

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 4/02 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월03일 10-0555972 2006년02월21일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2000-0057868 2000년10월02일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2002-0026655 2002년04월12일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 에스케이씨 주식회사
 경기 수원시 장안구 정자1동 633번지

(72) 발명자 매니반안벤카테산
 미국뉴저지0705494레저바로드파싯패니

 박치균
 미국뉴저지07836플란더스99오크우드빌리지#2

 최철
 미국뉴저지074584에케르트팜로드새들리버

 이존하
 충청남도천안시두정동극동아파트105동1604호

 임동준
 충청남도천안시쌍용동쌍용모란아파트A1동1101호

(74) 대리인 백남훈
 이학수

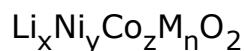
심사관 : 채희각

(54) 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 2차전지

요약

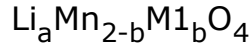
본 발명은 화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 2로 표시되는 리튬 망간 산화물을 포함하는 캐소드 활물질과, 이를 채용하고 있는 리튬 2차 전지를 제공한다.

화학식 1



상기식중, M은 Fe, Ga, Ge, Al, Ti, V, Cu, Zn, Mn, Si, P, Nb, Ta, Zr, Zn, Sn, Sb, Pt, In, Ag, Au, Bi, Pd, W 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상이고, x는 0.5 내지 1이고, y는 0.65 내지 0.90이고, z는 0.05 내지 0.30이고, n은 0.05 내지 0.225이고,

화학식 2



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이고, b는 0 내지 0.2이고, M1은 Co, Cr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다. 본 발명에 따른 캐소드 활물질은 용량 및 사이클 특성이 우수하며, 비가역손실 및 과충전되는 것을 억제할 수 있어서 안전성이 우수할 뿐만 아니라 제조단가가 저렴하고 고온에서의 저장 및 사이클 특성이 우수하다. 따라서 이러한 캐소드 활물질을 채용하면 고용량이면서 사이클 수명이 우수하고 값싼 리튬 2차전지를 만들 수 있게 된다.

대표도

도 5

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 합성에 3에 따른 캐소드 활물질의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 도면이고,

도 2는 CR 2320 코인셀의 조립 도식도이고,

도 3은 합성에 3에 따른 캐소드 활물질의 1차 충전 용량 특성을 나타낸 도면이고,

도 4는 합성에 4에 따른 캐소드 활물질의 1차 충전 용량 특성을 나타낸 도면이고,

도 5는 실시예 1에 따라 제조된 전지의 방전용량 특성을 나타낸 도면이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

220... 티타늄 메쉬 집전체 221... 캐소드 활물질층

222... 캐소드 케이징 223... 니켈 메쉬 집전체

224... 리튬 박막 애노드 225... 셀가드 세퍼레이터

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 캐소드 활물질 및 이를 채용하고 있는 리튬 2차전지에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 멀티폴 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과 스피넬 구조를 갖는 리튬 망간 산화물을 혼합하여 만든 캐소드 활물질, 이를 채용함으로써 용량과 사이클 특성이 우수하고 안전성 및 고온 성능이 개선된 리튬 2차전지에 관한 것이다.

리튬 니켈 산화물 (LiNiO₂)은 리튬 코발트 산화물 (LiCoO₂)과 함께 리튬 2차전지용 캐소드 활물질로서 널리 사용되고 있다. 리튬 니켈 산화물은 초기 용량면에서는 리튬 코발트 산화물에 비하여 보다 우수하지만, 충방전과정이 반복적으로 진행됨에 따라 리튬-니켈 격자 위치간 자리 바뀜 현상 (disordering)에 따라 용량이 급격하게 감소하는 문제점이 있다.

상기한 바와 같은 문제점을 극복하기 위한 방안으로서, 니켈 원소의 일부를 다른 전이금속으로 치환하는 연구가 활발하게 진행되어 왔다. 그 일례로서 니켈 원소의 일부를 코발트로 치환한 리튬 복합 산화물(LiNiCoO₂)이 제안된 바 있다.

그런데, 이 리튬 복합 산화물은 코발트가 구조적 안정성 및 열적 안전성을 제공하여 리튬 니켈 산화물의 경우와 비교하여 용량과 사이클 특성 및 수명 특성이 개선되는 잇점이 있지만, 코발트가 다른 금속에 비하여 고가인 편이다. 따라서 코발트의존도를 줄이고 이를 값싼 다른 금속 원소로 대체하고자 하는 시도가 많이 이루어졌다.

이러한 노력에 대한 구체적인 예로서, 미국 특허 제5,783,333호에는 $Li_xNi_yCo_zM_nO_2$ 으로 표시되는 리튬 니켈 코발트 산화물을 포함하는 캐소드가 개시하고 있다. 상기식중, M은 알루미늄(Al), 티탄(Ti), 텅스텐(W), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 마그네슘(Mg), 탄탈륨(Ta) 및 실리콘(Si)중에서 선택되며, x는 0 내지 1이며, $y+z+n$ 의 합은 약 1이고, n은 0 내지 0.25이고, y와 z은 0보다 크고 z/y 비는 0 내지 1/3이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

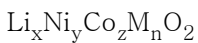
이에 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과 스피넬 구조를 갖는 리튬 망간 산화물을 혼합함으로써 값싸고 비가역손실이 줄어들고 안전성이 우수하고 고용량이면서 싸이클 특성 및 고온 성능이 우수한 캐소드 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 캐소드 활물질을 채용함으로써 안전성, 용량, 고온 성능 및 싸이클 특성이 우수한 리튬 2차전지에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 리튬 망간 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질을 제공한다.

<화학식 1>



상기식중, M은 Fe, Ga, Ge, Al, Ti, V, Cu, Zn, Mn, Si, P, Nb, Ta, Zr, Zn, Sn, Sb, Pt, In, Ag, Au, Bi, Pd, W 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상이고,

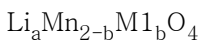
x는 0.5 내지 1이고, y는 0.65 내지 0.90이고, z은 0.05 내지 0.30이고, n은 0.05 내지 0.225이고,

<화학식 2>



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이다.

<화학식 3>



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이고, $0 < b \leq 0.2$ 이고, M1은 Co, Cr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

상기 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물에서 M이 Mn, Al 그리고 Ga을 포함하거나 Al과 Ga를 포함하는 것이 바람직하다. 그리고 화학식 2 또는 3의 리튬 망간 산화물이 $LiMn_2O_4$, Co, Cr, Ti중 1개 이상의 원소를 포함하는 망간계 스피넬(spinel) 화합물인 것이 바람직하다. 그리고 이러한 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과 화학식 2 또는 3의 리튬 망간 산화물의 혼합중량비는 90:10 내지 30:70인 것이 바람직하다.

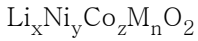
본 발명의 두번째 기술적 과제는 화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 리튬 망간 산화물을 포함하는 캐소드 활물질을 포함하며, 방전시 리튬 이온을 포획하며, 충전시 리튬 이온을 방출하는 캐소드;

균일상 흑연 입자, 균일상 비흑연 입자 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 충전시 리튬을 인터칼레이션하고, 방전시 리튬을 디인터칼레이션하는 애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 삽입되는 세퍼레이터; 및

리튬 이온에 대하여 전도성을 갖고 있고, 리튬염과 유기용매로 구성된 전해액;을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지에 의하여 이루어진다.

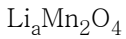
<화학식 1>



상기식중, M은 Fe, Ga, Ge, Al, Ti, V, Cu, Zn, Mn, Si, P, Nb, Ta, Zr, Zn, Sn, Sb, Pt, In, Ag, Au, Bi, Pd, W 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상이고,

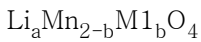
x는 0.5 내지 1이고, y는 0.65 내지 0.90이고, z는 0.05 내지 0.30이고, n은 0.05 내지 0.225이고,

<화학식 2>



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이다.

<화학식 3>



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이고, $0 < b \leq 0.2$ 이고, M1은 Co, Cr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

삭제

삭제

삭제

이하, 본 발명에 따른 캐소드 활물질에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물인 $\text{LiNi}(\text{Co}, \text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3)\text{O}_2$ 는 코발트 자리를 다중 금속 원소로 치환하여 코발트 자리 및 니켈 자리에 상기 금속을 보유함으로써 화합물의 안전성을 개선하고 고용량이면서 물질의 제조단가가 매우 낮아진다. 상기 $\text{M}_1, \text{M}_2, \text{M}_3$ 으로는 Mn, Al, Ga를 각각 사용하는 것이 화합물의 안정성 및 용량 측면에서 바람직하다.

한편, 화학식 3으로 표시되는 리튬 망간 산화물은 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M1}_b\text{O}_4$ 으로 표시되며, 특히 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 화합물은 LiMn_2O_4 , Co, Cr, Ti중 1개 이상의 원소를 포함하는 망간계 스피넬 화합물인 것이 바람직하다.

상기 리튬 망간 산화물 LiMn_2O_4 은 가격이 저렴하고 열적 안전성이 우수하며, 고용량 특성을 유지하면서 안전성이 우수한 전극을 만들 수 있다. 그리고 과충전 조건 및 고온에서도 LiNiO_2 또는 LiCoO_2 에 비하여 안전한데, 그 이유는 MnO_2 분해동안에 에너지와 산소량이 줄기 때문이다. 그래서 과충전된 LiMn_2O_4 전극은 일반적으로 위험한 분해반응을 일으키지 않는다. 단지 400°C에서 분해된 MnO_2 가 산소를 방출하면서 Mn_2O_3 으로 변화된다.

따라서, 이러한 LiMn_2O_4 를 멀티플 도핑된 LiNiCoO_2 와 혼합하여 사용하면 용량특성이 우수하면서 비가역손실이 작고 과충전되는 것을 방어할 수 있어서 안전성이 증가하고, 열적 안전성과 사이클 특성이 우수하다.

한편, LiMn_2O_4 은 45°C 정도의 고온에서 저장 및 싸이클 특성이 감소되는데, 이는 상기 LiMn_2O_4 화합물내의 망간 이온이 전해질 지지염과 과량의 물의 반응으로부터 비롯된 HF에 의하여 일부 용해되기 때문이다. 이와 같은 망간 용해 현상은 멀티플 도핑된 LiNiCoO_2 의 부가로 억제되어 구조의 안정성이 도모된다. 이와 같이 망간 용해가 억제되는 효과는 하기 실험예에 의하여 확인가능하다.

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 전해질(1M LiPF_6 EC/DEC)과 LiMn_2O_4 와 혼합하고 이를 완전히 밀봉하고 80°C에서 10일동안 저장한다. 그 후, 이온 결합 플라즈마(ICP) 및 이온 크로마토그래피 측정법에 따라 HF 및 Mn 농도를 측정하였다. HF 및 Mn 농도는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 물질의 중량 퍼센트가 증가함에 따라 감소하였다. 이것은 도핑된 LiNiO_2 물질을 스핀넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 와 혼합하면 망간 용해를 줄인다는 것을 알 수 있다.

그리고 LiMn_2O_4 와 멀티플 도핑된 LiNiCoO_2 를 혼합하면, 전지의 고온 성능 예를 들어 고온에서의 저장 성능(storage performance)이 개선된다. 이러한 효과는 하기 실험예에 의하여 확인가능하다.

캐소드 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 80%와 LiMn_2O_4 20%의 혼합물을 사용한 블랜드 캐소드 및 그래파이트 애노드를 이용한 경우에 있어서의 고온에서의 저장성능을 조사한다. 그 결과, 이 전지의 저장용량(저장후 용량/원래 용량)은 캐소드 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 와 LiMn_2O_4 를 각각 사용한 경우에 비하여 우수하다. 그러므로 멀티플 도핑된 LiNiCoO_2 화합물은 고온 성능을 개선하기 위한 첨가제 역할을 수행한다는 것을 알 수 있다.

그리고 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물은 제조단가가 비싼 편이다. 하지만, 이를 LiMn_2O_4 과 혼합하면서 이의 블랜딩비를 변화하여 비용량이 매우 증가된 LiNiCoO_2 를 얻을 수 있으므로 저렴한 제조단가로 용량 특성이 우수한 캐소드 활물질을 얻을 수 있다.

화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물 LiNiCoO_2 와 화학식 2의 리튬 니켈 망간 산화물의 혼합중량비는 90:10 내지 30:70인 것이 바람직하며, 특히 50:50인 것이 바람직하다. 만약 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 보탈트 산화물과 화학식 2의 리튬 망간 산화물의 혼합중량비가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 저장용량 특성이 저하되는 문제점이 있다.

본 발명에 따른 캐소드 활물질을 채용한 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 리튬 2차전지 및 그의 제조방법에 살펴보면 다음과 같다.

먼저, 화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 2로 표시되는 리튬 망간 산화물을 소정중량비로 혼합하여 캐소드 활물질을 얻고, 여기에 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 캐소드 활물질 조성물을 준비한다. 이 캐소드 활물질 조성물을 캐소드 집전체상에 코팅 및 건조하여 활물질층을 형성하여 캐소드를 만든다. 이 캐소드는 방전시 리튬 이온을 포획하며, 충전시 리튬 이온을 방출한다.

애노드 활물질 물질로는 고용량인 리튬 삽입 가역성이 우수하고 평균 방전 전압이 높은 물질을 사용한다. 이러한 물질의 예로는 흑연 카본, 비흑연 카본, 이들의 혼합물이 있다. 이러한 애노드 활물질에 필요한 경우에는 결합제를 혼합하여 이를 애노드 집전체상에 코팅 및 건조하여 애노드를 제조한다. 이렇게 얻어진 애노드는 충전시 리튬 이온을 인터칼레이션하고 방전시 리튬을 디인터칼레이션한다.

상기 캐소드와 애노드사이에 세퍼레이터를 삽입하여 전극 구조체를 형성한다. 이 때 세퍼레이터는 리튬 이온에 대하여 전도성을 갖고 있는 전해액을 함침하고 있다.

상기 전극 구조체를 와인딩하거나 접거나 또는 라미네이션하여 이를 케이스내에 넣고 밀봉함으로써 리튬 2차전지를 완성한다.

본 발명의 리튬 2차전지에서 전해액은 리튬염과 용매로 구성된다. 유기용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ -부티로락톤, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸 1,3-디옥솔란, 디에틸 에테르, 술폴란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이

트, 아니솔, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, i-프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 그 혼합물을 사용한다. 바람직하게는 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 혼합물, 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합물, 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트의 혼합물, 에틸렌 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합물을 사용하는 것이다.

상기 리튬염으로는 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 중에서 선택된 하나 이상을 사용한다.

이하, 본 발명을 하기 합성에 및 실시예를 들어 상세히 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예 및 합성예로 한정되는 것은 아니다.

합성예 1. LiMn_2O_4 의 제조

Li_2CO_3 0.25몰과 MnCO_3 1몰의 혼합물을 부룬덤 그라인딩 미디어(burundum grinding media)가 장착된 플라스틱 용기 내에서 16시간동안 충분히 혼합하였다. 이어서, 상기 혼합물 분말을 체로 걸러 입경 $100\mu\text{m}$ 정도의 분말만을 모았다. 이 혼합물 분말을 공기중에서 750°C 에서 24시간동안 가열하고 실온으로 냉각하였다.

얻어진 결과물을 분쇄하여 $50\mu\text{m}$ 이하의 입경으로 만든다. 이후, 그라인딩 및 재가열과정을 반복하여 단일상을 갖는 LiMn_2O_4 을 얻었다.

합성예 2. $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 제조

Li_2CO_3 의 함량이 1.05몰이고 MnCO_3 의 함량이 2.00몰인 것을 제외하고는, 합성예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 합성하였다.

상기 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 은 리튬이 과량으로 존재하므로 합성동안 및 구조적 변형시 리튬 일부가 손실되더라도 싸이클 특성이 양호하게 유지된다. 따라서 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 을 사용한 경우는 LiMn_2O_4 를 사용한 경우와 비교하여 싸이클 특성이 개선된다.

합성예 3. $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$ 의 제조

LiOH 1몰, NiO 0.65몰, Co_3O_4 0.275몰, MnCO_3 0.025몰, Al_2O_3 0.025몰 및 Ga_2O_3 0.025몰의 혼합물을 부룬덤 그라인딩 ELD 미디어(burundum grinding media)가 장착된 플라스틱 용기내에서 16시간동안 충분히 혼합하였다. 이어서, 상기 혼합물 분말을 체로 걸러 입경 $25\mu\text{m}$ 정도의 분말만을 모았다. 이 혼합물 분말을 알루미늄 도가니에 넣고, 이를 퍼니스에 넣어 산소 가스 분위기하에서 300°C 에서 12시간 이상, 500°C 에서 19시간이상 가열한 후, 이를 실온으로 냉각하였다.

그 후, 상기 결과물을 다시 재분쇄한 다음, 750°C 에서 16시간동안 재가열하였다. 이어서, 이러한 재분쇄 및 재가열과정을 수차례 반복하여 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$ 을 얻었다. 이 화합물의 X선 회절 실험을 실시하였고, 그 결과는 도 1과 같다. 도 1을 참조하면, 상기 화합물이 단일상을 갖는다는 것을 알 수 있었다.

그리고 과충전상태에서의 상기 합성예 3에 따른 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$ 의 1차 충전용량을 조사하였다. 이 때 과충전전압은 4.7V였다. 합성예 3에 따른 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.20}(\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_2$ 의 충전용량을 측정하기 위하여 다음과 같은 방법에 따라 전지를 만들었다.

즉, 합성예 3에 따라 제조된 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$ 5g을 아세틸렌 블랙 0.5g과 혼합하여 예비가열하고 이를 스테인레스 스틸볼과 함께 5 내지 30분동안 진공건조하였다. 이어서, 상기 혼합물에 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) 0.4g(듀폰사)을 부가하여 이를 슈트로 만들었다. 이 슈트를 적절한 크기로 절단하여 캐소드를 제조하였다.

애노드로서 리튬 박막을 이용하고 세퍼레이타로는 셀가드 세퍼레이타를 이용하였고, 캐소드 집전체로는 티타늄 메쉬가 사용되며, 애노드 집전체로는 니켈 메쉬가 사용되었다.

상기 캐소드, 애노드 및 세퍼레이타를 이용하여 도 2에 도시된 바와 같은 CR 2320 코인셀을 조립하여 밀봉하였다. 도 2에서 참조번호 20은 티타늄 메쉬(EXMET) 집전체를 나타내고, 21은 캐소드 활물질층을 나타내고, 22은 스테인레스 스틸(SS304) 캐소드 케이징(casing)을 나타내고, 23은 니켈 메쉬(EXMET) 집전체를 나타내고, 24는 리튬 박막 애노드를 나타내고, 25는 셀가드 세퍼레이타를 나타낸다.

그리고 전해액으로는 LiPF_6 (Grant Chemical) 1M (EC:DEC:DMC=1:1:1 중량비)을 사용하였다.

도 3는 상기와 같이 제조된 전지를 이용하여 합성예 3에 따른 캐소드 활물질의 1차 충전 용량 특성을 도시한 것이다. 이를 참조하면, 상기 화합물의 1차 충전용량은 200mAh/g이라는 것을 알 수 있었다.

합성예 4. $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.20}(\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_2$ 의 제조

NiO , Co_3O_4 , MnCO_3 , Al_2O_3 및 Ga_2O_3 의 함량이 각각 0.65몰, 0.2몰, 0.05몰, 0.05몰 및 0.05몰으로 변화된 것을 제외하고는, 합성예 3과 동일한 방법에 따라 실시하여 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.20}(\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_2$ 을 제조하였다.

상기 합성예 3의 경우와 동일한 방법에 따라 과충전상태에서의 상기 합성예 4에 따라 제조된 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.20}(\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_2$ 의 1차 충전용량을 조사하였다. 이 때 과충전전압은 4.7V였다.

도 4는 상기 화합물의 1차 충전용량 특성을 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 상기 화합물의 1차 충전용량은 215mAh/g으로서, 충전용량 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

실시예 1.

50:50 혼합중량비로 혼합되어 있는 합성예 1에 따라 제조된 LiMn_2O_4 2.5g과 합성예 3에 따라 제조된 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$ 2.5g을 아세틸렌 블랙 0.5g과 혼합하여 예비가열하고 이를 스테인레스 스틸볼과 함께 5 내지 30분동안 진공건조하였다. 이어서, 상기 혼합물에 PTFE 0.4g(듀폰사)을 부가하여 이를 슈트로 만들었다. 이 슈트를 적절한 크기로 절단하여 캐소드를 제조하였다.

애노드로서 리튬 박막을 이용하고 세퍼레이타로는 셀가드 세퍼레이타를 이용하였고, 캐소드 집전체로는 티타늄 메쉬가 사용되며, 애노드 집전체로는 니켈 메쉬가 사용되었다.

상기 캐소드, 애노드 및 세퍼레이타를 이용하여 도 2에 도시된 바와 같은 CR 2320 코인셀을 조립하여 밀봉하였다. 그리고 전해액으로는 LiPF_6 (Grant Chemical) 1M (EC:DEC:DMC=1:1:1 중량비)을 사용하였다.

상기 전지의 1차 방전용량 특성을 조사하여 도 5에 나타내었다. 도 2에서 전압 컷오프 범위는 4.3-3.0V이며, 방전용량은 c/5 율(rate)에서 측정한 것이다.

도 5를 참조하면, 방전용량은 약 135mAh/g으로서, LiMn_2O_4 를 사용한 경우(방전용량 :160mAh/g)와 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$ 를 사용한 경우(방전용량 :115mAh/g)에서의 용량의 평균값과 거의 일치한다는 것을 알 수 있다.

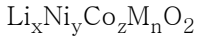
발명의 효과

본 발명에 따른 캐소드 활물질은 용량 및 사이클 특성이 우수하며, 비가역손실 및 과충전되는 것을 억제할 수 있어서 안전성이 우수할 뿐만 아니라 제조단가가 저렴하다. 또한, 고온에서의 저장 및 사이클 특성이 우수하다. 따라서 이러한 캐소드 활물질을 채용하면 고용량인면서 사이클 수명이 우수하고 값싼 리튬 2차전지를 만들 수 있게 된다.

(57) 청구의 범위**청구항 1.**

화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 2로 표시되는 리튬 망간 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

<화학식 1>



상기식중, M은 Fe, Ga, Ge, Al, Ti, V, Cu, Zn, Mn, Si, P, Nb, Ta, Zr, Zn, Sn, Sb, Pt, In, Ag, Au, Bi, Pd, W 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상이고,

x는 0.5 내지 1이고, y는 0.65 내지 0.90이고, z는 0.05 내지 0.30이고, n은 0.05 내지 0.225이고,

<화학식 2>



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이다.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과 화학식 2의 리튬 망간 산화물의 혼합비가 90:10 내지 30:70 중량비인 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물에서 M이 Mn, Al 및 Ga을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물에서 M이 Al과 Ga을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 화학식 2의 리튬 망간 산화물이 LiMn_2O_4 인 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

청구항 6.

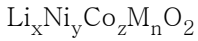
화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 2로 표시되는 리튬 망간 산화물을 포함하는 캐소드 활물질을 포함하며, 방전시 리튬 이온을 포획하며, 충전시 리튬 이온을 방출하는 캐소드;

균일상 흑연 입자, 균일상 비흑연 입자 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 충전시 리튬을 인터칼레이션하고, 방전시 리튬을 디인터칼레이션하는 애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 삽입되는 세퍼레이터; 및

리튬 이온에 대하여 전도성을 갖고 있고, 리튬염과 유기용매로 구성된 전해액;을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

<화학식 1>



상기식중, M은 Fe, Ga, Ge, Al, Ti, V, Cu, Zn, Mn, Si, P, Nb, Ta, Zr, Zn, Sn, Sb, Pt, In, Ag, Au, Bi, Pd, W 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상이고,

x는 0.5 내지 1이고, y는 0.65 내지 0.90이고, z는 0.05 내지 0.30이고, n은 0.05 내지 0.225이고,

<화학식 2>



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이다.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 캐소드 활물질에서 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과 화학식 2의 리튬 망간 산화물의 혼합비가 90:10 내지 30:70 중량비인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물에서 M이 Mn, Al 그리고 Ga을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 9.

제6항에 있어서, 상기 화학식 1의 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물에서 M이 Al과 Ga을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 10.

제6항에 있어서, 상기 화학식 2의 리튬 망간 산화물이 LiMn_2O_4 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

청구항 11.

제6항에 있어서, 상기 전해액이 유기용매가 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, γ -부티로락톤, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥소란, 4-메틸 1,3-디옥소란, 디에틸 에

테르, 술폰란, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 아니솔, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 메틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, i-프로필 아세테이트, n-부틸 아세테이트, 에틸 메틸 카보네이트 및 그 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

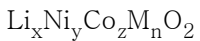
청구항 12.

제6항에 있어서, 상기 리튬염이 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCl , LiBr , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 중에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

청구항 13.

화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 3으로 표시되는 리튬 망간 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

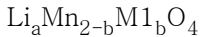
<화학식 1>



상기식중, M은 Fe, Ga, Ge, Al, Ti, V, Cu, Zn, Mn, Si, P, Nb, Ta, Zr, Sn, Sb, Pt, In, Ag, Au, Bi, Pd, W 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상이고,

x는 0.5 내지 1이고, y는 0.65 내지 0.90이고, z는 0.05 내지 0.30이고, n은 0.05 내지 0.225이고,

<화학식 3>



상기식중, a는 0.98 내지 1.02이고, $0 < b \leq 0.2$ 이고, M1은 Co, Cr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

청구항 14.

제1항 또는 제13항에 있어서, 상기 화학식 1의 캐소드 활물질이 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.20}(\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는 캐소드 활물질.

청구항 15.

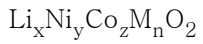
화학식 1로 표시되는 멀티플 도핑된 리튬 니켈 코발트 산화물과, 화학식 3으로 표시되는 리튬 망간 산화물을 포함하는 캐소드 활물질을 포함하며, 방전시 리튬 이온을 포획하며, 충전시 리튬 이온을 방출하는 캐소드;

균일상 흑연 입자, 균일상 비흑연 입자 또는 이들의 혼합물을 포함하며, 충전시 리튬을 인터칼레이션하고, 방전시 리튬을 디인터칼레이션하는 애노드;

상기 캐소드와 애노드 사이에 삽입되는 세퍼레이터; 및

리튬 이온에 대하여 전도성을 갖고 있고, 리튬염과 유기용매로 구성된 전해액을 구비하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지.

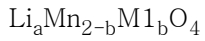
<화학식 1>



상기식중, M은 Fe, Ga, Ge, Al, Ti, V, Cu, Zn, Mn, Si, P, Nb, Ta, Zr, Zn, Sn, Sb, Pt, In, Ag, Au, Bi, Pd, W 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택된 2개 이상이고,

x는 0.5 내지 1이고, y는 0.65 내지 0.90이고, z는 0.05 내지 0.30이고, n은 0.05 내지 0.225이고,

<화학식 3>



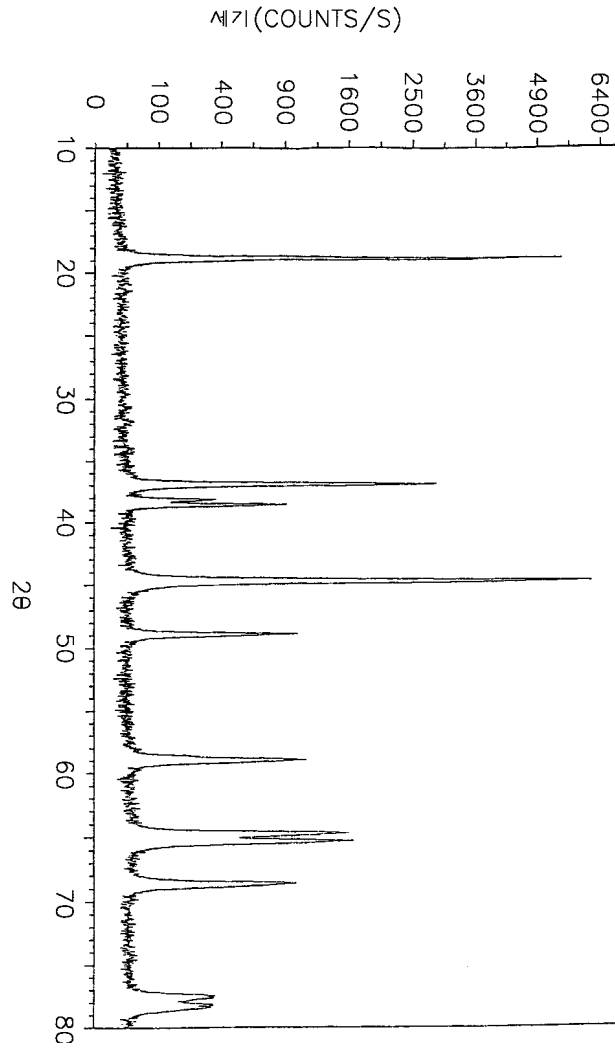
상기식중, a는 0.98 내지 1.02이고, $0 < b \leq 0.2$ 이고, M1은 Co, Cr 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다.

청구항 16.

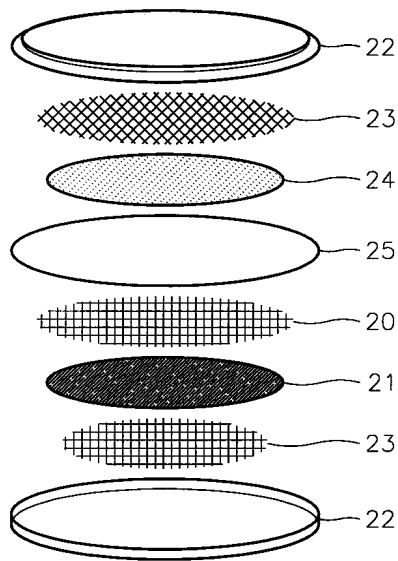
제6항 또는 제15항에 있어서, 상기 화학식 1의 캐소드 활물질이 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.275}(\text{Mn}_{0.025}\text{Al}_{0.025}\text{Ga}_{0.025})\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.20}(\text{Mn}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

도면

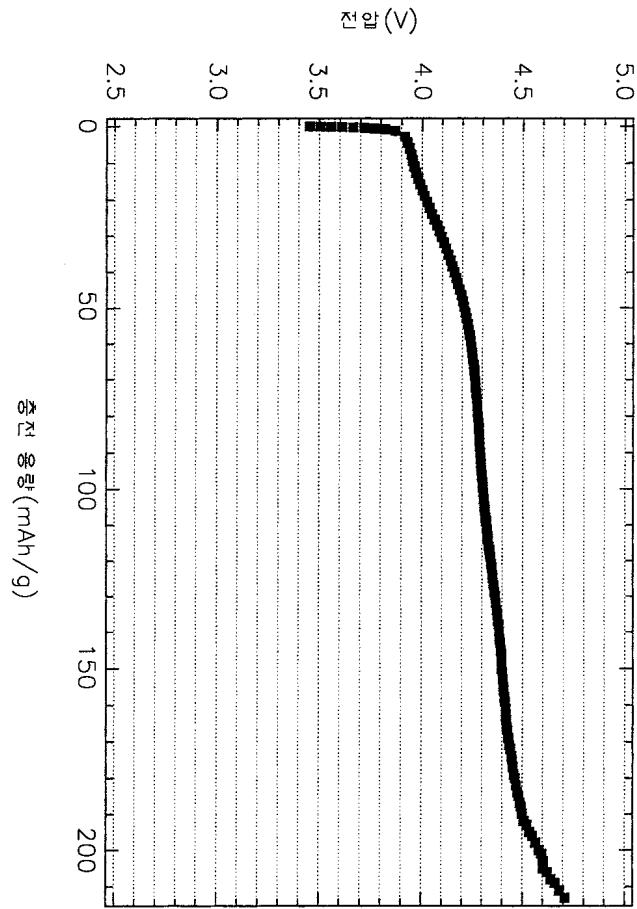
도면1



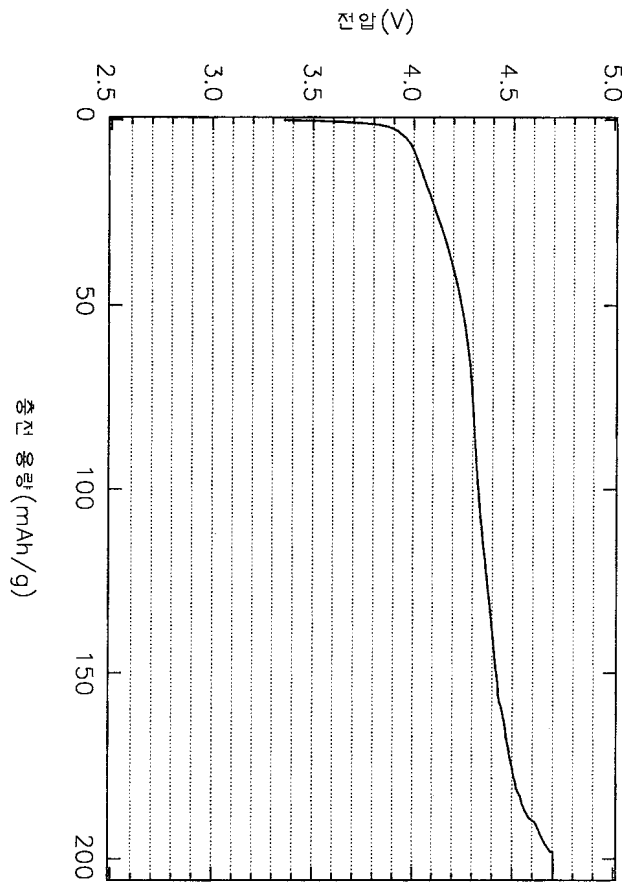
도면2



도면3



도면4



도면5

