



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0113008
(43) 공개일자 2012년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-0030666
(22) 출원일자 2011년04월04일
심사청구일자 없음

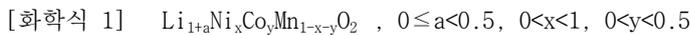
(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
오송택
대전광역시 서구 만년로 45, 106동 810호 (만년동, 초원아파트)
정근창
대전광역시 유성구 지족로 343, 반석마을아파트 210동 1202호 (지족동)
(74) 대리인
박용순, 김희곤, 김인한

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 직렬방식 PHEV용 리튬이차전지 양극재 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

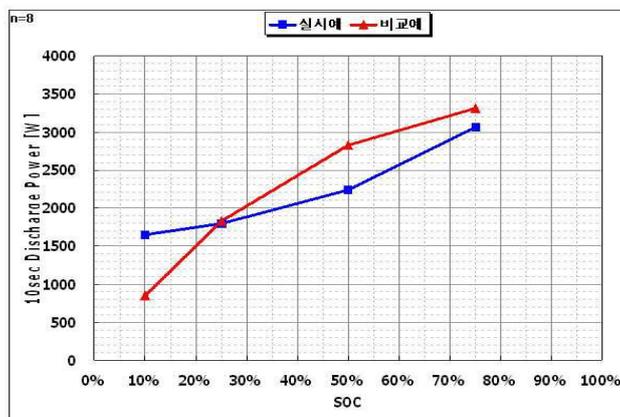
본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물과 하기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물을 혼합한 혼합 양극재를 포함하고, 직렬방식 PHEV에 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.



(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.)

본 발명은 3성분계에 이보다 작동전압이 다소 낮은 올리빈을 적정량 블렌딩함으로써, 향상된 안전성을 가짐과 동시에 저SOC 구간에서의 3성분계의 낮은 출력을 올리빈이 보완해주어 PHEV의 요구출력 이상으로 출력을 유지함으로써 가용 SOC 구간을 넓힐 수 있는 직렬방식 PHEV용 리튬이차전지 양극재를 제공하고자 한다. 특히 올리빈의 함량을 조절함으로써 고에너지 밀도화 및 출력유지의 효과를 극대화할 수 있고, 3성분계와 올리빈의 입자크기나 모폴로지(morphology)를 조절하거나 적절한 도전시스템을 적용함으로써 양극재의 전체적인 도전성 증가를 통해 전지의 출력특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김선규

대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, 6동 303호
(도룡동, LG화학사원아파트)

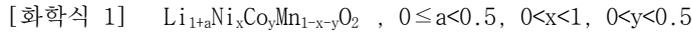
안근완

대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, 8동 409호
(도룡동, LG화학사원아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물과 하기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물을 혼합한 혼합 양극재를 포함하고, 직렬방식 PHEV에 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.



(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 [화학식 1] $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$ 로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물은 $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물은 $Li_{1+a}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ($0 \leq a < 0.2$)인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물은 $LiMPO_4$ (M은 Fe, Co, Ni, Mn으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상)인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물은 $LiFePO_4$ 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 10 내지 40 중량부 포함된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물과 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물은 입자크기 또는 입자형태의 차이를 줄이기 위해 전처리하여 포함하는 것을 특징으로 하

는 리튬이차전지 양극재.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 전처리는 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물을 소결하여 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물의 입자 크기와 유사하도록 2차 입자화한 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 혼합 양극재는 상기 [화학식 1]로 표시되는 3 성분계 리튬함유 금속산화물과 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물 외에 입자 크기가 다른 2 이상의 도전재를 더 포함한 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 도전재는 흑연 및 도전성 탄소로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 12

제10항에 있어서, 상기 도전재는 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 13

제10항에 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 14

제1항에 있어서, 상기 혼합 양극재는 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 15

제14항에 있어서, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 리튬함유 금속산화물은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 50 중량부 이내로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 리튬이차전지 양극재를 포함하는 리튬이차전지 양극.

청구항 18

제17항에 따른 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 리튬이차전지는 SOC 10 내지 SOC 40 구간에서의 출력이 SOC 50 구간에서의 출력 대비 40% 이상이 되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 리튬이차전지는 SOC 10 내지 SOC 40 구간에서의 출력이 SOC 50 구간에서의 출력 대비 50% 이상이 되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 직렬방식 PHEV용 리튬이차전지 양극재 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 대한 것으로 보다 구체적으로는 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물(이하 '3 성분계'라 약칭)과 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물(이하 '올리빈'이라 약칭) 혼합 양극재를 포함하고, 직렬방식 PHEV에 적용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

[0002] [화학식 1] $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$

[0003] [화학식 2] $A_xM_yM'_zXO_4$

[0004] (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.)

배경기술

[0005] 근래, 휴대전화, PDA, 랩탑 컴퓨터 등 휴대 전자기기를 비롯해 다방면에서 리튬이차전지가 사용되고 있다. 특히 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인 중 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차의 구동원으로서 높은 에너지 밀도와 방전 전압을 갖는 리튬이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다. 한편 리튬이차전지를 이러한 전기자동차의 구동원으로 사용하기 위해서는 높은 출력과 더불어 사용 SOC 구간에서 안정적으로 출력을 유지할 수 있어야 한다.

[0006] 전기자동차는 구동원의 종류에 따라 전형적인 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 배터리식 전기자동차(Battery Electric Vehicle, BEV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등으로 분류된다.

[0007] 이 중 HEV(Hybrid Electric Vehicle)는 종래의 내연기관(엔진)과 전기 배터리의 결합으로부터 구동력을 얻는 자동차로서, 그 구동은 주로 엔진을 통해 이루어지고, 오르막 주행 등 통상적인 경우보다 많은 출력을 요구하는 경우에만 배터리가 엔진의 부족한 출력을 보조해주며, 자동차 정지 시 등에 배터리의 충전을 통해 다시 SOC를 회복하는 방식이다. 즉 HEV에서 주된 구동원은 엔진이고, 배터리는 보조적인 구동원으로서 단지 간헐적으로만 사용된다.

[0008] PHEV(Plug-in Hybrid Electric Vehicle)는 엔진과 외부전원에 연결되어 재충전이 가능한 배터리의 결합으로부터

구동력을 얻는 자동차로서, 크게 병렬방식(parallel type) PHEV와 직렬방식(series type) PHEV로 구분된다.

- [0009] 이 중 병렬방식 PHEV는 엔진과 배터리가 구동원으로서 대등한 관계에 있는 것으로서, 상황에 따라 엔진 또는 배터리가 주된 구동원으로서 교대로 작용하게 된다. 즉 엔진이 주된 구동원이 되는 경우에는 배터리가 엔진의 부족한 출력을 보충해 주고, 배터리가 주된 구동원이 되는 경우에는 엔진이 배터리의 부족한 출력을 보충해 주는 방식으로 상호 병렬적으로 운영된다.
- [0010] 그러나, 직렬방식 PHEV는 기본적으로 배터리만으로 구동되는 자동차로서 엔진은 단지 배터리를 충전해주는 역할만을 수행한다. 따라서 상기한 HEV 또는 병렬방식 PHEV와는 달리, 자동차의 구동에 있어 엔진보다는 배터리에 전적으로 의존하므로 주행의 안정성을 위해서는 사용하는 SOC 구간에서 배터리의 특성에 따른 안정적인 출력 유지가 다른 종류의 전기자동차들보다 상대적으로 매우 중요한 요소가 된다.
- [0011] 한편, 고용량 리튬이차전지의 양극재로서, 기존의 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 구조 내의 산소를 방출하여 전지 내의 전해질과 발열 반응을 일으켜 전지 폭발의 주원인이 된다. 이러한 LiCoO_2 의 안전성 문제를 개선하기 위하여 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스피넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬함유 망간산화물과 리튬함유 니켈산화물(LiNiO_2)의 사용이 고려되어 왔으며, 최근에는 Ni, Co, Mn의 층상구조의 3성분계 금속 산화물을 사용하는 것에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [0012] 상기 층상구조의 3성분계 금속 산화물(예를 들어, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)은 고SOC 구간에서는 큰 출력을 발휘하지만, 저SOC 구간(예를 들어, SOC 30% 이하)에서는 급격하게 출력이 저하되어(3성분계 하단 영역에서 저항이 급격히 상승) 사용할 수 있는 SOC 구간이 크게 제한되는 단점을 지니고 있다. 이는 셀의 안전성을 위해 3성분계를 리튬 망간 스피넬과 블렌딩하는 경우에도 마찬가지인데, 이는 리튬 망간 스피넬이 3성분계보다 작동전압이 높아 저SOC 구간에서는 3성분계 만이 단독으로 작동하기 때문이다. 이러한 문제는 3성분계를 전기자동차 등 출력 특성이 특히 중요시되는 분야에 적용하는 데 있어 큰 걸림돌이 될 수밖에 없다.
- [0013] 특히, 엔진이 주된 구동원인 HEV나 엔진과 배터리가 대등적 구동원으로 작용하는 병렬방식 PHEV와 달리, 자동차의 구동에 있어 배터리에 전적으로 의존하는 직렬방식 PHEV의 경우 요구되는 출력 이상이 유지되는 SOC 구간에서만 사용이 가능한데, 상기 3성분계 물질을 양극활물질로서 단독 사용할 경우 저SOC 구간에서의 출력이 떨어져 가용 SOC 구간이 크게 좁아질 수밖에 없다.
- [0014] 이에, Ni, Co, Mn의 층상구조의 3성분계 금속 산화물을 전기자동차 중 직렬방식 PHEV에 적용함에 있어, 저SOC 구간에서의 출력유지를 통해 가용 SOC 구간을 넓히고 PHEV 요구 출력 이상의 일정 수준의 출력을 담보할 수 있는 직렬방식 PHEV에 특성화된 양극재에 대한 개발이 절실한 시점이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기와 같은 요구 및 종래 문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같은 직렬방식 PHEV용 리튬이차전지 혼합 양극재를 개발하였다.
- [0016] 직렬방식 PHEV는 엔진이 주된 구동원인 HEV나 엔진과 배터리가 대등적 구동원으로 작용하는 병렬방식 PHEV와는 달리, 자동차의 구동에 있어 배터리에만 전적으로 의존하는 특성을 지니며, 그 결과 요구되는 출력 이상이 유지되는 SOC 구간에서만 사용이 가능하다. 이러한 직렬방식 PHEV에 3성분계를 양극활물질로 단독 사용할 경우, 저SOC 구간에서 저항이 크게 증가하여 출력이 급격히 떨어지는 3성분계의 특성상 요구 출력 이상의 출력이 발현될 수 있는 가용 SOC 구간이 크게 좁아지게 된다. 이러한 현상은 3성분계와 이보다 높은 작동 전압대를 갖는 리튬 망간 스피넬과의 혼합양극의 경우에도 마찬가지이다.
- [0017] 이에, 본 발명은 3성분계에 이보다 작동전압이 다소 낮은 올리빈을 적정량 블렌딩함으로써, 향상된 안전성을 가짐과 동시에 저SOC 구간에서의 3성분계의 낮은 출력을 올리빈이 보완해주어 PHEV의 요구출력 이상으로 출력을 유지함으로써 가용 SOC 구간을 넓힐 수 있는 직렬방식 PHEV용 리튬이차전지 혼합 양극재를 제공하고자 한다. 특히 올리빈의 함량을 조절함으로써 고에너지 밀도화 및 출력유지의 효과를 극대화할 수 있고, 3성분계와 올리빈의 입자크기나 모폴로지(morphology)를 조절하거나 입자 형태의 차이를 고려한 적절한 도전시스템을 적용함으로써

써 혼합 양극재의 전체적인 도전성 증가를 통해 전지의 출력특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0018] 또한, 이러한 혼합 양극재를 HEV나 병렬방식 PHEV와는 달리, 자동차의 구동에 있어 배터리에만 전적으로 의존하는 직렬방식 PHEV에 특별히 한정하여 적용할 경우, 고SOC에서 큰 출력을 나타내는 물론, 저SOC 구간에서도 요구되는 수치보다 높은 수준의 출력유지가 가능해져 가용 SOC 구간을 넓힐 수 있음을 확인하였다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로서,
- [0020] 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물과 하기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물을 혼합한 혼합 양극재를 포함하고, 직렬방식 PHEV에 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차 전지 양극재에 관한 것이다.
- [0021] [화학식 1] $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$
- [0022] [화학식 2] $A_xM_yM'_zXO_4$
- [0023] (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.)
- [0024] 바람직하게는, 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상구조의 3 성분계 리튬 함유 금속산화물은 $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$, $0 \leq a < 0.2$, $0 < x < 0.8$, $0 < y < 0.5$ 일 수 있으며, $x=y=1/3$ 인 $Li_{1+a}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ($0 \leq a < 0.2$)가 더욱 바람직하다.
- [0025] 또한, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물은 바람직하게는 $LiMPO_4$ (M은 Fe, Co, Ni, Mn으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상)일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $LiFePO_4$ 일 수 있다.
- [0026] 상기 혼합 양극재에서 상기 [화학식 2]의 올리빈은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여, 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 내지 40 중량부 포함된 것일 수 있다. 올리빈이 5 중량부 미만으로 포함되는 경우에는 저전압 구간에서 3성분계의 출력 저하 현상을 보완하기 어렵고, 50중량부를 초과하여 혼합양극재에 포함되는 경우에는 3성분계의 양이 상대적으로 줄어들어 고용량의 이차전지를 발현하기 어렵다.
- [0027] 한편, 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3성분계와 [화학식 2]의 올리빈 구조의 금속 산화물은, 양 물질의 입자크기 또는 입자형태가 유사해질 수 있도록 적절한 전처리를 한 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 올리빈과 상기 3성분계의 입자크기와 유사한 크기가 되도록 소결하여 2차 입자화 한 것일 수 있다.
- [0028] 이는 혼합되는 양 물질간의 입자크기 또는 비표면적의 차이로 인해 도전재가 상대적으로 입자 사이드가 작은 올리빈 주위에 주로 분산되어 3 성분계의 도전성이 부족해짐으로써 3성분계의 작동 전압영역에서 출력이 떨어지는 것을 막기 위함이다.
- [0029] 또한, 상기 혼합 양극재는 3성분계와 올리빈 외에 입자 크기가 다른 2개 이상의 도전재를 포함한 것일 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 도전재는 흑연 및 도전성 탄소로 이루어진 것일 수 있다.
- [0031] 여기서, 상기 도전재는 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부 포함되도록 하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 흑연은 천연 흑연이나 인조 흑연 등을 제한하지 아니하며, 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 것일 수 있다.
- [0032] 그리고, 상기 혼합 양극재에는 리튬 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속산화물이 더 포함될 수 있다.
- [0033] 여기서, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 상기 리튬함유 금속산화물은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 50 중량부 이내로 포함되는 것일 수 있다.
- [0035] 한편, 본 발명은 상기 혼합 양극재가 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극 및 이

러한 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

[0036] 또한, 상기 리튬이차전지는 SOC 10 내지 SOC 40 구간에서의 출력이 SOC 50에서의 출력대비 40%이상, 바람직하게는 50% 이상인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 의하면, 직렬방식 PHEV용 리튬이차전지 양극재에 있어서, 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물에 이보다 작동전압이 낮은 올리빈 구조의 금속 산화물을 혼합함으로써, 셀의 안전성이 향상됨과 동시에 저SOC 구간에서 3성분계의 급격한 저항 증가에 따른 출력 저하를 올리빈이 보완함으로써 요구출력 이상의 출력을 유지하여, 기존 3성분계 단독 및 3성분계/리튬 망간 스피넬 혼합 양극들에 비해 넓은 SOC 구간에서 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬이차전지의 SOC에 따른 출력 변화를 나타낸 그래프이다. (Vmax=4.2V, Vmin=2.5V)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[0040] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로,

[0041] 하기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3 성분계 리튬함유 금속산화물과 하기 [화학식 2] 로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물을 혼합한 혼합 양극재를 포함하고, 직렬방식 PHEV에 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극재에 관한 것이다.

[0042] [화학식 1] $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$

[0043] [화학식 2] $A_xM_yM'_zXO_4$

[0044] (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.)

[0045] 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상 구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물은 고SOC 구간에서는 높은 출력을 갖지만, 저SOC 구간에서는 저항 상승에 따라 출력이 급격히 저하되어 사용할 수 있는 SOC 구간이 크게 제한되는 단점을 가진다.

[0046] 이는 셀의 안전성을 위해 3 성분계를 리튬 망간 스피넬과 블렌딩하는 경우에도 마찬가지인데, 이는 스피넬이 3 성분계보다 작동전압이 높아 저SOC 구간에서는 3성분계만이 단독으로 작동하기 때문이다.

[0047]

[0048] 이에, 본 발명은 3 성분계에 스피넬과 같이 3 성분계보다 작동전압이 높은 재료가 아닌, 3 성분계보다 작동전압이 다소 낮은 재료인 올리빈을 혼합하여 혼합 양극재를 구성한 것이다.

[0049] 그 결과 저SOC 구간에서 3 성분계 외에 올리빈이 Li의 삽입, 탈리 과정에 관여함으로써 3 성분계의 낮은 출력을 보완하여 가용 SOC 구간이 크게 넓어진다. 즉 3성분계에 올리빈을 혼합할 경우, 포함되는 올리빈의 분율만큼 작아진 3 성분계의 비율로 인해 3 성분계 단독 사용의 경우보다 고SOC 구간에서의 출력은 다소 낮을 수 있으나, 저 SOC 구간에서 3 성분계의 급격한 저항 증가에 따른 낮은 출력을 올리빈이 보완함으로써 요구출력 이상으로 유지되어 가용 SOC 구간이 넓어지고 동시에 안전성이 우수한 올리빈의 존재로 인하여 셀의 안전성이 향상되는 것이다.

[0050] 3 성분계의 불안전성을 개선하기 위한 올리빈 구조의 화합물은, 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

- [0051] [화학식 2] $A_xM_yM'_zXO_4$
- [0052] (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.)
- [0053] 상기 올리빈은 바람직하게는 $LiMPO_4$ (M=Fe, Mn, Co, Ni로 구성된 군에서 선택된 1종 이상)로 표시될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 3V 영역대에서의 방전 출력을 확보하기 위하여 비교적 충전 전위가 낮고, 안정한 결정구조를 지니며, 비용 또한 저렴한 $LiFePO_4$ 일 수 있다.
- [0054] 상기 올리빈 구조의 금속 산화물은 이론 용량이 평균 170mAh/g이고 표준 환원 전위가 3.4V인데, 이 정도의 전압에서는 전해액 분해 등의 부반응이 유발되지 않으며, 에너지 밀도 또한 안정적으로 유지할 수 있다.
- [0055] 바람직하게는, 본 발명의 3 성분계로는 상기한 바와 같이 아래 화학식 1로 표시될 수 있으며,
- [0056] [화학식 1] $Li_{1+a}Ni_xCo_yMn_{1-x-y}O_2$, $0 \leq a < 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 0.5$
- [0057] 바람직하게는, $0 \leq a < 0.2$ 일 수 있다.
- [0058] 더욱 바람직하게는 Ni, Co, Mn의 함량이 균등한 $Li_{1+a}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 를 사용할 수 있다.
- [0059] 본 발명에 있어 3성분계와 올리빈을 혼합하여 혼합 양극재를 형성하는 방법은 크게 제한되지 않으며, 당업계에 공지된 다양한 방법을 채택할 수 있다.
- [0060] 한편, 본 발명의 혼합 양극재가 적용되는 것은 직렬방식 PHEV이다.
- [0061] 전술한 바와 같이, 직렬방식 PHEV는 엔진이 주된 구동원인 HEV나 엔진과 배터리가 구동원으로서 상호 대등적 관계에서 작용하는 병렬방식 PHEV와는 달리, 배터리만으로 구동되는 전기자동차이므로 배터리의 특성상 운행에 있어 요구되는 출력 이상이 유지되는 SOC 구간에서만 사용이 가능하다.
- [0062] 또한, 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부, 바람직하게는 10 내지 40 중량부로 포함될 수 있다.
- [0063] 올리빈의 함량이 50 중량부를 초과할 경우 올리빈의 낮은 에너지밀도로 인해 셀의 고에너지화가 어려울 수 있고 5 중량부 미만일 경우 올리빈의 함량이 너무 적어 본 발명이 추구하는 저SOC 구간에서의 출력 보조 및 안전성 향상이라는 목적 달성이 어려워질 수 있다.
- [0064] 한편, 상기 3성분계와 상기 올리빈의 혼합 양극재를 형성할 경우에는 양 물질의 입자크기 내지 (비)표면적 차이에 따라 발생할 수 있는 문제점을 고려할 필요가 있다.
- [0065] 구체적으로 본 발명에 사용되는 상기 3 성분계와 상기 올리빈의 입자크기 내지 (비)표면적 차이를 일정 범위 이내로 제한하거나 이를 고려하여 적절한 도전시스템을 적용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 이에, 본 발명은 상기 [화학식 1]로 표시되는 층상구조의 3성분계 리튬함유 금속산화물과 상기 [화학식 2]로 표시되는 올리빈 구조의 금속 산화물은 양 물질의 입자크기가 유사해질 수 있도록 적절한 처리를 한 것일 수 있으며, 바람직한 일 실시예로는 상기 올리빈을 소결하여 상기 [화학식 1]로 표시되는 3성분계 리튬함유 금속산화물의 입자크기와 유사한 크기가 되도록 응집하여 2차 입자화 한 것일 수 있다. 이와 같이 올리빈 구조의 $LiFePO_4$ 를 소결하여 2차 입자화하는 방법은 특별히 제한하지 아니하며 당업계에 공지된 방법들을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0067] 상기 3 성분계와 상기 올리빈의 입자 크기나 형태를 유사한 범위 내로 적절히 처리하는 이유는, 혼합되는 물질 간에 입자크기 내지 (비)표면적의 차이가 클 경우, 코팅되는 도전재는 (비)표면적이 큰 어느 한쪽 물질로 편중되고 이로 인하여 도전재가 상대적으로 적게 분포되는 다른 물질에서는 단일 물질인 경우보다 오히려 높은 저항이 발현되어 전체적으로 도전성이 낮아지는 결과가 발생할 수 있기 때문이다.
- [0068] 구체적으로는 상기 3성분계와 상기 올리빈을 혼합할 경우, 3 성분계에 비해 올리빈의 입자 크기가 훨씬 작아 3

성분계는 g당 약 0.5m²이하의 표면적을 갖는 것에 비해 올리빈은 g당 약 10 내지 40m²의 표면적을 갖는바, 도전재가 올리빈쪽으로 편중되게 되고 이에 따른 3성분계의 상대적인 저항 증가로 전체 양극활물질의 도전성은 감소할 수 있기 때문이다.

- [0069] 이에 상기 3 성분계와 상기 올리빈의 입자크기 내지 비표면적 차이를 줄이기 위해서는 상기와 같이 올리빈의 입자크기를 2차 입자로 크게 형성하는 방법, 3성분계의 입자크기를 작게 형성하는 방법, 또는 두 가지를 동시에 적용하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0070] 다음으로, 상기 혼합 양극재는 상이한 입자 크기 내지 비표면적을 갖는 3성분계와 올리빈의 특성을 고려하여 입자 크기가 다른 2개 이상의 도전재를 포함한 것일 수 있다. 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극활물질에의 코팅 등 당업계에서 공지된 통상적인 방법을 채택할 수 있다.
- [0071] 이는 전술한 바와 같이, 3성분계에 비해 훨씬 큰 표면적을 갖는 올리빈으로의 도전재 편중에 따른 전체 양극활물질의 도전성 감소를 방지하기 위함으로, 본 발명의 바람직한 일 실시예로 도전재로서 흑연 및 도전성 탄소를 동시에 사용할 수도 있다. 즉 3성분계와 올리빈의 혼합 양극재에 도전재로서 입자의 크기 및 형태가 다른 흑연과 도전성 탄소를 동시에 코팅하여 적용함으로써, 3성분계와 올리빈의 입자크기 내지 표면적 차이에 기인한 상기와 같은 전체 양극활물질의 도전성 감소 및 낮은 출력 문제를 개선함과 동시에 넓은 가용 SOC 구간을 갖는 고용량의 직렬방식 PHEV용 양극재를 제공할 수 있다.
- [0072] 상기 흑연 및 도전성 탄소는 전기전도도가 우수하고 리튬이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하거나 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [0073] 구체적으로, 상기 흑연은 천연 흑연이나 인조 흑연 등을 제한하지 아니하며, 도전성 탄소는 전도성이 높은 카본계 물질이 특히 바람직한다. 구체적으로는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙 또는 결정구조가 그래펜이나 그래파이트를 포함하는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 그 이상이 혼합된 물질을 사용할 수 있다. 경우에 따라서는, 전도성이 높은 전도성 고분자도 가능함은 물론이다.
- [0074] 여기서, 상기 흑연 및 도전성 탄소를 이루어진 도전재는 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 도전재의 함량이 0.5 중량부 미만으로 너무 적으면 전술한 바와 같은 효과를 기대하기 어렵고, 도전재의 함량이 15 중량부를 초과하여 너무 많으면 상대적으로 양극활물질의 양이 적어져서 고용량 혹은 고에너지밀도화가 어려울 수 있다.
- [0075] 이때 상기 도전성 탄소의 함량은 상기 양극재 100 중량부에 대하여 1 내지 13 중량부, 바람직하게는 3 내지 10 중량부로 포함시킬 수 있다.
- [0076] 본 발명과 관련된 상기 혼합 양극재에는, 리튬 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬함유 금속산화물이 더 포함될 수 있다.
- [0077] 여기서, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [0078] 구체적으로 상기 리튬함유 금속 산화물은 상기 혼합 양극재 100 중량부에 대하여 50 중량부 이내로 포함되는 것일 수 있다.
- [0079] 한편, 본 발명은 상기 혼합 양극재가 집전체 상에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극 및 이러한 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지에 관한 것이다.
- [0080] 일반적으로 리튬이차전지는 양극재와 집전체로 구성된 양극, 음극재와 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 전자전도를 차단하고 리튬이온을 전도할 수 있는 분리막으로 구성되며, 전극과 분리막 재료의 void에는 리튬이온의 전도를 위한 전해액이 포함되어 있다.
- [0081] 상기 양극 및 음극은 보통 집전체 상에 전극활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라 상기 혼합물에 충전제를 추가로 첨가할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 리튬이차전지는 당업계의 통상적인 방법에 따라 제조 가능하다. 구체적으로, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 비수전해액을 투입함으로써 제조할 수 있다.
- [0083] 바람직하게는, 저SOC 구간에서의 안정적인 출력 유지 및 안전성 향상을 위해 특정 SOC 구간에서의 출력 편차

(power variation)를 일정 범위로 제한할 수 있다.

[0084] 본 발명의 바람직한 실시예에서 상기 리튬이차전지는 SOC 10 내지 SOC 40 구간에서의 출력이 SOC50에서의 출력 대비 40%이상인 것일 수 있다. 더욱 바람직하게는 SOC 10 내지 SOC 40 구간에서의 출력이 SOC50에서의 출력 대비 50%이상인 것일 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 혼합 양극재, 양극 및 리튬이차전지는 직렬방식 PHEV용에 한정된 것으로서, 저SOC 구간에서 3성분계의 급격한 출력 저하에 따른 낮은 출력을 올리빈이 보완함으로써 요구출력 이상으로 유지되어, 가용 SOC 구간이 넓어지고 셀의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0086] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 내용을 더욱 상세히 설명한다.

[0087] **실시예**

[0088] 양극의 제조

[0089] 양극활물질로 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (70 중량%)와 LiFePO_4 (30중량%)로 구성된 혼합물 90중량%, 도전재인 탱카블랙 6 중량%, 바인더인 PVDF 4중량%와 함께 NMP에 첨가하여 슬러리를 만들었다. 이를 양극 집전체인 알루미늄(Al) 포일 위에 코팅하고 압연 및 건조하여 리튬이차전지용 양극을 제조하였다.

[0090] 리튬이차전지의 제조

[0091] 상기와 같이 제조된 양극과 흑연계 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 리튬 전해액을 주입하여, 폴리머 타입 리튬이차전지를 제조하였다.

[0092] 상기 폴리머 타입리튬이차전지를 4.2V에서 포메이션 한 뒤, 4.2V와 2.5V 사이에서 충방전 하면서 SOC에 따라 출력을 측정하였다. (C-rate =1C).

[0093] **비교예 1**

[0094] 양극활물질로 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 만을 사용한 것을 제외하고는, 실시예와 동일하다.

[0095] **실험예**

[0096] 상기 실시예 및 비교예에 의해 제조된 풀셀(full cell) 리튬이차전지에 대해 4.2V ~ 2.5V의 전압범위에서 SOC에 따른 출력 변화를 측정하여 도 1에 나타내었다.

[0097] 도 1을 참조하면, 실시예의 경우 높은 SOC 구간에서의 출력은 비교예보다 다소 낮지만, 낮은 SOC 구간(도면상으로 약 SOC 50 ~ 10% 영역)에서 출력이 거의 감소하지 않고 안정적으로 유지되어 가용 SOC 구간이 상당히 넓음을 알 수 있다. 반면 비교예의 경우 높은 SOC 구간에서의 출력은 실시예보다 다소 높지만, 낮은 SOC 구간(도면상으로 약 SOC 50 ~ 10% 영역)에서 출력이 급격히 감소하여 가용 SOC 구간이 협소해짐을 알 수 있다. (도 1에 나타낸 데이터는 하나의 예시일 뿐, SOC에 따른 세부적인 Power 수치는 셀의 스펙에 따라 달라질 것인바, 세부적 수치보다는 그래프의 경향이 중요하다고 할 수 있다.)

[0098] 결국, 본 발명에 따른 리튬이차전지는 3 성분계 리튬함유 금속산화물에 이보다 작동전압이 낮은 올리빈 구조의 LiFePO_4 을 혼합함으로써, 저SOC 구간에서 3성분계의 급격한 출력 저하에 따른 낮은 출력을 올리빈이 보완함으로써 요구출력 이상으로 유지되어, 기존 3성분계 단독 및 3성분계/리튬 망간 스피넬 복합양극에 비해 넓은 SOC 구간에서 사용할 수 있고, 셀의 안전성 또한 향상됨을 확인하였다.

[0099]

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.

도면

도면1

