

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2010년 7월 15일 (15.07.2010)



(10) 국제공개번호
WO 2010/079949 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 10/36* (2006.01)
H01M 4/60 (2006.01) *B60L 11/18* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/000065
- (22) 국제출원일: 2010년 1월 6일 (06.01.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0000714 2009년 1월 6일 (06.01.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(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 (US 에 한하여): 장성균 (CHANG, Sung kyun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구 나래아파트 106동 901호, 305-729 Daejeon (KR). 박홍규 (PARK, Hong-Kyu) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 송림마을아파트 301동 1306호, 305-759 Daejeon (KR). 박신영 (PARK, Sinyoung) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111동 1105호, 305-728 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, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

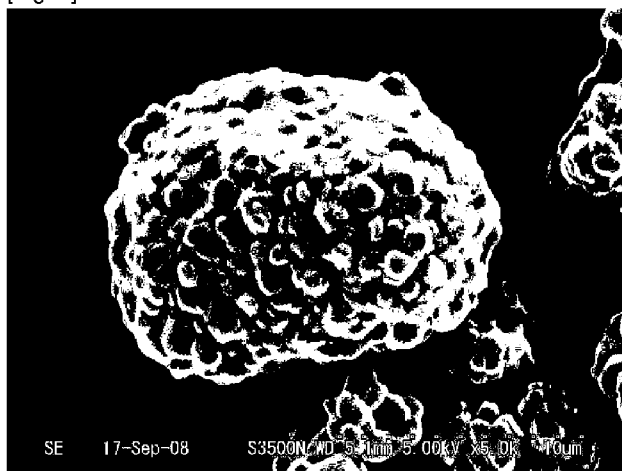
공개:

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

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지용 양극 활물질

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention provides a positive electrode active material comprising a lithium nickel-manganese-cobalt oxide expressed in Chemical Formula 1, wherein said lithium nickel-manganese-cobalt oxide has nickel contents of 40% or higher to the whole of transition metals, and has a surface coated with a conductive polymer. The lithium secondary battery containing the positive electrode active material according to the present invention is advantageous in that high temperature safety is improved without degrading electrical conductivity, thus enabling the lithium secondary battery to effectively exert high capacity thereof.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전도성 고분자가 도포되어 있는 양극 활물질을 제공한다. 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 고온 안전성을 향상시키면서도 전기 전도도를 저하시키지 않는 바, 고용량을 효과적으로 발휘할 수

있다는 장점이 있다.

명세서

리튬 이차전지용 양극 활물질

기술분야

- [1] 본 발명은 양극 활물질에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전도성 고분자가 도포되어 있는 양극 활물질에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정 구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정 구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)의 사용도 고려되고 있다.
- [4] 상기 양극 활물질들 중 LiCoO_2 은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이고, 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [5] LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO_2 를 대체할 수 있는 양극 활물질로서 많은 관심을 모으고 있다. 그러나, 이들 리튬 망간 산화물은 용량이 작고, 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.
- [6] 반면에, LiNiO_2 등의 리튬 니켈계 산화물은 상기 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.3 V로 충전되었을 때, 높은 방전 용량을 나타내는 바, 도핑된 LiNiO_2 의 가역 용량은 LiCoO_2 의 용량(약 165 mAh/g)을 초과하는 약 200 mAh/g에 근접한다. 따라서, 약간 낮은 평균 방전 전압과 체적 밀도(volumetric density)에도 불구하고, LiNiO_2 양극 활물질을 포함하는 상용화 전지는 개선된 에너지 밀도를 가지므로, 최근 고용량 전지를 개발하기 위하여 이러한 니켈계 양극 활물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, LiNiO_2 계 양극 활물질은 하기와 같은 문제로 인해 실용화가 제한되고 있는 실정이다.
- [7] 첫째, LiNiO_2 계 산화물은 충방전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정 구조의 급격한 상전이가 나타나고, 이에 따라 입자의 균열이나 결정입계에 공극이 발생될 수 있다. 따라서, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 방해받아 분극저항을 증가시키므로 충방전 성능이 저하되는 문제가 있다. 이를 방지하기

위해, 종래에는 제조과정에서 Li 소스를 과잉으로 넣고 산소 분위기에서 반응시켜 LiNiO_2 계 산화물을 제조하였는 바, 이러한 방식으로 제조된 양극 활물질은 충전된 상태에서 산소 원자간의 반발력에 의해 구조가 팽창하면서 불안정해지고, 충방전의 반복에 의해 사이클 특성이 심각하게 저하되는 문제가 있다.

- [8] 둘째, LiNiO_2 은 저장 또는 사이클 동안 과량의 가스가 발생하는 문제가 있는 바, 이는 결정 구조를 잘 형성시키기 위해 LiNiO_2 계를 제조하는 과정에서 Li 소스를 과잉으로 넣고 열처리하기 때문에 반응 잔류물로서 Li_2CO_3 , LiOH 등의 수용성 염기가 1차 입자 사이에 남아 충전시에 이들이 분해하거나 전해액과 반응하여 CO_2 가스를 발생시키기 때문이다. 또한 LiNiO_2 입자는 특히 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조를 가지고 있기 때문에 전해액이 접촉하는 면적이 커서 이러한 현상이 더욱 심각해지고, 그에 따라 전지의 스웰링(swelling) 현상을 발생시키며, 고온 안전성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다.
- [9] 셋째, LiNiO_2 는 공기와 습기에 노출되었을 때 표면에서 내화화성이 급격히 저하되고, 높은 pH로 인해 NMP-PVDF 슬러리가 중합되기 시작하면서 슬러리의 겔화가 발생하는 문제가 있다. 이러한 특성들은 전지를 생산하는 동안 심각한 공정상의 문제를 일으킨다.
- [10] 넷째, 양질의 LiNiO_2 는 LiCoO_2 의 생산에 사용된 것과 같은 간단한 고상 반응으로는 생산될 수 없고, 필수 도펀트인 코발트와 그 외 도펀트인 망간, 알루미늄 등을 포함하는 LiNiMO_2 양극 활물질들은 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 리튬 원료와 혼합 전이금속 수산화물을 산소나 합성 가스 분위기(즉, CO_2 결핍 분위기)에서 반응시켜 생산되므로 제조비용이 높다. 또한, LiNiO_2 의 제조시 불순물을 제거하기 위해 세척이나 코팅과 같은 부가적 단계를 거치는 경우에는 생산비용이 더욱 증가하게 된다. 따라서, 많은 종래 기술들은 LiNiO_2 계 양극 활물질의 특성과 LiNiO_2 의 제조공정을 개선하는데 초점을 맞추고 있다.
- [11] 이에, 니켈의 일부를 망간, 코발트 등의 다른 전이금속으로 치환한 형태의 리튬 전이금속 산화물이 제안되었다. 그러나, 이러한 금속 치환된 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 상대적으로 사이클 특성 및 용량 특성이 우수하다는 장점이 있지만, 이 경우에도 장기간 사용시에는 사이클 특성이 급격히 저하되고, 전지에서 가스발생에 의한 스웰링, 낮은 화학적 안정성 등의 문제는 충분히 해결되지 못하고 있다.
- [12] 그 이유는, 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물이 작은 1차 입자들이 응집된 상태인 2차 입자의 형태를 이루고 있어서, 리튬 이온이 활물질의 표면으로 이동하면서 공기 중의 수분 또는 CO_2 등과 반응하여 Li_2CO_3 , LiOH 등의 불순물을 형성하거나, 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 제조 원료가 잔존하여 형성된 불순물들이 전지 용량을 감소시키거나, 전지 내에서 분해되어 가스를 발생시킴으로써 전지의 스웰링(swelling) 현상을 발생시키는 것으로 이해되고 있다.

- [13] 따라서, 고용량화에 적합한 리튬 니켈계 양극 활물질을 이용하면서도 고온 안전성 문제를 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [15] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 하기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 표면에 전도성 고분자를 도포하여 양극 활물질을 제조하는 경우, 전기 전도성 및 이온 전도도를 저하시키지 않으면서도 고온 안전성을 향상시킬 수 있는 바, 고용량이고 전반적인 물성이 우수한 양극 활물질을 제공할 수 있다는 사실을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

기술적 해결방법

- [16] 따라서 본 발명에 따른 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전도성 고분자가 도포되어 있는 것으로 구성되어 있다.

- [17] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (1)

- [18] 상기 식에서,

- [19] M는 $\text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b$ ($0.05 \leq a \leq 0.4$, $0.1 \leq b \leq 0.4$, $0.4 \leq 1-a-b \leq 0.9$)이고,

- [20] $x+y$

$\approx$

2로서 $0.95 \leq x \leq 1.15$ 이다.

- [21] 본 발명에 따른 양극 활물질은 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 표면에 전도성 고분자를 도포함으로써, 고온에서 안전성을 유지하면서도 전기 전도도를 저하시키지 않는 바, 니켈 고함량의 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 따른 고용량 특성을 효과적으로 발휘할 수 있다는 장점이 있다.

- [22] 일반적으로, 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질의 경우, 충전 상태에서 불안정한 표면이 전해액에 노출되어 내부적 또는 외부적인 충격이 가해지면, 산소를 방출시키면서 급격한 발열 반응을 일으키게 된다. 이는 단순히 양극 활물질만의 반응이 아니라 전해액, 전해액 중의 염 등에 의해 반응이 촉진된다.

- [23] 이에 본 출원의 발명자들은 다양한 실험을 거듭한 끝에, 양극 활물질로서 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 표면에 전도성 고분자를 도포하면 전해액과 양극 활물질 사이에 안정한 계면을 형성함으로써 전해액과의 반응성을 최소화하여 전지가 발화, 폭발되는 것을 억제할 수 있으므로 안전성을 향상시키는 한편, 이온 전도도 감소를 최소화함으로써 전기전도도 저하를 방지할 수 있다는 것을 확인하였다.

- [24] 따라서, 이를 포함하는 이차전지는 전도도의 감소 등과 같은 전반적인 물성

저하가 없이 고온 안전성 및 고용량을 발휘할 수 있다. 이하, 본 발명에 대하여 더욱 구체적으로 상술한다.

- [25] 본 발명에 따른 양극 활물질에서 상기 화학식 1의 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 니켈의 함량이 40% 이상으로서 다른 전이금속에 비해 과량인 바, 2가 니켈의 비율이 상대적으로 높아져 리튬 이온을 이동시킬 수 있는 전하의 양이 늘어나게 되므로 고용량을 발휘할 수 있다는 장점이 있다.
- [26] 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 조성은 상기 화학식 1로 정의되는 특정 조건을 만족시켜야 한다.
- [27] 즉, 상기 리튬의 함량(x)는 0.95 ~ 1.15인 바, 리튬의 양이 1.15 보다 큰 경우, 특히 $T=60^{\circ}\text{C}$ 에서 고전압($U=4.35\text{V}$)으로 사이클 동안에 안전성이 낮아질 수 있으므로 문제가 있다. 반면에, $x<0.95$ 인 경우에는 낮은 레이트 특성을 나타내고, 가역 용량이 감소될 수 있다.
- [28] 또한, 상기 니켈(Ni)의 함량(1-a-b)은 망간 및 코발트에 비해 상대적으로 니켈 과잉의 조성으로서 0.4 ~ 0.9이다. 니켈의 함량이 0.4 미만인 경우에는 높은 용량을 기대하기 어렵고, 반대로 0.9를 초과하는 경우에는 안전성이 크게 저하되는 문제가 있다.
- [29] 상기 코발트의 함량(b)은 0.1 ~ 0.4인 바, $b>0.4$ 으로 코발트의 함량이 지나치게 높은 경우, 코발트의 높은 함량으로 인해 원료 물질의 비용이 전체적으로 증가하고 가역 용량이 다소 감소한다. 반면에, 코발트의 함량이 지나치게 낮은 경우($b<0.1$)에는 충분한 레이트 특성과 전지의 높은 분말 밀도를 동시에 달성하기 어렵다. $x+y$ 의 값은 바람직하게는 1.95 내지 2.15일 수 있다.
- [30] 다만, 이러한 니켈 고함량의 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 소성 과정 중 Ni^{2+} 이온의 함량이 높아지면서 고온에서 산소의 탈리가 심해지기 때문에 결정구조의 안정성이 낮고, 비표면적이 넓고 불순물 함량이 높아 전해액과의 반응성이 높으며 고온 안전성이 낮다는 단점이 있다.
- [31] 이에, 본 발명에서는 전도성 고분자를 화학식 1의 양극 활물질의 표면에 도포함으로써 양극 활물질의 표면과 전해액의 반응성을 최소화하여 고온 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [32] 일반적으로 고온 안전성의 향상을 위해 부도체 산화물을 표면에 도포할 경우, 소량 도포하면 안전성에 큰 영향을 주지 못하는 반면, 다량 도포할 경우에는 이온 경로에 영향을 주어 전기화학적 성능이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 전기적으로 부도체이므로 전기적 경로가 끊어질 수 있으며, 이에 따라 전지의 성능이 감소될 수 있다.
- [33] 반면에, 본 발명에서의 상기 전도성 고분자는 그 자체로 이온전도성을 가짐으로 인해 이온 및 전자의 이동성을 저하시키지 않는 바 전도성에 방해가 되지 않는다.
- [34] 하나의 바람직한 예에서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 평균 입경(D50)이 3 ~ 20 μm 일 수 있다. 또한, 바람직하게는

응집상(agglomerated) 구조, 즉, 미소 분말들의 응집체 형태로 이루어져 있어서, 내부 공극을 가지고 있는 구조일 수 있다. 이 때, 상기 미소 분말인 1차 입자의 평균 입경은 0.01 내지 8 μm 이고, 응집체인 2차 입자의 평균 입경은 3 내지 20 μm 일 수 있다.

- [35] 상기 1차 입자의 입경이 큰 경우에는 비표면적이 줄어들고 강도가 높아질 수 있으나, 양이온 혼합 현상으로 인해 레이트 특성의 저하 등 전지 성능 저하가 유발될 수 있다. 한편, 2차 입자의 입경이 너무 작으면 바인더의 사용량이 증가하고, 입경이 너무 크면 탭 밀도가 줄어들게 된다.
- [36] 상기 전도성 고분자는 전도성을 발휘할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 전극의 제조 과정에서 제거되거나 전지 내에 포함된 상태에서 전해액 중으로 용출되거나 분해되지 않도록 전해액이나 유기용매에 불활성인 것이 바람직하다.
- [37] 이러한 전도성 고분자는, 예를 들어, 폴리아세틸렌, 폴리 페닐렌, 폴리 아닐린, 폴리싸이오펜, 폴리 페닐렌-비닐렌, 폴리 비닐렌, 폴리 아미노 피리딘, 폴리티오펜, 폴리피롤, 또는 폴리아닐린 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 이들은 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다. 이러한 전도성 고분자가 상기 예들로 한정되지 않음은 물론이다.
- [38] 또한, 상기 전도성 고분자는 용점이 80 ~ 300°C일 수 있다. 이러한 범위의 용점을 갖는 경우, 전지의 내부 온도가 80°C 이상의 고온 상태가 되었을 때, 비로소 용융되어 활물질 표면에 늘러 붙거나 또는 양극 활물질들 사이의 틈으로 흘러 들어가 리튬 이온 및 전자의 이동성을 저하시키는 바, 전지의 내부 저항을 상승시킴으로써 전기 화학적 반응이 계속 진행되는 것을 방지하여 전지의 발화를 억제할 수 있다.
- [39] 또한, 상기 전도성 고분자의 도포 두께는, 유기용매의 종류, 전도성 고분자의 첨가량, 리튬 전이금속 산화물의 첨가량, 교반 시간 및 속도 등 다양한 요소에 의해 결정될 수 있으므로, 특별히 한정되지는 않는다. 코팅된 전도성 고분자의 바람직한 두께는 0.1 내지 10 μm 의 범위이다.
- [40] 또한, 도포량이 너무 적으면 도포에 따른 효과를 기대하기 어렵고, 반대로 너무 많으면 전지의 작동 성능이 저하될 수 있으므로, 전도성 고분자의 도포량은 활물질 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 10%의 범위인 것이 바람직하다.
- [41] 본 발명은 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 리튬 이차전지는, 예를 들어, 양극, 음극, 분리막, 리튬염 함유 비수 전해액 등으로 구성되어 있다.
- [42] 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 충진제를 더 첨가하기도 한다. 음극은 또한 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.
- [43] 음극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유,

난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pd, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소계 활물질, 규소계 활물질, 주석계 활물질, 또는 규소-탄소계 활물질이 더욱 바람직하며, 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.

- [44] 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 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [45] 상기 바인더의 예로는 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐 알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체, 고분자 고검화 폴리비닐 알코올 등을 들 수 있다.
- [46] 분리막의 또 다른 예로는, 폴리올레핀 계열 분리막 기재, 및 상기 기재의 표면 및 상기 기재에 존재하는 기공부 일부로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 영역이 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 코팅된 활성층을 포함하는 유/무기 복합 다공성 분리막이 사용될 수도 있다. 경우에 따라서는, 상기 무기물 입자가 전극쪽에 코팅될 수도 있다.
- [47] 이러한 무기물 입자로는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 등이 사용될 수 있다.
- [48] 상기 도전제는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 1 ~ 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 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 나노튜브나 풀러렌 등의 탄소 유도체, 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.
- [49] 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극 합제 전체

중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.

- [50] 충진제는 전극의 팽창을 억제하는 보조성분으로서, 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.
- [51] 커플링제는 전극 활물질과 바인더 사이의 접착력을 증가시키기 위한 보조성분으로서, 두 개 이상의 관능기를 가지고 있는 것을 특징으로 하며, 바인더 중량을 기준으로 30 중량%까지 사용될 수 있다. 이러한 커플링제는, 예를 들어, 하나의 관능기가 실리콘, 주석, 또는 흑연계 활물질 표면의 히드록실기나 카르복실기와 반응하여 화학적인 결합을 형성하고, 다른 관능기가 고분자 바인더와의 반응을 통하여 화학결합을 형성하는 물질일 수 있다. 커플링제의 구체적인 예로는, 트리에톡시실일프로필 테트라설파이드(triethoxysilylpropyl tetrasulfide), 멀캡토프로필 트리에톡시실란(mercaptopropyl triethoxysilane), 아미노프로필 트리에톡시실란(aminopropyl triethoxysilane), 클로로프로필 트리에톡시실란(chloropropyl triethoxysilane), 비닐 트리에톡시실란(vinyl triethoxysilane), 메타아크릴옥시프로필 트리에톡시실란(methacryloxypropyl triethoxysilane), 글리시독시프로필 트리에톡시실란(glycidoxypyl triethoxysilane), 이소시아나아토프로필(isocyanatopropyl triethoxysilane), 시안아토프로필 트리에톡시실란(cyanatopropyl triethoxysilane) 등의 실란계 커플링제를 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [52] 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.
- [53] 분자량 조절제로는 t-도데실머캅탄, n-도데실머캅탄, n-옥틸머캅탄 등을 사용할 수 있으며, 가교제로는 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 또는 디비닐벤젠 등을 사용할 수 있다.
- [54] 상기 전극에서 집전체는 활물질의 전기화학적 반응에서 전자의 이동이 일어나는 부위로서, 전극의 종류에 따라 음극 집전체와 양극 집전체가 존재한다.
- [55] 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, 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.
- [56] 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, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [57] 이들 집전체들은 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [58] 상기 리튬 함유 비수계 전해액은 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다.
- [59] 상기 비수 전해액으로는, 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.
- [60] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [61] 경우에 따라서는 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수도 있다.
- [62] 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.
- [63] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₅NI₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [64] 또한, 비수계 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 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

[65] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 당업계에 공지되어 있는 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에서 상기 양극, 음극 및 분리막의 구조는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 이들 각각의 시트를 권회식(winding type) 또는 적층식(stack type)으로 원통형, 각형 또는 파우치형의 케이스에 삽입한 형태일 수 있다.

[66] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 특히 높은 레이트 특성과 고온 안전성이 요구되는 다양한 디바이스에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

유리한 효과

[67] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질은 리튬 이차전지에 도입하였을 때, 고함량을 충분히 발휘할 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 니켈-코발트-망간 산화물의 표면을 전도성 고분자로 도포함으로써 전지의 성능을 저하시킴이 없이, 고온 안전성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [68] 도 1은 실험예 1에서의 실시예 1에 따른 주사 전자 현미경 사진이다;
- [69] 도 2는 실험예 1에서의 비교예 1에 따른 주사 전자 현미경 사진이다;
- [70] 도 3은 실험예 3에서의 비교예 1에 따른 DSC 그래프이다;
- [71] 도 4는 실험예 3에서의 실시예 1에 따른 DSC 그래프이다;
- [72] 도 5는 실험예 3에서의 실시예 2에 따른 DSC 그래프이다;
- [73] 도 6은 실험예 4에서의 비교예 1에 따른 SCC 그래프이다;
- [74] 도 7은 실험예 4에서의 실시예 1에 따른 SCC 그래프이다;
- [75] 도 8은 실험예 4에서의 실시예 2에 따른 SCC 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[76] 이하, 본 발명에 따른 실시예들을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[77]

[78] [실시예 1]

[79] 활물질 : 폴리피롤의 비율이 중량비로 100 : 2 이 되도록 넣어 준 후, 건식 코팅(dry coating) 장치에 넣고 2.5 kW, 3000 rpm으로 5 분간 처리하였다. 사용된 활물질은 $\text{LiNi}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$ 이다.

[80]

[81] [실시예 2]

[82] $\text{LiNi}_{0.53}\text{Mn}_{0.27}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$: 폴리피롤의 비율이 중량비로 100 : 1이 되도록 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 활물질을 처리하였다.

[83]

[84] [실시예 3]

[85] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$: 폴리피롤의 비율이 중량비로 100 : 2이 되도록 넣어준 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 처리하였다.

[86]

[87] [비교예 1]

[88] 실시예 1에 사용된 활물질을 별도의 처리 없이 그대로 준비하였다.

[89]

[90] [실험예 1]

[91] 실시예 1과 비교예 1에서 각각 얻어진 활물질에 대해 주사 전자 현미경을 통해 활물질 표면을 관찰하였다. 실시예 1의 결과를 도 1에, 비교예 1의 결과를 도 2에 각각 나타내었다.

[92]

[93] [실험예 2]

[94] 실시예 1~3 비교예 1에서 각각 얻어진 활물질을 활물질 : 도전재 : 바인더의 비율(중량비)이 95 : 2.5 : 2.5가 되도록 하여, slurry를 만든 후, Al-foil에 도포하여 전극을 준비하였다. 얻어진 전극을 공극률이 25%가 되도록 타발한 후 coin cell을 제작하였다. 음극으로는 Li를 사용하였고, 전해액은 carbonate solvent에 LiPF_6 가 1M 녹아있는 전해액을 사용하였다. 제작된 전지를 3V~4.25V 구간에서 0.1C로 충/방전을 하여 용량 및 효율을 확인하였다. 그 중 실시예 1~2 및 비교예 1의 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[95] <표 1>

	1 st Charge (mAh/g)	1 st Discharge (mAh/g)	1 st Efficiency (%)
비교예 1	184.3	162.1	87.9
실시예 1	184.5	161.9	87.8
실시예 2	184.3	162.2	88.0

[97] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 폴리피롤의 첨가 시에도 전지의 전기화학적 성능이 저하되지 않음을 알 수 있으며, 실시예 3의 활물질도 유사한 결과를 보여 주었다.

[98]

[99] [실험예 3]

[100] 실험예 2와 같이 얻어진 각각의 활물질로 만들어진 전지를 0.1C로 4.3V까지 충전한 후 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 통하여 발열 위치 및 강도를 측정하였다. 비교예 1의 결과를 도 3에, 실시예 1의 결과를 도 4에, 실시예 2의

결과를 도 5에 각각 나타내었다.

- [101] 실험 결과, 비교예 1과 대비하여, 실시예 1과 실시예 2 모두 발열 강도가 크게 감소함을 확인할 수 있다. 또한, 활물질에 포함된 폴리피롤의 함량이 늘어남에 따라 발열 강도는 더욱 줄어드는 것이 관찰되었다. 실시예 3은 실시예 1과 거의 동일한 결과를 보여 주었다. 따라서, 활물질의 안전성이 향상되었음을 알 수 있다.

[102]

[103] [실험예 4]

- [104] 실험예 2와 같이 얻어진 각각의 활물질로 만들어진 전지에 대해 SCC(short-circuit current)를 측정하였다. 비교예 1의 결과를 도 6에, 실시예 1의 결과를 도 7에, 실시예 2의 결과를 도 8에 각각 나타내었다.

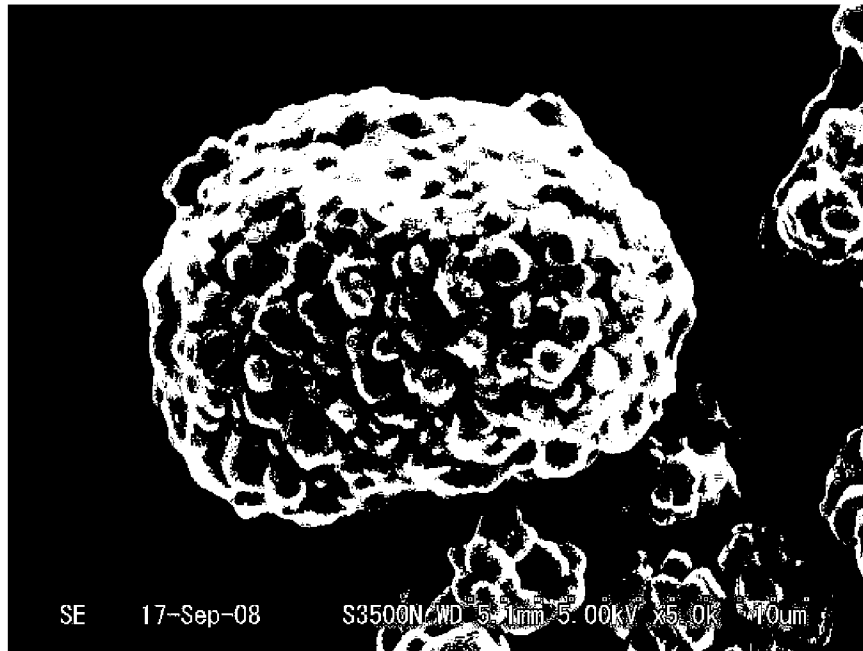
- [105] 실험 결과, 비교예 1에 대비하여, 실시예 1과 실시예 2 모두 current peak 크기가 줄어 들었다. 또한, 활물질에 포함된 폴리피롤의 함량이 늘어남에 따라 current peak 크기는 더욱 줄어드는 것이 관찰되었다. 실시예 3은 실시예 1과 거의 동일한 결과를 보여 주었다. 따라서, 활물질의 안전성이 향상되었음을 알 수 있다.

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

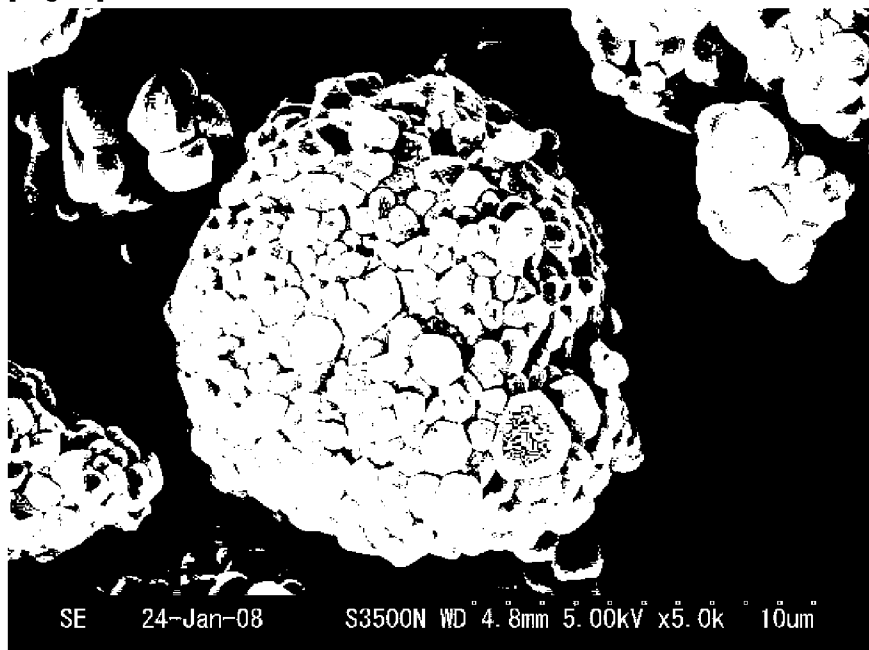
청구범위

- [1] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물로 이루어진 양극 활물질로서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 전체 전이금속 중 니켈의 함량이 40% 이상이고, 그것의 표면에 전도성 고분자가 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:
- $$\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2 \quad (1)$$
- 상기 식에서,
- $$\text{M} \text{는 } \text{Ni}_{1-a-b}\text{Mn}_a\text{Co}_b \text{ (} 0.05 \leq a \leq 0.4, 0.1 \leq b \leq 0.4, 0.4 \leq 1-a-b \leq 0.9 \text{)이고,}$$
- $$x+y \approx 2 \text{로서 } 0.95 \leq x \leq 1.15 \text{ 이다.}$$
- [2] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 미소 입자들의 응집체로 이루어진 응집상(agglomerated) 구조의 입자인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [3] 제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물의 평균 입경(D50)은 3 ~ 20 μm 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [4] 제 2 항에 있어서, 상기 리튬 니켈-망간-코발트 산화물은 평균 입경(D90)이 0.01 내지 8 μm 의 크기를 가진 미소 입자들의 응집체로 이루어진 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [5] 제 1 항에 있어서, 상기 전도성 고분자는 폴리아세틸렌, 폴리 페닐렌, 폴리 아닐린, 폴리싸이오펜, 폴리 페닐렌-비닐렌, 폴리 비닐렌, 폴리 아미노 피리딘, 폴리티오펜, 폴리피롤, 및 폴리아닐린으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [6] 제 1 항에 있어서, 상기 전도성 고분자는 용점이 80 ~ 300°C인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [7] 제 1 항에 있어서, 도포량은 활물질 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 10%의 범위인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [8] 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [9] 제 8 항에 있어서, 상기 이차전지는 파워 툴(power tool), 전기차, 전기 이륜차, 또는 전기 골프 카트(electric golf cart)의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

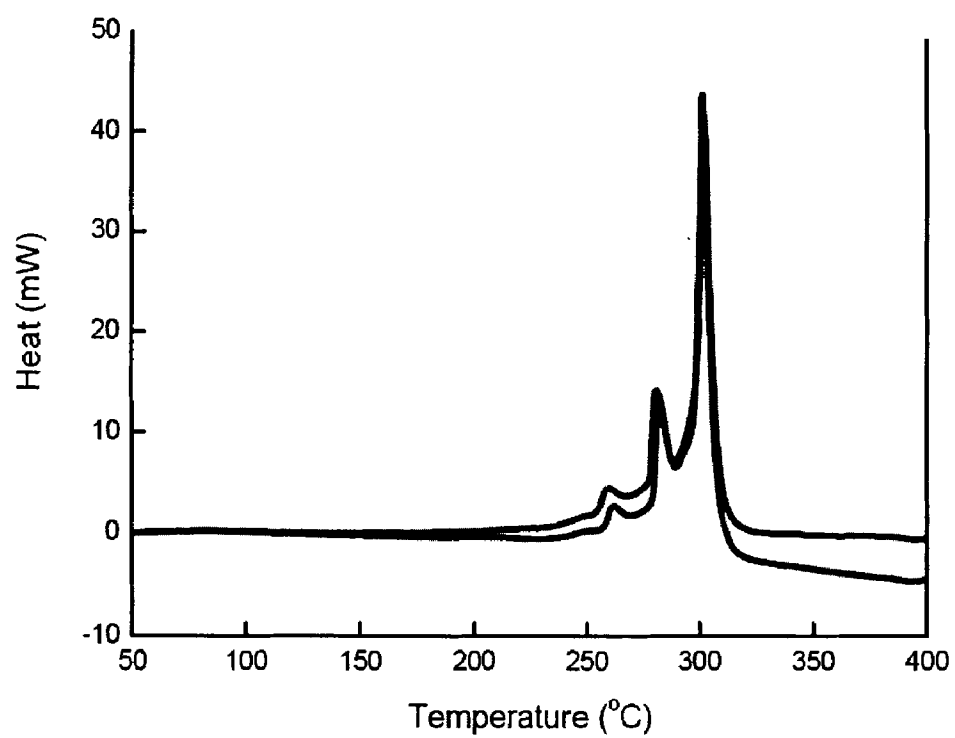
[Fig. 1]



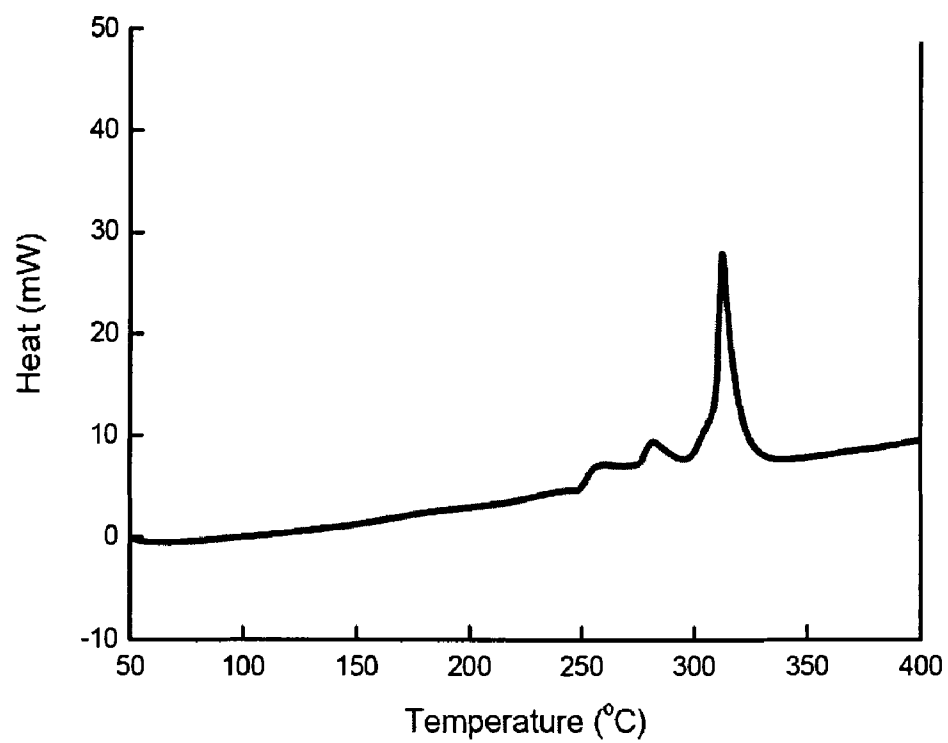
[Fig. 2]



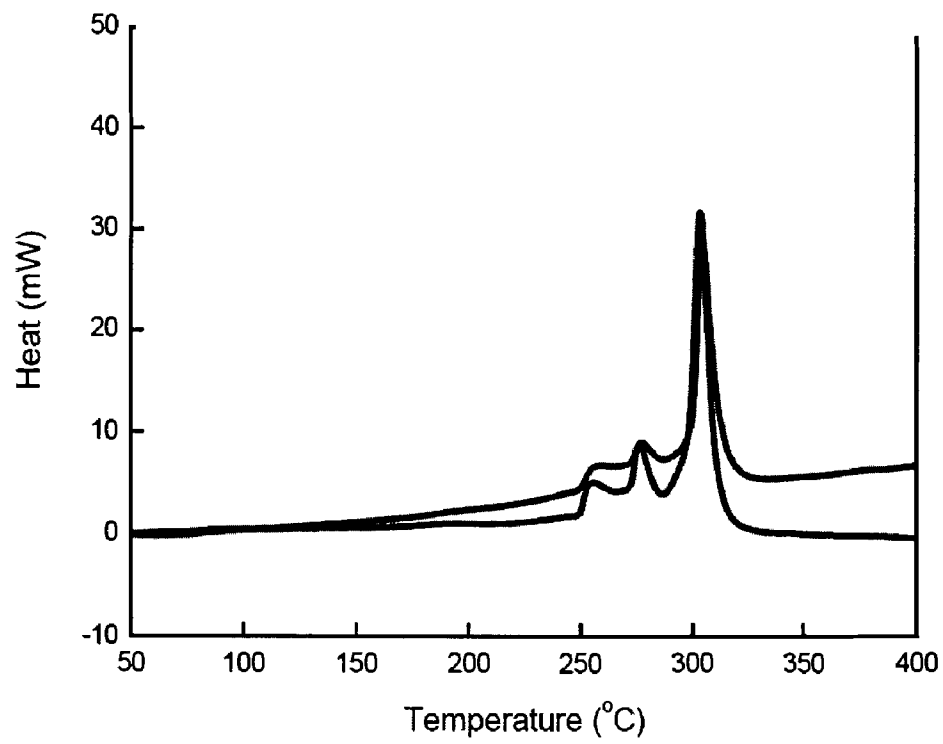
[Fig. 3]



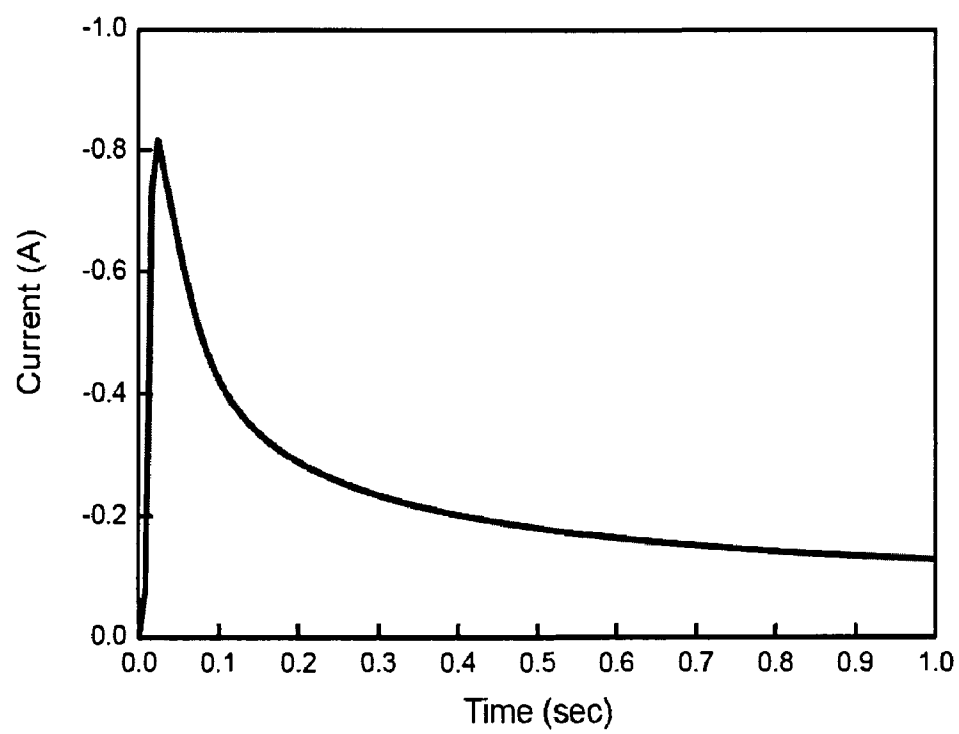
[Fig. 4]



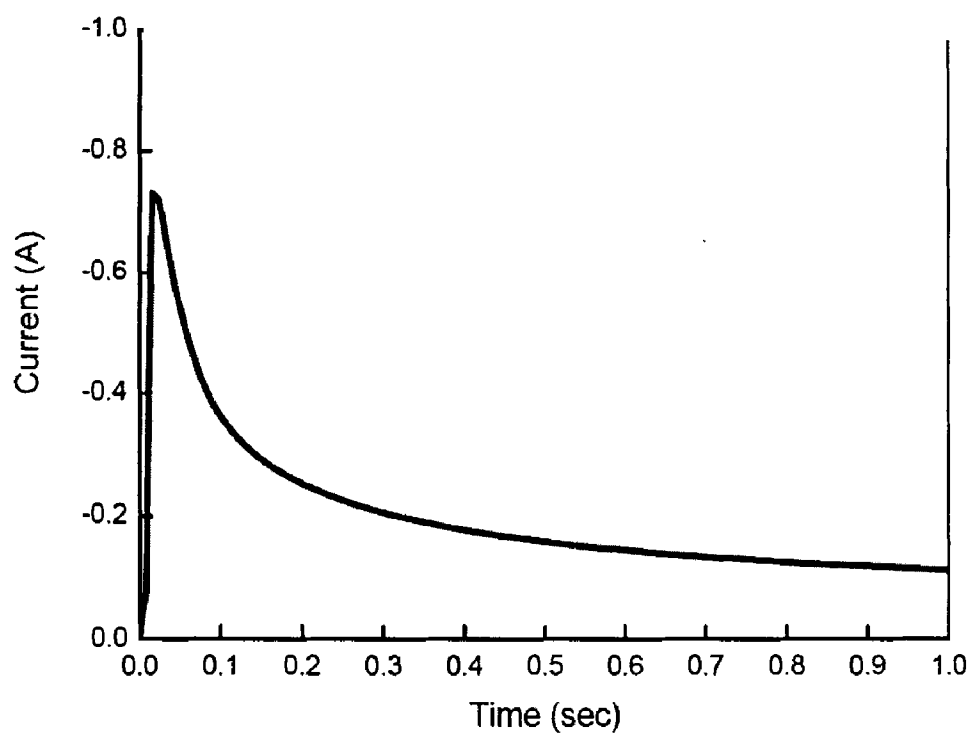
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]

