

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 10월 11일 (11.10.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/138127 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002537
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 4일 (04.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0030665 2011년 4월 4일 (04.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM. LTD.)** [KR/KR]; 서울 영등포구 여의도동 20번지 LG 트윈타워빌딩, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **경**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **오송택 (OH, Song Tack)** [KR/KR]; 대전 유성구 송강동 송강그린아파트 317-804, 305-751 Daejeon (KR). **장성균 (CHANG, Sung Kyun)** [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 청구나래아파트 106동 901호, 305-729 Daejeon (KR). **박신영 (PARK, Sin Young)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 한화꿈에그린 108동 1101호, 305-741 Daejeon (KR). **황선정 (HWANG, Sun Jung)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 중

앙하이즈빌 302-604, 305-743 Daejeon (KR). **임진형 (LIM, Jin Hyung)** [KR/KR]; 대전 대덕구 범동 유원아파트 5동 303호, 306-764 Daejeon (KR). **정근창 (CHUNG, Geun Chang)** [KR/KR]; 대전 유성구 지족동 반석마을아파트 210-1202, 305-772 Daejeon (KR). **김신규 (KIM, Sin Kyu)** [KR/KR]; 대전 유성구 관평동 1342번지 디티비안 A동 416호, 305-509 Daejeon (KR). **최정석 (CHOI, Jung Seok)** [KR/KR]; 대전 유성구 전민동 엑스포아파트 107동 1106호, 305-761 Daejeon (KR). **안근완 (AN, Keun Wan)** [KR/KR]; 대전 유성구 도룡동 381-42 LG 화학사원아파트 8동 409호, 305-340 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **김인한 (KIM, In Han)** 등; 서울 종로구 수송동 80 코리안리 빌딩 5층, 110-733 Seoul (KR).

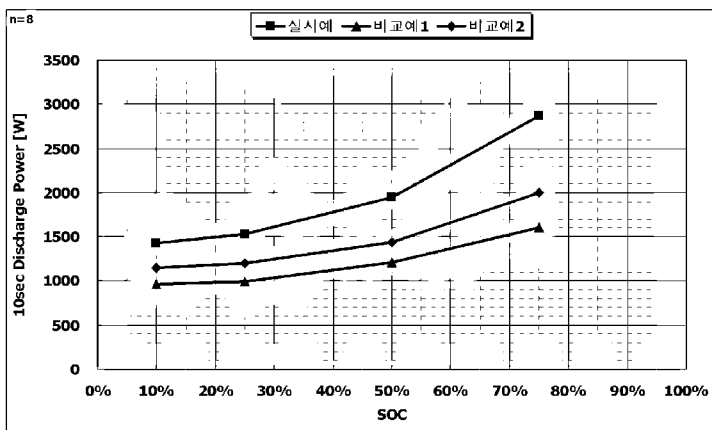
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR A LITHIUM SECONDARY BATTERY FOR IMPROVING OUTPUT, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 출력 향상을 위한 리튬이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬이차전지

[Fig. 1]



AA ... Embodiment
BB ... Comparative example 1
CC ... Comparative example 2
DD ... 10 sec Discharge Power [W]
EE ... SOC

(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material for improving output and to a lithium secondary battery comprising same. More particularly, the present invention relates to a high-capacity positive electrode active material and to a lithium secondary battery comprising same, wherein graphite and conductive carbon, the particles of which have different shapes and sizes, are simultaneously coated as a conductive material to a mixture positive electrode material of layered ternary metal oxide containing lithium expressed by the following [chemical formula 1] and LiFePO₄ having an olivine structure, thus improving expression of high resistance and insufficiency of conductivity of the ternary metal oxide containing lithium, caused by the difference in particle size or surface area between the ternary metal oxide containing lithium expressed by the following [chemical formula 1] and LiFePO₄ having an olivine structure. Thus, the problem of the low output of the positive electrode active material containing the positive material may be improved, and simultaneously the positive electrode active material has a wide available SOC region. [Chemical formula 1] Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O₂, 0 ≤ a < 0.5, 0 < x < 1, 0 < y < 0.5.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2012/138127 A2



(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, MD, 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:

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

본 발명은 출력 향상을 위한 양극활물질과 이를 포함하는 리튬이차전지에 대한 것으로, 보다 구체적으로는 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3 성분계 리튬함유 금속산화물과 올리빈 구조의 LiFePO_4 과의 혼합 양극재에 도전재로서 입자의 모양 및 크기가 다른, 흑연과 도전성 탄소를 동시에 코팅함으로써 하기 [화학식 1]의 3 성분계 리튬함유 금속산화물과 LiFePO_4 올리빈의 입자 크기 또는 표면적의 차이로 인한 3 성분계 리튬 금속산화물의 높은 저항의 발현과 도전성 부족 현상을 개선함으로써, 상기 양 물질을 포함하는 양극활물질의 낮은 출력의 문제를 개선함과 동시에 넓은 가용 SOC 영역을 갖는 고용량의 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. [화학식 1] $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq x < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$

명세서

발명의 명칭: 출력 향상을 위한 리튬이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬이차전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2011년 4월 4일 한국특허청에 제출된 특허출원 제10-2011-0030665호의 우선권을 청구하며, 본 명세서에서 참조로서 통합된다.
- [2] 본 발명은 출력 향상을 위한 리튬이차전지용 양극활물질과 이를 포함하는 리튬이차전지에 대한 것이다.

배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 갖고 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬이차전지가 상용화 되어 널리 사용되고 있다. 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기 오염의 주요 원인 중 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 최근에는 이러한 전기 자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로도 높은 에너지 밀도와 방전 전압을 갖는 리튬이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [4] 특히, 전기 자동차용 대용량 리튬이차전지의 양극소재 개발은 현재 사용되고 있는 LiCoO_2 를 대체하기 위해 여러 연구가 진행되고 있다.
- [5] 기존 대표적 양극물질인 LiCoO_2 의 경우 에너지 밀도의 증가와 출력 특성의 실용 한계치에 도달하고 있고 특히, 고에너지 밀도 응용 분야에 사용될 경우 그 구조적 불안정성으로 인하여 고온 충전상태에서 구조 변성과 더불어 구조내의 산소를 방출하여 전지내의 전해질과 발열 반응을 일으켜 전지 폭발의 주원인이 된다. 이러한 LiCoO_2 의 불안정성을 개선하기 위하여 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스피넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬함유 망간 산화물과 리튬함유 니켈 산화물(LiNiO_2)의 사용이 고려되어 왔으며, 최근에는 Ni, Mn, Co의 3성분계 층상 산화물을 사용하는 것에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.
- [6] 상기 3성분계 층상 산화물 중 가장 대표적인 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 는 충전시 Ni^{2+} 에서 충전심도에 따라 Ni^{3+} 나 Ni^{4+} 로 변한다. 그러나 안정한 Ni^{2+} 와는 달리 Ni^{3+} 나 Ni^{4+} (특히, Ni^{4+})는 불안정성으로 인해 격자 산소를 잃어 Ni^{2+} 로 환원되고, 이 격자산소는 전해액과 반응하여 전극의 표면성질을 바꾸거나 표면의 전하이동(charge transfer) 임피던스를 증가시켜 용량감소나 고율특성 등을 저하시킨다.
- [7] 이러한 3성분계 층상 산화물의 불안정성의 문제점을 개선하기 위하여 종래

- 올리빈 구조의 금속산화물을 상기 층상구조의 3성분계 양극 활물질에 혼합하는 기술이 알려져 있다.
- [8] 특히, Fe를 이용한 올리빈 구조의 LiFePO_4 양극물질은 결정구조의 안전성과 저렴한 비용의 Fe의 사용으로 초기에 많은 주목을 받았으며, 이러한 성질을 이용한 LiFePO_4 와 상기 3성분계 층상 산화물의 혼합물은 안전성이 개선된 양극활물질로 제시되었다.
- [9] 그러나 상기 올리빈 구조의 LiFePO_4 와 3성분계 층상 산화물의 혼합물을 포함하는 양극활물질의 경우, 동일한 3성분계 층상 산화물을 단독으로 적용하는 경우에 비해, 같은 OCV(Open Circuit Voltage)를 갖는 동일한 상태에서 조차 전기적 저항이 더 높게 측정되고 있으며, 이로 인하여 상기 양 물질을 혼합한 양극활물질은 저비용 및 고안전성의 장점에도 불구하고 낮은 전기 전도성으로 인해 출력 특성이 부족하여 요구출력에 만족하는 SOC 영역이 좁아지며 결과적으로 사용 가능한 SOC 영역에 한계가 있었다.
- [10] 이러한 올리빈 구조의 금속산화물과 층상구조의 3성분계 금속산화물의 혼합 양극재의 문제점을 개선하기 위하여 도전재 등을 과량 첨가하여 상기 혼합 양극재의 도전성을 개선함으로써 전기적 저항을 낮추기 위한 시도가 있었다. 그러나 도전재 등을 과량 첨가할 경우 활물질 비율이 감소하여 에너지 밀도는 현저히 줄어들지만 상기 혼합 양극재의 저항은 여전히 높게 측정되었으며, 이로 인하여 출력 특성의 저하 및 한정된 가용 SOC 영역의 문제는 여전히 실정이다.
- [11] 이와 같은 낮은 출력 특성의 문제들은 특히, 리튬이차전지를 전기자동차 등의 전원인 중대형 이차전지로 사용하기 위해서는 반드시 해결해야 할 과제로서, 높은 출력을 유지하면서도 사용 가능한 SOC 영역이 넓은 이차전지에 대한 연구가 절실하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점과 기술적 과제를 해결하기 위하여 안출된 것이다.
- [13] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 상기 올리빈 구조의 금속산화물과 층상 구조의 3성분계 금속산화물의 혼합 양극활물질에 도전재를 과량 첨가하여도 도전성이 개선되지 아니하고 오히려 동일한 3성분계를 단독으로 사용할 경우보다 전기적 저항이 상승되는 원인을 규명하였으며, 도전재로서 입자의 크기와 형태를 달리하는 2 이상의 도전성 물질을 동시에 코팅할 경우, 이를 포함하는 혼합 양극재의 도전성이 개선되고 이로 인하여 전기적 저항이 낮아지며 그 결과 출력특성이 향상되는 리튬이차전지용 양극재의 제공이 가능함을 확인하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로서,
- [15] 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물과 하기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물을 포함하는 혼합 양극활물질과 입자의 형상과 크기를 달리하는 2 이상의 도전재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재를 제공한다.
- [16] [화학식 1] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$
- [17] [화학식 2] $\text{A}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{XO}_4$
- [18] (A는 알칼리 금속에서 선택된 1종 이상, M, M'는 전이금속 원소 중 선택된 1종 이상, X는 P, Si, S, As, Sb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, $x+y+z=2$ 이다.)
- [19] 상기 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물의 [화학식 1]에서 $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ 인 것을 특징으로 한다.
- [20] 또한, 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물은 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 \leq a < 0.2$)인 것을 특징으로 한다.
- [21] 한편, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물은 바람직하게는 LiMPO_4 (M은 Fe, Co, Ni 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상)일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 LiFePO_4 일 수 있다.
- [22] 한편, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물은 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물과의 혼합 양극활물질 총 중량 대비 5 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.
- [23] 또한, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물은 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물과의 혼합 양극활물질 총 중량 대비 10 내지 40 중량%로 포함되는 것일 수 있다.
- [24] 한편, 상기 입자의 형상과 크기를 달리하는 2 이상의 도전재는 흑연 및 도전성 탄소로 이루어진 것일 수 있다.
- [25] 상기 입자의 형상과 크기를 달리하는 2 이상의 도전재의 함량은, 상기 리튬이차전지 양극재 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 15 중량%인 것을 특징으로 한다.
- [26] 상기 도전성 탄소는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙으로 이루어진 카본블랙 또는 결정구조가 그래핀이나 그래파이트를 포함하는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상이 혼합된 물질인 것을 특징으로 하고,
- [27] 상기 혼합 양극활물질은 리튬 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속산화물이 더 포함된 것을 특징으로 한다.
- [28] 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 어느 하나 또는 2 이상의 원소인 것을 특징으로 한다.

- [29] 상기 리튬함유 금속산화물은 혼합 양극활물질 총 중량 대비 50 중량% 이내로 포함될 수 있다.
- [30] 한편 본 발명은 상기 리튬이차전지 양극재를 포함하는 이차전지용 양극을 제공한다.
- [31] 또한 본 발명은, 상기 이차전지용 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다. 상기 리튬이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지 모듈의 단위전지로 사용되는 것일 수 있으며, 이 때, 상기 중대형 디바이스는 파워 툴(power tool), 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기트럭; 전기 상용차 또는 전력 저장용 시스템인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [32] 본 발명에 따른 양극활물질은 입자의 크기 및 형태를 달리하는 2 이상의 도전성 물질을 동시에 코팅한 3성분계 층상 산화물과 올리빈 구조의 금속산화물의 혼합 양극재를 제공하여, 상기 혼합 양극재 내의 입자들이 고른 전기전도성을 가질 수 있도록 함으로써 상기 혼합 양극재의 전기적 저항을 낮추고 높은 출력 특성을 갖게 하여 사용 가능한 SOC 영역이 넓은 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공할 수 있다.
- [33] 특히, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 전기 자동차 등의 전원으로 사용되는 중대형의 전지로서 이용 시, 요구되는 출력특성 및 용량, 안전성 등의 조건을 충분히 만족할 수 있는 중대형 리튬이차전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [34] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬이차전지의 SOC에 따른 출력 변화를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 상기와 같은 종래 기술의 문제 및 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물(이하, '3성분계'라 함)과 올리빈 구조의 금속산화물(이하, '올리빈'이라 함)의 혼합 양극재에 도전체로서 입자의 크기 및 형태가 다른 흑연과 도전성 탄소를 동시에 코팅한 혼합 양극재를 제공하고, 이러한 혼합 양극재를 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [36] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [37] 본 발명의 양극 활물질에 포함되는 3성분계는 아래와 같이 [화학식 1]로 표시될 수 있다.
- [38] [화학식 1] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$
- [39] 상기 [화학식 1]의 3성분계 리튬함유 금속산화물 중 바람직하게는, $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ 일 수 있으며, $x=y=1/3$ 인 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$

- ($0 \leq a < 0.2$)가 더욱 바람직하다.
- [40] 이와 같은 3성분계 리튬함유 금속산화물은 상기한 바와 같이 3성분계 작동 전압의 하단 영역에서 저항이 크게 상승함에 따라 낮은 SOC 영역에서 출력이 급격히 저하되어 사용할 수 있는 SOC 구간이 크게 제한되는바, 상기 3성분계만을 단독으로 양극활물질로 이용하기에는 한계가 있다.
- [41] 이러한 3성분계 리튬함유 금속산화물의 불안전성의 문제점을 개선하기 위하여 본 발명은 구조적으로 안정한 올리빈을 상기 3성분계와 혼합하여 혼합 양극재를 구성한다.
- [42] 3성분계의 불안전성을 개선하기 위한 상기 올리빈은 하기 [화학식 2]로 표시될 수 있다.
- [43] [화학식 2] $A_xM_yM'_zXO_4$
- [44] (A는 알칼리 금속에서 선택된 1종 이상, M, M'는 전이금속 원소 중 선택된 1종 이상, X는 P, Si, S, As, Sb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, $x+y+z=2$ 이다.)
- [45] 상기 올리빈은 바람직하게는 $LiMPO_4$ (M = Fe, Mn, Co 및 Ni로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상)로 표시될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3V 영역 내에서의 방전 출력을 확보하기 위하여 비교적 충전 전위가 낮고, 안정한 결정구조를 지니며, 비용 또한 저렴한 $LiFePO_4$ 일 수 있다.
- [46] 상기 올리빈은 평균 이론 용량이 170 mAh/g이고 표준 환원 전위가 3.4V로서, 이 수준의 전압은 전해액 분해 등의 부반응을 유발할 정도로 높지 않으면서 에너지 밀도를 안정적으로 유지할 수 있다.
- [47] 상기 올리빈의 함량은 [화학식 1]로 표시되는 3성분계와의 혼합 양극재 총 중량 대비 5 내지 50 중량%로 포함함이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 10 내지 40 중량%를 포함하도록 한다.
- [48] 올리빈의 함량이 5 중량% 이하일 경우는 올리빈의 함량이 너무 적어 본 발명이 추구하는 저SOC 구간에서의 출력 보조 및 안전성 향상이라는 목적 달성이 어려워질 수 있으며, 50 중량% 이상일 경우 올리빈의 낮은 에너지밀도로 인해 셀의 고에너지화가 어려울 수 있다.
- [49] 이러한 3성분계와 올리빈의 혼합 양극재는 낮은 도전성을 갖는 올리빈의 도전성 개선은 물론 상기 혼합 양극재 전체의 도전성을 개선하기 위하여 도전재를 포함함이 일반적이거나, 본 출원의 발명자들은 상기 3성분계와 올리빈의 혼합 양극재에 일반적인 방법으로 도전재를 첨가할 경우, 상기 혼합 양극재의 도전성 개선 효과가 미비함은 물론, 나아가 상기 3성분계와 올리빈의 혼합 양극재는 동일한 3성분계만으로 이루어진 양극재보다 같은 OCV(Open Circuit Voltage)를 갖는 동일한 상태에서조차 오히려 저항이 더 높게 나타나는 전압대가 있는 문제를 확인하였으며, 이는 상기 혼합 양극재에 첨가되는 도전재의 양을 증가시키더라도 마찬가지였다.
- [50] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 상기

3성분계와 올리빈 혼합 양극재의 전기적 저항이 높고 도전성이 낮은 원인은 혼합된 3성분계와 올리빈의 입자 크기 내지 표면적의 큰 차이로부터 기인한다는 것을 밝혀내었다.

- [51] 즉, 혼합되는 성분 간에 입자의 크기 또는 표면적의 차이가 클 경우, 코팅되는 도전재가 표면적이 큰 어느 한쪽 성분으로 편중되고 이로 인하여 도전재가 상대적으로 적게 분포되는 다른 성분에서는 단일 성분일 경우보다 오히려 높은 저항이 발현되어 도전성이 낮아지는 결과가 발생하는 것이다. 이와 같은 현상은 도전재의 양을 계속적으로 늘리더라도 마찬가지이다.
- [52] 구체적으로 상기 3성분계와 상기 올리빈의 혼합 양극재의 경우, 3성분계에 비해 올리빈의 입자 크기는 훨씬 작으며, 구체적으로 3성분계는 평균 약 0.3-1m²/g 정도의 표면적을 갖는 것에 비해, 올리빈의 경우 평균 약 10-40 m²/g 정도의 표면적을 갖는바, 양 성분의 표면적에 있어서 약 20 내지 50배의 차이가 나게 된다
- [53] 따라서 상기와 같이 표면적의 차이가 큰 성분들을 포함하는 혼합 양극재의 경우, 첨가된 도전재는 선택적으로 올리빈의 주위에만 존재하게 되므로 다량의 도전재를 계속적으로 첨가하더라도, 도전재가 코팅되지 않는 3성분계의 도전성은 더욱 약화되고 전체적으로 혼합 양극재의 도전성이 저하되어 저항이 크게 상승하게 되는 결과가 나타난다.
- [54] 따라서 본 발명에서는 3성분계와 올리빈 혼합 양극재 내에서 도전재가 어느 한쪽으로 편중되지 않고 고르게 분포하여 도전성이 향상된 3성분계와 올리빈 혼합 양극재를 제공하기 위하여, 도전재로서 입자의 크기와 형상이 다른 도전성 물질을 2 이상 첨가하는 것을 특징으로 한다.
- [55]
- [56] 본 발명의 바람직한 일 실시예로서 상기 2 이상의 도전성 물질은 원형의 도전성 탄소와 판상형의 흑연을 동시에 적용하는 것일 수 있다. 즉, 원형의 도전성 탄소와 판상형의 흑연과 같이, 입자의 크기와 모양이 다른 도전재를 동시에 적용하는 경우, 도전재들이 혼합 양극재를 구성하는 어느 한쪽 성분으로만 편중되는 현상을 억제할 수 있고, 혼합 양극재 내에 고르게 코팅될 수 있게 되며, 또한 3성분계와 올리빈의 표면에만 도전재들이 분포하는 것이 아니라 상기 양 물질의 접촉 부분에도 도전재가 충분히 분포되어, 3성분계와 올리빈 간에도 도전 path가 충분히 형성되도록 한다.
- [57] 이에 따라 상기 혼합 양극재의 전기전도성을 높이고 저항을 낮춤으로써 출력이 향상되는 효과를 얻을 수 있게 된다.
- [58]
- [59] 상기 혼합 양극재의 형성을 위하여 본 발명의 바람직한 일 실시예로서 적용되는 흑연 및 도전성 탄소는 전기 전도도가 우수하고 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하거나 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

- [60] 구체적으로 상기 흑연은 천연 흑연이나 인조 흑연 등을 제한하지 아니하며, 도전성 탄소는 전도성이 높은 카본계 물질이 특히 바람직하며 구체적으로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙 또는 결정구조가 그래펜이나 그래파이트를 포함하는 물질을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 전도성이 높은 전도성 고분자도 가능함은 물론이다.
- [61]
- [62] 이때, 코팅되는 상기 흑연과 도전성 탄소를 혼합한 혼합물의 양은 너무 적으면 소망하는 효과를 기대하기 어렵고, 반대로 너무 많으면 상대적으로 활물질의 양이 적어져서 용량이 감소할 수 있는바, 상기 흑연과 도전성 탄소를 혼합한 혼합물의 함량은 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 및 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈과 흑연 및 도전성 탄소를 혼합한 혼합 양극재의 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 15 중량%인 것이 바람직하며, 이 중 상기 도전성 탄소의 중량은 1 중량% 내지 13 중량%라 할 것이며, 바람직하게는 3 중량% 내지 10 중량%이다.
- [63] 상기 혼합 양극재의 제조방법은 특별히 한정되지 아니하고 공지의 양극재 제조방법을 이용할 수 있으며, 구체적으로는 용매에 바인더 및 양극활물질, 상기 2이상의 도전재를 넣고 분산하여 슬러리를 제조하는 방법 등으로 제조될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [64]
- [65] 한편, 본 발명에 따른 혼합 양극재에는, 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계와 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈, 입자의 형태와 크기를 달리하는 2 이상의 도전재를 포함하는 것 이외에 리튬 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물 등이 더 포함될 수 있으며, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [66] 구체적으로 이러한 리튬함유 금속산화물은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대해 50 중량부 이내로 포함될 수 있다.
- [67] 또한, 상기 혼합 양극재는 선택적으로 바인더, 충전제 등이 더 포함될 수 있다.
- [68] 상기 바인더는 3성분계 및 올리빈과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 혼합 양극재 총 중량 대비 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [69] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체;

유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유 상 물질이 사용된다.

[70]

[71] 본 발명은 또한 상기 혼합 양극재가 집전체 상에 도포되어 있는 이차전지용 양극을 제공한다.

[72]

이차전지용 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 상기 혼합 양극재 및 도전제, 바인더, 충전제 등을 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[73]

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, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포제, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[74]

[75] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬이차전지를 제공한다.

[76]

상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합제를 도포, 건조하여 제작되며, 상기 음극 합제에는 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.

[77]

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 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.

[78]

상기 분리막은 음극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 내지 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.

[79]

상기 리튬염 함유 비수계 전해액은, 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 비수 전해액으로는 비수계 유기 용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

- [80] 상기 비수계 유기 용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 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 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [81] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [82] 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.
- [83] 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 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [84] 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, 니트로벤젠유도체, 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 있다.
- [85] 이와 같은 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위 전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [86] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 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 시스템 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [87]

[88] 이하에서는 실시예를 통해 본 발명의 내용을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[89] 실시예

[90] 양극의 제조

[91] $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 70 중량%와 LiFePO_4 30 중량%로 구성된 혼합물 90 중량%와 흑연 2 중량%, 덴카블랙 4 중량% 및 PVDF 4 중량%와 함께 NMP에 첨가하여 슬러리를 만들었다. 이를 양극 집전체에 도포하고 압연 및 건조하여 이차전지용 양극을 제조하였다.

[92] 리튬이차전지의 제조

[93] 상기와 같이 제조된 양극을 포함하고, 흑연을 기반으로 한 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 리튬 전해액을 주입하여, 폴리머 타입 리튬이차전지를 제작하였다.

[94] 상기 폴리머 타입 리튬이차전지를 4.2V에서 포메이션 한 뒤, 4.2V와 2.5V 사이에서 충방전 하면서 SOC에 따라 출력을 측정하였다. (C-rate = 1C).

[95]

[96] 비교예 1

[97] $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 70 중량%와 LiFePO_4 30 중량%로 구성된 혼합물 90 중량%와 덴카블랙 6 중량% 및 PVDF 4 중량%를 포함하는 양극 활물질을 제조하고 상기 실시예와 동일한 방법으로 폴리머 타입의 리튬이차전지를 제작하였다.

[98]

[99] 비교예 2

[100] $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 70 중량%와 LiFePO_4 30 중량%로 구성된 혼합물 88 중량%와 덴카블랙 8 중량% 및 PVDF 4 중량%를 포함하는 양극 활물질을 제조하고 상기 실시예와 동일한 방법으로 폴리머 타입의 리튬이차전지를 제작하였다.

[101] 상기 실시예 및 비교예에 의해 제작된 풀 셀(full cell) 리튬이차전지에 대해 4.2V-2.5V의 전압범위에서 SOC에 따른 출력 변화를 측정하여 도 1에 나타내었다.

[102]

[103] 도 1에 나타난 데이터는 하나의 예시일 뿐, SOC에 따른 세부적인 Power 수치는 셀의 스펙에 따라 달라질 것인바, 세부적 수치보다는 그래프의 경향이 중요하다고 할 수 있으며, 이와 같은 관점에서 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 경우 비교예에 따른 리튬이차전지보다 전 SOC 구간에 걸쳐 훨씬 높은 수준의 출력이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 1에 비해 비교예 2의 출력 향상 효과가 미비한바, 이로서 어느 한 종류의 도전제만을 포함하는 경우에는 그 첨가량을 늘리더라도 전지의 출력 향상

효과는 미비함을 확인할 수 있다.

- [104] 결국, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 3성분계와 올리빈 혼합 양극재에 다양한 구조 및 크기의 도전재를 동시에 적용함으로써, 상기 혼합 양극재의 낮은 도전성 및 이로 인한 높은 저항의 발현 문제를 개선하여 전 SOC 구간에 걸쳐 출력 특성이 크게 향상됨을 확인하였다.
- [105] 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.

청구범위

- [청구항 1] 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물 및 하기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물을 포함하는 혼합 양극활물질과 입자의 형상과 크기를 달리하는 2 이상의 도전재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
 [화학식 1] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$
 [화학식 2] $\text{A}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{XO}_4$
 (A는 알칼리 금속에서 선택된 1종 이상, M, M'는 전이금속 원소 중 선택된 1종 이상, X는 P, Si, S, As, Sb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이며, $x+y+z=2$ 이다.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물의 [화학식 1]에서 $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물은 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($0 \leq a < 0.2$)인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물은 LiMPO_4 (M은 Fe, Co, Ni 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상)인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물은 LiFePO_4 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물은 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물과의 혼합 양극활물질 총 중량 대비 5 내지 50 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속산화물은 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물과의 혼합 양극활물질 총 중량 대비 10 내지 40 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 입자의 형상과 크기를 달리하는 2 이상의 도전재는 흑연 및 도전성 탄소로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 입자의 형상과 크기를 달리하는 2 이상의 도전재의 함량은, 상기 리튬이차전지 양극재 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지

- 양극재.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 도전성 탄소는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙으로 이루어진 카본블랙 또는 결정구조가 그래펜이나 그래파이트를 포함하는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상이 혼합된 물질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 11] 제1항에 있어서, 상기 혼합 양극활물질은 리튬 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속산화물이 더 포함된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 12] 제11항에 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 어느 하나 또는 2 이상의 원소인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 13] 제11항에 있어서, 상기 리튬함유 금속산화물은 혼합 양극활물질 총 중량 대비 50 중량% 이내로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 리튬이차전지 양극재를 포함하는 이차전지용 양극.
- [청구항 15] 제14항에 따른 이차전지용 양극을 포함하는 리튬이차전지.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 리튬이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지 모듈의 단위전지로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 17] 제16항에 있어서, 상기 중대형 디바이스는 파워 툴(power tool), 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기트럭; 전기 상용차 또는 전력 저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

[Fig. 1]

