



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월11일
(11) 등록번호 10-1501440
(24) 등록일자 2015년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0150563(분할)
(22) 출원일자 2013년12월05일
심사청구일자 2014년01월21일
(65) 공개번호 10-2014-0009087
(43) 공개일자 2014년01월22일
(62) 원출원 특허 10-2011-0029592
원출원일자 2011년03월31일
심사청구일자 2011년03월31일
(30) 우선권주장
1020100029723 2010년04월01일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007250299 A
US07358009 B2
전체 청구항 수 : 총 9 항

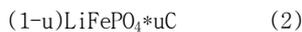
(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
장성균
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박신영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
손창규

(54) 발명의 명칭 이차전지용 신규 양극

심사관 : 박상호

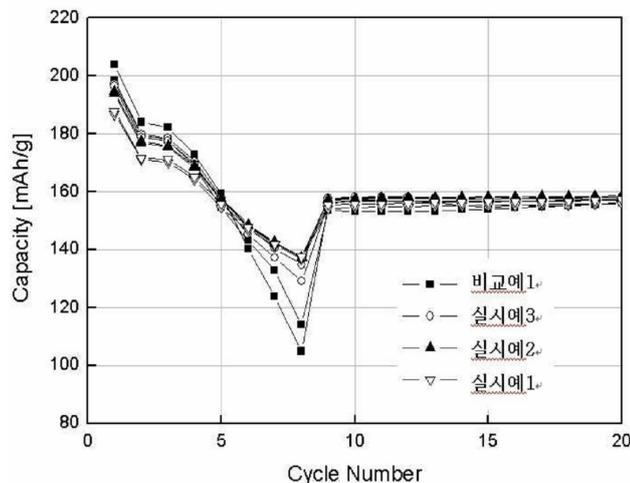
(57) 요약

본 발명은 이차전지용 양극으로서, 하기 화학식 1로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물과 하기 화학식 2로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물의 조합을 포함하는 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다.



상기 식에서, M은 4+를 가지는 금속 중에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, M'는 1주기 전이금속 중에서 선택되는 1종 이상의 원소이며, 0 < x < 1, 및 0 < u < 0.1 이고, u는 중량비이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박홍규

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

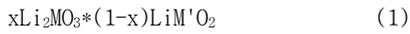
임진형

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

특허청구의 범위

청구항 1

이차전지용 양극으로서, 하기 화학식 1로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물과 하기 화학식 2로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물의 조합을 포함하고, 상기 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물을 중량 기준으로 7 : 3 내지 9 : 1의 비율로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극:



상기 식에서, M은 4+를 가지는 금속 중에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, M'는 1주기 전이금속 중에서 선택되는 1종 이상의 원소이며, $0 < x \leq 0.5$, 및 $0 < u < 0.1$ 이고, u는 중량비이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 M은 Mn, Sn 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 M'는 Ni, Mn 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 양극은 첫번째 충전시 4.4 ~ 4.6V에서 평탄구간을 나타내는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은 층상구조의 복합체(composite) 또는 고용체(solid solution) 형태인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1 및 2의 M, M', Fe는 6배위 구조를 가질 수 있는 금속 또는 비금속 원소로 치환되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 화학식 1 및 2의 산소(O) 이온은 다른 음이온으로 치환되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극.

청구항 10

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 및 제 9 항 중 어느 하나에 따른 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제 10 항에 따른 리튬 이차전지를 단위전지로 하는 것을 특징으로 하는 중대형 전지팩.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 양극으로서, 최소한 특정한 2 종류의 화합물들의 조합을 포함하고 있어서, 상온 및 고온에서 각각 긴 수명과 저장 특성을 가지며 안전성이 우수한 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.

[0004] 특히, 전기자동차에 사용되는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 안전성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다. 또한, 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 사용되는 이차전지는 차량의 작동 조건에 따라 우수한 레이트(rate) 특성과 파워(power) 특성이 요구된다.

[0005] 종래의 소형전지에 사용되는 리튬 이온 이차전지는 양극에 층상 구조(layered structure)의 리튬 코발트 복합산화물을 사용하고 음극에 흑연계 재료를 사용하는 것이 일반적이지만, 리튬 코발트 복합산화물의 경우, 주 구성원소인 코발트가 매우 고가이고 안전성 측면에서 전기자동차용으로 적합하지 못하다는 단점이 있다. 따라서, 전기자동차용 리튬 이온 전지의 양극으로는 저가이고 안전성이 우수한 망간으로 구성된 스피넬 구조의 리튬 망간 복합산화물이 적합할 수 있다.

[0006] 그러나, 리튬 망간 복합산화물의 경우, 고온에서 보존시 전해액의 영향에 의해 망간이 전해액으로 용출되어 전지 특성을 퇴화시키므로 이를 방지하기 위한 개선책이 필요하다. 또한, 기존의 리튬 코발트 복합산화물이나 리튬 니켈 복합산화물에 비하여 단위 중량당 용량이 작은 단점을 가지고 있으므로, 전지 중량당 용량의 증가에 한계가 있고 이를 개선하는 전지의 설계가 병행되어야 전기자동차의 전원으로 실용화될 수 있다.

[0007] 이러한 각각의 단점을 보완하기 위하여, 혼합 양극 활물질로 전극을 제조하는 연구가 시도되고 있다. 예를 들어, 일본 특허출원공개 제2002-110253호 및 제2004-134245호에는 회생출력 등을 높이기 위하여 리튬 망간 복합산화물과 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물 등을 혼합해 사용하는 기술이 개시되어 있으나, 리튬 망간 산화물의 열악한 사이클 수명의 문제점과 안전성 향상에 한계가 있다는 단점을 여전히 가지고 있다.

[0008] 그 이외에도, 전지의 용량 특성과 수명 특성 및 고율방전 특성을 향상시키기 위하여, 한국 등록특허 제0570417호에서는 스피넬 구조의 리튬사산화이망간을 양극 활물질로 사용하였고, 일본 특허출원공개 제2002-0080448호에서는 리튬 망간 복합산화물을 함유한 양극 활물질을 사용하였으며, 일본 공개특허 제2004-134245호에서는 스피넬 구조의 리튬 망간복합산화물과 리튬 전이금속 복합산화물을 함유한 양극 활물질을 사용하여 각각 이차전지를 제조하였다.

[0009] 그러나, 아직까지 소망하는 수준의 수명 특성과 안전성을 겸비한 이차전지의 구성이 아직 제안되지 못하고 있다.

발명의 내용

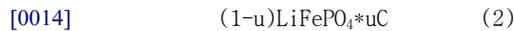
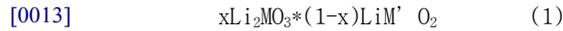
해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이 이차전지용 양극으로서, 화학식 1의 화합물 및 화학식 2의 화합물 등 최소한 특정한 2 종류의 화합물의 조합을 포함하는 이차전지용 양극을 개발하기에 이르렀고, 이러한 양극을 사용하여 이차전지를 만드는 경우, 전지의 안전성 향상 및 용량이 우수하면서도 수명 특성 등의 성능도 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 레이트 특성 및 파워 특성이 우수함을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0012] 따라서, 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 이차전지용 양극은, 양극 활물질로서, 하기 화학식 1로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물과 화학식 2로부터 선택된 하나 또는 둘 이상의 화합물의 조합을 포함하는 이차전지용 양극을 제공한다.



[0015] 상기 식에서, M은 4+를 가지는 금속 중에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, M'는 1주기 전이금속 중에서 선택되는 1종 이상의 원소이며, $0 < x < 1$, 및 $0 < u < 0.1$ 이고, u는 중량비이다.

[0016] 상기 M은 4+의 산화수를 가지는 금속이면 어느 것이나 사용이 가능하지만, 예를 들어, Mn, Sn 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하다.

[0017] 상기 M'는 1주기 전이금속이면 어느 것이나 사용이 가능하지만, 예를 들어, Ni, Mn 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하다.

[0018] 상기 M 및 M'는 6배위 구조를 가질 수 있는 금속 또는 비금속 원소로 치환될 수 있다. 이 때, 치환량은 M 또는 M' 전체량을 기준으로 0.1 몰 이하가 바람직하며, 치환량이 너무 많은 경우에는 소망하는 수준의 용량을 확보하기 어려워진다는 문제점이 있다.

[0019] 또한, 화학식 1 및 2에서, 산소(O) 이온은 다른 음이온으로 치환될 수 있다. 상기 다른 음이온은 바람직하게는 F, Cl, Br, I 등의 할로겐 원소, 황, 칼코게나이드 화합물, 및 질소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있다.

[0020] 이러한 음이온의 치환에 의해 전이금속과의 결합력이 우수해지고 활물질의 구조 전이가 방지되기 때문에, 전지의 수명을 향상시킬 수 있을 것이다. 반면에, 음이온의 치환량이 너무 많으면(전체 음이온 대비 0.5 몰 초과), 화학식 2의 화합물이 안정적인 구조를 유지하지 못하여 오히려 수명 특성이 저하되므로 바람직하지 않다. 따라서, 바람직한 음이온의 치환량은 전체 음이온 대비 0.01 내지 0.2 몰이고, 더욱 바람직한 음이온의 치환량은 0.01 내지 0.1 몰 범위이다.

[0021] 본 발명에 따른 상기 양극은 첫번째 충전시 4.4 ~ 4.6V의 비교적 고전압 구간에서 평탄구간을 나타내는 특성을 가진다.

[0022] 화학식 1의 화합물은 용량이 매우 크고, Mn을 다량 사용할 수 있어 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있으나, rate 특성이 좋지 못하고, 방전전압의 말단구간이 낮아져, 휴대폰으로 사용될 경우 용량에 기여를 하지 못하거나, 자동차에 사용될 경우 출력(power)이 낮아 사용 불가능한 SOC 영역이 되기 때문에, 실제 전지에서 고출력화를 이룰 수 없다는 문제점을 가지고 있다.

[0023] 화학식 2의 화합물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하며 레이트 특성이 우수하다는 장점이 있지만, 부피당 용량이 매우 낮아 현재 사용되고 있는 휴대폰, 노트북 등에 적용하거나, 자동차용 전지에 사용하는 것에 한계를 가지고 있다.

[0024] 반면에 본 발명의 양극은, 상기 두 화합물 각각의 단점을 보완하면서도 장점을 극대화하여, 안전성 측면에서 매우 우수하고 성능이 우수하며, 가격 또한 저렴한 전지를 구성하는 것이 가능하다.

[0025] 상기 화학식 1의 화합물은 층상구조의 복합체(composite)일 수도 있고 고용체(solid solution) 형태일 수도 있다. 상기 화학식 1의 화합물에서 x는 몰수비를 나타낸다.

[0026] 상기 양극에서, 화학식 1의 화합물 : 화학식 2의 화합물의 비는 중량 기준으로 3 : 7 내지 9.5 : 0.5인 것이 바람직하다. 두 화합물 중에서, 화학식 1의 화합물의 함량이 너무 적으면 소망하는 정도의 용량을 얻을 수 없는

문제점이 발생하고, 반대로 화학식 2의 화합물의 함량이 너무 적으면 전지의 안전성이 저하되는 문제점이 발생하므로 바람직하지 않다. 상기와 같은 이유로 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물의 혼합비는 중량을 기준으로 5 : 5 내지 9 : 1의 비율이 더욱 바람직하다.

- [0027] 이러한 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물의 조합으로 인해 각각의 화합물이 가지는 rate 특성을 단순히 합한 정도를 뛰어넘는 rate 특성을 달성할 수 있다.
- [0028] 상기 화학식 2에서 올리빈형 리튬 철인산화물의 경우, 올리빈형 리튬 철인산화물 자체는 전도성이 매우 낮으므로, 전도성이 좋은 탄소를 포함하는 화학식 2와 같은 형태가 바람직하다. 상기 탄소는 올리빈형 리튬 철인산화물의 표면에 코팅되어 있는 형태로 포함되는 것이 더욱 바람직하다.
- [0029] 하나의 바람직한 예에서, 화학식 2의 화합물 중, Fe 자리에 다른 전이금속 또는 6배위에 안정한 원소가 소량 도핑(doping) 될 수 있음은 물론, 인(P) 사이트(site)에 4배위 구조에 안정한 물질이 도핑 될 수 있다. 상기 4배위 구조에 안정한 물질은 바람직하게는 Si, V 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있다. 바람직한 치환량은 0.01 내지 0.2 몰이고, 더욱 바람직한 치환량은 0.01 내지 0.1 몰인 범위이다.
- [0030] 본 발명에 따른 양극은 상기와 같은 화합물들을 포함하는 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0031] 상기 양극 합제는 상기 화합물들 이외에도, 선택적으로 도전제, 바인더, 충전제 등이 포함될 수 있다.
- [0032] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 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 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.
- [0033] 상기 바인더는 활물질과 도전제 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, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0034] 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, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0035] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 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 표면 처리한 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.
- [0036] 본 발명은 또한 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 화학식 1의 화합물과 화학식 2의 화합물의 조합을 포함하여 첫번째 충전시 4.4 ~ 4.6V에서 평탄구간을 가지는 특징이 있다.
- [0037] 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.
- [0038] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 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.

- [0039] 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, 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.
- [0040] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0041] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0042] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0043] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5N_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.
- [0044] 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 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0045] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 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, 사업화탄소, 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 sulfone), FEC(Fluoro-Ethylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0047] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기 자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- 발명의 효과**
- [0048] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 특정한 리튬 전이금속 복합산화물과 특정한 리튬 철인산화물의 혼합물을 포함하는 양극을 기반으로 한 비수 전해질 이차전지는 안전성을 확보할 수 있음은 물론 고용량이며 저가의 이차전지를 제공할 수 있다.
- 도면의 간단한 설명**
- [0049] 도 1은 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1의 실험예 1에 따른 레이트(rate) 특성 및 사이클(cycle) 특성을 나타낸 그래프이다;
- 도 2는 실시예 4 및 비교예 2의 실험예 1에 따른 레이트(rate) 특성 및 사이클(cycle) 특성을 나타낸 그래프이

다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0050] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0051] <실시예 1>
- [0052] 양극 활물질로 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$: $0.98\text{LiFePO}_4 \cdot 0.02\text{C}$ 의 비가 중량비로 7 : 3이 되도록 두 화합물을 조합하고, 활물질 : 도전재 : 바인더의 비가 중량을 기준으로 92 : 4 : 4가 되도록 양극용 합제를 구성하였다. 상기 0.5 : 0.5는 몰수비이고, 0.98 : 0.02는 중량비를 나타낸다.
- [0053] <실시예 2>
- [0054] 두 화합물의 비가 중량비로 8 : 2가 되도록 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극용 합제를 구성하였다.
- [0055] <실시예 3>
- [0056] 두 화합물의 비가 중량비로 9 : 1이 되도록 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극용 합제를 구성하였다.
- [0057] <실시예 4>
- [0058] 양극 활물질로 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$: $0.98\text{LiFePO}_4 \cdot 0.02\text{C}$ 의 비가 중량비로 9 : 1이 되도록 두 화합물을 조합하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극용 합제를 구성하였다. 상기 0.5 : 0.5는 몰수비이고, 0.98 : 0.02는 중량비를 나타낸다.
- [0059] <비교예 1>
- [0060] 양극 활물질로 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 만을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극용 합제를 구성하였다. 상기 0.5 : 0.5는 몰수비를 나타낸다.
- [0061] <비교예 2>
- [0062] 양극 활물질로 $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.375}\text{Mn}_{0.375}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ 만을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극용 합제를 구성하였다. 상기 0.5 : 0.5는 몰수비를 나타낸다.
- [0063] <실험예 1>
- [0064] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 방법으로 만들어진 양극용 합제를 이용하여 양극을 coin type의 형태로 타발한 후 coin type 전지를 각각 2개씩 구성하였다. 음극 활물질로는 Li-metal을 사용하였으며, 전해액으로는 카보네이트 전해액에 LiPF_6 가 1M 녹아있는 전해액을 사용하였다. 이렇게 제조한 전지는 1st 사이클로 0.1C로 4.8V까지 충전, 2.5V까지 방전하고, 2nd 사이클로 4.5V까지 0.2C 충전, 2.5V까지 0.2C 방전을 수행하였다. 이후, rate 특성 측정을 위하여, 3rd 사이클 내지 8th 사이클로 4.5V까지 0.5C 충전 기준으로 2.5V까지 각각 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 1.5C, 2.0C 방전을 수행하였다. 9th 사이클 이후에는, 0.5C 충방전을 통하여 cycle 특성을 측정하는 후 그 그래프를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0065]

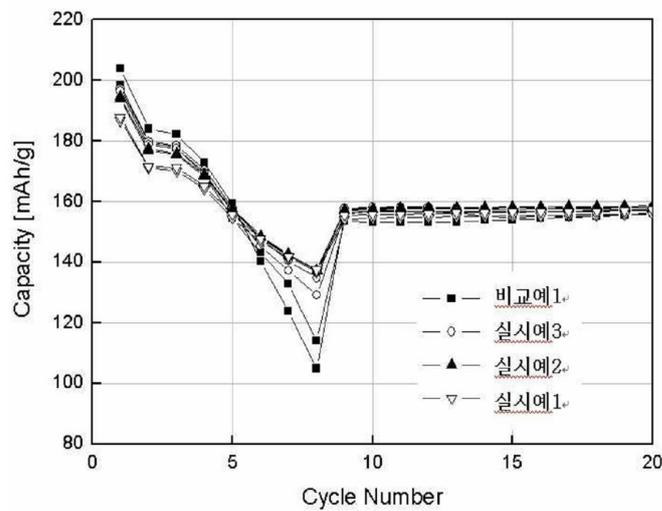
도 1 및 도 2에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 두 활물질에 의한 조합을 포함한 전지의 경우, 단일 조합을 포함한 전지에 비교하여 고율 방전 시(특히, 8th 사이클의 2.0C 방전) rate 특성이 적은 양의 첨가에도 급격하게 향상되는 것을 볼 수 있다. 자동차 등의 전력원으로 사용되는 전지는 그 특성상 높은 rate로 충방전 되는 것을 필요로 한다. 또한, 소형 전지라 하더라도 구성 전극의 두께 등에 의해 전혀 다르게 거동하므로, rate 특성이 우수한 것이 매우 중요한 사항이다. 따라서, 상기 두 활물질의 조합이 단일 활물질이 가지고 있는 문제점을 해결함은 물론, 단순 예측으로는 불가능한 수치의 시너지 효과를 보이는 것을 알 수 있다.

[0066]

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

도면

도면1



도면2

