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[15]

### 과제 해결 수단

[16] 본 발명은 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하며, 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 1차 입자의 평균 입경이  $3\mu\text{m}$  이상이고, 상기 양극 용량에 대한 상기 음극 용량의 비가 1.06 내지 1.15인 리튬 이차전지를 제공한다.

[17]

### 발명의 효과

[18] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극 활물질로 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 리튬 코발트계산화물의 혼합물을 사용하여, 넓은 구동 전압 범위를 가지며, 이로 인해 고에너지 밀도 및 고용량 특성을 구현할 수 있다.

[19] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 리튬 니켈코발트망간계 산화물로 1차 입자 크기가  $3\mu\text{m}$  이상으로 큰 입자를 사용함으로써, 종래에 일반적으로 사용되던 리튬 니켈코발트망간계 산화물에 비해 전해액과의 접촉 면적이 적어 전해액과의 부반응이 최소화되고, 이에 따라 고전압 구동 시의 용량 퇴화 및 스웰링 발생을 효과적으로 억제할 수 있다.

[20] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극과 음극의 용량비가 특정 범위를 만족하도록 설계되어, 종래의 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 리튬코발트계 산화물의 혼합 양극재 적용한 이차전지에서 발생하던 문제점, 즉, 고온 및/또는 고전압 조건에서 전지 특성의 급격한 퇴화가 발생하는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[21]

### 도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 제조예 1에 의해 제조된 리튬 니켈코발트망간계 산화물 분말의 SEM 사진이다.

[23] 도 2는 제조예 2에 의해 제조된 리튬 니켈코발트망간계 산화물 분말의 SEM 사진이다.

[24] 도 3은 제조예 3에 의해 제조된 리튬 니켈코발트망간계 산화물 분말의 SEM 사진이다.

[25] 도 4는 실시예 1 ~ 5, 비교예 3, 4 및 6의 리튬 이차전지의 고전압 수명 특성 및

스웰링 특성을 보여주는 그래프이다.

[26] 도 5는 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 이차전지의 고전압 수명 특성 및 스웰링 특성을 보여주는 그래프이다.

[27]

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안 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.

[29]

[30] 본 명세서에서 평균 입경( $D_{50}$ )은, 체적 누적 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있으며, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 평균 입경( $D_{50}$ )은, 대상 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 체적 누적 분포의 50% 기준에서의 평균 입경( $D_{50}$ )을 산출할 수 있다.

[31]

[32] 본 명세서에서 양극 용량에 대한 음극 용량비는, 음극의 단위 면적당 이론 방전 용량을 양극의 단위 면적당 이론 방전 용량으로 나눈 값을 의미한다.

[33]

[34] 또한, 본 명세서에서 %는 별다른 언급이 없는 한 중량%를 의미한다.

[35]

[36] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[37]

본 발명의 리튬 이차전지는, 양극 활물질층을 포함하는 양극, 음극 활물질층을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질로 1차 입자의 평균 입경  $D_{50}$ 이  $3\mu\text{m}$  이상인 리튬니켈코발트망간계 산화물과, 리튬코발트계 산화물을 포함하고, 상기 양극 용량에 대한 상기 음극 용량의 비가 1.06 내지 1.15인 것을 특징으로 한다.

[38]

[39] 종래에 양극 활물질로 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 단독으로 사용하는 이차 전지의 경우, 4.20V 이상의 전압에서 부반응이 발생하여 전지 특성이 급격히 퇴화되어 고전압에서 구동이 불가능하다는 문제점이 있었다. 한편, 양극 활물질로 리튬 코발트계 산화물을 단독으로 사용하는 이차전지의 경우에는 고전압 구동은 가능하나, 용량 특성이 열위하다는 문제점이 있었다. 상기와 같은 문제점을 개선하기 위해 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 리튬 코발트계

산화물을 혼합하여 사용하는 이차전지들이 제안되었으나, 이러한 종래의 이차전지들은 리튬 니켈코발트망간계 산화물로 0.1~1 $\mu$ m 수준의 평균입경을 갖는 1차 입자들이 다수개 응집되어 있는 2차 입자 형태의 분말을 사용하고 있다. 상기와 같이 평균입경이 작은 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자의 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 사용할 경우, 비표면적이 넓어 전해액과의 부반응이 심하게 발생하고, 충방전 과정에서 1차 입자들 사이의 공극이 벌어지는 크랙 현상이 발생되기 때문에, 리튬 코발트계 산화물과 함께 사용하더라도 고전압에서 사이클 특성이 급격하게 저하되어 고전압에서 만족할만한 성능을 얻기 어렵다.

[40] 또한, 성분이 상이한 2종의 양극 활물질을 사용할 경우, 각각의 양극 활물질을 단독으로 사용하는 경우와는 다른 전기화학적 거동이 발생하게 된다. 예를 들면, 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 리튬 코발트계 산화물을 혼합하여 사용하는 이차전지의 경우, 충방전 시에 각각의 양극 활물질을 단독으로 사용하는 이차전지보다 양극 전위가 떨어지는 현상이 발생하는데, 이와 같이 양극 전위가 낮아질 경우, 고온 및/또는 고전압 조건에서 전해액과의 부반응이 심화된다는 문제점이 있다.

[41]

[42] 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하고, 고전압에서 우수한 특성을 갖는 리튬 이차전지를 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 양극 활물질로 1차 입자의 평균 입경이 3 $\mu$ m 이상인 리튬니켈코발트망간계 산화물과 리튬코발트계 산화물을 혼합하여 사용하고, 양극 대비 음극의 용량비가 특정 범위를 만족하도록 이차전지를 설계할 경우, 4.35V 이상의 고전압에서 종래에 비해 현저하게 우수한 사이클 특성, 용량 특성 및 스웰링 특성을 구현할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[43]

[44] 이하, 본 발명의 리튬 이차전지의 각 구성요소에 대해 보다 자세히 설명한다.

[45]

[46] **양극**

[47] 본 발명에 따른 양극은 성분이 상이한 2종의 양극 활물질로 구성된 혼합 양극제를 포함하는 양극 활물질층을 포함한다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 양극활물질층은 1차 입자의 입경이 3 $\mu$ m 이상인 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 리튬 코발트계 산화물을 포함한다.

[48]

[49] 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은, 전이금속원소로 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 리튬 복합전이금속 산화물로, 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[50] [화학식 1]

[51]  $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}'_v]\text{O}_{2-p}\text{A}_p$

- [52] 상기 [화학식 1]에서, 상기  $M^1$ 은 전이금속 사이트에 치환된 도핑 원소이며, W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소일 수 있다.
- [53] 상기 A는, 산소 사이트에 치환된 원소로, F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소일 수 있다.
- [54] 상기 x는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 내에서 전체 전이금속 대비 리튬의 원자 비율을 의미하는 것으로, 1 내지 1.30, 바람직하게는, 1 초과 1.30 이하, 더 바람직하게는 1.005 내지 1.30, 보다 더 바람직하게는 1.01 내지 1.20일 수 있다. 리튬의 원자 비율이 상기 범위를 만족할 경우, 1차 입자의 평균 입경이  $3\mu\text{m}$  이상이면서도 결정성이 높고, 양이온 혼합이 적은 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 얻을 수 있다.
- [55] 상기 y는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 내에서 전이금속 중 니켈의 원자 비율을 의미하는 것으로 0.3 이상 1 미만, 바람직하게는 0.5 내지 0.95이다. 전이금속 중 니켈의 함량이 높아질수록 더 높은 용량을 구현할 수 있기 때문에, 니켈 함량이 0.5 이상인 것이 고용량 구현에 보다 유리하다.
- [56] 상기 z는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 내에서 전이금속 중 코발트의 원자 비율을 의미하는 것으로, 0 초과 0.6 이하, 바람직하게는 0.01 내지 0.4이다.
- [57] 상기 w는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 내에서 전이금속 중 망간 원자 비율을 의미하는 것으로, 0 초과 0.6 이하, 바람직하게는 0.01 내지 0.4이다.
- [58] 상기 v는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 내의 전이금속 사이트에 도핑된 도핑원소  $M^1$ 의 원자 비율을 의미하는 것으로, 0 내지 0.2, 바람직하게는 0 내지 0.1일 수 있다. 도핑 원소  $M^1$ 이 첨가될 경우, 리튬 니켈코발트망간계 산화물의 구조 안정성을 개선하는 효과가 있으나, 도핑 원소의 함유량이 증가하면 용량이 떨어질 수 있으므로, 0.2 이하의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다.
- [59] 상기 p는 산소 사이트에 치환된 원소 A의 원자 비율을 의미하는 것으로, 0 내지 0.2, 바람직하게는 0 내지 0.1일 수 있다.
- [60] 한편, 상기 화학식 1에서,  $y+z+w+v=1$ 이다.
- [61]
- [62] 본 발명에서 사용되는 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 1차 입자의 평균 입경이  $3\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는, 3 내지  $10\mu\text{m}$ 이다. 리튬 니켈코발트망간계 산화물의 1차 입자의 평균 입경이  $3\mu\text{m}$  미만인 경우에는 비표면적이 넓어져 전해액과의 접촉 면적이 늘어나고, 이로 인해 리튬 니켈코발트망간계 산화물로부터 전이금속 이온이 용출되거나, 전해액과의 부반응 발생이 심화되는 문제점이 발생하며, 이와 같은 현상은 구동 전압이 높은 경우에 더욱 현저하게 발생한다. 그 결과, 고전압 조건에서 사이클 특성이 급격히 퇴화되고, 스웰링이 발생하게 된다. 이에 비해, 리튬 니켈코발트망간계 산화물로 1차 입자 평균 입경이  $3\mu\text{m}$  이상인 입자를 사용하게 되면, 전해액과의 접촉 면적이 작아져 스웰링 및 전지 성능 퇴화를 야기하는 전해액과의 부반응을 최소화할 수 있을 뿐

아니라, 양극 제조 시에 압축 밀도가 향상되어 고에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[63]

[64] 상기 단일 입자 또는 2차 입자 형태의 리튬 니켈 코발트망간계 산화물은 평균 입경  $D_{50}$ 이  $3\mu\text{m}$  내지  $30\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $3\mu\text{m}$  내지  $15\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는  $3\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 리튬 니켈코발트망간계 산화물이 상기 평균입경  $D_{50}$ 이 상기 범위를 만족할 경우, 후술할 리튬 코발트계 산화물과 혼합되었을 때 높은 압축 밀도를 구현할 수 있으며, 이로 인해 에너지 밀도가 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[65]

[66] 또한, 본 발명에서 사용하는 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 리튬 사이트를 점유하고 있는  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 양이 5.0atm% 이하, 바람직하게는 0.1 ~ 4.0atm%인 것이 바람직하다. 리튬 사이트를 점유하고 있는  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 양이 상기 범위를 만족할 경우, 보다 우수한 전기화학적 성능을 구현할 수 있다.

[67]

리튬 전이금속 산화물 중에 리튬 이온( $\text{Li}^+$ )과 크기가 비슷한 전이금속 양이온이 존재할 경우, 전이금속이 리튬층에 혼입되는 현상이 발생하게 되는데, 이를 양이온 혼합(cation mixing) 현상이라 한다. 리튬 니켈코발트망간계 산화물의 경우,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$  이온은  $\text{Li}^+$ 와의 크기 차이가 크기 때문에 양이온 혼합이 발생할 가능성이 적다. 그러나, 니켈 이온 중 산화수가 +2가인  $\text{Ni}^{2+}$  이온은 리튬 이온과 유사한 크기를 가지고 있어 양이온 혼합이 발생하기 쉽다.  $\text{Ni}^{2+}$  이온이 리튬층에 혼재되어 있을 경우, 층상 결정 구조가 제대로 발달하지 못하기 때문에 활물질의 구조 안정성이 떨어지고, 리튬층에 존재하는  $\text{Ni}^{2+}$  이온에 의해 리튬 이온의 이동이 방해되어 전지 성능의 저하된다. 따라서, 본 발명에서는 리튬 사이트를 점유하고 있는  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 양이 5.0atm% 이하인 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 사용함으로써, 우수한 전기 화학적 성능을 구현할 수 있도록 하였다.

[68]

[69] 한편, 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 1차 입자로 이루어진 단일 입자(monolith) 구조이거나, 30개 이하, 바람직하게는 10개 이하의 1차 입자들이 응집되어 있는 2차 입자 형태일 수 있다. 상기와 같이 단일 입자 또는 비교적 적은 수의 1차 입자들이 응집된 구조로 이루어진 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 사용할 경우, 비표면적이 작아져 전해액과의 부반응을 최소화할 수 있고, 압축 밀도가 향상되어 고에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[70]

[71] 상기와 같은 본 발명의 리튬 니켈코발트망간계 산화물은, 리튬 원료물질과 전이금속 전구체를 전체 전이금속의 원자 수에 대한 리튬의 원자수가 1 이상, 바람직하게는 1.005 ~ 1.30이 되도록 혼합한 후, 상대적으로 높은 온도에서 열처리하는 방법을 통해 제조될 수 있다.

[72]

- [73] 상기 리튬 원료물질은, 예를 들면, 리튬 함유 탄산염(예를 들어, 탄산리튬 등), 수화물(예를 들어 수산화리튬 I수화물( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) 등), 수산화물(예를 들어 수산화리튬 등), 질산염(예를 들어, 질산리튬( $\text{LiNO}_3$ ) 등), 염화물(예를 들어, 염화리튬( $\text{LiCl}$ ) 등) 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [74]
- [75] 상기 전이금속 전구체는, 예를 들면, 니켈망간코발트의 수산화물, 옥시수산화물, 카보네이트, 유기착물 또는 도핑 원소  $\text{M}^1$ 를 포함하는 니켈망간코발트의 수산화물, 옥시 수산화물, 카보네이트, 유기 착물일 수 있다. 예를 들면, 상기 니켈코발트망간계 전구체는  $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w](\text{OH})_2$ ,  $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{Al}_v](\text{OH})_2$ ,  $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w]\text{O}\cdot\text{OH}$ ,  $[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{Al}_v]\text{O}\cdot\text{OH}$  등(여기서,  $y$ ,  $z$ ,  $w$  및  $v$ 는 화학식 1에서 정의된 바와 동일함)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [76]
- [77] 한편, 상기 열처리 온도는 종래에 전이금속의 비율이 동일한 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 제조할 때 통상 적용되는 소성 온도보다 높은 온도, 예를 들면, 통상 적용되는 소성 온도보다  $100^\circ\text{C}$  이상 높은 온도인 것이 바람직하다. 예를 들면, 상기 열처리 온도는  $850^\circ\text{C}$  내지  $1100^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $950^\circ\text{C}$  내지  $1050^\circ\text{C}$ 일 수 있다.
- [78] 일반적으로 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 전이금속의 조성에 따라 적정 소성 온도가 존재한다. 예를 들면, 전이금속 전구체 내의 니켈 : 코발트 : 망간의 원자비율이 5 : 3 : 2인 경우에 적정 소성 온도는  $750^\circ\text{C}$  ~  $850^\circ\text{C}$  수준인 것으로 알려져 있으며, 니켈 : 코발트 : 망간의 원자비율이 8 : 1 : 1인 경우에 적정 소성 온도는  $700^\circ\text{C}$  ~  $800^\circ\text{C}$  수준인 것으로 알려져 있다.
- [79] 상기 적정 소성 온도보다 낮은 온도에서 소성이 진행될 경우, 결정 성장이 충분이 이루어지지 않아 전기화학적 성능이 떨어질 수 있으며, 소성 온도가 상기 적정 소성 온도에 비해 너무 높으면, 양이온 혼합, 산소 탈리 현상 등이 발생하여 구조 안정성이 떨어진다는 문제점이 있다.
- [80] 종래의 적정 소성 온도를 적용할 경우, 리튬 니켈코발트망간계 산화물의 1차 입자의 입경은  $3\mu\text{m}$  미만(통상  $0.1 \sim 1\mu\text{m}$  수준)으로 형성된다. 소성 온도를 높일 경우 1차 입자의 입경을 크게 형성할 수 있으나, 다른 조건 변경 없이 소성 온도만 높일 경우, 산소 탈리가 발생하고, 산소 탈리가 발생하면 전기적 평형 상태를 유지하기 위해  $\text{Ni}^{3+}$  이온 대비 상대적으로 안정적인  $\text{Ni}^{2+}$  이온이 다량 발생되고, 이로 인해 양이온 혼합 현상이 심화되고, 결정성이 떨어져 전기화학적 성능이 크게 저하된다.
- [81] 그러나, 본 발명과 같이 리튬 원료물질과 전이금속 전구체를 전체 전이금속의 원자 수에 대한 리튬의 원자수가 1 이상, 바람직하게는 1.005 ~ 1.30이 되도록 혼합한 후 상대적으로 높은 온도에서 소성을 수행할 경우, 1차 입자의 평균 입경이  $3\mu\text{m}$  이상이면서도 양이온 혼합이 적고, 결정성이 우수한 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 얻을 수 있다. 반응물에 리튬 이온이 많은 경우에

확률적으로 리튬 이온이 리튬 사이트를 차지하는 비율이 높아지게 되고, 전이금속의 산화수를 증가시켜  $Ni^{2+}$  이온을  $Ni^{3+}$  이온으로 변환시키게 된다. 또한, 전이금속 원소의 산화수가 증가하면 전이금속 이온과 산소 이온 간의 결합 에너지가 증가하여 전이금속층 간격이 좁아지게 되고, 그 결과 리튬층과 전이금속층의 층간 간격이 커지게 되어 리튬층에 전이금속이 혼입되는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 상기와 같은 방법을 통해 1차 입자의 평균 입경이  $3\mu m$  이상으로 크면서도, 양이온 혼합이 적고, 결정성이 우수한 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 제조할 수 있다.

[82]

[83] 다음으로, 상기 리튬 코발트계 산화물은, 전이금속원소로 코발트를 포함하는 리튬 전이금속 산화물로, 예를 들면, 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[84] [화학식 2]

[85]  $LiCo_{1-a}M^2_aO_{2-b}B_b$ 

[86] 상기 화학식 2에서, 상기  $M^2$ 는 코발트 사이트에 치환된 도핑원소이며, W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소일 수 있다.

[87] 상기 B는 산소 사이트에 치환된 원소로, F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소일 수 있다.

[88] 상기 a는 코발트 사이트에 치환된 도핑원소  $M^2$ 의 원자비율을 의미하는 것으로, 0 내지 0.2, 바람직하게는 0 내지 0.1일 수 있다.

[89] 상기 b는 산소 사이트에 치환된 원소 B의 원자 비율을 의미하는 것으로, 0 내지 0.2, 바람직하게는 0 내지 0.1일 수 있다.

[90]

[91] 일반적으로 리튬 코발트계 산화물은 리튬 니켈코발트망간계 산화물에 비해 고전압에서 수명 특성 및 스웰링 특성이 우수하다. 따라서, 이러한 리튬 코발트계 산화물을 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 혼합하여 사용할 경우 리튬 코발트계 산화물과 유사하게 고전압에서도 안정적으로 구동될 수 있다.

[92] 본 발명에서 사용되는 상기 리튬 코발트계 산화물은, 이로써 한정되는 것은 아니나, 평균 입경  $D_{50}$ 이 10 내지  $20\mu m$ , 바람직하게는 12 내지  $20\mu m$ 일 수 있다. 리튬 코발트계 산화물의 평균 입경  $D_{50}$ 이 상기 범위를 만족할 경우, 상대적으로 작은 크기를 갖는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 입자와 혼합되어 높은 압축 밀도를 구현할 수 있으며, 이로 인해 에너지 밀도가 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[93]

[94] 한편, 상기 리튬 니켈코발트계 산화물과 상기 리튬 코발트계 산화물은 양극 활물질층 내에 50 : 50 내지 80 : 20, 바람직하게는 60 : 40 내지 80 : 20의 중량비율로 포함될 수 있다. 상대적으로 용량 특성이 우수한 리튬 니켈코발트계 산화물을 50% 이상으로 포함함으로써 고용량 특성을 구현할 수 있다.

[95]

[96] 또한, 상기 리튬 니켈코발트계 산화물과 상기 리튬코발트계 산화물을 합한 총 중량은 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 80 내지 98중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%일 수 있다. 양극 활물질이 상기 범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[97]

[98] 한편, 상기 양극 활물질층은, 필요에 따라, 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

[99]

[100] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다.

[101]

구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 펄네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[102]

상기 도전재는 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 1.5중량% 이상, 바람직하게는 1.5 내지 5중량%, 더 바람직하게는 1.5 내지 3중량%로 포함될 수 있다. 본 발명과 같이 리튬니켈코발트망간계 산화물과 리튬코발트계 산화물을 혼합하여 사용하는 양극에서 도전재 함량이 1.5 중량% 미만이면 출력이 낮아지는 문제가 발생할 수 있다.

[103]

[104] 다음으로, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다.

[105]

상기 바인더의 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[106]

[107] 본 발명의 양극은 본 발명에 따른 특정 양극 활물질을 사용한다는 점을

제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질, 바인더 및/또는 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 합재를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[108]

[109] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 $\mu$ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극재의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[110]

[111] 상기 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 양극 합재의 도포 두께, 제조 수율, 작업성 등을 고려하여 양극 합재가 적절한 점도를 갖도록 조절될 수 있는 정도이면 되고, 특별히 한정되지 않는다.

[112]

[113] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[114]

[115] 음극

[116] 다음으로 음극에 대해 설명한다.

[117] 본 발명에 따른 음극은, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함한다.

[118] 상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[119]

[120] 상기 탄소계 음극 활물질로는 당 업계에서 사용되는 다양한 탄소계 음극 활물질들, 예를 들면, 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 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 소성탄소, 연화탄소(soft carbon), 경화탄소(hard carbon) 등이 사용될 수 있다.

[121]

바람직하게는 상기 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 상기 탄소계 음극 활물질은 천연

흑연 및 인조 흑연을 포함할 수 있다. 천연 흑연과 인조 흑연을 함께 사용할 경우, 집전체와의 접착력이 높아져 활물질 탈리를 억제할 수 있다.

[122]

[123] 한편, 상기 실리콘계 음극 활물질은, 금속 실리콘(Si), 실리콘 산화물( $\text{SiO}_x$ , 여기서  $0 < x < 2$ ) 실리콘 탄화물(SiC) 및 Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[124] 실리콘계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질에 비해 높은 용량 특성을 나타내므로, 실리콘계 음극 활물질을 포함할 경우, 더 우수한 용량 특성을 얻을 수 있다.

[125] 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질은 실리콘계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질의 혼합물일 수 있으며, 이때 상기 실리콘계 음극 활물질 : 탄소계 음극 활물질의 혼합 비율은 중량비율로 1 : 99 내지 50 : 50, 바람직하게 5 : 95 내지 30 : 70 일 수 있다. 상기 실리콘계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질의 혼합 비율이 상기 범위를 만족하는 경우, 용량 특성을 향상시키면서도 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창이 억제되어 우수한 사이클 성능을 확보할 수 있다.

[126]

[127] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 우수한 용량 특성 및 전기화학적 특성을 얻을 수 있다.

[128]

[129] 한편, 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질 이외에 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다.

[130]

[131] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[132]

[133] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극

활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[134]

[135] 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 합재를 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[136]

[137] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로  $3\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[138]

[139] 상기 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 음극 합재의 도포 두께, 제조 수율, 작업성 등을 고려하여 음극 합재가 적절한 점도를 갖도록 조절될 수 있는 정도이면 되고, 특별히 한정되지 않는다.

[140]

[141] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.06 ~ 1.15, 바람직하게는 1.06~1.12이다.

[142]

본 발명자들의 연구에 따르면, 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 리튬 코발트계 산화물의 혼합 양극재를 사용하는 리튬 이차전지의 경우, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 특정 범위, 즉, 1.06 ~ 1.15를 만족하는 경우에 고전압에서 현저하게 우수한 사이클 특성 및 스웰링 특성이 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 구체적으로는, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.06 미만이거나, 1.15를

초과하면 장기 사이클에서 용량 특성 및 스웰링 특성이 급격하게 저하되고, 고온 저장 시에 스웰링이 급격하게 증가하는 것으로 나타났다.

- [143] 이와 같은 특성은 리튬 니켈코발트망간계 산화물이나 리튬 코발트계 산화물을 단독으로 사용하는 리튬 이차전지에서 나타나는 특성과는 완전히 다른 것이다. 이는 본 발명의 도 4 및 도 5를 통해서 확인할 수 있다.
- [144] 도 5에는 리튬 코발트계 산화물을 단독으로 사용하고, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.01인 리튬 이차전지(비교예 1)와, 리튬 코발트계 산화물을 단독으로 사용하고, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.07인 리튬 이차전지(비교예 2)의 사이클 특성 및 스웰링 특성을 비교한 그래프가 도시되어 있다. 도 5에 나타난 바와 같이, 리튬 코발트계 산화물을 단독으로 사용하는 리튬 이차전지의 경우, 양극 대비 음극의 용량비가 1.07인 비교예 2의 사이클 특성 및 스웰링 특성이 양극 대비 음극의 용량비가 1.01인 비교예 1에 비해 현저하게 떨어짐을 확인할 수 있다. 즉, 리튬 코발트계 산화물을 단독으로 사용하는 리튬 이차전지의 경우, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.06 미만인 경우에 사이클 특성 및 스웰링 특성이 더 우수하게 나타난다.
- [145] 이에 반해 본 발명과 같이 혼합 양극제를 사용하는 리튬 이차전지는 상기 리튬 코발트계 산화물을 사용한 리튬 이차전지와는 정 반대로, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.06 이상인 경우에 사이클 특성 및 스웰링 특성이 더 우수하게 나타난다. 도 4에는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 리튬 코발트계 산화물의 혼합 양극제를 사용하고, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.07인 이차전지(실시예 1)와 동일한 혼합 양극제를 사용하되 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.04인 이차전지(비교예 3)의 사이클 특성 및 스웰링 특성을 비교한 그래프가 도시되어 있다. 도 4를 통해, 본 발명과 같이 혼합 양극제를 사용한 이차전지에 있어서, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.06 이상인 경우에 사이클 특성 및 스웰링 특성이 더 우수하게 나타남을 확인할 수 있다.

[146]

[147] 전해질

[148] 다음으로 전해질에 대해 설명한다.

[149] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지에 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등이 사용될 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다.

[150]

[151] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[152] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether)

또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매;  
 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene),  
 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매;  
 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate,  
 DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC),  
 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene  
 carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계  
 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; Ra-CN(Ra는 탄소수 2  
 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환  
 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의  
 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될  
 수 있다.

[153] 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수  
 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면,  
 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형  
 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는  
 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다.

[154]

[155] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한  
 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고,  
 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  
 $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BC}_4\text{O}_8^-$ ,  $\text{PF}_4\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{PF}_2\text{C}_4\text{O}_8^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  
 $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  
 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다.  
 구체적으로, 상기 리튬염은  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  
 $\text{LiCH}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiAlO}_4$ , 및  $\text{LiCH}_3\text{SO}_3$ 으로  
 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[156] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나,  
 구체적으로 전해액 내에 0.8 M 내지 3M, 구체적으로 0.1M 내지 2.5M로 포함될  
 수 있다.

[157]

[158] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지  
 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 다양한 첨가제들이  
 사용될 수 있다. 이러한 첨가제로는 예를 들면, 디플루오로에틸렌카보네이트  
 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트,  
 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme),  
 헥사인산트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환

옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜디아칼킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등이 포함될 수 있으며, 상기 첨가제들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[159]

[160] **분리막**

[161] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 필요에 따라, 분리막을 포함할 수 있다.

[162] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[163] 구체적으로는 분리막으로 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[164]

[165] 상기와 같은 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 고전압에서도 우수한 안정성 및 전기 화학 성능을 가지기 때문에 작동전압이 4.35V 이상일 수 있으며, 이와 같이 높은 작동 전압에서 구동될 경우, 종래의 리튬 이차전지에 비해 우수한 고용량 특성을 구현할 수 있다.

[166]

[167] 상기와 같은 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[168] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[169] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

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

[171] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에

사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[172]

### 발명의 실시를 위한 형태

[173] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 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.

[174]

#### 제조예 1

[175] 리튬 원료 물질 LiOH과 니켈코발트망간 전구체  $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 를 Li : 전이금속의 원자 비율이 1.05 : 1.00이 되도록 혼합한 후, 1000°C에서 10시간동안 열처리하여, 1차 입자 평균 입경  $D_{50}$ 이 약  $5\mu\text{m}$ 인  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말을 제조하였다.

[176] 도 1에는 상기와 같이 제조된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말의 SEM 사진이 도시되어 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말은 1차 입자 형태의 단일 입자와 1차 입자의 응집 개수가 10개 이하인 2차 입자들이 혼합되어 있는 것으로 나타났으며,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말의 평균 입경  $D_{50}$ 은  $7\mu\text{m}$ 였다.

[177]

#### 제조예 2

[178] 열처리를 950°C에서 수행한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 1차 입자 평균 입경  $D_{50}$ 이 약  $3.5\mu\text{m}$ 인  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말을 제조하였다.

[179] 도 2에는 상기와 같이 제조된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말의 SEM 사진이 도시되어 있다. 도 2에 도시된 바와 같이 제조된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말은 상기  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말은 1차 입자의 응집 개수가 30개 이하인 2차 입자 형태였으며,  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말의 평균 입경  $D_{50}$ 은  $8\mu\text{m}$ 였다.

[180]

#### 제조예 3

[181] 열처리를 800°C에서 수행한 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말을 제조하였다.

[182] 도 3에는 상기와 같이 제조된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말의 SEM 사진이 도시되어 있다. 도 3에 도시된 바와 같이 제조된  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  분말은 입경  $1\mu\text{m}$  이하의 1차 입자 수십 개가 응집된 2차 입자 형태였으며, 이때, 상기 2차 입자의 평균 입경  $D_{50}$ 은  $6\mu\text{m}$ 였다.

[183]

#### 실시예 1

- [188] N-메틸피롤리돈 용매 중에서 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 96.9 : 1.7 : 1.4의 중량비율로 혼합하여 양극 합재를 제조하였다.
- [189] 이때, 양극 활물질로는 제조예 1에 의해 제조된 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 평균 입경  $D_{50}$ 이  $16\mu\text{m}$ 인  $\text{LiCoO}_2$ 를 70 : 30의 중량비율로 혼합하여 사용하였고,
- [190] 도전제로는 Denka社의 Li435를 사용하였으며, 바인더로는 Zeon社의 KF9700을 사용하였다.
- [191] 제조된 양극 합재를  $10\mu\text{m}$  두께의 알루미늄 집전체(삼아社)에 도포한 후,  $100^\circ\text{C}$ 에서 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [192]
- [193] 다음으로, N-메틸피롤리돈 용매 중에서 음극 활물질, 바인더/증점제, 도전제를 95.8 : 3.7 : 0.5의 중량비율로 혼합하여 음극 합재를 제조하였다. 이때, 음극 활물질로는 인조흑연(Shanshan社, QCGX)을 사용하였으며, 도전제로는 Denka社의 Li435를 사용하였고, 바인더로는 Zeon社의 BML302을 사용하였다.
- [194] 제조된 음극 합재를  $8\mu\text{m}$  두께의 구리 집전체(LSM社)에 도포한 후,  $130^\circ\text{C}$ 에서 건조한 후, 압연하여 음극을 제조하였다.
- [195]
- [196] 한편, 상기 음극 및 양극 제조 시에 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.07이 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절하였다.
- [197] 상기와 같이 제조된 양극 및 음극 사이에 분리막을 개재하고, 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[198]

[199] **실시예 2**

- [200] 양극 활물질로 제조예 2에 의해 제조된 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 평균 입경  $D_{50}$ 이  $16\mu\text{m}$ 인  $\text{LiCoO}_2$ 를 70 : 30의 중량비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[201]

[202] **실시예 3**

- [203] 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.09가 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[204]

[205] **실시예 4**

- [206] 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.10이 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[207]

[208] **실시예 5**

[209] 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.12가 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[210]

[211] **비교예 1**

[212] 양극 활물질로 평균 입경  $D_{50}$ 이  $16\mu\text{m}$ 인  $\text{LiCoO}_2$ 를 단독으로 사용하고, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.01이 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[213]

[214] **비교예 2**

[215] 양극 활물질로 평균 입경  $D_{50}$ 이  $16\mu\text{m}$ 인  $\text{LiCoO}_2$ 를 단독으로 사용하고, 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.07이 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[216]

[217] **비교예 3**

[218] 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.04가 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[219]

[220] **비교예 4**

[221] 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.17이 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[222]

[223] **비교예 5**

[224] 양극 활물질로 제조예 3에 의해 제조된 리튬 니켈코발트망간계 산화물과 평균 입경  $D_{50}$ 이  $16\mu\text{m}$ 인  $\text{LiCoO}_2$ 를 70 : 30의 중량비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[225]

[226] **비교예 6**

[227] 양극 용량에 대한 음극 용량의 비가 1.05가 되도록 양극 로딩량과 음극 로딩량을 조절한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[228]

[229] **실험예 1**

[230] 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~6에 의해 제조된 리튬 이차 전지의 고전압 수명

특성 및 스웰링 특성을 평가하였다.

- [231] 구체적으로, 상기 실시예 1~5 및 비교예 1~6에서 제조한 리튬 이차전지 각각에 대해 23°C에서 CC/CV, 1.0C 조건으로 4.35V(0.05C cut off)로 충전을 실시하였다. 이어서, CC, 0.5C 조건으로 3.0V가 될 때까지 방전을 실시하였다.
- [232] 상기 충전 및 방전 거동을 1 사이클로 하여, 이러한 사이클을 300회 반복 실시한 후, 300 사이클 후의 방전 용량 및 초기 방전 용량(1사이클 이후의 방전 용량)을 비교하여 하기 식 (1)로 정의되는 용량 유지율을 측정하였다.
- [233] 식 (1): 용량 유지율(%) = [(300사이클 후의 방전용량 - 초기 방전용량)/초기 방전 용량] × 100
- [234] 또한, 300 사이클 후의 전지 두께를 초기 전지 두께(1 사이클 이후의 전지 두께)와 측정하여 하기 식 (2)으로 정의되는 스웰링 특성 측정하였다.
- [235] 식 (2): 스웰링(%) = [(300사이클 후의 전지 두께 - 초기 전지 두께)/초기 전지 두께] × 100
- [236] 측정 결과는 하기 표 1에 기재하였다.
- [237] [표1]

	용량 유지율(%)	스웰링 특성(%)
실시예 1	97	5
실시예 2	96	6
실시예 3	96	6
실시예 4	96	5
실시예 5	96	6
비교예 1	92	8
비교예 2	78	21
비교예 3	0	30
비교예 4	93	12.5
비교예 5	80	12
비교예 6	92.5	7.5

- [238] 상기 표 1을 통해, 본 발명의 조건을 만족하는 실시예 1~6의 리튬 이차 전지가 비교예 1~6의 리튬 이차 전지에 비해 고전압 구동 시의 사이클 특성 및 스웰링 특성이 우수함을 알 수 있다. 특히, 양극 용량에 대한 음극의 용량비가 1.04인 비교예 3의 리튬 이차전지와, 리튬 니켈코발트망간계 산화물의 1차 입자 입경이 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 5의 리튬 이차 전지는 고전압 구동 시 사이클 특성 및 스웰링 특성이 본 발명에 비해 현저하게 저하됨을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 리튬 코발트계 산화물의 혼합

양극재를 사용한 리튬 이차전지가 고전압에서 안정적인 전지 성능을 구현하기 위해서는 리튬 니켈코발트계 산화물의 1차 입자 입경 및 양극 용량에 대한 음극 용량비가 모두 본 발명의 범위를 만족하여야 함을 보여준다.

[239]

[240] **실험예 2**

[241] 양극 활물질로 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 리튬 코발트계 산화물의 혼합 양극재를 사용한 리튬 이차전지에서 양극 용량에 대한 음극 용량의 비에 따른 전지 특성을 평가하기 위해, 실시예 1 ~ 5, 비교예 3, 4 및 6에 의해 제조된 리튬 이차전지를 실험예 1과 동일한 충방전 조건으로 충방전하면서 용량 유지율 및 스웰링 특성을 측정하였다. 측정 결과는 도 4에 도시되어 있다.

[242]

[243] 도 4를 통해, 혼합 양극재를 사용하고, 양극 용량에 대한 음극 용량비가 본 발명의 범위를 벗어나는 비교예 3, 4 및 6의 리튬 이차 전지의 경우, 실시예의 리튬 이차 전지와 비교하여 용량 특성 및 스웰링 특성 저하가 급격하게 이루어짐을 확인할 수 있다. 구체적으로는 비교예 3의 리튬 이차전지의 경우, 50 사이클 이후에 용량 특성이 급격히 저하되기 시작하고, 100 사이클 이후에 스웰링이 큰 폭으로 증가하였으며, 비교예 6의 리튬 이차전지 역시 50 사이클 이후에 용량 특성 저하가 일어나기 시작하였으며, 150 사이클 이후에 급격한 용량 저하가 발생하고, 250 사이클 이후에 스웰링이 급격하게 증가하였다. 또한, 양극 용량에 대한 음극 용량비가 1.17인 비교예 4의 리튬 이차 전지의 경우, 200사이클이 지나면서 용량이 급격하게 저하되고, 스웰링이 큰 폭으로 증가함을 확인할 수 있다.

[244]

이에 비해, 혼합 양극재를 사용하고, 양극 용량에 대한 음극 용량비가 1.06~1.12인 실시예 1~5의 리튬 이차 전지의 경우, 500사이클까지 용량 유지율과 스웰링 특성이 양호하게 유지되어, 수명 특성이 비교예 3, 4 및 6에 비해 현저하게 우수함을 알 수 있다.

[245]

[246]

[247] **실험예 3**

[248] 양극 활물질로 리튬 코발트계 산화물만을 사용한 리튬 이차전지에서 양극 용량에 대한 음극 용량 비에 따른 전지 특성을 평가하기 위해, 비교예 1 및 2에 의해 제조된 리튬 이차전지를 실험예 1과 동일한 충방전 조건으로 충방전하면서 용량 유지율 및 스웰링 특성을 측정하였다. 측정 결과는 도 5에 도시되어 있다.

[249]

도 5에 따르면, 리튬 코발트계 산화물을 단독으로 사용하는 리튬 이차전지의 경우, 양극 용량에 대한 음극 용량비가 1.01인 비교예 1가 양극 용량에 대한 음극 용량비가 1.07인 비교예 2에 비해 더 우수한 사이클 특성 및 스웰링 특성을 갖는 것으로 나타났으며, 이는 도 4에 나타난 것과는 정 반대의 경향성을 보이는 것이다.

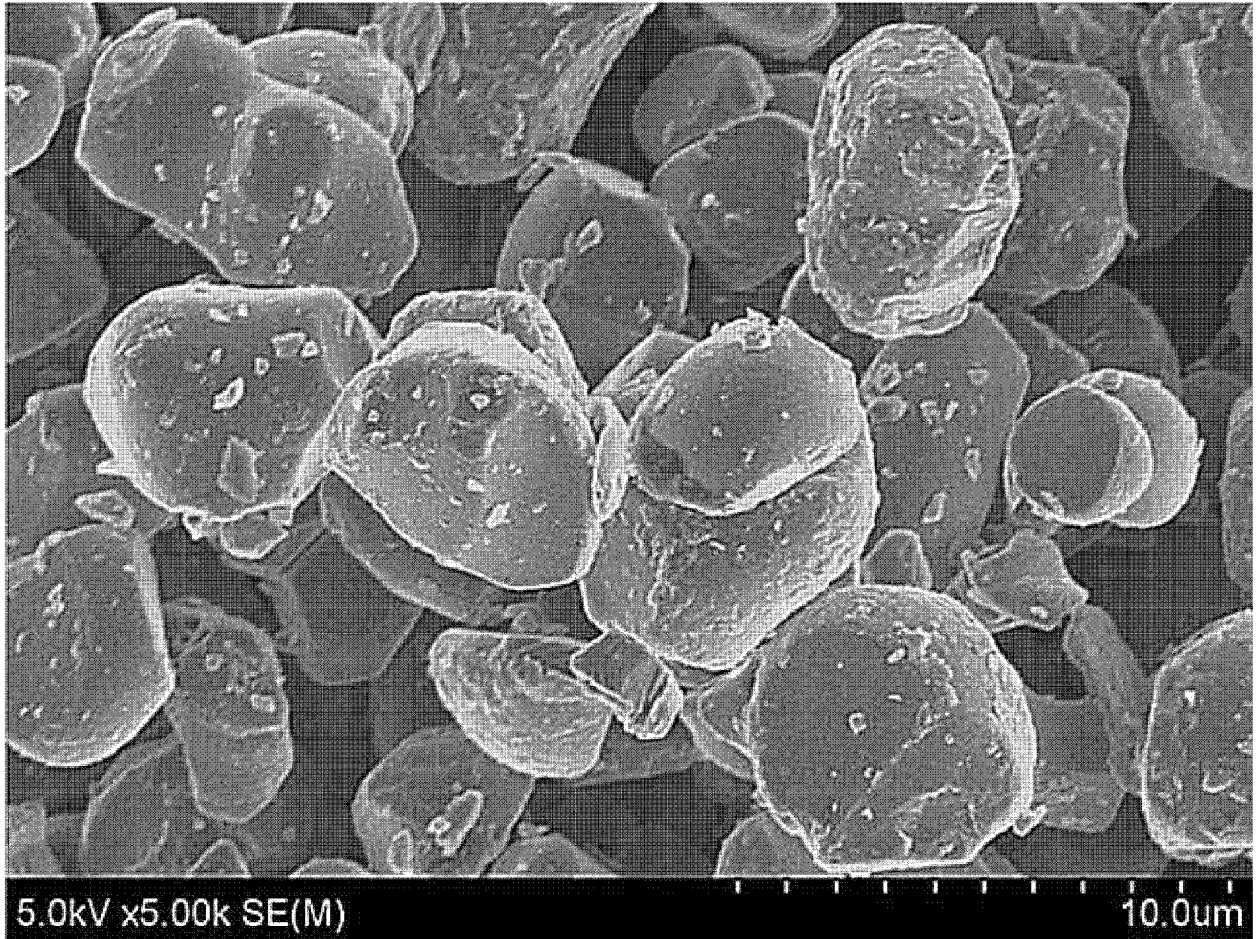
- [250] 또한, 비교예 1의 리튬 이차전지의 경우 400사이클에서 용량 유지율이 90% 수준으로 떨어졌으며, 300사이클에서 스웰링 특성이 8% 수준으로 나타났고, 비교예 2의 리튬 이차전지의 경우, 150 사이클이 지나면서 용량 유지율 및 스웰링 특성이 현저하게 저하되는 것으로 나타났다.

## 청구범위

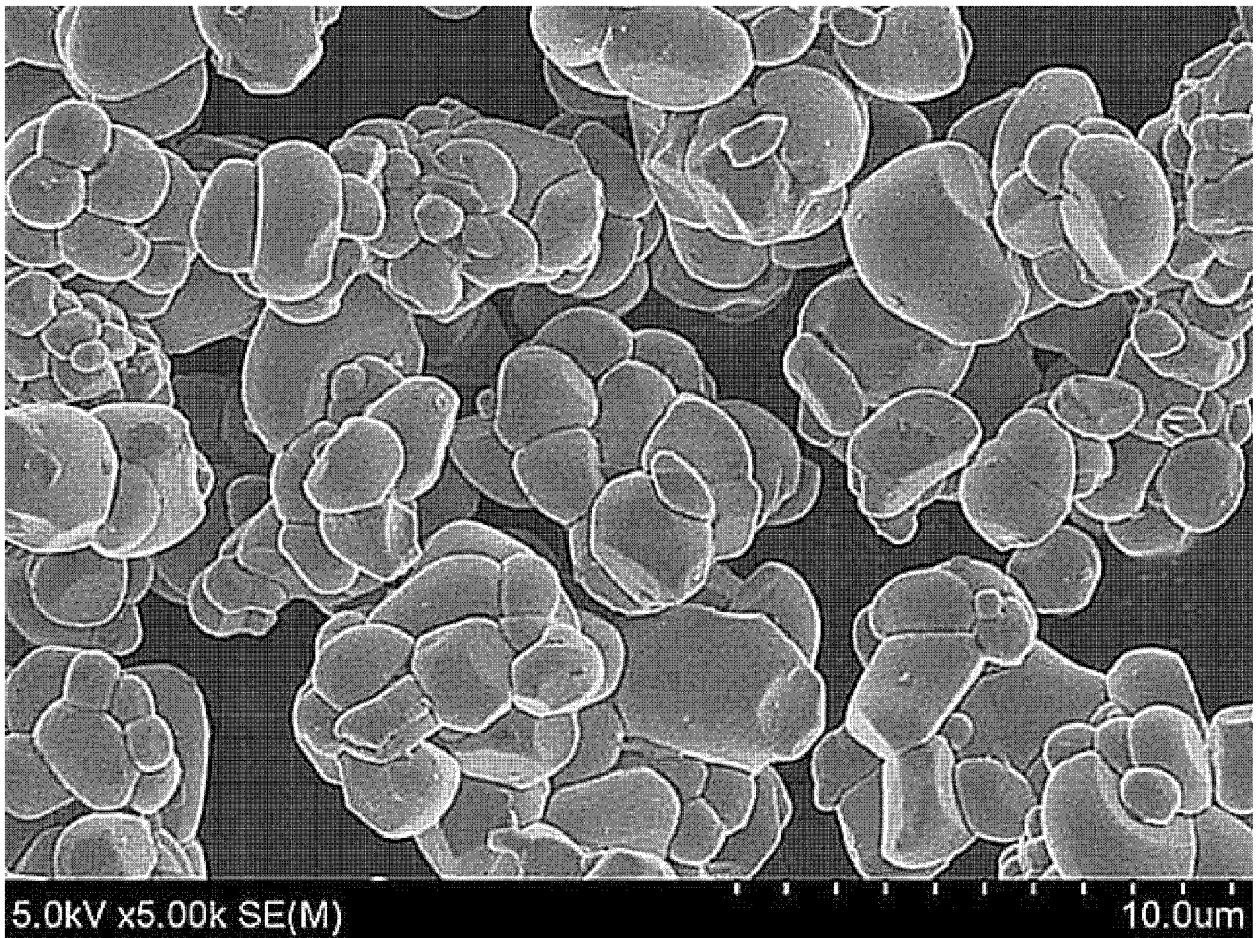
- [청구항 1] 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며, 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 1차 입자의 평균 입경이  $3\mu\text{m}$  이상이고, 상기 양극 용량에 대한 상기 음극 용량의 비가 1.06 내지 1.15인 리튬 이차전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것인 리튬 이차전지.  
[화학식 1]  
 $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^1_v]\text{O}_{2-p}\text{A}_p$   
상기 [화학식 1]에서,  
 $\text{M}^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, A는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  
 $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.3 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 0.6$ ,  $0 < w \leq 0.6$ ,  $0 \leq v \leq 0.2$ ,  $0 \leq p \leq 0.2$ 임.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 리튬 사이트를 점유하고 있는  $\text{Ni}^{2+}$  이온의 양이 5.0atm% 이하인 리튬 이차 전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 리튬 니켈코발트망간계 산화물은 1차 입자로 이루어진 단일 입자 구조이거나, 30개 이하의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 입자 형태인 리튬 이차 전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 리튬코발트계 산화물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 것인 리튬 이차전지.  
[화학식 2]  
 $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}^2_a\text{O}_{2-b}\text{B}_b$   
상기 화학식 2에서,  
 $\text{M}^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, B는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,

- $0 \leq a \leq 0.2$ ,  $0 \leq b \leq 0.1$ 임.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 양극 활물질층은 리튬 니켈코발트망간계 산화물 및 상기 리튬 코발트계 산화물을 50 : 50 내지 80 : 20의 중량비율로 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 코발트계 산화물은 평균 입경  $D_{50}$ 이  $10\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ 인 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 양극 활물질층은 도전제 및 바인더를 더 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,  
상기 도전제는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1.5중량% 이상으로 포함되는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,  
상기 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 양극 용량에 대한 상기 음극 용량의 비가 1.06 내지 1.12인 리튬 이차전지.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,  
상기 리튬 이차전지의 작동 전압이 4.35V 이상인 리튬 이차전지.

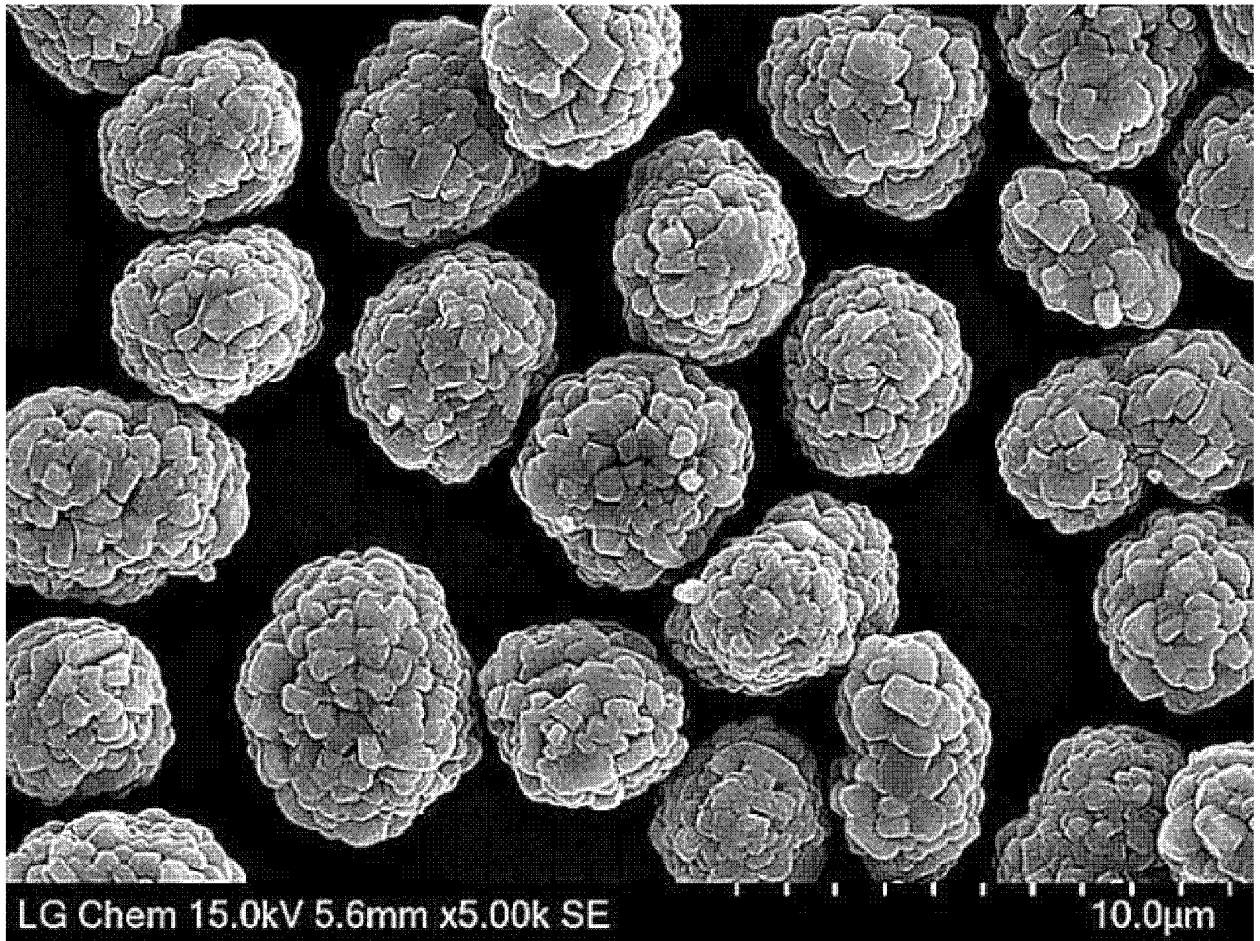
[도1]



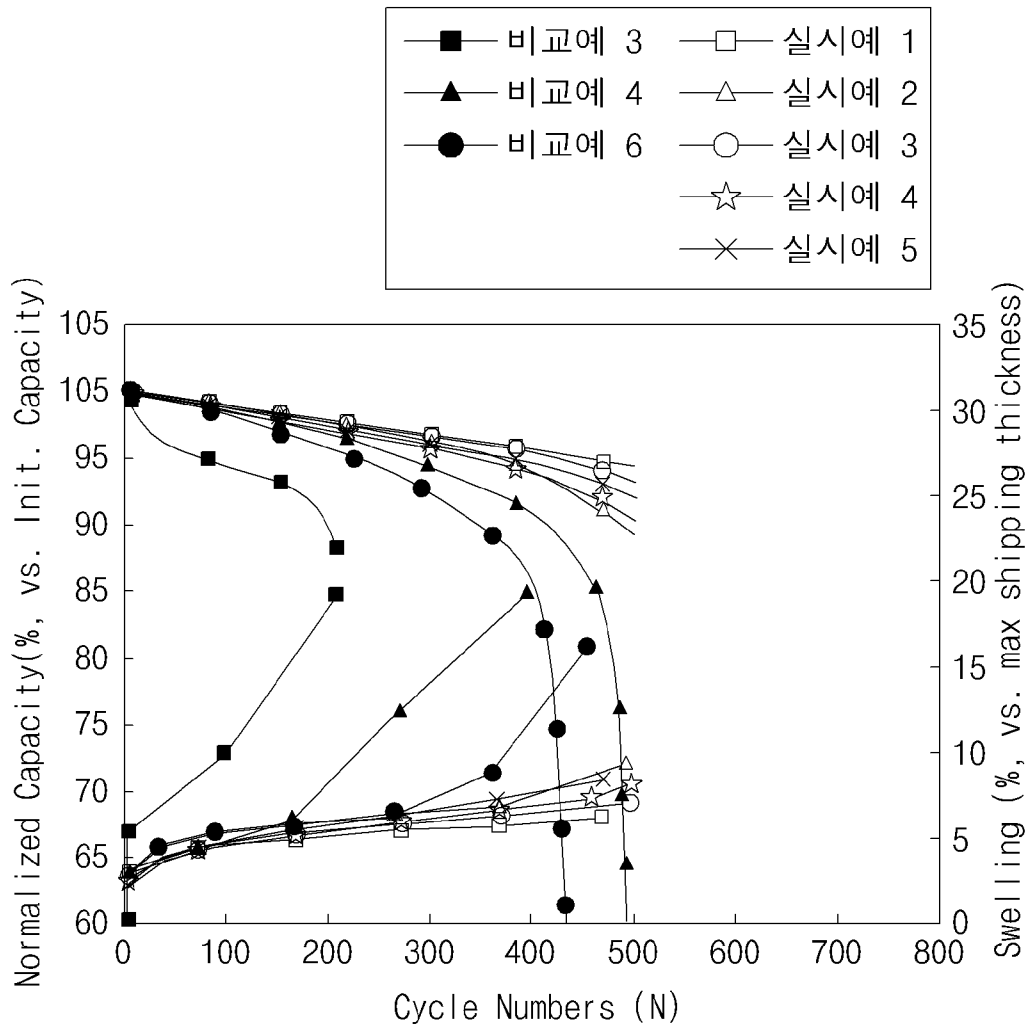
[도2]



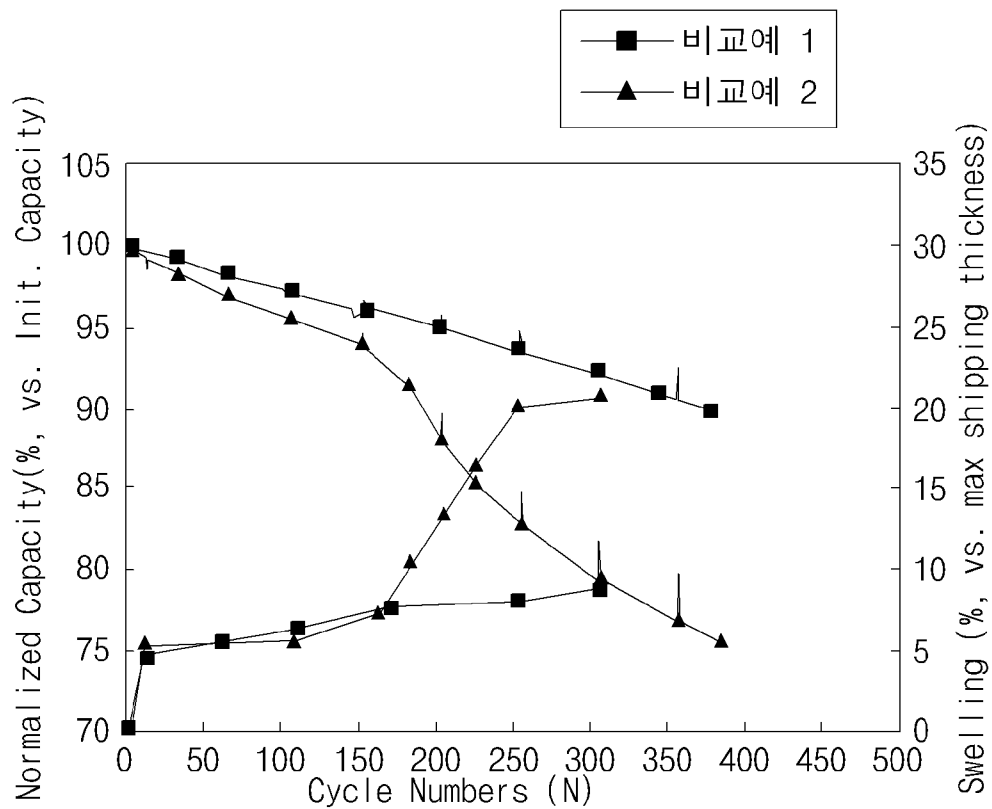
[도3]



[도4]




[도5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/003199

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/36; H01M 10/04; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/131; H01M 4/48; H01M 4/505; H01M 4/525; H01M 4/58; H01M 10/42; H01M 4/587; H01M 4/38 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 secondary battery, lithium nickel-cobalt-mangan oxide (NCM), lithium cobalt oxide (LCO), diameter, capacity		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0024587 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 March 2014 See claims 1, 6-9, 11; paragraphs [0030]-[0032], [0049], [0087], [0096]; table 1.	1-13
Y	KR 10-2017-0057220 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 24 May 2017 See claims 1, 7.	1-13
A	KR 10-2014-0018137 A (LG CHEM, LTD.) 12 February 2014 See claims 1, 2.	1-13
A	KR 10-2018-0014962 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 February 2018 See claims 1-6.	1-13
A	KR 10-2015-0006283 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 January 2015 See claim 1.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "I" 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 <p style="text-align: center;">16 JUNE 2020 (16.06.2020)</p>		Date of mailing of the international search report <p style="text-align: center;">16 JUNE 2020 (16.06.2020)</p>
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer   Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/KR2020/003199**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0024587 A	03/03/2014	US 2014-0050985 A1	20/02/2014
		US 9478799 B2	25/10/2016
KR 10-2017-0057220 A	24/05/2017	CN 105514350 A	20/04/2016
		JP 2016-072226 A	09/05/2016
		JP 6124954 B2	10/05/2017
		KR 10-2016-0036482 A	04/04/2016
		US 2016-0093912 A1	31/03/2016
		US 2018-0366776 A1	20/12/2018
KR 10-2014-0018137 A	12/02/2014	CN 104488126 A	01/04/2015
		CN 104488126 B	23/06/2017
		EP 2851988 A1	25/03/2015
		EP 2851988 A4	13/01/2016
		EP 2851988 B1	23/11/2016
		JP 2015-525950 A	07/09/2015
		JP 6019225 B2	02/11/2016
		US 2015-0104704 A1	16/04/2015
		US 9761865 B2	12/09/2017
		WO 2014-021665 A1	06/02/2014
KR 10-2018-0014962 A	12/02/2018	WO 2018-026153 A1	08/02/2018
KR 10-2015-0006283 A	16/01/2015	CN 104282903 A	14/01/2015
		CN 104282903 B	20/11/2018
		EP 2824735 A2	14/01/2015
		EP 2824735 A3	27/05/2015
		EP 2824735 B1	26/12/2018
		JP 2015-018803 A	29/01/2015
		JP 6508806 B2	08/05/2019
		KR 10-1785262 B1	16/10/2017
		US 2015-0010819 A1	08/01/2015
		US 9184443 B2	10/11/2015

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 10/04; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 4/131; H01M 4/48; H01M 4/505; H01M 4/525; H01M 4/58; H01M 10/42; H01M 4/587; H01M 4/38

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 이차전지(lithium secondary battery), 리튬 니켈코발트망간계 산화물(lithium nickel-cobalt-mangan oxide, NCM), 리튬 코발트계 산화물(lithium cobalt oxide, LCO), 임경(diameter), 용량(capacity)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0024587 A (삼성에스디아이 주식회사) 2014.03.03 청구항 1, 6-9, 11; 단락 [0030]-[0032], [0049], [0087], [0096]; 표 1	1-13
Y	KR 10-2017-0057220 A (동관 엠프렉스 테크놀로지 리미티드) 2017.05.24 청구항 1, 7	1-13
A	KR 10-2014-0018137 A (주식회사 엘지화학) 2014.02.12 청구항 1, 2	1-13
A	KR 10-2018-0014962 A (삼성에스디아이 주식회사) 2018.02.12 청구항 1-6	1-13
A	KR 10-2015-0006283 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.01.16 청구항 1	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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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  
2020년 06월 16일 (16.06.2020)

국제조사보고서 발송일  
2020년 06월 16일 (16.06.2020)

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

심사관  
권용경  
전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0024587 A	2014/03/03	US 2014-0050985 A1 US 9478799 B2	2014/02/20 2016/10/25
KR 10-2017-0057220 A	2017/05/24	CN 105514350 A JP 2016-072226 A JP 6124954 B2 KR 10-2016-0036482 A US 2016-0093912 A1 US 2018-0366776 A1	2016/04/20 2016/05/09 2017/05/10 2016/04/04 2016/03/31 2018/12/20
KR 10-2014-0018137 A	2014/02/12	CN 104488126 A CN 104488126 B EP 2851988 A1 EP 2851988 A4 EP 2851988 B1 JP 2015-525950 A JP 6019225 B2 US 2015-0104704 A1 US 9761865 B2 WO 2014-021665 A1	2015/04/01 2017/06/23 2015/03/25 2016/01/13 2016/11/23 2015/09/07 2016/11/02 2015/04/16 2017/09/12 2014/02/06
KR 10-2018-0014962 A	2018/02/12	WO 2018-026153 A1	2018/02/08
KR 10-2015-0006283 A	2015/01/16	CN 104282903 A CN 104282903 B EP 2824735 A2 EP 2824735 A3 EP 2824735 B1 JP 2015-018803 A JP 6508806 B2 KR 10-1785262 B1 US 2015-0010819 A1 US 9184443 B2	2015/01/14 2018/11/20 2015/01/14 2015/05/27 2018/12/26 2015/01/29 2019/05/08 2017/10/16 2015/01/08 2015/11/10