

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2019/112399 A2

2019년 6월 13일 (13.06.2019) WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/325 (2010.01) C01G 51/00 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015618
- (22) 국제출원일: 2018년 12월 10일 (10.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0168694 2017년 12월 8일 (08.12.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박성빈 (PARK, Sung Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 유민규 (YOU, Min Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 조치호 (JO, Chi Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 허혁 (HUR, Hyuck); 34122 대전

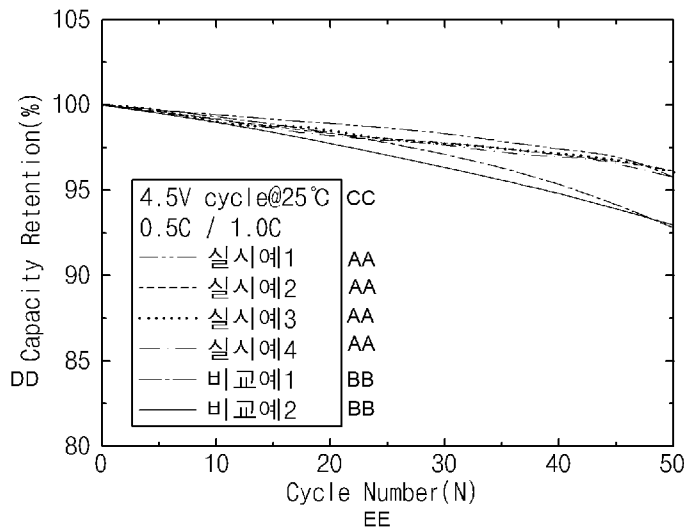
시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 황진태 (HWANG, Jin Tae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(54) Title: LITHIUM COBALT-BASED CATHODE ACTIVE MATERIAL, PRODUCTION METHOD THEREFOR, CATHODE AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 코발트계 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 양극 및 이차 전지



AA ... Example
 BB ... Comparative example
 CC ... 1.5 V cycle@25°C
 DD ... Capacity retention (%)
 EE ... Cycle number (N)

(57) Abstract: The present invention relates to a lithium cobalt-based cathode active material comprising sodium and calcium, wherein the total amount of sodium and calcium is from 150 ppm to 500 ppm on the basis of the total weight of the lithium cobalt-based cathode active material; and a method for producing the same.

(57) 요약서: 본 발명은, 나트륨 및 칼슘을 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 상기 나트륨 및 칼슘의 총량이 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm인 리튬 코발트계 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.



WO 2019/112399 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

명세서

발명의 명칭: 리튬 코발트계 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 양극 및 이차 전지

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2017년 12월 8일에 출원된 한국특허출원 제10-2017-0168694호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] [기술분야]
- [5] 본 발명은 리튬 코발트계 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 양극 및 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 4.45V 이상의 고전압 구동 시에도 우수한 사이클 특성을 갖는 리튬 코발트계 양극 활물질과, 그 제조방법 및 이를 포함하는 양극 및 이차전지에 관한 것이다.
- [6]

배경기술

- [7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서는 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [8] 현재 활발하게 연구 개발되어 사용되고 있는 리튬 이차전지용 양극활물질 중 하나로 층상구조의 LiCoO_2 를 들 수 있다. LiCoO_2 는 합성이 용이하고, 수명 특성을 비롯한 전기 화학적 성능이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 낮아 전지의 고용량화 기술에 적용되기에는 한계가 있다.
- [9] 이에 리튬 코발트 산화물 입자 표면에 Al, Zr 등과 같은 금속의 산화물을 코팅하여 리튬 코발트 산화물의 구조 안정성을 향상시키는 기술이 제안되었다. 이와 같이 금속 산화물로 코팅된 리튬-코발트 산화물은 4.45V 미만의 구동전압을 갖는 전지에서는 우수한 전기화학 성능을 나타내었다. 그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 금속 산화물로 코팅된 리튬 코발트 산화물을 4.45V 이상의 구동전압을 갖는 전지에 적용할 경우, 사이클 특성이 급격하게 저하되는 것으로 나타났다.
- [10] 따라서, 고전압 적용 시에도 우수한 사이클 특성을 갖는 리튬 코발트계 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 4.45V 이상의 고전압에서 구동되는 경우에도 우수한 사이클 특성을 나타내는 리튬 코발트계 양극 활물질을 제공하고자 한다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 일 측면에서, 본 발명은, 나트륨 및 칼슘을 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 상기 나트륨 및 칼슘의 총량이 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm인 리튬 코발트계 양극 활물질을 제공한다.

[15] 이때, 상기 나트륨 및 칼슘은 리튬 사이트(site)에 포함되는 것일 수 있다.

[16] 구체적으로는, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[17] [화학식 1]

[18] $\text{Li}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Co}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_2$

[19] 상기 화학식 1에서 M1은 Na 및 Ca을 포함하고, M²는 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0 < x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.2$ 임.

[20]

[21] 다른 측면에서, 본 발명은, 나트륨 및 칼슘을 포함하며, 상기 나트륨 및 상기 칼슘의 총량이 600ppm 이하인 코발트 전구체 및 리튬 원료물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 소성하여 나트륨 및 칼슘의 총량이 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm인 리튬 코발트계 양극 활물질을 제조하는 단계를 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[22] 상기 리튬 코발트계 양극 활물질 제조방법은, 필요에 따라, 상기 혼합물을 제조하는 단계 전에, 코발트 전구체 내의 나트륨 및 칼슘 함량을 측정하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[23] 또한, 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 나트륨 원료물질 및 칼슘 원료물질 중 적어도 하나 이상을 추가로 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 나트륨 원료물질 및 칼슘 원료물질은 상기 리튬 코발트계 양극 활물질에서 나트륨 및 칼슘의 함량이 150ppm 내지 500ppm이 되도록 혼합되는 것이 바람직하다.

[24] 또 다른 측면에서, 본 발명은, 상기 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[25]

발명의 효과

[26] 나트륨 및 칼슘을 특정 함량으로 포함하는 본 발명의 리튬 코발트계 양극

활물질은 4.45V 이상의 고전압에서 구동되는 전지에 적용되었을 때, 우수한 사이클 특성을 나타낸다.

[27]

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 실험에 1에 따른 사이클 수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

[29]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[30] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[31] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[32]

[33] 본 발명에 있어서, 리튬 코발트계 양극 활물질 또는 코발트 전구체 내의 각 성분들의 함량은 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)에 의해 측정될 수 있다. 구체적으로는 상기 각 성분들의 함량은 Thermo Fisher社의 ICAP 6300을 이용하여 측정될 수 있다.

[34]

[35] 본 발명자들은 4.45V 이상의 고전압에서 구동되는 경우에도 우수한 사이클 특성을 나타내는 리튬 코발트계 양극 활물질을 개발하기 위해 부단한 연구를 거듭한 결과, 리튬 코발트계 양극 활물질 내에 나트륨과 칼슘의 함량을 특정 범위로 조절할 경우, 이와 같은 목적을 달성할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[36]

리튬 코발트계 양극 활물질

[37] 먼저, 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질에 대해 설명한다.

[38] 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질은 나트륨과 칼슘을 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 이때, 상기 나트륨 및 칼슘의 총량이 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm, 바람직하게는 200ppm 내지 400ppm, 더 바람직하게는 200ppm 내지 300ppm이다.

[39]

[40] 리튬 코발트계 양극 활물질은 일반적으로 탄산리튬과 같은 리튬 원료물질과 산화코발트와 같은 코발트 전구체를 혼합한 후 소성하여 제조되는데, 코발트 전구체 제조 과정에서 나트륨, 칼슘 등의 물질이 불순물로 코발트 전구체에 포함되어 양극 활물질에도 잔류하게 된다. 이와 같은 불순물들은 양극 활물질 물성에 악영향을 미치기 때문에 불순물의 양을 최소화하는 것이 일반적이었다.

그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 양극 활물질 내에 포함되는 나트륨 및 칼슘의 함량을 본 발명의 범위, 즉, 150ppm 내지 500ppm 수준으로 제어할 경우, 놀랍게도 4.45V 이상의 고전압 구동 시에 사이클 특성이 향상되는 효과가 있는 것으로 나타났다. 한편, 나트륨 및 칼슘의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 고전압 구동 시에 사이클 특성 향상 효과가 나타나지 않았다.

[41] 한편, 상기 나트륨 및 칼슘은 리튬 코발트계 양극 활물질의 리튬 사이트(site)에 포함될 수 있으며, 상기와 같이 리튬 사이트의 일부가 나트륨 및 칼슘이 대체될 경우, 리튬 코발트계 양극 활물질의 구조 안정성이 향상되어 고전압에서의 사이클 특성이 개선된다.

[42] 구체적으로는, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물일 수 있다.

[43] [화학식 1]

[44] $\text{Li}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Co}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_2$

[45] 상기 화학식 1에서 상기 M^1 은 리튬 사이트에 치환된 원소이며, Na 및 Ca을 포함한다.

[46] 한편, 상기 M^2 는 코발트 사이트에 치환된 원소이며, Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Mg, Ti 또는 이들의 조합일 수 있다.

[47] 상기 x 는 리튬 코발트 산화물 입자에서 M^1 원소의 몰비를 의미하는 것으로, $0 < x \leq 0.1$, 바람직하게는 $0 < x \leq 0.05$ 일 수 있다.

[48] 상기 y 는 M^2 원소의 몰비를 의미하는 것으로, $0 \leq y \leq 0.2$, 바람직하게는 $0 \leq y \leq 0.1$ 일 수 있다.

[49]

[50] 한편, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은, 필요에 따라, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트 산화물 표면에 코팅층을 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 코팅층은 Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si, 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소(이하, '코팅 원소'라 함)를 포함할 수 있다.

[51]

[52] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질은 입자 내부의 위치에 관계없이 일정한 농도로 리튬을 포함할 수도 있고, 활물질 입자의 표면에서부터 중심으로 갈수록 리튬의 농도가 점진적으로 증가하는 농도 구배를 가질 수도 있다. 양극 활물질 내에서 리튬이 농도 구배를 갖도록 분포되는 경우, 상기 농도 구배는 활물질 입자 중심에서부터 표면 방향으로 입자의 두께에 따라 변화하는 1차 함수 또는 2차 함수의 형태일 수 있다.

[53] 상기 양극 활물질에서 각 성분의 농도(함량)은 당해 기술분야에 알려진 다양한 성분 분석 방법들, 예를 들면, X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM),

에탁스(Energy Disperive x-ray spectroscopy, EDS), 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES), 비행 시간형 2차 이온 질량 분석기((Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) 등을 이용하여 측정할 수 있다.

[54]

[55] 상기 본 발명에 따른 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있다, 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 상기 범위를 만족할 때, 적절한 비표면적 및 양극 합체 밀도를 구현할 수 있다. 이때, 상기 양극활물질의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경을 의미하는 것으로, 예를 들면, 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 양극 활물질 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtra MT 3000)에 도입하고, 약 28Hz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 체적 누적 입경 분포의 50% 기준에서의 입경을 산출하는 방법으로 측정될 수 있다.

[56]

[57] 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법

[58] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법에 대해 설명한다.

[59] 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조방법은, (1) 나트륨 및 칼슘을 포함하는 코발트 전구체와 리튬 원료물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계 및 (2) 상기 혼합물을 소성하여 리튬 코발트계 양극 활물질을 제조하는 단계를 포함한다.

[60]

[61] 먼저, 나트륨 및 칼슘을 포함하는 코발트 전구체를 준비한다. 이때, 상기 코발트 전구체는 나트륨 및 칼슘을 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 600ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 내지 600ppm, 더 바람직하게는 50ppm 내지 400ppm으로 포함하는 것이 바람직하다. 코발트 전구체 내의 나트륨 및 칼슘의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 고전압 하에서 사이클 특성이 우수한 양극활물질을 얻을 수 있다.

[62]

나트륨 및 칼슘을 상기 범위로 포함하는 코발트 전구체를 준비하기 위해, 필요에 따라, 혼합물 형성 전에 코발트 전구체 내의 나트륨 및 칼슘 함량을 측정하는 단계가 실시될 수 있다. 이때, 상기 코발트 전구체 내의 나트륨 및 칼슘 함량은 당해 기술분야에 알려진 다양한 성분 분석 방법들을 이용하여 측정될 수 있으며, 예를 들면, 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES)을 이용하여 측정될 수 있다. 상기 측정을 통해 나트륨 및 칼슘 함량이 600ppm 이하로 포함된 코발트 전구체를 선별하여 사용함으로써, 최종적으로 생산되는 리튬 코발트계 양극 활물질에서의 나트륨 및 칼슘 함량을 조절할 수 있다.

[63]

[64] 한편, 상기 코발트 전구체는, 예를 들면, 코발트 함유 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[65] 상기와 같은 코발트 전구체가 준비되면, 코발트 전구체와 리튬원료물질을 혼합하여 혼합물을 제조한다. 이때, 상기 코발트 전구체와 리튬원료물질은 화학양론비를 만족하는 양으로 혼합된다.

[66] 상기 리튬원료물질은, 예를 들면, 리튬 함유 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화염, 질산염, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등일 수 있고, 보다 구체적으로는, Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[67]

[68] 한편, 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 필요에 따라, 나트륨 원료물질 및 칼슘 원료물질 중 적어도 하나 이상을 추가로 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 혼합물에는 나트륨 원료물질 및/또는 칼슘 원료물질이 더 포함될 수 있다. 본 단계는 코발트 전구체에 포함된 나트륨 및 칼슘이 적은 경우에 추가적으로 나트륨 및/또는 칼슘을 투입하여 소성시킴으로써 최종적으로 생성되는 양극 활물질에서의 나트륨 및 칼슘의 함량이 150 내지 500ppm이 되도록 조절하기 위한 것이다. 이때, 상기 나트륨 원료물질 및 칼슘 원료물질은 리튬 코발트계 양극 활물질 내에서 나트륨 및 칼슘의 총량이 상기 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm이 되도록 하는 양으로 혼합된다.

[69] 이때, 상기 나트륨 원료물질로는 나트륨 함유 탄산염, 할로겐화염, 수산화물 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 Na_2CO_3 , NaCl , NaOH 등이 사용될 수 있다. 상기 칼슘 원료물질로는 칼슘 함유 탄산염, 할로겐화염, 수산화물 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 CaCO_3 , CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등이 사용될 수 있다.

[70]

[71] 또한, 필요에 따라, 상기 혼합물에는 M^2 원소를 포함하는 도핑원료물질이 더 포함될 수 있다. 상기 도핑원소 원료물질은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[72]

[73] 상기와 같은 방법을 통해 혼합물이 준비되면, 상기 혼합물을 소성하여 나트륨 및 칼슘의 총량이 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm

내지 500ppm인 리튬 코발트계 양극 활물질을 제조한다. 이때, 상기 소성은 800°C 내지 1200°C, 바람직하게는 900°C 내지 1100°C의 온도범위로 수행될 수 있으며, 대기 중에서 또는 산소 분위기에서 실시될 수 있다. 상기 소성 시간은 6시간 내지 18시간, 바람직하게는 8시간 내지 12시간인 것이 바람직하다.

[74]

[75] 한편, 필요한 경우, 상기와 같이 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질에 코팅층을 형성하기 위한 단계를 추가로 실시할 수 있다.

[76] 상기 코팅층은 당해 기술 분야에 잘 알려진 코팅층 형성 방법, 예를 들면, 습식 코팅법, 건식 코팅법, 플라즈마 코팅법 또는 ALD(Atomic Layer Deposition) 등을 이용하여 형성될 수 있다.

[77] 상기 습식 코팅법은, 예를 들면, 리튬 코발트 산화물과 코팅원료물질에 에탄올, 물, 메탄올, 아세톤 등과 같은 적절한 용매에 첨가한 후, 용매가 없어질 때까지 혼합하는 방법으로 수행될 수 있다.

[78] 상기 건식 코팅법은 리튬 코발트 산화물과 코팅원료물질을 용매 없이 고상으로 혼합하는 방법으로, 예를 들면, 그라인더 혼합법이나 메카노 퓨전법 등이 사용될 수 있다.

[79] 한편, 상기 코팅원료물질은 Al, Ti, W, B, F, P, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, Bi, Si, 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소(이하, '코팅 원소'라 함)를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 아세트산염, 카르복시산염 또는 이들의 조합 등일 수 있으며, 예를 들면, ZnO, Al₂O₃, Al(OH)₃, AlSO₄, AlCl₃, Al-이소프로폭사이드(Al-isopropoxide), AlNO₃, TiO₂, WO₃, AlF, H₂BO₃, HBO₂, H₃BO₃, H₂B₄O₇, B₂O₃, C₆H₅B(OH)₂, (C₆H₅O)₃B, [(CH₃(CH₂)₃O)₃B, C₃H₉B₃O₆, (C₃H₇O₃)B, Li₃WO₄, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O, NH₄H₂PO₄ 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[80] 상기와 같은 방법을 통해 코팅원료물질이 리튬 코발트 산화물의 표면에 부착된 후에 열처리를 통해 코팅층을 형성할 수 있다.

[81]

[82] 양극 및 리튬 이차전지

[83] 다음으로, 본 발명에 따른 양극에 대해 설명한다.

[84] 본 발명에 따른 이차 전지용 양극 활물질은 이차 전지용 양극 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[85] 구체적으로는, 본 발명에 따른 이차 전지용 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 위에 형성되는 양극활물질층을 포함하며, 이때, 상기 양극활물질층은 본 발명에 따른 양극활물질을 포함한다.

[86] 상기 양극은 본 발명에 따른 양극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은 양극활물질층을 구성하는 성분들, 즉, 양극활물질과, 도전제 및/또는 바인더 등을 용매에 용해

또는 분산시켜 양극 합재를 제조하고, 상기 양극 합재를 양극집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압연시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 양극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

- [87] 이때, 상기 양극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [88] 상기 집전체의 적어도 일면에 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하며, 필요에 따라 도전제 및 바인더 중 적어도 1종을 선택적으로 더 포함하는 양극활물질층이 위치한다.
- [89] 상기 양극 활물질은, 상기 본 발명에 따른 양극 활물질, 즉, 나트륨 및 칼슘을 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm으로 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질을 포함한다. 본 발명에 따른 양극활물질의 구체적인 내용은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명은 생략한다.
- [90] 상기 양극활물질은 양극활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [91] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [92] 또, 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[93] 한편, 양극 합제 제조에 사용되는 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 예를 들면, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 단독 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율, 점도 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있다.

[94]

[95] 다음으로, 본 발명에 따른 이차 전지에 대해 설명한다.

[96] 본 발명에 따른 이차 전지는 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 이때, 상기 양극은 상술한 본 발명에 따른 양극이다.

[97] 한편, 상기 이차 전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[98] 상기 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체의 적어도 일면에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.

[99] 상기 음극은 당해 기술 분야에 일반적으로 알려져 있는 통상의 음극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 음극은 음극활물질층을 구성하는 성분들, 즉, 음극활물질과, 도전제 및/또는 바인더 등을 용매에 용해 또는 분산시켜 음극 합제를 제조하고, 상기 음극 합제를 음극집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압연시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 음극 합제를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[100] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[101] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화

탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_v ($0 < v < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[102] 또, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[103] 한편, 상기 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[104] 한편, 상기 전해질로는 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 사용될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[105] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[106] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매;

시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; Ra-CN(Ra는 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

- [107] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [108] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로에틸렌 카보네이트 등과 같은 할로알킬렌 카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [109] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 이차전지는 우수한 전기적 특성 및 고온 저장성을 가져, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기자동차 분야 등에 유용하게 적용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 이차 전지는

4.45V 이상으로 높은 고전압 전지로 유용하게 사용될 수 있다.

- [110] 또한, 본 발명에 따른 이차전지는 전지모듈의 단위셀로 사용될 수 있으며, 상기 전지모듈은 전지팩에 적용될 수 있다. 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[111]

발명의 실시를 위한 형태

- [112] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[113]

[114] 실시예 1

- [115] 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 나트륨 및 칼슘을 305ppm으로 포함하는 코발트 전구체 Co_3O_4 80.27g과 Li_2CO_3 (리튬원료물질) 18.47g을 혼합한 후, 1050°C 로 10시간 동안 소성하여 리튬코발트 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질 내의 나트륨 및 칼슘의 총량은 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 250ppm이었다.

[116]

[117] 실시예 2

- [118] 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 나트륨 및 칼슘을 120ppm으로 포함하는 코발트 전구체 Co_3O_4 80.27g과 Li_2CO_3 (리튬원료물질) 18.47g에 탄산나트륨 23mg 및 탄산칼슘 12.5mg을 추가로 혼합한 후, 1050°C 로 10시간 동안 소성하여 리튬코발트 양극 활물질을 제조하였다. 리튬 코발트계 양극 활물질 이때, 상기 추가 투입된 나트륨 및 칼슘의 함량은 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 할 때, 각각 120ppm, 60ppm 정도였으며, 리튬 코발트계 양극 활물질의 전체 중량을 기준으로 하였을 때는 각각 100ppm, 50ppm 정도였다. 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질 내의 나트륨 및 칼슘의 총량은 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 250ppm이었다.

[119]

[120] 실시예 3

- [121] 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 나트륨 및 칼슘을 183ppm으로 포함하는 코발트 전구체 Co_3O_4 80.27g과 Li_2CO_3 (리튬원료물질) 18.47g을 혼합한 후, 1050°C 로 10시간 동안 소성하여 리튬코발트 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질 내의 나트륨 및 칼슘의 총량은 리튬 코발트계 양극

활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm이었다.

[122]

[123] 실시예 4

[124] 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 나트륨 및 칼슘을 365ppm으로 포함하는 코발트 전구체 Co_3O_4 80.27g과 Li_2CO_3 (리튬원료물질) 18.47g에 탄산나트륨 0.5mg 및 탄산칼슘 1mg을 추가로 혼합한 후, 1050°C로 10시간 동안 소성하여 리튬코발트 양극 활물질을 제조하였다. 이때, 상기 추가 투입된 나트륨 및 칼슘의 함량은 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 할 때, 각각 122ppm, 122ppm 정도였으며, 리튬 코발트계 양극 활물질의 전체 중량을 기준으로 하였을 때는 각각 100ppm, 100ppm 정도였다. 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질 내의 나트륨 및 칼슘의 총량은 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 500ppm이었다

[125]

[126] 비교예 1

[127] 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 나트륨 및 칼슘을 120ppm으로 포함하는 코발트 전구체 Co_3O_4 를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 코발트계 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질 내의 나트륨 및 칼슘의 총량은 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 100ppm이었다.

[128]

[129] 비교예 2

[130] 코발트 전구체 전체 중량을 기준으로 나트륨 및 칼슘을 720ppm으로 포함하는 코발트 전구체 Co_3O_4 를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 코발트계 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질 내의 나트륨 및 칼슘의 총량은 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 600ppm이었다.

[131]

[132] 실험예 1

[133] 실시예 1~4 및 비교예 1~2에 의해 제조된 양극 활물질을 각각 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[134] 상세하게는, 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~2에 의해 제조된 양극 활물질, 카본 블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에 96:2:2의 중량비로 혼합하여 양극 합제(점도: 5000mPa·s)를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[135] 또, 음극으로는 리튬 메탈 전극을 사용하였다.

[136] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부에 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액은

에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트를 3:4:3의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트를 용해시켜 제조하였다.

- [137] 상기와 같이 제조된 리튬 이차 전지를 25°C에서 4.5V까지 충전시킨 후, 0.5C/1.0C 조건으로 충방전을 실시하면서 50사이클 동안의 용량 유지율(Capacity Retention[%])을 측정하였다. 측정 결과는 도 1에 도시하였다.
- [138] 도 1에 도시된 바와 같이, 실시예 1 ~ 4의 양극활물질을 이용하여 제조된 전지의 경우, 50사이클 후에도 95% 이상의 용량 유지율을 나타내는데 반해, 비교예 1 및 2의 양극활물질을 이용하여 제조된 전지의 경우, 30사이클 이후부터 용량 유지율이 급격하게 떨어짐을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 나트륨 및 칼슘을 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 상기 나트륨 및 칼슘의 총량이 상기 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm인 리튬 코발트계 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 나트륨 및 칼슘은 리튬 사이트(site)에 포함되는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질.
- [화학식 1]
- $$\text{Li}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Co}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_2$$
- 상기 화학식 1에서 M¹은 Na 및 Ca을 포함하고, M²는 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 0 < x ≤ 0.1, 0 ≤ y ≤ 0.2 임.
- [청구항 4] 나트륨 및 칼슘을 포함하며, 상기 나트륨 및 상기 칼슘의 총량이 600ppm 이하인 코발트 전구체 및 리튬 원료물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 소성하여 나트륨 및 칼슘의 총량이 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm인 리튬 코발트계 양극 활물질을 제조하는 단계를 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 혼합물을 제조하는 단계 전에, 코발트 전구체 내의 나트륨 및 칼슘 함량을 측정하는 단계를 더 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 혼합물을 제조하는 단계는, 나트륨 원료물질 및 칼슘 원료물질 중 적어도 하나 이상을 추가로 혼합하는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 나트륨 원료물질 및 칼슘 원료물질은 상기 리튬 코발트계 양극 활물질에서 나트륨 및 칼슘의 총량이 상기 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 150ppm 내지 500ppm이 되도록 혼합되는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 8] 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.

- [청구항 9] 청구항 8의 양극을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지는 구동 전압이 4.45V 이상인 리튬 이차 전지

[도1]

