



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년05월29일
 (11) 등록번호 10-1737207
 (24) 등록일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/525 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
 HO1M 4/131 (2010.01) HO1M 4/505 (2010.01)
 HO1M 4/58 (2015.01)
 (52) CPC특허분류
 HO1M 4/525 (2013.01)
 HO1M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0096499
 (22) 출원일자 2015년07월07일
 심사청구일자 2015년07월07일
 (65) 공개번호 10-2016-0007388
 (43) 공개일자 2016년01월20일
 (30) 우선권주장
 1020140087389 2014년07월11일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101297385 B1*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
정주호
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
황규욱
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 13 항

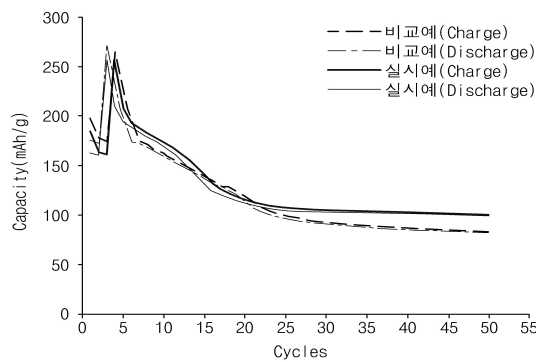
심사관 : 황인선

(54) 발명의 명칭 이차전지의 양극재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 활물질 전구체와 리튬화합물로부터 제조된 양극활물질, 도전재, 및 바인더,를 포함하는 양극활물질 혼합물; 및 첨가제로서의 활물질 전구체;를 포함하고, 상기 첨가제인 활물질 전구체와 양극활물질의 재료인 활물질 전구체는 동일한 물질인 것인 양극재에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/58 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

황수지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

박홍규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

활물질 전구체와 리튬화합물로부터 제조된 양극활물질, 도전재, 및 바인더,를 포함하는 양극활물질 혼합물; 및 첨가제로서의 활물질 전구체;를 포함하고,

상기 첨가제인 활물질 전구체와 양극활물질의 재료인 활물질 전구체는 동일한 물질이며,

상기 첨가제로서의 활물질 전구체는 양극활물질 혼합물 100 중량부 대비, 1.0 내지 5.0 중량부로 포함되는 것인 양극재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

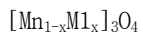
상기 활물질 전구체는 망간 복합 산화물계 전구체, 인산철 복합 산화물계 전구체, 코발트 산화물계 전구체, 니켈-코발트 산화물계 전구체, 및 니켈-코발트-망간 복합 산화물계 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하는 양극재.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 망간 복합 산화물계 전구체는 하기 화학식 1의 조성을 가진 양극재.

[화학식 1]



상기 식에서,

$0 \leq x \leq 0.5$ 이고,

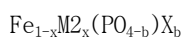
M1은 Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 인산철 복합 산화물계 전구체는 하기 화학식 2의 조성을 가진 양극재.

[화학식 2]



상기 식에서,

$0 \leq x \leq 0.5$ 이고,

$0 \leq b \leq 0.1$ 이며,

M2는 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

X는 F, S, 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.

청구항 5

청구항 2에 있어서,

상기 코발트 산화물계 전구체는 Co_2O_3 , 및 Co_3O_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종을 포함하는 양극재.

청구항 6

청구항 2에 있어서,

상기 전이금속 산화물계 전구체는 하기 화학식 3의 조성을 가진 양극재.

[화학식 3]



상기 식에서,

M3는 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,

$0 \leq x \leq 1$ 이다.

청구항 7

청구항 2에 있어서,

상기 니켈-코발트-망간 복합 산화물계 전구체는 하기 화학식 4의 조성을 가진 양극재.

[화학식 4]



상기 식에서,

$\text{M}_4 = \text{M}'_{1-k}\text{A}_k$ 이고,

여기서, M'는 $\text{Ni}_{1-a-b}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_a\text{Co}_b$ 로서, $0.65 \leq a+b \leq 0.85$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 이며,

A는 도펀트이고,

$0 \leq k \leq 0.05$ 이며,

$0.95 \leq y \leq 1.05$ 이고,

P는 -OH, -OOH로 이루어진 군에서 선택되는 1종이다.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 리튬화합물은 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 질산리튬(LiNO_3), 및 리튬수화물($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상인 양극재.

청구항 9

삭제

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 양극재는 양극활물질 혼합물 100 중량부 대비, 첨가제로서의 활물질 전구체를 2.0 내지 4.0 중량부로 포함하는 양극재.

청구항 11

- (a) 활물질 전구체 및 리튬화합물로부터 양극활물질을 제조하는 단계; 및
 - (b) 상기 제조된 양극활물질, 도전제, 바인더 및 첨가제로서의 활물질 전구체를 혼합하는 단계;
- 를 포함하는 청구항 1의 양극재 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 (b) 단계에서 첨가제로서의 활물질 전구체는 양극활물질을 첨가할 때 함께 첨가하여 혼합하는 양극재 제조방법.

청구항 13

청구항 1의 양극재를 포함하는 양극.

청구항 14

청구항 13의 양극을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 실시예는 이차전지의 양극재 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근의 이동 통신 및 정보전자 산업의 발달로 고용량하면서도 가벼운 이차 전지의 수요가 계속 증가되고 있다. 그러나, 이차 전지는 과충전되거나 단락될 경우 심한 발열로 인해 발화 또는 폭발할 가능성이 있고 정상 전압 범위 이하로 과방전될 경우에는 용량이 급격히 감소하여 더 이상 사용할 수 없는 상태가 되어 버리는 문제가 있다.

[0005] 이와 같은 이유로 리튬 이차 전지가 처음 개발된 이래로 계속 전지에 보호회로 및 PTC 등의 안전장치를 장착하여 사용하여 왔다. 그러나, 이러한 보호회로 및 PTC 등은 가격이 비싸고 부피를 많이 차지하여 전지의 가격을 상승시키고 부피 및 무게를 크게 하여 바람직하지 않다. 따라서, 이와 같은 보호회로 및 PTC 없이 생산비용을 낮출 수 있고 전지의 용량을 더 크게 할 수 있는 전지의 개발이 요구되고 있다.

[0007] 종래에는 전지가 과충전되거나 단락되었을 경우 전지의 안전성을 확보하기 위해서는 비수전해액 내에 유기 또는 무기 첨가제를 사용하거나 전지의 외부 구조를 변경하여 해결하여 왔다. 그러나, 전지가 적정 전압 이하로 과방전될 경우에는 다시 충전을 하여도 용량이 급격히 작아져서 더 이상 충방전이 어려워지는 문제가 있었다.

[0009] 지금까지 개발되어 있는 일반적인 리튬 이차 전지는 과방전시 음극에 의해 방전이 제한되어 종료되는 구조로 되

어있다. 구체적으로 설명하면, 비수계 리튬 이차 전지는 최초 충전시 음극의 표면에 고체 전해질 계면 (solidelectrolyte interface: SEI) 막(film)이 형성되고, 이때 양극에서 방출된 리튬 이온이 다량 사용되어, 충방전에 참여하는 Li의 양이 감소하게 된다. 이렇게 Li 양이 감소된 상태에서 과방전이 되는 경우 양극의 활성화된 Li 자리가 다 채워지지 않게 되기 때문에 양극의 전압이 일정 전압 이하로 떨어지지 않게 되는 현상을 보인다. 따라서 방전이 음극에 의해서 종료된다.

[0011] 한편, 과방전 이후 용량이 급격히 감소하는 이유는 다음과 같다. 전지의 전압은 양극과 음극의 전압 차이로 정의되는데, 전지의 전압이 일반 사용 전압 이하로 떨어진 후에도 저전류로 계속 방전이 될 경우, 양극의 전압이 음극에서의 Li 이온 소모로 인해 더 이상 떨어지지 않기 때문에 양극의 전압은 천천히 하강하고, 상대적으로 음극의 전압은 먼저 급격히 상승하게 되어 결국 음극의 집전체로 사용하는 구리 호일이 산화되는 3.6V에 도달하게 된다. 이 경우 구리 호일이 구리 이온 상태로 녹아 나와 전해질이 오염되며, 이후 다시 충전할 때 음극 표면에 다시 붙어 음극 활물질을 사용할 수 없게 한다. 이와 같이 구리 호일의 산화 반응이 일어나게 되면 과방전 후 용량이 급격히 감소하여 사용할 수 없게 된다.

[0013] 따라서, 과방전 이후에도 전지의 용량이 크게 감소하지 않게 하기 위해서는 양극에 의해 방전이 제한되는 전지를 개발하여야 하며, 이와 같은 양극 제한적 전지를 만들기 위한 새로운 방법의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제 10-0354948 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0016] 본 발명의 일 실시예는 상기와 같은 문제점을 해결하고자 한 것으로, 과방전 특성이 향상된 이차전지의 양극재 및 그 제조방법을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 해결하고자 하는 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는 활물질 전구체와 리튬화합물로부터 제조되는 양극활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 양극활물질 혼합물; 및 첨가제로서의 활물질 전구체;를 포함하는 것으로서, 상기 첨가제인 활물질 전구체와 양극활물질의 재료인 활물질 전구체는 동일한 것인 양극재를 제공한다.

[0019] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서, (a) 활물질 전구체 및 리튬화합물로부터 양극활물질을 제조하는 단계, 및 (b) 상기 제조된 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 첨가제로서의 활물질 전구체를 혼합하는 단계를 포함하는 양극재 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 있어서, 상기 양극재를 포함하는 양극을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재는 양극활물질을 제조하는 데에 사용되는 활물질 전구체를 양극재 제조시 첨가제로 추가 포함함으로써, 과방전시 저전류로 계속 방전될 경우 양극이 음극에서의 Li 소모를 억제할 수 있다. 이에 따라, 음극전압이 급격히 상승하는 것을 방지하여 구리(Cu)의 용융을 방지할 수 있으며, 나아가, 과방전 후 용량 감소의 방지 및 용량 회복성 향상 등의 과방전 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 용량실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

- [0027] 본 발명의 일 실시예는 활물질 전구체와 리튬화합물로부터 제조되는 양극활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 양극활물질 혼합물; 및 첨가제로서의 활물질 전구체를 포함하는 양극제에 관한 것이다.
- [0028] 상기 양극제는 양극활물질의 재료로서의 활물질 전구체와 동일한 활물질 전구체를 첨가제로 양극제 제조시 추가 포함함으로써, 과방전시 저전류로 계속 방전될 경우 양극이 음극에서의 Li 소모를 억제할 수 있다. 이에 따라, 음극전압이 급격히 상승하는 것을 방지하여 구리(Cu)의 용융을 방지할 수 있으며, 나아가, 과방전 후 용량 감소의 방지 및 용량 회복성 향상 등의 과방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 상기 양극 활물질은 활물질 전구체 및 리튬화합물로 부터 제조될 수 있으며, 상기 활물질 전구체는 양극활물질, 도전재, 및 바인더와 함께 양극제에 더 포함될 수 있다.
- [0031] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극제는 양극활물질의 재료로서의 활물질 전구체와 동일한 활물질 전구체를 첨가제로 더 포함함으로써, 과방전시 저전류로 계속 방전될 경우 양극이 음극에서의 Li 소모를 억제할 수 있다. 이에 따라, 음극전압이 급격히 상승하는 것을 방지하여 구리(Cu)의 용융을 방지할 수 있으며, 나아가, 과방전 후 용량 감소의 방지 및 용량 회복성 향상 등의 과방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0033] 본 명세서에서, 양극활물질의 재료로서의 활물질 전구체와 첨가제로서의 활물질 전구체가 동일하다는 의미는 협의로는 구체적인 화학식이 동일한 물질을 의미하는 것일 수 있으나, 활물질의 전구체로 사용되는 물질이라는 점이 동일하다는 의미로, 구체적인 화학식은 다를 수 있으나, 모두 활물질 전구체라는 점에서 동일하다는 광의의 의미로 사용될 수 있다.
- [0034] 다만, 이에 제한되는 것은 아니나, 양극활물질의 재료로서의 활물질 전구체와 첨가제로서의 활물질 전구체가 동일하다는 것은 구체적인 화학식까지 동일한 협의의 의미인 경우가 과방전 특성의 향상에 있어서 더 바람직할 수 있다.
- [0036] 상기 활물질 전구체는 리튬화합물과의 혼합에 의하여 양극활물질로 제조될 수 있으며, 상기 활물질 전구체는 망간 복합 산화물계 전구체, 인산철 복합 산화물계 전구체, 코발트 산화물계 전구체, 니켈-코발트 산화물계 전구체 및 니켈-코발트-망간 복합 산화물계 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 망간 복합 산화물계 전구체는 하기 화학식 1의 조성으로 표현될 수 있다.
- [0039] [화학식 1]
- [0040] $[Mn_{1-x}M_x]_3O_4$
- [0041] 상기 식에서,
- [0042] $0 \leq x \leq 0.5$ 이고,
- [0043] M은 Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.
- [0045] 상기 인산철 복합 산화물계 전구체는 하기 화학식 2의 조성으로 표현될 수 있다.
- [0046] [화학식 2]
- [0047] $Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$
- [0048] 상기 식에서,
- [0049] $0 \leq x \leq 0.5$ 이고,
- [0050] $0 \leq b \leq 0.1$ 이며,
- [0051] M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,
- [0052] X는 F, S, 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.
- [0054] 상기 코발트 산화물계 전구체는 Co_2O_3 , 및 Co_3O_4 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종을 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 니켈-코발트 산화물계 전구체는 하기 화학식 3의 조성으로 표현될 수 있다.
- [0057] [화학식 3]

- [0058] $M(OH_{1-x})_2$
- [0059] 상기 식에서,
- [0060] M은 Mn, Ni, Co, Al, 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고,
- [0061] $0 \leq x \leq 1$ 이다.
- [0063] 상기 니켈-코발트-망간 복합 산화물계 전구체는 하기 화학식 4의 조성으로 표현될 수 있다.
- [0064] [화학식 4]
- [0065] M_yP
- [0066] 상기 식에서,
- [0067] $M = M'_{1-k}A_k$ 이고,
- [0068] 여기서, M'는 $Ni_{1-a-b}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_aCo_b$ 로서, $0.65 \leq a+b \leq 0.85$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 이며,
- [0069] A는 도펀드이고,
- [0070] $0 \leq k \leq 0.05$ 이며,
- [0071] $0.95 \leq y \leq 1.05$ 이고,
- [0072] P는 -OH, 및 -OOH로 이루어진 군에서 선택되는 1종이다.
- [0074] 상기 활물질 전구체와 함께 양극활물질의 제조에 사용되는 리튬화합물은 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 질산리튬($LiNO_3$), 및 리튬수화물($LiOH \cdot H_2O$)로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있으나, 양극활물질 제조에 통상적으로 사용되는 리튬화합물이라면 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 활물질 전구체는 리튬화합물과의 혼합에 의하여 양극활물질로 제조될 수 있다. 상기 활물질 전구체 및 리튬화합물을 혼합하여 양극활물질을 제조하는 방법은 공침법, 고상반응법, 졸-겔법, 초임계 수열법, 및 습식합성법을 사용할 수 있으나, 통상적으로 양극활물질을 제조하는 방법이라면 이에 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재는 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 활물질 전구체를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 양극활물질은 상기 활물질 전구체 및 리튬화합물로부터 제조할 수 있으며, 상기 양극 활물질의 예로는, 화학식 LiM_xO_2 (여기서, M은 $M'_{1-k}A_k$ 이고, M'는 $Ni_{1-a-b}(Ni_{1/2}Mn_{1/2})_aCo_b$ 이며, $0.65 \leq a+b \leq 0.85$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 이다. 또한, $0 \leq k \leq 0.05$ 이며, $x+y=2$ 로서, $0.95 \leq y \leq 1.05$ 임)로 표현되는 리튬 니켈 망간 복합 산화물(LNMO); 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$, 또는 화학식 $Li_{1-a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$ (여기서, a는 $-0.5 \sim 0.5$ 이고, x는 0 ~ 0.5 이며, b는 0 ~ 0.1 임)으로 표현되는 리튬 철인산 화합물($LiFePO_4$)등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 양극활물질은 80.0 ~ 99.0 중량% 포함할 수 있으며, 바람직하게는 95.0 내지 98.0 중량% 포함할 수 있다. 상기 양극활물질이 80.0 중량% 미만일 경우, 상기 양극활물질을 포함하는 이차전지의 용량 및 수명특성이 현저히 감소할 수 있으며, 99.0 중량% 초과일 경우, 상대적으로 도전재 및 바인더의 함량이 감소하여 상기 양극활물질을 포함하는 양극의 도전성 및 양극활물질과 양극집전체 간의 접촉력이 감소할 수 있다.
- [0084] 상기 도전재는 상기 양극활물질과 양극집전체 간에 도전성을 부여해 주는 역할을 하며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 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 소

재 등이 사용될 수 있다.

- [0086] 상기 도전재는 0.1 ~ 30.0 중량% 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 중량% 포함할 수 있다. 상기 도전재가 0.1 중량% 미만일 경우, 도전재의 양이 미비하여 상기 양극활물질과 양극집전체 간에 도전성을 부여하기에 어려움이 있을 수 있다. 또한, 30.0 중량% 초과일 경우, 상대적으로 양극활물질이 감소하여 이차전지의 용량 및 수명특성이 저하될 수 있다.
- [0088] 상기 바인더는 상기 양극활물질과 상기 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 그 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 및 다양한 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상일 수 있으나, 통상적으로 사용하는 바인더라면 제한없이 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 바인더는 0.1 ~ 30.0 중량% 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1.0 ~ 5.0 중량%를 포함할 수 있다. 상기 바인더가 0.1 중량% 미만일 경우, 상기 양극활물질 및 도전재의 결합과 집전체에 대한 결합력이 저하될 수 있으며, 30.0 중량% 초과일 경우, 상대적으로 양극활물질이 감소하여 이차전지의 수명특성이 저하될 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재는 활물질 전구체 및 리튬화합물로부터 제조되는 양극활물질, 도전재, 및 바인더 외에 활물질 전구체를 더 포함할 수 있다. 상기 양극재는 양극활물질 재료로서의 활물질 전구체와 동일한 활물질 전구체를 첨가제로 더 포함함으로써, 과방전시 저전류로 계속 방전될 경우 양극이 음극에서의 Li 소모를 억제할 수 있다. 이에 따라, 음극전압이 급격히 상승하는 것을 방지하여 구리(Cu)의 용출을 방지할 수 있으며, 나아가, 과방전 후 용량 감소의 방지 및 용량 회복성 향상 등의 과방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0094] 상기 양극재에 포함되는 상기 활물질 전구체는 망간 복합 산화물계 전구체, 인산철 복합 산화물계 전구체, 및 니켈-코발트-망간 복합 산화물계 전구체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있으며, 구체적인 조성은 상기 서술한 바와 같다.
- [0096] 상기 양극재에 포함되는 상기 활물질 전구체는 양극활물질 혼합물 총 중량에 대하여 1.0 ~ 5.0 중량부로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 2.0 내지 4.0 중량부로 포함할 수 있다. 상기 활물질 전구체가 1.0 중량부 미만일 경우, 활물질 전구체의 함량이 미비하여 음극의 Li 소모를 억제하기에 어려움이 있을 수 있고, 나아가, 활물질 전구체를 포함하는 이차전지의 과방전 후 전지의 용량 감소 방지 및 용량 회복성 향상 등의 과방전 특성을 향상시키기 어려울 수 있다. 또한 5.0 중량부 초과일 경우, 오히려 이차전지의 용량 및 수명특성이 저하될 수 있다.
- [0098] 본 발명의 다른 일 실시예는 (a) 활물질 전구체 및 리튬화합물로부터 양극활물질을 제조하는 단계 및 (b) 상기 제조된 양극 활물질, 도전재, 바인더, 및 활물질 전구체를 혼합하는 단계를 포함하는 양극재 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0100] 상기 (a) 활물질 전구체 및 리튬화합물로부터 양극활물질을 제조에 사용되는 활물질 전구체 및 리튬화합물은 상기 전술한 활물질 전구체 및 리튬화합물을 사용할 수 있다.
- [0102] 상기 (a) 단계에서 제조된 양극활물질과 도전재, 바인더, 및 활물질 전구체를 혼합하여 양극재를 제조할 수 있으며, 상기 양극재의 제조는 도전재, 양극활물질 및 활물질 전구체, 바인더 순으로 첨가하여 혼합할 수 있다. 이와같이, 상기 (b) 단계에서 상기 활물질 전구체는 상기 양극활물질을 첨가할 때 함께 첨가하여 혼합할 수 있다. 상기 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 활물질 전구체의 함량은 상기 전술한 바와 같다.
- [0104] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 상기 양극재를 포함하는 양극을 제공한다.
- [0105] 상기 양극은 양극 집전체 상에 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재를 도포한 후 건조 및 프레싱하여 제조할 수 있다.
- [0107] 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 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0109] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 있어서, 상기 양극을 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극, 분리막, 음극, 및 전해질을 포함할 수 있다.

- [0111] 상기 분리막은 종래 분리막으로 사용되는 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 단독 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0113] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전재 및 바인더 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [0115] 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 표면 처리한 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.
- [0117] 상기 전해질로 포함될 수 있는 리튬염은 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이면 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0119] 본 발명의 일 실시예에서 사용되는 전해질에 있어서, 전해질에 포함되는 유기 용매로는 통상적으로 사용되는 것들이면 제한없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술폴란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0121] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0123] 선택적으로, 상기 전해질은 통상의 전해질에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0125] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전지 구조체를 형성하고, 상기 전지 구조체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 전해질을 주입하면 이차전지가 완성된다. 또는 상기 전지 구조체를 바이셀 구조로 적층한 다음, 이를 전해질에 함침시키고, 얻어진 결과물을 파우치에 넣어 밀봉하면 이차전지가 완성된다.
- [0127] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0129] [실시예 1]
- [0130] 1-1. 양극재의 제조
- [0131] $(\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Co}_{2.0})\text{OOH}$ 와 LiOH 를 50:50의 중량비로 혼합하여 공기분위기에서 800로 6시간 동안 소성하여 $\text{Li}(\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Co}_{2.0})\text{O}_2$ 인 양극 활물질을 제조하였다.
- [0132] 상기 제조된 양극활물질 93.6 중량%, 도전재로 super-p 3.3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3.1 중량%를 혼합한 후, $(\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Co}_{2.0})\text{OOH}$ 를 2.8 중량% 혼합하여 양극재를 제조하였다.
- [0133] 상기 $(\text{Ni}_{6.0}\text{Mn}_{2.0}\text{Co}_{2.0})\text{OOH}$ 는 상기 양극활물질 혼합물의 총량에 대하여 2.8 중량%로 첨가하였다.

- [0135] 1-2. 양극의 제조
- [0136] 제조된 양극재를 알루미늄(Al) 호일 집전체의 일면에 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정 크기로 펀칭(pouching)하여 양극을 제조하였다.
- [0138] 1-3. 음극의 제조
- [0139] 인조 흑연 : SBR계 바인더 : 증점제를 98 : 1 : 1의 중량비로 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조한 후, 통상적인 방법으로 구리(Cu) 호일 집전체에 코팅하여, 음극을 제조하였다.
- [0141] 1-4. 이차전지의 제조
- [0142] 에틸렌 카보네이트(EC) : 프로필렌카보네이트(PC) : 디에틸 카보네이트(DEC) =3:2:5 (부피비)의 조성을 갖는 유기 용매 및 1.0M의 LiPF₆를 첨가하여 비수성 전해액을 제조하였다.
- [0143] 또한, 상기 제조된 양극과 음극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 상기 전해액을 주입하여 이차전지를 제조하였다.
- [0145] [비교예 1]
- [0146] 양극활물질 Li(Ni_{6.0}Mn_{2.0}Co_{2.0})O₂ 93.8 중량%, 도전제로 super-p 3.2 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 3.0 중량%만을 혼합하여 양극재를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.
- [0148] [비교예 2]
- [0149] (Ni_{6.0}Mn_{2.0}Co_{2.0})OOH를 5.8 중량% 혼합하여 양극재를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.
- [0151] [실험예]
- [0152] 1. 용량실험
- [0153] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 이차전지들에 대해 과방전 조건(1.0 ~ 4.25V)으로 용량실험을 하였다.
- [0155] 충방전 조건: 1st ~ 2nd cycles - 3.0~4.25V cut off
- [0156] 3rd ~ 50th Cycles - 1.0~4.25V cut off
- [0158] 2. 용량유지율(%)
- [0159] 용량유지율은 과방전을 진행한 3th 방전용량을 기준으로 50th의 방전용량의 유지율을 계산하였다.

표 1

[0161]	활물질 전구체(첨가제)	방전용량유지율
	중량%	%
실시예 1	2.8	38.5
비교예 1	0	30.1
비교예 2	5.8	33.3

- [0163] 도 1은 실시예 및 비교예의 충방전 용량실험 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0164] 도 1에 나타난 바와 같이, 과방전 초기의 방전 용량은 양극에 활물질 전구체를 포함하지 않거나(비교예 1), 과량 포함하는(비교예 2) 비교예들이 양극재에 활물질 전구체를 특정 중량% 범위로 더 포함하는 실시예보다 높았으나, 이는 초기반응(1st, 2nd Cycles)에서 활물질 전구체가 용량 발현을 할 수 없기 때문에 충전 용량 자체가 적었기 때문이다.
- [0165] 그러나, 과충전이 진행되면서 6th cycles 이후에는 양극에 활물질 전구체가 포함된 실시예의 방전 용량이 증가하는 것을 알 수 있으며, 사이클이 진행됨에 따른 방전용량유지율이 우수한 것을 알 수 있다.

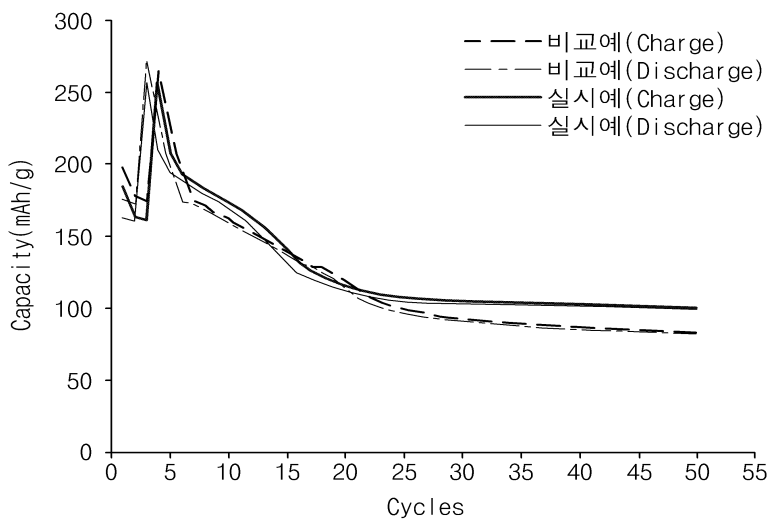
[0167] 또한, [표 1]에 나타낸 바와 같이, 충방전 사이클이 50이상일 때 비교예들 보다 양극에 활물질 전구체가 특정 함량으로 포함된 실시예들의 방전용량유지율이 5 내지 8%이상 우수한 것을 알 수 있다.

[0168] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극재는 활물질 전구체를 더 포함함으로써, 과방전 후 용량 감소의 방지 및 용량 회복성 향상 등의 과방전 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0170] 이상으로 본 발명의 기술적 사상을 예시하기 위한 바람직한 실시예와 관련하여 설명하였지만, 본 발명은 이와 같이 설명된 그대로의 구성 및 작용에만 국한되는 것은 아니며, 기술적 사상의 범주를 일탈함 없이 본 발명에 대해 다수의 적절한 변형 및 수정이 가능함을 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자들은 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서 그러한 모든 적절한 변형 및 수정과 균등물들도 본 발명의 범위에 속하는 것으로 간주되어야 할 것이다.

도면

도면1



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 7

【변경전】

-00H, 및 -CO3로 이루어진

【변경후】

-00H로 이루어진