(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013 년 3 월 28 일 (28.03.2013)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2013/042956 A1

(51) 국제특허분류:
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 4/583* (2010.01)
*H01M 4/1391* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2012/007540

(22) 국제출원일: 2012 년 9 월 20 일 (20.09.2012)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2011-0094787 2011 년 9 월 20 일 (20.09.2011) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의도동 20 번지 LG 트윈타워, Seoul (KR).

(72) 발명자: **오송택 (OH, Song Taek)**; 305-751 대전시 유성구 송강동 송강그린아파트 317-804, Daejeon (KR). **박정환 (PARK, Jung Hwan)**; 305-741 대전시 유성구 관평동 한화꿈에그린 103-1502, Daejeon (KR). **김수환 (KIM, Su Hwan)**; 302-120 대전시 서구 둔산동 아너스빌 1933, Daejeon (KR). **정근창 (CHUNG, Geun Chang)**; 305-772 대전시 유성구 지족동 반석마을아파트 210-1202, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 137-858 서울특별시 서초구 강남대로 343, 11 층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

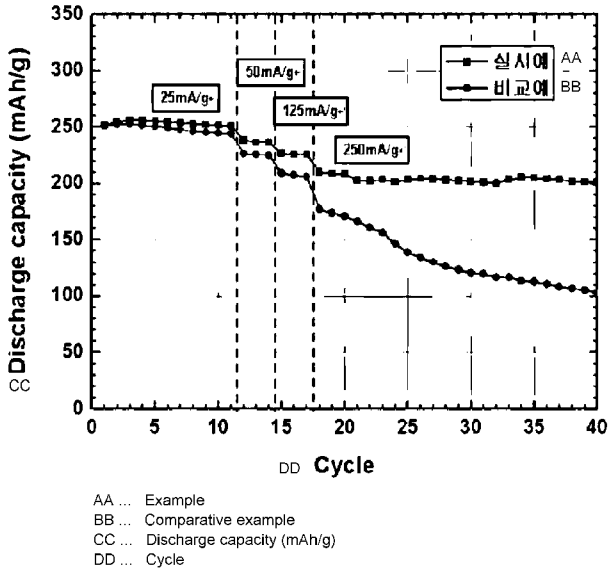
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HIGH-CAPACITY CATHODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 고용량 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

[Fig. 1]




AA ... Example
BB ... Comparative example
CC ... Discharge capacity (mAh/g)
DD ... Cycle

(57) **Abstract**: The present invention relates to a cathode active material including a lithium manganese-based oxide. Particularly, the present invention relates to a cathode active material characterized in that the lithium manganese-based oxide has a layered crystalline structure; Mn is higher in content than (an)other transition metal(s); 1 mol or more of Li is included for 1 mol of a lithium-transition metal oxide; there is a flat level characteristic in which oxygen is released together with release of lithium during first charging in a high voltage range of 4.4V or higher; domains exhibiting electrochemical activity due to a structural change in a voltage range of 3.5V or lower after the first charging are included in the layered crystalline structure; and a conductive material is included to improve the electrical conductivity of the lithium manganese-based oxide in the voltage range of 3.5V or lower after the first charging.

(57) **요약서**: 본 발명은 리튬 망간계 산화물을 포함하고 있는 양극 활물질로서, 상기 리튬 망간계 산화물은 층상 결정 구조를 가지고 있으며, Mn 의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많고, 리튬 전이금속 산화물 1 몰에 대해 Li 이 1 몰 이상으로 포함되어 있으며, 4.4V 이상의 고전압 범위에서의 최초 충전시에 리튬 탈리와 함께 산소가 방출되는 평탄 준위의 구간 특성을 가지며, 상기 최초 충전 이후 3.5V 이하의 전위 범위에서 구조적 변화에 의한 전기화학적 활성을 나타내는 도메인들(domains)이 층상 결정 구조에 포함되고, 상기 최초 충전 이후 3.5V 이하의 전위 범위에서 리튬 망간계 산화물의 전기전도도의 향상을 위하여 도전성 물질이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질에 대한 것이다.

WO 2013/042956 A1

— 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

# 명세서

# 발명의 명칭: 고용량 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

## 기술분야

[1] 본 출원은 2011년 9월 20일 한국특허청에 제출된 특허출원 제10-2011-0094787호의 우선권을 청구하며, 본 명세서에서 참조로서 통합된다.

[2] 본 발명은 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대한 것이다.

## 배경기술

[3] 근래, 휴대전화, PDA, 랩탑 컴퓨터 등 휴대 전자기기는 물론 자동차의 구동전원으로까지 리튬 이차전지가 사용되면서 이러한 리튬 이차전지의 용량을 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 휴대 전자기기의 다기능화에 따른 에너지 소비량이 커짐에 따라 리튬 이차전지의 용량 증가에 대한 요구는 더욱 높아지고 있으며, HEV, PHEV, EV 등 중대형 디바이스의 전원으로 사용하기 위해 높은 출력과 더불어 사용 SOC 구간에서 안정적으로 출력을 유지할 수 있는 고용량 리튬 이차전지의 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[4] 이러한 리튬 이차전지들 중 리튬 코발트계 산화물을 양극 활물질로 사용하는 전지는 우수한 전극 수명과 높은 고속 충방전 효율로 인해 가장 많이 사용되고 있는 전지이다. 그러나, 이러한 리튬 코발트 산화물은 고온 안전성이 떨어지고 원료로서 사용되는 코발트가 고가의 물질이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.

[5] 이에, 양극 활물질로서 리튬 함유 망간 산화물이 제안되었다. 특히, 스피넬 구조의 리튬 함유 망간 산화물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하며 합성이 용이하다는 장점이 있다. 그러나, 용량이 작고 부반응에 의한 수명 특성 저하가 있으며 사이클 특성 및 고온 특성이 열악하다는 단점을 가지고 있다.

[6] 그 결과, 스피넬의 저용량 문제를 보완하고 망간계 활물질의 우수한 열적 안전성을 확보하기 위한 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물이 제안되었다. 특히, Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많은 층상 구조의 $aLi_2MnO_3$ $-(1-a)LiMO_2$은 초기 비가역 용량이 다소 크다는 단점은 있지만 양극전위 기준으로 4.4V이상의 전압에서 충전 시 매우 큰 용량을 발현한다.

[7] 즉, 초기 충전 시 양극전위 기준으로 4.4V 이상(바람직하게는 4.5V 이상)의 고전압에서 과충전할 경우 4.5V ~ 4.8V에 이르는 평탄준위구간을 나타내면서 다량의 산소 및 이산화탄소 등 가스의 발생과 함께 250mAh/g이 넘는 큰 용량을 보인다.

[8] 이와 같이 양극전위를 기준으로 4.4V 이상의 고전압에서 충전시 리튬이온의 과잉 탈리 및 산소 등의 탈리로 인해 남아있는 일부의 Li 및 전이금속 등이 이동(migration)할 수 있으며, 이를 통해 유사스피넬(spinel-like structure)로의

상전이가 유추되고 있다. 특히, 이 경우 추가적으로 나타나는 3V 근처에서의 용량 발현은 상기 유사스피넬(spinel-like structure) 구조로의 전이 때문인 것으로 추측된다.

[9] 그러나, 상기와 같이 유사스피넬(spinel-like structure) 구조로 전이되는 경우, 3V 영역(2.7V 내지 3.1V)에서는 전기전도성이 부족하여 그 자체만으로는 소망하는 출력 특성 및 사이클 내구성을 보장할 수 없게 된다.

[10] 이에, 상기와 같은 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물을 포함하는 양극 활물질에 있어서, 첫 충방전 사이클 이후의 구조 변화에 의한 전기전도성 저하를 방지함으로써, 3V 영역의 출력 특성 및 사이클 특성을 개선할 수 있는 양극 활물질에 대한 개발이 절실한 시점이다.

## 발명의 상세한 설명

## 기술적 과제

[11] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물과 이종(different kind)의 탄소계 도전성 물질을 이용하여 복합체를 형성하는 경우, 초기 충방전 과정에서의 독특한 구조 변화에 의해 높은 용량을 제공하는 동시에, 3V 영역에서의 전기전도성 저하를 방지함으로써 4V 영역은 물론 3V 영역에서도 출력 특성 및 사이클 특성을 개선할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

## 과제 해결 수단

[12] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[13] 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 포함하고 있는 양극 활물질로서, Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많고, Mn을 포함한 전이 금속 몰수보다 1배 이상 몰수의 Li을 포함하며, 4.4V 이상의 고전압 범위에서의 최초 충전시에 리튬 탈리(lithium deintercalation)와 함께 나타나는 평탄 준위 구간에서 산소 및 이산화탄소 등의 가스가 방출되는 특성을 가지며, 최초 또는 수차례의 4.4V 이상의 전압에서의 충전 이후, 유사 스피넬 구조로의 구조적 변화(structural change)에 기인되는 전기화학적 활성(electrochemical activity)이 발현되고 상기 최초 충전 이후 3.5V 이하의 전위 범위에서 리튬 망간계 산화물의 전기전도도 향상을 위하여 이종(different kind)의 탄소계 도전 물질이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공하는데 특징이 있다.

[14] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가진 것일 수 있다.

[15] [화학식 1]

[16] $Li(Li_aMn_xM_{1-a-x})O_2$

[17] (상기 식에서, $0<a\leq0.2$이고, $x>(1-a)/2$이며, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

[18] 또한, 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 1차 입자 또는 다수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자인 것을 특징으로 한다.

[19] 나아가, 상기 양극 활물질은 리튬 망간계 산화물과, 상대적으로 큰 입경을 가진 제 1 탄소계 물질, 및 상대적으로 작은 입경을 가진 제 2 탄소계 물질의 복합체인 것을 특징으로 한다.

[20] 본 발명의 다른 일 구현예에서 상기 2차 입자는 제 2 탄소계 물질이 상기 리튬 망간계 산화물의 1차 입자들 사이에 위치해 있고, 제 1 탄소계 물질은 상기 리튬 망간계 산화물의 2차 입자 외면에 위치해 있는 것일 수 있다.

[21] 또한, 상기 제 2 탄소계 물질은, 리튬 망간계 산화물의 2차 입자를 구형으로 가정할 때, 2차 입자의 외주면 부위의 1차 입자들 사이에 주로 위치해 있는 것일 수 있으며, 상기 제 2 탄소계 물질은 2차 입자의 반경(r)을 기준으로 입자 중심으로부터 0.3r 내지 r의 부위에서 1차 입자들 사이에 위치해 있는 것일 수 있다.

[22] 한편, 상기 제 1 탄소계 물질은 0.3 ㎛ 내지 30 ㎛의 입경을 가지고 있고, 제 2 탄소계 물질은 제 1 탄소계 물질의 입경보다 작은 범위에서 10 내지 500 nm 의 입경을 가진 것일 수 있다.

[23] 상기 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 제 1 탄소계 물질의 함량은 1 내지 15 중량%이고 제 2 탄소계 물질의 함량은 1 내지 15 중량%이며, 제 1 탄소계 물질과 제 2 탄소계 물질의 총량이 2 내지 20 중량%인 것을 특징으로 한다.

[24] 상기 양극 활물질은 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질과 함께 고에너지 밀링(milling), 습식(wet) 밀링, mechano-fusion, hybridization 중 어느 하나의 방법으로 수행하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[25] 상기 양극 활물질은 층상 구조의 리튬 망간계 산화물의 소성 시 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질을 첨가하여 합성함으로써 형성되는 것일 수 있으며,

[26] 또한, 상기 양극 활물질은 층상 구조의 리튬 망간계 산화물의 합성에 사용되는 리튬 화합물 및 망간 화합물에 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질 또는 이들의 전구체들을 첨가하여 합성함으로써 형성되는 것일 수 있다. .

[27] 상기 제 1 탄소계 물질은 천연 흑연 및 인조 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, 제 2 탄소계 물질은 댕카 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 케첸 블랙 및 카본 블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다.

[28] 한편, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 스피넬을 비롯한 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간 산화물, 리튬함유 올리빈형 인산염 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속 산화물이 추가적으로 혼합된 것일 수 있으며,

[29] 상기 리튬함유 금속 산화물은 상기 양극 활물질 100 중량부에 대하여 50 중량부

이내로 포함될 수 있다.

[30] 상기 타원소는 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[31] 본 발명은 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 합제를 더 제공한다.

[32] 나아가 본 발명은 상기 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극을 더 제공한다.

[33] 본 발명은 또한, 상기 이차전지용 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[34] 상기 리튬 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것일 수 있으며,

[35] 상기 중대형 디바이스는 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); 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템일 수 있다.

## 발명의 효과

[36] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 양극 활물질은 초기 충방전 과정에서 독특한 구조변화에 의하여 높은 용량을 제공함과 동시에 우수한 수명 특성을 발휘하며, 이를 이용하여 성능이 우수한 리튬 이차전지를 제조할 수 있도록 한다.

## 도면의 간단한 설명

[37] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지에 대하여 사이클 증가에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

## 발명의 실시를 위한 형태

[38] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[39]

[40] 본 발명은 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 포함하고 있는 양극 활물질로서, 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많고, 리튬 전이금속 산화물 1몰에 대해 Li이 1몰 이상으로 포함되어 있으며, 4.4V 이상의 고전압 범위에서의 최초 충전시에 리튬 탈리(lithium deintercalation)과 함께 산소가 방출되는 평탄 준위의 구간 특성을 갖고,

[41] 최초 또는 수차례의 4.4V 이상의 전압에서의 충전 이후, 유사 스피넬 구조로의 구조적 변화에 기인되는 전기화학적 활성이 발현되고, 상기 최초 충전 이후 3.5V 이하의 전위 범위에서 리튬 망간계 산화물의 전기전도도의 향상을 위하여 이종(different kind)의 탄소계 도전 물질이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다.

[42]

[43] 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 망간을 주성분으로 포함하는 리튬 망간계 산화물 중 많이 사용되는 스피넬 결정 구조의 리튬 망간계 산화물 보다 큰 용량을 제공한다.

[44] 본 발명의 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 필수 전이금속인 Mn 이외에 포함되는 전이금속으로는 Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 등을 들 수 있으며, 이들은 1종 이상 포함될 수 있다.

[45] 바람직하게는, Ni이 필수 전이금속으로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 Ni과 Co가 각각 필수 전이금속으로 포함될 수 있다. 이 경우에도, 앞서 예시한 기타 전이금속들이 일종의 선택적인 전이금속으로서 추가로 포함될 수 있음은 물론이다.

[46] 본 발명의 층상 구조의 리튬 망간계 산화물에 필수 전이금속으로 포함되는 Mn은 기타 전이금속의 함량보다 많이 포함되어 있는바, 전이금속들의 전체량을 기준으로 40 내지 80 몰%인 것이 바람직하고, 50 내지 80 몰%인 것이 더욱 바람직하다.

[47] Mn의 함량은 너무 적으면 안전성이 저하되고 제조비용이 증가할 수 있으며, 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물만의 독특한 특성을 발휘하기 어려울 수 있다. 반대로 너무 많으면 사이클 안정성이 떨어질 수 있으므로 바람직하지 않다.

[48] 하나의 바람직한 예에서, 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물일 수 있다.

[49] [화학식 1]

[50] $Li(Li_aMn_xM_{1-a-x})O_2$

[51] (상기 식에서, $0<a\leq0.2$이고, $x>(1-a)/2$이며, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

[52] 본 발명에 따른 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 앞서 정의한 바와 같이 소정 범위의 전위에서 구조적 변화를 나타냄으로써 고용량의 특성을 나타내며, 하나의 바람직한 예에서, 상기 전기화학적 활성은 최초 충방전 이후 3.5V 내지 2.5V 사이 전위 범위에서 충방전 중에 일어날 수 있다.

[53] 더욱 구체적으로, 상기 구조적 변화는 양이온 재배열(cation rearrangement)에 의해 일어날 수 있으며, 이러한 양이온 재배열에 의해 층상 결정 구조로부터 유사 스피넬(spinel-like) 결정 구조로의 변화가 일어날 수 있다.

[54] 다만, 이와 같은 유사 스피넬(spinel-like) 결정 구조로의 전이에 따라 스피넬 구조의 문제점이 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질에도 나타날 수 있다. 즉, 스피넬 구조의 리튬 망간계 산화물은 4V 영역과 3V 영역에서 각각 120 mAh/g 정도의 용량을 나타내나, 안정적으로 용량이 발현되는 4V 영역과 달리 3V 영역의 용량은 사이클에 따라 크게 감소하는데, 본 발명에 따른 층상 구조의 리튬 망간계 산화물 또한, 초기 충방전 이후, 유사 스피넬(spinel-like) 결정 구조로의 변화에 의하여 상기 스피넬 구조의 리튬

망간계 산화물과 같이 3V 영역에서 전기전도성이 저하되는 문제가 나타날 수 있다.

[55]

[56] 이와 같이 스피넬 구조의 리튬 망간계 산화물이 3V 영역에서 사이클에 따라 급격히 용량이 감소하는 원인으로는 3V 영역의 반응을 통해 Mn의 산화수가 3가로 환원됨에 따라 입방정계 구조가 정방정계 구조로 상전이가 되는 Jahn-Teller 현상이 발생하기 때문인 것으로 알려져 있으며, 또한, 본 발명자들은 다양한 실험에 의하여 상기 정방정계 구조의 전기 전도도가 입방정계 구조의 전기 전도도에 비해 매우 낮은 또 하나의 원인을 알아내었다.

[57] 나아가 본 발명자들은 상기 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물이 3V 영역에서 발현되는 정방정계 구조의 전기 전도도가 입방정계 구조의 전기 전도도에 비해 매우 낮음과 동시에 상기 상전이 과정이 코어-쉘(core-shell) 형태로 일어날 수 있음을 확인하였다.

[58] 즉, 스피넬 구조의 리튬 망간계 산화물 입자의 외주면부터 입방정계에서 정방정계로 상전이가 일어나기 시작하여 코어 부위는 입방정계로 유지된 채 쉘 부위가 정방정계로 상전이되어 있는 코어-쉘 형태가 된다.

[59] 이러한 상전이를 통해 결과적으로 전도도가 낮은 정방정계에 둘러싸임으로써 내부의 입방정계 스피넬이 반응에 참여할 수 없거나, 저율 방전시에는 참여할 수 있으나 고율 방전시에는 참여할 수 없어짐으로써 용량이 감소될 수 있다는 계산결과를 이용한 메커니즘을 확인하였다.

[60]

[61] 이에, 본 발명은 상기 정의된 바와 같이, 양극전위를 기준으로 4.4V 이상의 고전압에서 초기 충방전시 높은 용량이 발현되지만 첫 충방전 이후 구조 변이에 따라 전기전도성이 급격히 떨어지는 재료인 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물과, 이종(different kind)의 탄소계 도전재를 밀링하여 복합체를 형성함으로써 3V 영역에서의 도전성을 향상시켜 출력 및 사이클 특성을 개선하고 고용량을 구현하도록 한 것이다.

[62] 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 다수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자의 구조로 이루어진 것일 수 있다.

[63] 구체적으로, 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 이종(different kind)의 탄소계 도전 물질과 밀링에 의해 복합체로 형성할 경우, 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물이 각각 1차 입자화 된 상태에서 상기 탄소계 도전성 물질이 그 표면에 코팅되고, 이에 의하여 표면이 탄소계 도전성 물질로 코팅된 1차 입자들이 응집하여 2차 입자를 형성함으로써, 양극 활물질 내에 전자들의 path-way가 보충되어, 초기 충방전 이후 유사스피넬로의 상전이가 일어나더라도 3V 영역에서 전기전도성이 크게 저하되지 않을 수 있다.

[64] 상기 이종(different kind)의 탄소계 도전재는 상기 화학식 1의 리튬 망간계 산화물과, 상대적으로 큰 입경을 가진 제 1 탄소계 물질, 및 상대적으로 작은

입경을 가진 제 2 탄소계 물질의 복합체인 것이 바람직하다.

[65] 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물 또한 초기 충방전 이후, 유사 스피넬로의 구조 변화에 따라, 3V 영역에서 코어-쉘 구조의 상전이가 발생할 수 있으며, 이 경우, 전기 전도도를 개선하기 위하여 단순히 도전재를 표면에 코팅하거나 도전성이 좋으나 크기가 큰 흑연을 첨가하는 형태로는 상기 문제점의 개선에 한계가 있으므로, 상기와 같이 상대적으로 큰 입경을 가지는 제 1 탄소계 물질과 상대적으로 작은 입경을 가진 제 2 탄소계 물질을 포함하는 스피넬 구조의 리튬 망간계 산화물 복합체인 것이 바람직하다.

[66] 상기 물성이 상이한 두 가지 탄소계 도전재를 동시에 포함하는 복합체를 사용함으로써, 유사스피넬 구조의 리튬 망간계 산화물의 2차 입자에서 1차 입자의 표면에 상대적으로 입경이 작은 상기 제 2 탄소계 물질을 분산시킴으로써, 쉘에 존재하는 정방정계 구조의 전기 전도도를 향상시켜 반응의 참여도를 높이고, 전도성이 좋고 상대적으로 입경이 큰 제 1 탄소계 물질을 사용함으로써, 2차 입자간에 도전 경로를 제공할 수 있다.

[67] 하나의 바람직한 예에서, 상기 2차 입자는 제 2 탄소계 물질이 상기 리튬 망간계 산화물의 1차 입자들 사이에 위치해 있고, 제 1 탄소계 물질은 상기 리튬 망간계 산화물의 2차 입자 외면에 위치하는 형태일 수 있다.

[68] 상기 2차 입자는 제조 과정에서 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질과 복합체를 형성하게 된다. 입경의 차이에 의해 제 2 탄소계 물질이 1차 입자들 사이에 주로 위치하고, 제 1 탄소계 물질이 2차 입자 외면에 주로 위치하게 된다. 하지만, 상기 제 1 탄소계 물질의 경우, 일부가 복합체 형성 과정에서 깨져서 2차 입자의 도메인으로 위치할 수도 있다.

[69] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 망간계 산화물의 2차 입자를 구형으로 가정할 때, 상기 제 2 탄소계 물질은 2차 입자의 외주면 부위의 1차 입자들 사이에 주로 위치해 있는 것이 바람직하다.

[70] 상기 2차 입자의 전체 부위에 고르게 제 2 탄소계 물질이 존재하는 것이 도전성 측면에서는 바람직할 것이나, 실질적으로 그 합성이 쉽지 않고, 이를 위한 제 2 탄소계 물질의 양이 많아짐으로써 충방전에 참여할 수 있는 스피넬계 리튬 망간 산화물의 양이 줄어들어 에너지 밀도 측면에서 효과적이지 않을 수 있다. 따라서, 코어-쉘 형태로 상전이가 일어나므로 제 2 탄소계 물질은 상기와 같이 2차 입자의 외주면 부위의 1차 입자들 사이에 주로 위치하는 것이 효율적이고, 바람직할 수 있다.

[71] 더욱 구체적으로, 상기 제 2 탄소계 물질은 2차 입자의 반경(r)을 기준으로 입자 중심으로부터 0.3r 내지 r의 부위에서 1차 입자들 사이에 위치해 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 제 2 탄소계 물질은 2차 입자의 반경(r)을 기준으로 입자 중심으로부터 0.5r 내지 r의 부위에서 1차 입자들 사이에 위치해 있는 것을 들 수 있다.

[72] 이는 앞에서 설명한 바와 같이, 외주면(쉘) 부위의 리튬 망간계 산화물이 전기

전도도가 낮은 정방정계로 상전이 되어, 전기 전도도가 높은 입방정계 구조를 둘러싸는 형태가 되므로, 도전성 물질인 제 2 탄소계 물질이 상기와 같이 외주면의 리튬 망간계 산화물 1차 입자 사이에 위치하는 것이 바람직하다.

[73] 상기와 같이 각각의 탄소계 물질들이 위치하기 위하여, 하나의 구체적인 예에서, 상기 제 1 탄소계 물질은 0.3 ㎛ 내지 30 ㎛의 평균 입경을 가지고 있고, 제 2 탄소계 물질은 제 1 탄소계 물질의 입경보다 작은 범위로서 10 내지 500 nm의 평균 입경을 가지는 것이 바람직하다.

[74] 또한, 상기 탄소계 물질의 양이 너무 적으면 소망하는 효과를 기대하기 어렵고, 반대로 너무 많으면 상대적으로 활물질의 양이 적어져서 용량이 감소할 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 제 1 탄소계 물질의 함량은 1 내지 15 중량%이고, 제 2 탄소계 물질의 함량은 1 내지 15 중량%이며, 제 1 탄소계 물질과 제 2 탄소계 물질의 총량이 2 내지 20 중량%인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 제 1 탄소계 물질의 함량이 1 내지 10 중량%이고, 제 2 탄소계 물질의 함량이 1 내지 10 중량%이며, 제 1 탄소계 물질과 제 2 탄소계 물질의 총량은 2 내지 15 중량%일 수 있다.

[75] 상기 복합체를 형성하는 방법은 다양할 수 있으며, 바람직한 예로서 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질과 함께 고에너지 밀링(milling), 습식(wet) 밀링 등과 같이 분쇄와 복합체 형성을 동시에 할 수 있는 방법 및 기계적 결합(mechano-fusion), 또는 혼성(hybridization)과 같이 분쇄 없이 복합체를 형성할 수 있는 방법에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 방법에 의하여 형성할 수 있으며, 바람직하게는 고에너지 밀링을 이용할 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 이외에도 복합체를 형성할 수 있는 다양한 방법들에 의하여 형성할 수 있다.

[76] 상기 탄소계 물질이 1차 입자 간에 분산이 되기 위해서는 단순한 밀링보다는 고에너지 밀링을 통하여 복합체를 형성하는 것이 바람직하다.

[77] 또 다른 바람직한 예로서 층상 구조의 리튬 망간계 산화물의 소성 시 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질 또는 이들의 전구체들을 첨가하여 합성함으로써 형성할 수 있다.

[78] 구체적으로, 상기 복합체는 층상 구조의 리튬 망간계 산화물의 합성에 사용되는 리튬 화합물(리튬 소스) 및 망간 화합물(망간 소스)에 상기 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질 또는 이들의 전구체들을 첨가하고 소성하여 고상반응으로 합성함으로써 형성될 수 있다.

[79] 상기 탄소계 물질은 전기 전도도가 우수하고 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않는 것이라면 특별히 제한되지는 않으나, 전도성이 높은 카본계 물질이 특히 바람직하다.

[80] 그러한 고전도성의 제 1 탄소계 물질의 바람직한 예로는 0.3 ㎛ 내지 30 ㎛의 평균 입경을 가진 천연 흑연, 인조 흑연 등을 들 수 있고, 제 2 탄소계 물질의 바람직한 예로는 제 1 탄소계 물질의 입경보다 작은 범위로서 10 nm 내지 500

nm의 평균 입경을 가진 댕카 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 케첸 블랙, 카본 블랙 등을 들 수 있다. 경우에 따라서는, 전도성이 높은 전도성 고분자도 가능함은 물론이다.

[81]

[82] 이러한 양극에는 제 2 양극 활물질이 추가로 포함될 수 있는바, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 하나 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x+y}Mn_{2-y-z}M'_zO_4$(x=0~1, y=0~0.5, z=0~0.2, M=Al 및 Mg 중에서 선택된 1종 이상)의 스피넬 결정 구조의 리튬 망간 산화물이나 화학식의 Mn 일부가 리튬으로 치환된 스피넬 리튬 망간 산화물, 또는 리튬과잉 스피넬 리튬 망간 산화물 및 망간의 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 스피넬 리튬 망간 산화물; $TiS_2$나 $VS_2$와 같은 Layer chalcogenide; $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물($Li_2CuO_2$); $LiV_3O_8$, $LiFe_3O_4$, $V_2O_5$, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga 중에서 선택되는 1종 이상, x = 0.01~0.3)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 중에서 선택되는 1종 이상, x = 0.01~0.1) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (M = Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 중에서 선택되는 1종 이상)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 디설파이드 화합물; $Li_{1+a}Ni_xMn_yCo_zM_bO_{2-c}X_c$ (M = Al 및 Mg 중에서 선택된 1종 이상, X = F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상, $-0.5\le a\le+0.5$, $0<x\le0.8$, $0<y\le0.8$, $0<z\le0.8$, $0.8\le x+y+z\le1.2$, $0\le b\le0.1$, $0\le c\le0.1$) 등의 3성분계 복합 산화물; $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$(M = Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 중에서 선택된 1종 이상, X = F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상, $-0.5\le a\le+0.5$, $0\le x\le0.5$, $0\le b\le0.1$) 등의 올리빈 결정 구조 산화물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등에서 선택되는 1종 이상이 제 2 양극 활물질로 포함될 수 있다.

[83] 이 경우, 제 2 양극 활물질은 1종 이상이 포함될 수 있으며, 본 발명에 따른 리튬 전이금속 산화물의 특성이 효과적으로 발휘될 수 있도록, 바람직하게는 활물질 전체 중량을 기준으로 50% 미만으로 포함될 수 있다.

[84]

[85] 본 발명은 또한 상기와 같은 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 합제를 제공한다.

[86] 이러한 양극 합제는 상기의 양극 활물질 이외에도, 선택적으로 바인더, 충진제 등이 포함될 수 있다.

[87] 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, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르

폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합제 등을 들 수 있다.

[88] 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.

[89] 다만, 본 발명의 양극 활물질에 포함되어 있는 제 1 탄소계 물질과 제 2 탄소계 물질은 도전성에 기여하므로, 양극 합제의 구성시 별도의 도전재를 추가하지 않을 수 있지만, 도전재를 추가하는 경우 역시 본 발명의 범주에 포함됨은 물론이다. 이러한 도전재의 구체적인 예는 이후 음극에 관한 내용에서 설명하는 바와 같다.

[90]

[91] 또한, 본 발명은 상기 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 이차전지용 양극을 제공한다.

[92] 이차전지용 양극은, 예를 들어, 상기 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[93] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 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. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[94] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 4V 영역 뿐만아니라 3V 영역인 2.5 내지 3.5V에서도 용량 및 사이클 특성이 우수한 장점이 있다.

[95] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 음극 합제에는, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 포함될 수 있다.

[96] 음극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 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.

[97] 음극 합제에는 도전재가 포함될 수도 있고, 이 경우, 도전재는 음극 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.

[98] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 음극 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. 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.

[99] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 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.

[100] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[101] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 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, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[102] 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 중합제 등이 사용될 수 있다.

[103] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, $Li_3N$, LiI, $Li_5NI_2$, $Li_3N$-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, $Li_2SiS_3$, $Li_4SiO_4$, $Li_4SiO_4$-LiI-LiOH, $Li_3PO_4$-$Li_2S$-$SiS_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[104] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, $CH_3SO_3Li$, $CF_3SO_3Li$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[105] 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 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[106] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[107] 상기 중대형 디바이스로는 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); 전기 트럭; 전기 상용차; 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[108]

[109] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 내용을 더욱 상세히 설명한다.

[110] 실시예

[111] 양극의 제조

[112] $NiSO_4$와 $MnSO_4$ 수용액(Ni:Mn = 1.3)를 1N $NaHCO_3$ 수용액에 혼합하고 수산화암모늄을 첨가하여 pH를 8로 조절하는 공침법에 의해 Ni-Mn 혼합 탄산염을 제조하였다. 상기에서 제조된 Ni-Mn 혼합 탄산염을 $LiCO_3$와 혼합한 후 공기 분위기에서 1000℃로 6 시간 동안 소결하여 화학식 1로 표현되는 리튬 니켈-망간 산화물을 제조하였다.

[113] 제조된 상기 리튬 니켈-망간 산화물의 화학양론(stoichiometry)을 ICP-AES

(inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, Thermo Jarrel Ash, Polyscan 60E, USA)에 의해 분석한 결과, $Li_{1.234}Ni_{0.186}Mn_{0.582}O_2$의 조성을 가진 것임을 확인되었다.

[114] 상기 리튬 니켈-망간 산화물 80 중량%, 흑연 7 중량% 및 댕카 블랙 7 중량%를 스펙스 밀링(spex milling)하여 복합체를 형성한 후, PVDF 6 중량%와 함께 NMP 용매에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[115] 이를 양극 집전체인 알루미늄(Al) 포일 위에 코팅하고 압연 및 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.

[116]

[117] 리튬 이차전지의 제조

[118] 상기와 같이 제조된 양극과 Li 대전극, 분리막(Celgard 2400) 및 1M $LiPF_6$의 EC/DMC (1:1 v/v)을 사용하여 코인 전지를 제작하였다.

[119] 상기에서 제작한 코인 전지를 양극전위 기준 4.6V로 충전한 후, 방전하여 포메이션을 수행하였다. (C-rate = 0.1C)

[120]

[121] 비교예

[122] 스펙스 밀링(spex milling)을 하지 않은 것을 제외하고 실시예와 동일하다.

[123]

[124] 실험예

[125] 상기 실시예 및 비교예에서 제작한 코인 전지를 양극전위를 기준으로 4.6 ~ 2V의 전압범위에서 사이클에 따른 방전 용량을 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 기재하였다.

[126]

[127] 도 1의 그래프에서 확인되는 바와 같이, 실시예에 따른 리튬 이차전지는 사이클의 증가에 따른 방전 용량의 저하가 미비하나, 비교예의 경우에는 사이클 증가에 따른 방전 용량 저하 현상이 두드러지게 나타나고 있다.

[128] 결국, 본 발명은 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 이종(different kind)의 탄소계 도전재와 복합체를 형성함으로써, 첫 충방전 이후 유사스피넬로의 구조 변이에 따른 3V 영역에서의 전기전도성 저하 및 용량의 감소 현상을 개선할 수 있으며, 이에 따라 이차전지의 출력 특성, 사이클 특성, 수명 특성 등을 향상시킴을 확인하였다.

[129]

[130] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본

발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[131]

[132]

[133]

# 청구범위

[청구항 1] 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 포함하고 있는 양극 활물질로서,
상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많고, 리튬 전이금속 산화물 1몰에 대해 Li이 1몰 이상으로 포함되어 있으며, 4.4V 이상의 고전압 범위에서의 최초 충전시에 리튬 탈리(lithium deintercalation)과 함께 산소가 방출되는 평탄 준위의 구간 특성을 가지며,
상기 최초 충전 이후 3.5V 이하의 전위 범위에서 리튬 망간계 산화물의 전기전도도의 향상을 위하여 이종(different kind)의 탄소계 도전 물질이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 최초 또는 수차례의 4.4V 이상의 전압에서의 충전 이후, 유사 스피넬 구조로의 구조적 변화에 기인되는 전기화학적 활성이 발현되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 하기 화학식 1의 조성을 가진 것을 특징으로 하는 양극 활물질:
[화학식 1] $Li(Li_aMn_xM_{1-a-x})O_2$
(상기 식에서, $0<a\leq0.2$이고, $x>(1-a)/2$이며, M은 Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Ti, Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다.)

[청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물은 1차 입자 또는 다수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 상기 층상 구조의 리튬 망간계 산화물과, 이종(different kind)의 탄소계 도전 물질로서 상대적으로 큰 입경을 가진 제 1 탄소계 물질, 및 상대적으로 작은 입경을 가진 제 2 탄소계 물질의 복합체인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 6] 제 4 항에 있어서,
상기 2차 입자는 제 2 탄소계 물질이 상기 리튬 망간계 산화물의 1차 입자들 사이에 위치해 있고, 제 1 탄소계 물질은 상기 리튬 망간계 산화물의 2차 입자 외면에 위치해 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 7] 제 6 항에 있어서,

상기 제 2 탄소계 물질은, 리튬 망간계 산화물의 2차 입자를 구형으로 가정할 때, 2차 입자의 외주면 부위의 1차 입자들 사이에 주로 위치해 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 8] 제 7 항에 있어서,
상기 제 2 탄소계 물질은 2차 입자의 반경(r)을 기준으로 입자 중심으로부터 0.3r 내지 r의 부위에서 1차 입자들 사이에 위치해 있는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 9] 제 5 항에 있어서,
상기 제 1 탄소계 물질은 0.3 ㎛ 내지 30 ㎛의 입경을 가지고 있고, 제 2 탄소계 물질은 제 1 탄소계 물질의 입경보다 작은 범위에서 10 내지 500 nm의 입경을 가진 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 10] 제 5 항에 있어서,
상기 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 제 1 탄소계 물질의 함량은 1 내지 15 중량%이고 제 2 탄소계 물질의 함량은 1 내지 15 중량%이며, 제 1 탄소계 물질과 제 2 탄소계 물질의 총량이 2 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 11] 제 1 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질과 함께 고에너지 밀링(milling), 습식(wet) 밀링, 기계적 결합(mechano-fusion) 또는 혼성(hybridization) 중 어느 하나의 방법으로 수행하여 형성되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 층상 구조의 리튬 망간계 산화물을 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질과 함께 고에너지 밀링(milling)하여 형성되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 13] 제 1 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 리튬 망간계 산화물의 소성 시 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질을 첨가하여 합성함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 14] 제 13 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 리튬 망간계 산화물의 합성에 사용되는 리튬 화합물 및 망간 화합물에 제 1 탄소계 물질 및 제 2 탄소계 물질 또는 이들의 전구체들을 첨가하여 합성함으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 15] 제 5 항에 있어서,
상기 제 1 탄소계 물질은 천연 흑연 및 인조 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, 제 2 탄소계 물질은 댕카 블랙,

채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 케첸 블랙 및 카본 블랙으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 16] 제 1 항에 있어서,
상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 스피넬을 비롯한 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간 산화물, 리튬함유 올리빈형 인산염 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속 산화물이 추가적으로 혼합된 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 17] 제 16 항에 있어서,
상기 리튬함유 금속 산화물은 상기 양극 활물질 100 중량부에 대하여 50 중량부 이내로 포함된 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 18] 제 16 항에 있어서,
상기 타원소는 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 19] 제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 합제.

[청구항 20] 제 19 항에 따른 양극 합제가 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

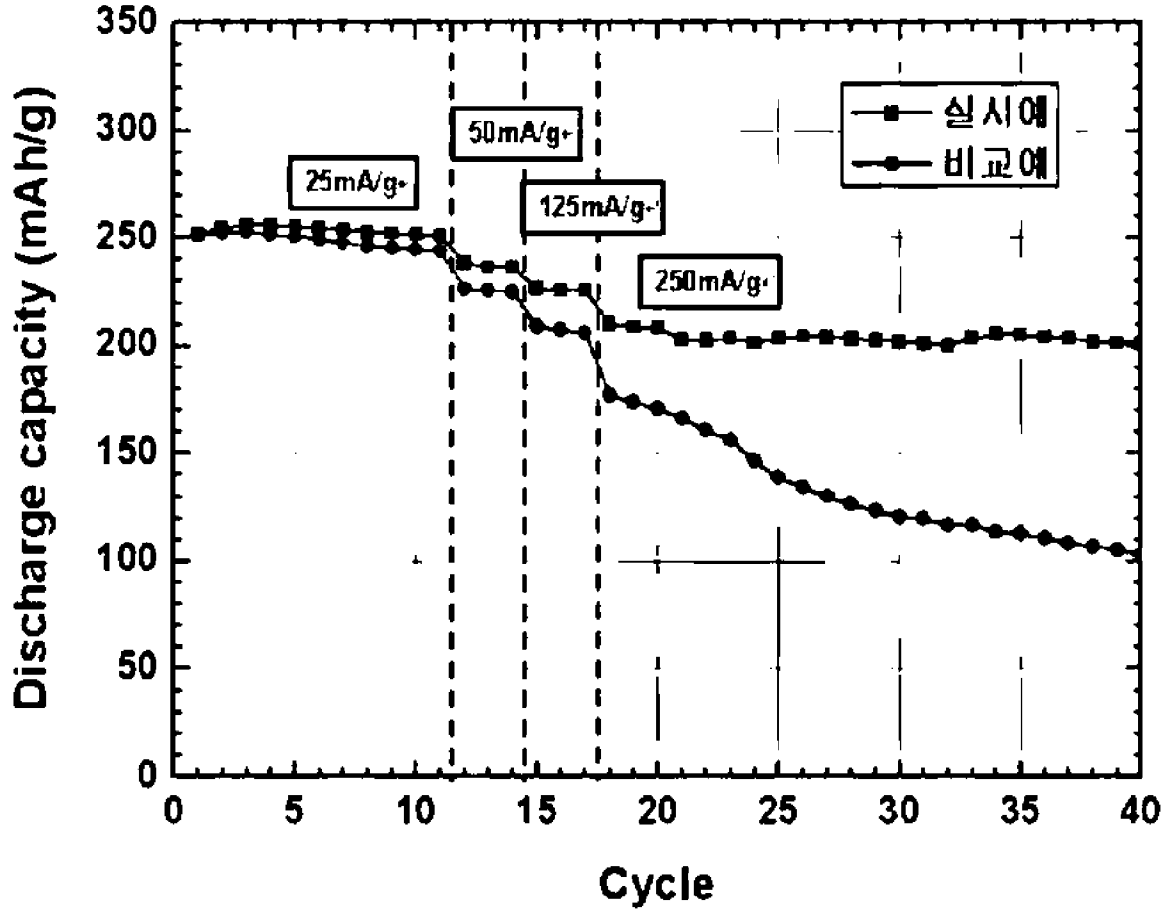
[청구항 21] 제 20 항에 따른 이차전지용 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 22] 제 21 항에 있어서,
상기 리튬 이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[청구항 23] 제 22 항에 있어서,
상기 중대형 디바이스는 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); 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

WO 2013/042956 PCT/KR2012/007540

[Fig. 1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/KR2012/007540**

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/505; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 10/0525

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: cathode active material, manganese, lithium, Li, Mn, Anode Active Materials

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | KR 10-2011-0101332 A (LG CHEM. LTD.) 16 September 2011<br>See the entire document. | 1-23 |
| A | KR 10-2010-0081455 A (LG CHEM. LTD.) 15 July 2010<br>See the entire document. | 1-23 |
| A | KR 10-2010-0068459 A (PANASONIC CORPORATION) 23 June 2010<br>See the entire document. | 1-23 |
| A | KR 10-2011-0084231 A (PANASONIC CORPORATION) 21 July 2011<br>See the entire document. | 1-23 |
| A | KR 10-2010-0092918 A (LG CHEM. LTD.) 23 August 2010<br>See the entire document. | 1-23 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 31 JANUARY 2013 (31.01.2013) | **31 JANUARY 2013 (31.01.2013)** |
| Name and mailing address of the ISA/KR<br>Korean Intellectual Property Office<br>Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea<br>Facsimile No. 82-42-472-7140 | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

International application No.
**PCT/KR2012/007540**

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|---|---|---|---|
| KR 10-2011-0101332 A | 16.09.2011 | NONE | |
| KR 10-2010-0081455 A | 15.07.2010 | NONE | |
| KR 10-2010-0068459 A | 23.06.2010 | CN 2010101809788 A | 18.08.2010 |
| | | EP 2207227 A1 | 13.10.2011 |
| | | US 2009-0117469 A1 | 07.05.2009 |
| | | WO 2009-060603 A1 | 14.05.2009 |
| | | WO 2009-060603 A4 | 25.02.2010 |
| | | WO 2010-113512 A1 | 14.07.2010 |
| KR 10-2011-0084231 A | 21.07.2011 | CN 2011102203988 A | 28.09.2011 |
| | | US 2011-0250499 A1 | 13.10.2011 |
| | | WO 2010-113512 A1 | 07.10.2010 |
| KR 10-2010-0092918 A | 23.08.2010 | EP 2398096 A2 | 21.12.2011 |
| | | KR 10-1082468 B1 | 11.11.2011 |

# 국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
**PCT/KR2012/007540**

**A.** 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

***H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 4/583(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

**B.** 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/505; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 10/0525

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: 양극활물질, 망간, 리튬, Li, Mn, Anode Active Materials

**C.** 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|---|---|---|
| A | KR 10-2011-0101332 A (주식회사 엘지화학) 2011.09.16<br>문서 전체 참조. | 1-23 |
| A | KR 10-2010-0081455 A (주식회사 엘지화학) 2010.07.15<br>문서 전체 참조. | 1-23 |
| A | KR 10-2010-0068459 A (파나소닉 주식회사) 2010.06.23<br>문서 전체 참조. | 1-23 |
| A | KR 10-2011-0084231 A (파나소닉 주식회사) 2011.07.21<br>문서 전체 참조. | 1-23 |
| A | KR 10-2010-0092918 A (주식회사 엘지화학) 2010.08.23<br>문서 전체 참조. | 1-23 |

☐ 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

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 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 | 국제조사보고서 발송일 |
|---|---|
| 2013년 01월 31일 (31.01.2013) | **2013년 01월 31일 (31.01.2013)** |


ISA/KR의 명칭 및 우편주소

팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 82-42-481-8163

# 국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
**PCT/KR2012/007540**

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|---|---|---|---|
| KR 10-2011-0101332 A | 2011.09.16 | 없음 | |
| KR 10-2010-0081455 A | 2010.07.15 | 없음 | |
| KR 10-2010-0068459 A | 2010.06.23 | CN 2010101809788 A | 2010.08.18 |
| | | EP 2207227 A1 | 2011.10.13 |
| | | US 2009-0117469 A1 | 2009.05.07 |
| | | WO 2009-060603 A1 | 2009.05.14 |
| | | WO 2009-060603 A4 | 2010.02.25 |
| | | WO 2010-113512 A1 | 2010.07.14 |
| KR 10-2011-0084231 A | 2011.07.21 | CN 2011102203988 A | 2011.09.28 |
| | | US 2011-0250499 A1 | 2011.10.13 |
| | | WO 2010-113512 A1 | 2010.10.07 |
| KR 10-2010-0092918 A | 2010.08.23 | EP 2398096 A2 | 2011.12.21 |
| | | KR 10-1082468 B1 | 2011.11.11 |