



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월27일
 (11) 등록번호 10-1762480
 (24) 등록일자 2017년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C01G 51/00 (2006.01) C01G 45/12 (2006.01)
 H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
 H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
 H01M 4/525 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0120410

(22) 출원일자 2014년09월11일

심사청구일자 2016년01월14일

(65) 공개번호 10-2016-0030784

(43) 공개일자 2016년03월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040058667 A*

KR1020110107482 A

JP2001126730 A

JOURNAL OF POWER SOURCES VOL. 146, PP.
 598-601

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

이명기

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내

신선식

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극활물질 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로 코발트 산화물, Li 함유 화합물 및 +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 100 내지 110℃에서 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합물을 분쇄하여 균일한 입도 분포의 분말을 선별하는 단계를 포함함으로써, 고전압 영역에서 안정하여 율 특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법과 이러한 방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다.

(72) 발명자

전혜립

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

조치호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

강민석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

공우연

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

정왕모

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

코발트 산화물, Li 함유 화합물 및 +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물을 고상반응법으로 혼합하는 단계;

상기 혼합 단계로부터 합성된 혼합물을 열처리하는 단계; 및

상기 열처리된 혼합물을 분쇄하여 균일한 입도 분포의 분말을 선별하는 단계를 포함하며,

상기 코발트 산화물 : Li 함유 화합물 : +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물의 혼합비(몰비)는 Co와 Li 및 Mn 원소들을 기준으로 1 : 1 내지 5 : 0.001 내지 0.005 이며,

상기 열처리 단계는 1000℃ 이상에서 10 내지 12시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 코발트 산화물은 Co_3O_4 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 Li 함유 화합물은 Li_2O_3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물은 Mn_3O_4 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극활물질의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 코발트 산화물 : Li 함유 화합물 : +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물의 혼합비(몰비)는 Co와 Li 및 Mn 원소들을 기준으로 1 : 2.3175 : 0.005인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 열처리 단계는 1090℃에서 10 내지 12시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법.

청구항 8

청구항 1의 방법에 의해 제조된 양극활물질로서,

하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물로 이루어진 제1양극활물질; 및 하기 화학식 2로 표시되는 층상 구조의 리튬 망간 산화물로 이루어진 제2양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 식에서, M'는 Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 원소이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물은 LiCoO_2 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

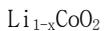
상기 층상구조의 리튬망간산화물은 Li_2MnO_3 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 양극활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 코발트 산화물로 이루어진 제3 양극활물질을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

[화학식 3]



상기 식에서, x는 $0 < x < 1$ 이다.

청구항 12

청구항 8에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물 중에 함유된 리튬 원소 : 화학식 2로 표시되는 리튬 망간 산화물 중에 함유된 망간의 몰비는 1 : 0.3 내지 3인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 13

청구항 8 또는 청구항 11에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 제2 양극활물질 및 화학식 3으로 표시되는 제3 양극 활물질은 양극활물질 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 14

청구항 8에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 4.4V 이상의 전압에서 전기화학적 활성이 발휘되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 15

양극 집전체; 및

상기 양극 집전체 상에 도포된 청구항 8 기재의 양극활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 16

청구항 15에 있어서,

상기 양극은 바인더 및 도전제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 양극.

청구항 17

청구항 15 기재의 양극,

음극,

상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막, 및

리튬염 함유 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 고전압 영역에서 안정하여 율 (rate) 특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극활물질과 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 널리 사용되고 있다.

[0003] 특히, 전기자동차에 사용되는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용할 수 있도록 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 안전성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다.

[0004] 전기자동차에 사용되는 리튬 이차전지용 양극으로는 고품 특성 및 재현성이 높고, 성능의 변동폭이 매우 적은 층상 구조 (layered structure)의 리튬 코발트 산화물 (LiCoO₂)이 상용화되고 있고, 음극으로는 흑연계 재료가 상용화되고 있다.

[0005] 상기 LiCoO₂은 LiNiO₂, LiMn₂O₄에 비해 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수한 반면에, 원료인 코발트 단가가 높고, 고전압 혹은 고온 환경에서 코발트(Co)가 용출되기 때문에 양산 스케일로 제조시 품질관리와 공정제어에 많은 비용이 소요된다는 단점이 있다.

[0006] 이러한 문제점을 개선하기 위해서, 코발트의 일부를 금속 원소로 치환하거나, 또는 LiCoO₂의 표면을 Al₂O₃, Mg₂O, TiO₂ 등과 같은 금속 산화물로 표면 처리하는 기술들이 알려져 있다.

[0007] 하지만, 코발트의 일부를 다른 금속 원소들로 치환하거나 리튬 코발트 산화물 표면에 금속 산화물을 코팅하는 경우, 충방전 반응에 직접적으로 참여하지 않는 물질의 첨가로 인하여 비용량(specific capacity)의 감소를 가져와, 전도도가 낮아지는 문제점이 있다.

[0008] 한편, 일반적인 LiCoO₂은 열처리 온도에 따라 두 가지 구조를 가진다. 예컨대, 800℃ 이상의 고상반응법으로 합성할 경우 층상 LiCoO₂가 형성되고, 400℃ 정도에서는 스피넬 Li₂CO₂O₄ 구조가 형성된다. 이때 낮은 온도에서 합성된 Li₂CO₂O₄ 구조는 결정 내부의 결함 및 낮은 결정성으로 인해 전기화학적 특성이 저하되는 것으로 알려져 있어, 고온에서 합성한 층상 구조의 LiCoO₂가 대표적인 양극활물질로 사용되고 있다. 그러나 상기 고상반응법에 의해 제조된 LiCoO₂의 경우에도, 리튬이온이 2차원적으로 이동해야 하기 때문에 율 특성이 약 92% 정도로 높지 않다는 단점이 있다.

[0009] 따라서, 이러한 LiCoO₂가 가지는 여러 가지 문제점들을 근본적으로 해결하면서 고전압 수명특성, 율 특성을 향상시킬 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 상기한 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명에서는 LiCoO₂ 합성 시에 Mn 원소를 함께 투입하여 제조함으로써, 율 특성이 향상된 양극활물질을 제조하는 방법과, 이러한 방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명에서는 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는
- [0013] 코발트 산화물, Li 함유 화합물 및 +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물을 고상반응법으로 혼합하는 단계; 상기 혼합 단계로부터 합성된 혼합물을 100 내지 110℃에서 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합물을 분쇄하여 균일한 입도 분포의 분말을 선별하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명에서는 상기 방법에 의해 제조된 양극활물질로서,
- [0015] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물로 이루어진 제1양극활물질; 및 하기 화학식 2로 표시되는 층상 구조의 리튬 망간 산화물로 이루어진 제2양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다.
- [0016] [화학식 1]
- [0017] LiM'O₂
- [0018] [화학식 2]
- [0019] Li₂MnO₃
- [0020] 상기 식에서, M'는 Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 원소이다.
- [0021] 이때, 상기 양극활물질은 선택적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 리튬 코발트 산화물로 이루어진 제3 양극활물질을 추가로 포함할 수 있다.
- [0022] [화학식 3]
- [0023] Li_{1-x}CoO₂
- [0024] 상기 식에서, x는 0<x<1 이다.
- [0025] 또한, 본 발명에서는 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 도포된 본 발명의 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

발명의 효과

- [0026] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면, LiCoO₂ 합성 시에 Mn 원소를 함께 투입하여 코발트 원소 일부 또는 전체를 Mn 원소로 치환함으로써, 구조적 안전성을 확보할 수 있으므로, 고전압 영역에서도 안정하고, 율 특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극활물질과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0028] 리튬 이차전지용 양극활물질에 대표적으로 이용되는 LiCoO_2 은 능면정계(rhombohedral) 구조 ($R\bar{3}m$)를 갖는 단일 성분계 활물질이다. Li_xCoO_2 에 Li이 0.5 이상 남아있으면 ($x>0.5$) $O3$ 형 층상 구조와 $P3$ 형 층상 구조가 섞인 상태에서 일부 단사정계 (monoclinic) 구조로 상 전이가 되기 때문에 비가역적이 된다. 따라서, LiCoO_2 는 약 50% 이하의 리튬 이온만이 가역적으로 삽입-탈리 (intercalation-deintercalation) 된다. 리튬 이온이 완전히 탈리된 CoO_2 에서는 육방조밀구조의 $O1$ 층상 구조로 비가역적 상전이가 일어난다. 4.5V 정도로 과충전이 일어나면 Co 산화수가 증가하여 O-Co-O 결합 길이가 감소하고, xy 평면의 격자상수 a는 0.3% 정도 감소하지만, CoO_2 와 CoO_2 층 사이의 반발력에 의해 격자상수 c는 2% 이상 증가하기 때문에, 전체적으로 부피가 팽창한다.
- [0029] 본 발명에서는 이러한 LiCoO_2 의 특성을 조절하여 고전압 영역인 4.4V 에서도 안정하고 율 특성이 향상된 LiCoO_2 를 제공하고자 한다.
- [0030] 즉, 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에서는
- [0031] 코발트 산화물, Li 함유 화합물 및 +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물을 고상반응법으로 혼합하는 단계; 상기 혼합 단계로부터 합성된 혼합물을 100 내지 110°C에서 열처리하는 단계; 및 상기 열처리된 혼합물을 분쇄하여 균일한 입도 분포의 분말을 선별하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0032] 이때, 상기 본 발명의 방법에 있어서, 상기 코발트 산화물 및 Li 함유 화합물은 양극활물질 제조 시 통상적으로 이용된 물질들이라면 특별히 제한을 두지 않는다. 구체적으로, 상기 코발트 산화물의 대표적인 예로는 공기중에서 안정한 상(phase)을 유지하는 Co_3O_4 이 바람직하고, 상기 Li 함유 화합물의 대표적인 예로는 공기중에서 안정한 상(phase)을 유지하는 Li_2O_3 가 바람직하다.
- [0033] 또한, 본 발명의 방법에 있어서, 상기 +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물은 공기중에서 안정한 상을 유지하는 물성을 가지는 물질이면 특별히 제한하지 않으며, 대표적인 예로 Mn_3O_4 인 것이 바람직하다.
- [0034] 상기 본 발명의 방법에 있어서, 상기 코발트 산화물 : Li 함유 화합물 : +4가의 전이금속 양이온을 제공하는 화합물의 혼합비(몰비)는 Co와 Li 및 Mn 원소들을 기준으로 1 : 1 내지 5 : 0.001 내지 0.007, 구체적으로 1 : 2.3175 : 0.005인 것이 바람직하다. 이때, Li_2O_3 를 기준으로 Mn_3O_4 의 혼합비는 1 : 1,000 내지 10,000ppm, 구체적으로 3000ppm일 수 있다. 만약, 10,000ppm을 초과하는 경우 소성 시 Mn이 다른 산화물을 형성할 수 있는 단점이 발생하고, 1,000ppm 미만인 경우 높은 율특성을 나타내지 못하는 단점이 발생한다.
- [0035] 본 발명에서 상기 혼합 단계는 상온에서 paste-mixing 하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0036] 또한, 본 발명에서는 Mn 도핑을 위하여 1000°C 이상의 고온에서, 구체적으로 1090°C 온도에서 10 내지 12시간 동안 열처리를 실시할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 방법에서는 상기 열처리된 혼합물을 분쇄한 다음, 12 내지 20 μm 입도 분포의 분말을 선별하여, 본 발명의 양극활물질을 얻을 수 있다.
- [0038] 또한, 본 발명의 다른 구현예에서는
- [0039] 상기 본 발명의 방법에 의해 제조된 양극활물질로서,
- [0040] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물로 이루어진 제1양극활물질; 및 하기 화학식 2로 표시되는 층상 구조의 리튬 망간 산화물로 이루어진 제2양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다.

- [0041] [화학식 1]
- [0042] $LiM'O_2$
- [0043] [화학식 2]
- [0044] Li_2MnO_3
- [0045] 상기 식에서, M'는 Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속 원소이다.
- [0046] 이때, 상기 양극활물질은 선택적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 spinel-like 구조의 리튬 코발트 산화물로 이루어진 제3 양극활물질을 추가로 포함할 수 있다.
- [0047] [화학식 3]
- [0048] $Li_{1-x}CoO_2$
- [0049] 상기 식에서, x는 $0 < x < 1$ 이다.
- [0050] 즉, 상기 양극활물질은 상기 화학식 2로 표시되는 제2 양극활물질이 대부분 표면에 존재하고, 이에 따라 상기 화학식 3으로 표시되는 제3 양극 활물질 또한 대부분 표면에 존재하게 된다.
- [0051] 구체적으로 상기 양극활물질에서 화학식 1로 표시되는 상기 리튬 전이금속 산화물은 $LiCoO_2$ 인 것이 바람직하며, 상기 층상구조의 리튬망간산화물은 Li_2MnO_3 인 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 양극활물질에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물 : 화학식 2로 표시되는 리튬 망간 산화물, 구체적으로 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물 중에 함유된 리튬 원소 : 화학식 2로 표시되는 리튬 망간 산화물 중에 함유된 망간의 몰비는 1 : 0.3 내지 3로 한정할 수 있다. 만약, Mn 몰비가 0.3 미만이면 표면에 Li_2MnO_3 를 형성하지 못할 수 있으며, 3 이상이 되면 양극활물질 내부에 Li_2MnO_3 가 생성되지 않고 활물질 외부에 다른 망간 화합물이 형성될 가능성이 높아진다.
- [0053] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 층상 구조의 리튬 망간 산화물과 화학식 3으로 표시되는 리튬 코발트 산화물은 대부분 양극활물질 표면에 존재하는 것이 바람직하다.
- [0054] 특히, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 4.4V 이상의 전압에서 전기화학적 활성이 발현되는 것을 특징이다.
- [0055] 일반적으로 Mn 원소는 화합물 구조의 표면 쪽에 존재 (예를 들면 Co 자리에 치환)하려는 경향이 강하다. 이에 따라, 본 발명의 방법과 같이 $LiCoO_2$ 합성 시에 Mn 원소를 함께 투입하는 경우, Li 원소 주변에 Mn 원소 6개가 존재하는 flower pattern 이나, Li 층을 가운데 두고 상기 flower pattern이 위, 아래로 존재하는 Li-Li dumbbell 구조로 이루어진 양극활물질이 형성될 수 있다. 더욱이, 화합물 구조 표면에 flower pattern 이나 Li-Li dumbbell 구조가 형성되는 경우, 이들 구조 주위에 Li이 부족한 층 (Li deficient layer)이 형성될 가능성이 높다. 상기 Li 부족 층은 일반적인 $LiCoO_2$ 와 다른 상(phase)을 형성한다. 예컨대 일반적인 $LiCoO_2$ 의 경우 Li 이온이 움직일 수 있는 방향이 2-차원 평면 (dimensional)으로 한정되어 있는 것에 반하여, Li 부족 층의 경우 ($Li_{1-x}CoO_2$) 스피넬 같은 3차원 평면 구조를 가지게 되므로, Li 이온이 보다 쉽고 빠르게 이동할 수 있게 된다. 따라서, 본 발명의 양극활물질은 충방전 시 $LiCoO_2$ 에 대비하여 격자상수 c축의 변화가 낮아져서, 구조적 안정성을 확보할 수 있으므로, 고전압 영역에서 안정하고 유효 특성이 향상될 수 있다.
- [0056] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에서는
- [0057] 양극 집전체; 및
- [0058] 상기 양극 집전체 상에 도포된 상기 본 발명의 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다. 상기 양극은 선택적으로 도전재, 바인더, 충전제 등을 포함할 수 있다.
- [0059] 이때, 상기 도전재는 통상적으로 양극활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된

다.

- [0060] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 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. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 볼칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [0061] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0062] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 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.
- [0063] 본 발명은 상기 양극 합제를 N-메틸피롤리돈(NMP) 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조하는 이차전지용 양극을 제공한다.
- [0064] 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 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0065] 또한, 본 발명의 또 다른 구현예에서는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극과 음극, 분리막 및 리튬 함유 비수계 전해액으로 구성되어 있다.
- [0066] 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 도전재, 바인더, 충전제 등의 성분들이 포함될 수 있다.
- [0067] 상기 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.
- [0068] 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.
- [0069] 상기 분리막은 양극과 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, 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.

- [0070] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0071] 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, 디메틸술폰, 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.
- [0072] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0073] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_3NI_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.
- [0074] 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 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 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 sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0076] 상기와 같은 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0077] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(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); 전력 저장장치 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 진술한 바와 같은 본 발명의 상세한 설명에서는 구체적인 실시예에 관해 설명하였다. 그러나 본 발명의 범주에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 변형이 가능하다. 본 발명의 기술적 사상은 본 발명의 기술한 실시예에 국한되어 정해져서는 안되며, 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0079] **실시예**
- [0080] 실시예
- [0081] Co과 Li 및 Mn의 몰비가 1 : 2.3175 : 0.005이 되도록 Li_2CO_3 과 Co_3O_4 및 Mn_2O_4 를 혼합하였다. 그 다음으로, 상기 혼합물을 1090℃ 온도에서 10시간동안 열처리를 진행하여 층상 구조로 안정화된 $LiCoO_2$ 및 Li_2MnO_3 로 이루어진 양극활물질을 합성하였다. 양극활물질을 합성한 후에 밀도 특성의 측정을 위해, 합성된 양극활물질을 분쇄, 분급하여 건조시켰다.

[0082] 그 다음으로, 상기 LiCoO₂ 및 Li₂MnO₃ 로 이루어진 양극활물질 100g을 500ml의 반응기에 넣고 N-메틸피롤리돈 (NMP)과 도전재(카본블랙) 및 바인더(PVDF)를 투입하고, 믹서를 이용하여 혼련하여 양극 합제를 합성 다음, 알루미늄 호일상에 상기 양극 합제를 압착 건조하여 양극을 제작하였다.

[0083] 그 다음으로, 상기 제조한 양극과 리튬호일을 상대전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(두께 25μm)을 분리막으로 하고, 1 몰 LiPF₆을 함유하는 에틸렌 카보네이트: 디메틸 카보네이트=1:1(부피비) 혼합용매로 이루어진 비수 전해액을 사용하여 리튬 전지의 통상적인 제조공정에 따라 코인 전지(coin cell)를 제조하였다.

[0084] 비교예

[0085] Li과 Co의 몰비가 1.025:1이 되도록 Li₂CO₃과 Co₃O₄를 혼합하고, 상기 실시예 1과 같은 열처리조건으로 1, 2차 열처리를 진행하여 LiCoO₂ 활물질을 합성하였다.

[0086] 그 다음으로, 상기 LiCoO₂ 활물질에 MnO₂를 첨가하여 지르코니아 불과 함께 불밀을 이용해 혼합한 후, 다시 1, 2차 열처리를 수행하였다. 반응 완결 후에는 밀도 특성의 측정을 위해, 합성된 양극활물질을 분쇄, 분급하여 건조시킨 후 일정한 조건으로 다져진 상태의 밀도를 측정하였다.

[0087] 그 다음으로, 상기 LiCoO₂ 및 Li₂MnO₃ 로 이루어진 양극활물질 100g을 500ml의 반응기에 넣고 N-메틸피롤리돈 (NMP)과 도전재(카본블랙) 및 바인더(PVDF)를 투입하고, 믹서를 이용하여 혼련하여 양극 합제를 합성 다음, 알루미늄 호일상에 상기 양극 합제를 압착 건조하여 양극을 제작하였다.

[0088] 그 다음으로, 상기 제조한 양극과 리튬호일을 상대전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(두께 25μm)을 분리막으로 하고, 1몰 LiPF₆을 함유하는 에틸렌 카보네이트: 디메틸 카보네이트=1:1(부피비) 혼합용매로 이루어진 비수 전해액을 사용하여 리튬 전지의 통상적인 제조공정에 따라 코인 전지(coin cell)를 제조하였다.

[0089] 실험예 1. 방전 용량

[0090] 상기 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 코인 셀의 방전용량을 평가하여 하기 표에 나타내었다. 또한, 이들 각각의 코인 셀에 있어서 충방전 특성을 조사하여 표 1에 나타내었다.

[0091] 상기 방전 용량은 상기 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 코인 하프 셀을 첫 번째 사이클에서 0.1C의 속도 (C-rate)로 전압이 4.4V가 될 때까지 충전시킨 다음, 4.4V의 정전압 조건에서 전류가 0.05C가 될 때까지 더 충전시켰다. 이후, 10분간 휴지(rest)하였다. 이어서, 상기 각 코인 하프 셀을 0.1C의 속도로 전압이 3.0V가 될 때까지 방전시켜 그때의 방전용량을 평가하였다. 상기 "C"는 셀의 방전속도로서, 셀의 총 용량을 총 방전시간으로 나누어 얻어진 값을 의미한다.

[0092] 또한, 상기 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 코인 하프 셀을 정전류(0.1C) 및 정전압(4.4V, 0.05C cut-off) 조건에서 충전시킨 후, 10분간 휴지(rest)하고, 정전류(0.1C, 2.0C) 조건하에서 2.5V가 될 때까지 방전시켜 상기 각 코인 하프 셀의 고율 방전 특성을 평가하였다. 상기 코인 하프 셀에서 고율 방전 특성을 하기 표에 나타내었다.

[0093] 이때, 고율 방전 특성은 하기 수학적 식 1에 의하여 계산될 수 있다.

[0094] [수학적 식 1] 고율 방전 특성 (%) = (셀을 2.0C로 방전시킬 때의 방전용량)/(셀을 0.1C의 속도로 방전시킬 때의 방전용량)*100

표 1

		1 st Charge (mAh/g)	1 st Discharge (mAh/g)	Efficiency (%)	0.1C Capacity (mAh/g)	1C Capacity (mAh/g)	2C Capacity (mAh/g)	1C Rate (%)	2C Rate (%)
4.40V	실시예	179.9	176.3	98.0	176.1	170.8	166.0	97.0	94.2
	비교예	177.7	172.4	97.0	172.4	163.7	158.9	94.9	92.2

- [0096] 상기 표로부터, 실시예의 코인 셀에서 양극의 방전용량 및 단위부피당 방전용량은 비교예의 경우에 비하여 개선됨을 알 수 있었다. 또한, 실시예의 코인 셀은 비교예의 경우에 비하여 고율 방전 특성이 우수한 것으로 나타났다. 여기서, '고율 방전 특성'이 우수하다는 것은 방전속도(C-rate)의 증가에 따른 정규화된 용량(즉, 용량 유지율)의 감소율이 작은 것을 의미한다.
- [0097] 이와 같이, LiCoO_2 합성 시에 Mn 원소를 함께 투입하면, 리튬 코발트 산화물 합성 시 Mn 원소를 따로 투입하여 합성하는 것보다 c 축의 변화가 작아지면서 구조적 안정성을 확보할 수 있어, 고전압 영역에서 안정하고 율 특성이 향상된 양극활물질과 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.