



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003950
- (22) 국제출원일: 2012년 5월 18일 (18.05.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0048544 2011년 5월 23일 (23.05.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 한경희 (HAN, KyungHee) [KR/KR]; 경기도 안산시 단원구 고잔동 688번지 401호, 425-802 Gyeonggi-do (KR). 한창주 (HAN, Chang Joo) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장대동 323번지 신성월드컵패밀리타운 107동 1402호, 305-308 Daejeon (KR). 박수민 (PARK, Su-min) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 608동 1404호, 305-509 Daejeon (KR). 이지은 (LEE, JiEun) [KR/KR]; 대전광역시 유성

구 도룡동 LG화학사원아파트 7동 507호, 305-340 Daejeon (KR).

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

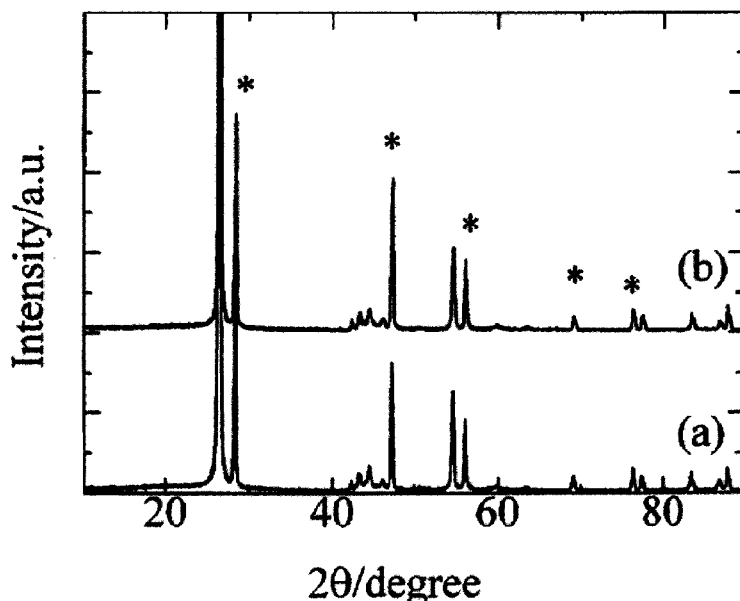
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

- (54) Title: HIGH OUTPUT LITHIUM SECONDARY BATTERY HAVING ENHANCED OUTPUT DENSITY CHARACTERISTIC

- (54) 발명의 명칭 : 출력 밀도 특성이 향상된 고출력의 리튬 이차전지

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a high output lithium secondary battery comprising: an anode, as an anode active material, having a first anode active material having a bed structure indicated by chemical formula 1 of the description and a second anode active material having a spinel structure indicated by chemical formula 2 of the description, wherein the content of the second anode active material is 40-100 wt% of the total weight of the anode active material; a cathode, as a cathode active material, having a crystalline graphite and an amorphous carbon, wherein the content of the amorphous carbon is 40-100 wt% of the total weight of the cathode active material; and a separating film.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 활물질로서 명세서 상의 화학식 1로 표시되는 층상구조의 제 1 양극 활물질과 화학식 2로 표시되는 스핀넬 구조의 제 2 양극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 2 양극 활물질의 함량이 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 양극; 및 음극 활물질로서 결정질 흑연과 비정질 카본을 포함하고 있고, 비정질 카본의 함량이 음

극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 음극; 및 분리막;을 포함하는 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지에 관한 것이다.



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 출력 밀도 특성이 향상된 고출력의 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 출력 밀도 특성이 향상된 고출력의 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양극 활물질로서 명세서 상의 화학식 1로 표시되는 층상구조의 제 1 양극 활물질과 화학식 2로 표시되는 스피넬 구조의 제 2 양극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 2 양극 활물질의 함량이 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 양극; 및 음극 활물질로서 결정질 흑연과 비정질 카본을 포함하고 있고, 비정질 카본의 함량이 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 음극; 및 분리막;을 포함하는 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현화되고 있다. 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.
- [3] 특히, 전기자동차 및 하이브리드 전기자동차의 동력원으로 사용되는 리튬 이차전지는 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 고출력 특성이 요구된다.
- [4] 종래에는 층상 구조(layered structure)의 리튬 코발트 복합산화물을 사용하고 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용하는 것이 일반적이었지만, 리튬 코발트 복합산화물의 경우, 주 구성원소인 코발트가 매우 고가이고, 출력특성이 나쁘므로, 발진과 급가속 등에 일시적으로 요구되는 높은 출력을 전지로부터 얻기 때문에 고출력을 요구하는 하이브리드 전기자동차(HEV)용으로 적합하지 못하다.
- [5] 한편, 음극 활물질로는 표준 수소 전극 전위에 대해 약 -3V의 매우 낮은 방전 전위를 가지며, 흑연판 층(graphene layer)의 일축 배향성으로 인해 매우 가역적인 충방전 거동을 보이며, 그로 인해 우수한 전극 수명 특성(cycle life)을 보이는 흑연이 주로 사용되고 있다.
- [6] 그러나, 상기한 흑연은 출력 특성이 우수하지 못하므로 고출력을 요구하는 하이브리드 전기자동차(HEV)용의 에너지원으로 적합하지 못한 문제가 있다. 이에 비정질 카본을 음극 활물질로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있으나, 종래의 비정질 카본은 에너지 밀도가 300 mAh/g 미만으로 낮은 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[8] 따라서, 본 발명은 종래의 비정질 카본을 사용한 리튬 이차전지와 동등한 수준의 에너지 밀도특성을 발휘하면서도 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차에 요구되는 고출력 특성 및 저온특성이 향상된 리튬 이차전지의 제공을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[9] 본 발명에 따른 고출력 리튬 이차전지는,

[10] 양극 활물질로서 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 제 1 양극 활물질과 화학식 2로 표시되는 스핀넬 구조의 제 2 양극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 2 양극 활물질의 함량이 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 양극; 및

[11] 음극 활물질로서 결정질 흑연과 비정질 카본을 포함하고 있고, 비정질 카본의 함량이 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 음극; 및 분리막;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[12] $\text{Li}_x(\text{Ni}_v\text{Mn}_w\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_{2-t}\text{A}_t$ (1)

[13] 상기 식에서,

[14] $0.8 < x \leq 1.3$, $0 \leq v \leq 0.9$, $0 \leq w \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.9$, $0 \leq z \leq 0.9$, $x+v+w+y+z=2$, $0 \leq t < 0.2$;

[15] M은 +2가 내지 +4가 산화수의 하나 이상의 금속 또는 전이금속 양이온이고; A는 -1 또는 -2가의 음이온이다.

[16] $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c}\text{A}'_c$ (2)

[17] 상기 식에서, $0.8 < a \leq 1.3$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.3$; M'는 +2가 내지 +4가 산화수의 하나 이상의 금속 또는 전이금속 양이온이고; A'는 -1 또는 -2가의 음이온이다.

[18] 상기 결정질 흑연은 용량 대비 비표면적이 0.007 내지 0.011인 제 1 흑연과 용량 대비 비표면적이 0.005 내지 0.013인 제 2 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 혼합물의 경우, 제 1 흑연과 제 2 흑연의 혼합비는 1:9 내지 9:1의 범위에서 결정될 수 있다.

[19] 구체적으로, 상기 제 1 흑연은, 1.4 내지 1.6g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 100 S/cm 이상 내지 1000 S/cm 미만이고, 표면이 개질된 흑연으로서, XRD 데이터의 $2\theta = 43^\circ$ (101)면의 능면정체 피크(rhombohedral peak)에서 3R 피크와 2H 피크가 구별되어 나타난다.

[20] 또한, 상기 제 2 흑연은, 1.4 내지 1.6g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 10 S/cm 이상 내지 200 S/cm 미만이고, XRD 데이터의 $2\theta = 43^\circ$ (101)면의 능면정체 피크(rhombohedral peak)에서 2H 피크가 나타난다. 이러한 제 2 흑연의 분체 전도도는 비정질 카본의 분체 전도도와 동등한 수준인 바 이로 인해 출력 특성이 향상되는 효과가 있다. 또한, 상기한 제 2 흑연은 내부 구조가 비정질 카본과 유사하여 장수명 특성에 장점을 발휘한다.

- [21] 한편, 상기 비정질 카본은 용량 대비 비표면적이 0.01 내지 0.031인 제 1 카본과 용량 대비 비표면적이 0.0035 내지 0.0170인 제 2 카본으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 혼합물의 경우, 제 1 카본과 제 2 카본의 혼합비는, 중량비를 기준으로 1:9 내지 9:1의 범위에서 결정될 수 있다.
- [22] 구체적으로, 상기 제 1 카본은 1.0 내지 1.2 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 15 S/cm 이상 내지 100 S/cm 미만이고, 상기 제 2 카본은 1.4 내지 1.6 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 30 S/cm 이상 내지 100 S/cm 미만이다.
- [23] 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 양극 활물질과 상기 화학식 2로 표시되는 스피넬 구조의 양극 활물질은 상기 양극 활물질의 전체 중량을 기준으로 제 1 양극 활물질이 10 중량% 내지 50 중량%, 및 제 2 양극 활물질이 50 중량% 내지 90 중량%의 범위에서 혼합될 수 있다.
- [24] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 제 1 양극 활물질은, 용량 대비 평균입경이 0.03 내지 0.1 $\mu\text{m}/\text{mAh}$ 이고, 2.65 내지 2.85 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 1×10^{-3} S/cm 이상 내지 10×10^{-3} S/cm 미만인 층상 결정구조의 리튬 전이금속 산화물일 수 있다.
- [25] 하나의 상세한 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질은 Ni 및 Mn의 혼합 전이금속을 포함하며 리튬을 제외한 전체 전이금속의 평균 산화수가 +3보다 크고, 몰비 기준으로 니켈의 함량이 망간의 함량과 동일하거나 그 보다 큰 조건을 만족하는 층상 결정구조의 리튬 전이금속 산화물일 수 있다.
- [26] 또한, 하나의 구체적인 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [27] 상기 화학식 1에서 Ni, Mn, Co 등의 전이금속은 +2가 내지 +4가 산화수의 금속 및/또는 기타 전이금속(M) 원소로 치환될 수 있는 바, 상세하게는 Al, Mg 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상으로 치환될 수 있고, 이 경우에 상세한 치환량은 $0.3 \leq z \leq 0.6$ 일 수 있다.
- [28] 또한, 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 제 2 양극 활물질은 용량 대비 평균입경이 0.1 내지 0.2 $\mu\text{m}/\text{mAh}$ 이고 2.65 내지 2.85 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 1×10^{-5} S/cm 이상 내지 10×10^{-5} S/cm 미만인 스피넬 결정구조의 리튬 전이금속 산화물일 수 있다.
- [29] 상기 화학식 2에서 M'는 Co, Mn, Ni, Al, Mg 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [30] 또한, 상기 화학식 1 및 2에서 산소이온은 소정의 범위에서 산화수 -1가 또는 -2가의 음이온(A, A')로 치환될 수 있는 바, 상기 A 및 A'는 상세하게는 서로 독립적으로 F, Cl, Br, I 과 같은 할로젠, S 및 N으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.
- [31] 이러한 음이온들의 치환에 의해 전이금속과의 결합력이 우수해지고 화합물의 구조 전이가 방지되기 때문에, 전지의 수명을 향상시킬 수 있다. 반면에, 음이온 A, A'의 치환량이 너무 많으면($t > 0.2$) 불완전한 결정구조로 인해 오히려 수명

특성이 저하되는 문제가 있다.

- [32] 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 양극 활물질에서 산소(O)를 할로젠으로 치환하거나, Ni, Mn 등과 같은 전이금속을 다른 전이금속(M, M')으로 치환하는 경우에는, 그에 따른 화합물을 고온 반응 이전에 추가하여 제조될 수 있다.
- [33] 본 출원의 발명자들이 실험적으로 확인한 바로는, 상기한 함량비 및 물리량의 범위 내에서 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 고출력 특성을 발휘한다. 상기한 물리량들은 당업계에서 공지된 측정방법에 따라 측정할 수 있고, 구체적으로, 비표면적은 BET법으로 측정할 수 있으며, 분체 밀도는 진밀도 측정방법으로 측정할 수 있고, 분체 전도도는 분체를 펠렛으로 만든 후 면저항을 측정함으로써 측정할 수 있다.
- [34] 상기한 바와 같은 특정한 물리량을 갖는 양극 활물질, 음극 활물질을의본 포함하고 있는 본 발명에 따른 고출력 리튬 이차전지는, 0.03 내지 0.05 Ah/cm³의 부피 대비 용량을 발휘하고, 0.1 내지 0.2 Wh/cm³의 부피 대비 에너지를 발휘한다.
- [35] 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.
- [36] 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포; 크라프트지 등이 사용된다. 현재 시판중인 대표적인 예로는 셀가드 계열(Celgard[®] 2400, 2300(Hoechst Celanese Corp. 제품), 폴리프로필렌 분리막(Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 있다.
- [37] 본 발명의 구체적인 실시예에서, 상기 분리막은 폴리 올레핀계 분리막과 실리콘과 같은 무기물을 포함하는 유무기 복합 분리막일 수 있다. 상기한 유무기 복합 분리막이 리튬 이차전지의 안전성 등을 향상시킴은 본 출원인의 선행출원들에서 설명한 바 있다.
- [38] 본 발명은 또한, 상기와 같은 고출력 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 중대형 전지모듈 및 상기 전지모듈을 포함하는 중대형 전지팩을 제공한다.
- [39] 이러한 전지팩은 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등과 같이 고출력이 요구되는 동력원에 적용될 수 있음은 물론, 고출력에 따른 안정성 및 신뢰성의 확보가 중요한 전력저장 장치에 적용될 수 있다.
- [40] 따라서, 본 발명은 상기 전지팩을 전원으로 사용하는 디바이스를 제공하고, 구체적으로, 상기 전지팩은 전기자동차, 하이브리드-전기자동차, 플러그-인 하이브리드 자동차, 또는 전력저장장치의 전원으로 사용될 수 있다.
- [41] 중대형 전지모듈 및 전지팩의 구성 및 그것의 제작 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 설명을 명세서에서는 생략한다.
- [42] 상기 양극은, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여

제조될 수 있다.

- [43] 상기 양극 합제는 상기 양극 활물질 이외에 선택적으로 도전재, 바인더, 충진제 등이 포함될 수 있다.
- [44] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 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. 양극 집전체는, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [45] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 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, 채널 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.
- [46] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합제 등을 들 수 있다.
- [47] 상기 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합제; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [48] 상기 분산액으로는 대표적으로 이소프로필 알코올, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 등이 사용될 수 있다.
- [49] 전극 재료의 페이스트를 금속 재료에 고르게 도포하는 방법은 재료의 특성 등을 감안하여 공지 방법 중에서 선택하거나 새로운 적절한 방법으로 행할 수 있다. 예를 들어, 페이스트를 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시킬 수 있다. 경우에 따라서는, 분배와 분산 과정을 하나의 공정으로 실행하는 방법을 사용할 수도 있다. 이 밖에도, 다이

캐스팅(die casting), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 택할 수도 있으며, 또는 별도의 기재(substrate) 위에 성형한 후 프레싱 또는 라미네이션 방법에 의해 집전체와 접합시킬 수도 있다.

[50] 금속판 위에 도포된 페이스트의 건조는 50 내지 200°C의 진공오븐에서 1일 이내로 건조시키는 것이 바람직하다.

[51] 상기 음극은, 음극 집전체 상에 상기한 음극 활물질을 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 도전제, 바인더 및 충진제 등의 성분들이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.

[52] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 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, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[53] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[54] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 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.

[55] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[56] 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.

[57] 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 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란

- 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [58] 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, 유황, 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), FPC(fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [59] 도 1은 본 발명에 따른 표면 개질된 제 1 흑연의 X선 회절분석 결과를 도시한 것으로서, (a)는 표면 개질 전의 X선 회절분석 결과이고, (b)는 표면 개질 후의 X선 회절 분석 결과이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [60] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상술하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[61]

[62] <실시예 1>

- [63] 용량 대비 평균입경이 $0.05 \mu\text{m}/\text{mAh}$ 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 용량 대비 평균입경이 $0.14 \mu\text{m}/\text{mAh}$ 인 LiMn_2O_4 를 30 : 70 의 혼합비로 혼합한 양극 활물질: 도전재: 바인더의 양이 89 : 6.0 : 5.0가 되도록 계량한 후 NMP에 넣고 믹싱(mixing)하여 양극 합제를 제조하고, $20 \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 호일에 상기 양극 합제를 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

- [64] 상기 양극과 마찬가지로의 방법으로, 용량 대비 비표면적이 $0.020 \text{ m}^2/\text{mAh}$ 인 카본과 용량 대비 비표면적이 $0.009 \text{ m}^2/\text{mAh}$ 인 흑연을 70 : 30의 혼합비로 혼합한 음극 활물질: 도전재: 바인더의 양이 92 : 2 : 6 가 되도록 계량한 후 믹서에 넣고 믹싱(mixing)하여 음극 합제를 제조하고, $10 \mu\text{m}$ 두께의 구리호일에 상기 음극 합제를 코팅한 후 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.

- [65] 상기 양극, 음극 및 전해질로 LiPF_6 가 1몰 녹아있는 카보네이트 전해액을 이용하여 전지를 제작하였다.

- [66] 이 때, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 는 2.75 g/cc 의 분체밀도에서 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 분체 전도도를 발휘하고, LiMn_2O_4 는 2.80 g/cc 의 분체밀도에서, $5 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 의 분체 전도도를 발휘하며, 카본은, 1.1 g/cc 의 분체밀도에서, 30 S/cm 의 분체 전도도를 발휘하고, 흑연은, 1.5 g/cc 의 분체밀도에서, 250 S/cm 의 분체 전도도를 발휘한다.

[67]

[68] <실시예 2>

[69] 실시예 1에서, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 LiMn_2O_4 의 혼합비가 20 : 80 인 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[70]

[71] <실시예 3>

[72] 실시예 1에서, 카본과 흑연의 혼합비가 80 : 20 인 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[73]

[74] <실시예 4>

[75] 실시예 1에서, 용량 대비 비표면적이 $0.020 \text{ m}^2/\text{mAh}$ 인 카본 대신에 용량 대비 비표면적이 $0.012 \text{ m}^2/\text{mAh}$ 인 카본을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다. 이 때, 상기 카본은 1.5 g/cc 의 분체밀도에서, 65 S/cm 의 분체 전도도를 발휘한다.

[76]

[77] <실시예 5>

[78] 실시예 4에서, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 LiMn_2O_4 의 혼합비가 20 : 80 인 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[79]

[80] <실시예 6>

[81] 실시예 4에서, 카본과 흑연의 혼합비가 80 : 20 인 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[82]

[83] <비교예 1>

[84] 실시예 1에서, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 LiMn_2O_4 의 혼합비를 70 : 30로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[85]

[86] <비교예 2>

[87] 실시예 1에서, 카본과 흑연의 혼합비를 30 : 70로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[88]

[89] <비교예 3>

[90] 실시예 1에서, 용량 대비 평균입경이 $0.12 \mu\text{m}$ 인 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 용량 대비 평균입경이 $0.23 \mu\text{m}$ 인 LiMn_2O_4 의 혼합물을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[91]

[92] <비교예 4>

[93] 실시예 1에서, 2.75 g/cc의 분체밀도에서 9×10^{-4} S/cm의 분체 전도도를 발휘하는 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 와 2.80 g/cc의 분체밀도에서, 5×10^{-6} S/cm의 분체 전도도를 발휘하는 LiMn_2O_4 의 혼합물을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[94]

[95] <비교예 5>

[96] 실시예 1에서, 용량 대비 비표면적이 $0.007 \text{ m}^2/\text{mAh}$ 인 카본과 용량 대비 비표면적이 $0.004 \text{ m}^2/\text{mAh}$ 인 흑연의 혼합물을 음극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[97]

[98] <비교예 6>

[99] 실시예 1에서, 1.1 g/cc의 분체밀도에서, 10 S/cm의 분체 전도도를 발휘하는 카본과 1.5 g/cc의 분체밀도에서 50 S/cm의 분체 전도도를 발휘하는 흑연의 혼합물을 음극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제작하였다.

[100]

[101] <실험예 1>

[102] 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6의 전지들을 이용하여 0.2C 대비 3C의 비율로 레이트 특성을 확인하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. C-rate 측정 기준은 1C을 13A으로 하였다. 충방전은 3.0V 내지 4.2V 사이에서 진행되었으며 충전은 CC/CV, 방전은 CC로 측정되었다.

[103] <표 1>

[104]

	3C/0.2C %
실시예 1	95.6
실시예 2	96.9
실시예 3	97.1
실시예 4	94.5
실시예 5	93.4
실시예 6	95.1
비교예 1	88.1
비교예 2	91.7
비교예 3	88.4
비교예 4	89.1
비교예 5	87.5
비교예 6	89.5

[105] <실험예 2>

[106] 10초 동안 전류를 흘린 후 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 6의 전지들의 출력

값을 하기 식들을 이용하여 계산하고 비교하여 출력 특성을 확인하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[107]

[108] SOC 50%에서 10초 동안 방전 시의 전지 저항(10s discharge battery resistances at SOC50%)

[109] $R = (OCV - V)/I$

[110] 상기 식에서, OCV 는 방전 펄스 직전의 개방회로전압;이고 V 는 10초 방전 펄스의 종지 전압; 이다.

[111]

[112] 상이한 SOC 에서 10초 방전 시의 출력(10s discharge power at the different SOC%)

[113] $P = V_{min}(OCV - V_{min})/R$

[114] <표 2>

[115]

10s 출력	실시예1대비(%)
실시예 1	100
실시예 2	105.3
실시예 3	103.5
실시예 4	104.1
실시예 5	100.1
실시예 6	103.4
비교예 1	92.5
비교예 2	89.3
비교예 3	94.4
비교예 4	93.7
비교예 5	92.7
비교예 6	91.8

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

산업상 이용가능성

[117] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 종래의 비정질 카본보다 높은 에너지 밀도(300 mAh/g 이상)를 갖고 특정한 물리량을 갖는 비정질 카본을 로딩량을 감소시켜 출력특성을 향상시키는 결정질 흑연과 소정의 혼합비로 혼합한 혼합물을 음극 활물질로 사용하고, 상기 음극 활물질과 조화를 이룰 수 있는 양극 활물질로서 소정의 함량비를 갖는 층상구조의 리튬 전이금속 산화물 및 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물의 혼합물을 양극 활물질로 사용하여 리튬 이차전지를 구성함으로써 종래와 동등한 수준의 에너지 밀도 유지하는 동시에 전기 자동차 및 하이브리드 전기자동차에 요구되는 출력특성

등이 향상되는 장점이 있다.

청구범위

[청구항 1]

양극 활물질로서 하기 화학식 1로 표시되는 층상구조의 제 1 양극 활물질과 화학식 2로 표시되는 스피넬 구조의 제 2 양극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 2 양극 활물질의 함량이 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 양극; 및

음극 활물질로서 결정질 흑연과 비정질 카본을 포함하고 있고, 비정질 카본의 함량이 음극 활물질 전체 중량을 기준으로 40 내지 100 중량%인 음극; 및 분리막;을 포함하는 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.



상기 식에서,

$$0.8 < x \leq 1.3, 0 \leq v \leq 0.9, 0 \leq w \leq 0.9, 0 \leq y \leq 0.9, 0 \leq z \leq 0.9, x+v+w+y+z=2, 0 \leq t < 0.2;$$

M은 +2가 내지 +4가 산화수의 하나 이상의 금속 또는 전이금속 양이온이고;

A는 -1 또는 -2가의 음이온이다.



상기 식에서,

$$0.8 < a \leq 1.3, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.3;$$

M'는 +2가 내지 +4가 산화수의 하나 이상의 금속 또는 전이금속 양이온이고;

A'는 -1 또는 -2가의 음이온이다.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서, 상기 결정질 흑연은 용량 대비 비표면적이 0.007 내지 0.011인 제 1 흑연과 용량 대비 비표면적이 0.005 내지 0.013인 제 2 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.

[청구항 3]

제 2 항에 있어서, 상기 제 1 흑연은 1.4 내지 1.6g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 100 S/cm 이상 내지 1000 S/cm 미만인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.

[청구항 4]

제 3 항에 있어서, 상기 제 1 흑연은 표면이 개질된 흑연으로서 XRD 데이터의 $2\theta = 43^\circ$ (101)면의 능면정체 피크(rhombohedral peak)에서 3R 피크와 2H 피크가 구별되어 나타나는 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.

[청구항 5]

제 2 항에 있어서, 상기 제 2 흑연은 1.4 내지 1.6g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 10 S/cm 이상 내지 200 S/cm 미만인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.

[청구항 6]

제 5 항에 있어서, 상기 제 2 흑연은 XRD 데이터의 $2\theta =$

- 43°(101)면의 능면정체 피크(rhombohedral peak)에서 2H 피크가 나타나는 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 비정질 카본은 용량 대비 비표면적이 0.01 내지 0.031인 제 1 카본과 용량 대비 비표면적이 0.0035 내지 0.0170인 제 2 카본으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 제 1 카본은 1.0 내지 1.2 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 15 S/cm 이상 내지 100 S/cm 미만인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서, 상기 제 2 카본은 1.4 내지 1.6 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 30 S/cm 이상 내지 100 S/cm인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 제 1 양극 활물질은 용량 대비 평균입경이 0.03 내지 0.1 $\mu\text{m}/\text{mAh}$ 인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 11] 제 10 항에 있어서, 상기 제 1 양극 활물질은 2.65 내지 2.85 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 1×10^{-3} S/cm 이상 내지 10×10^{-3} S/cm 미만인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 상기 제 2 양극 활물질은 용량 대비 평균입경이 0.1 내지 0.2 $\mu\text{m}/\text{mAh}$ 인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 13] 제 1 항에 있어서, 상기 제 2 양극 활물질은 2.65 내지 2.85 g/cc의 분체밀도에서 분체 전도도가 1×10^{-5} S/cm 이상 내지 10×10^{-5} S/cm 미만인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 M은 Al, Mg 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, 상기 화학식 2에서 M'는 Co, Mn, Ni, Al, Mg 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 15] 제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1 및 2에서 A 및 A'는 서로 독립적으로 할로젠, S 및 N으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 16] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 부피 대비 용량이 0.03 내지 0.05 Ah/cm³ 및 부피 대비 에너지가 0.1 내지 0.2 Wh/cm³인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 17] 제 1 항에 있어서, 상기 분리막은 유무기 복합 분리막인 것을 특징으로 하는 고출력 리튬 이차전지.
- [청구항 18] 제 1 항의 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.
- [청구항 19] 제 18 항에 따른 전지모듈을 전원으로 사용하는 전기자동차 또는 하이브리드 전기자동차.

[청구항 20] 제 18 항에 따른 전지모듈을 전원으로 사용하는 전력저장장치.

[Fig. 1]

