

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 3월 28일 (28.03.2019) WIPO | PCT

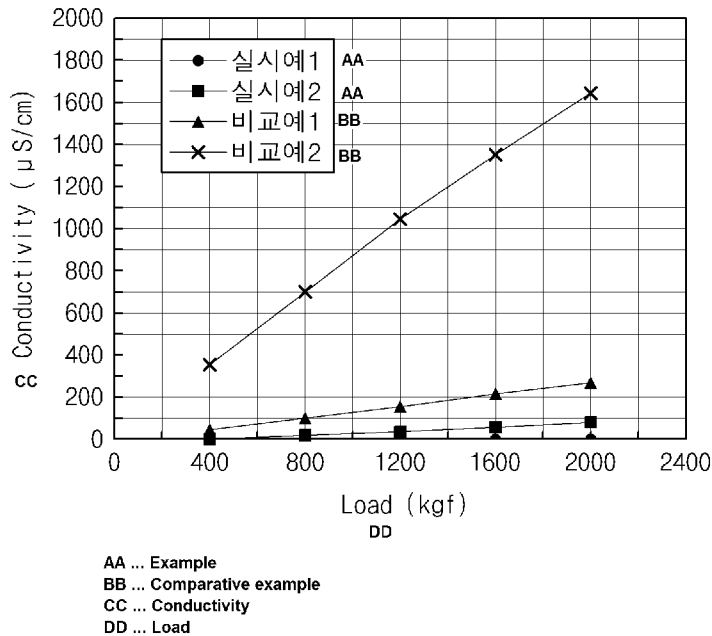


(10) 국제공개번호
WO 2019/059647 A2

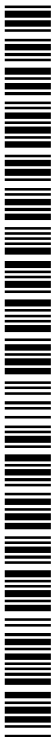
- (51) 국제특허분류: H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 51/00 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/011070
- (22) 국제출원일: 2018년 9월 19일 (19.09.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0120679 2017년 9월 19일 (19.09.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박영욱 (PARK, Young Uk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
유태구 (YOO, Tae Gu); 34122 대전시 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).
박성빈 (PARK, Sung Bin); 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극재, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode material, a method for manufacturing the same, a positive electrode for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising the same. According to the present invention, the positive electrode material comprises: a first positive active material represented by chemical formula 1 below and a second positive active material represented by chemical formula 2 below, wherein the positive electrode material has an electrical conductivity of 0.1 μS/cm to 150 μS/cm, which is measured after compressing the second positive active material with a rolling density of 400kgf to 2,000 kgf and manufacturing the second positive active material in the form of a pellet. [Chemical formula 1] $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}_a\text{O}_2$



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.

- (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))

wherein, M^1 is at least one selected from the group consisting of Al, Ti, Mg, and Zr, and $0 \leq a \leq 0.2$ [Chemical formula 2] $LiNi_bCo_cMn_dM^2_eO_2$ wherein, M^2 is at least one selected from the group consisting of Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, and B, and $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, and $0 < e \leq 0.1$

(57) 요약서: 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질; 및, 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질;을 포함하는 양극재이며, 상기 제2 양극 활물질은, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 $0.1 \mu S/cm$ 내지 $150 \mu S/cm$ 인 것인, 양극재, 상기 양극재의 제조 방법, 상기 양극재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다: [화학식 1] $LiCo_{1-a}M^1_aO_2$ [화학식 2] $LiNi_bCo_cMn_dM^2_eO_2$ 상기 화학식 1에서, M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.2$ 이며, 상기 화학식 2에서, M^2 는 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, $0 < e \leq 0.1$ 임.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극재, 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2017년 9월 19일자 한국특허출원 제2017-0120679호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극재, 상기 양극재의 제조 방법, 상기 양극재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[5] 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 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[6] 최근에는 이러한 리튬 이차전지의 고용량화 및 충방전 시간을 단축시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

[7] 종래 리튬 이차전지의 양극활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 LiCoO_2 등의 리튬 코발트 복합금속 산화물은 작용전압이 높고, 고속 충전 시 리튬 이온이 효과적으로 탈리됨에 따라 높은 전류에서도 반응할 수 있어 충전 효율이 우수한 양극을 제공할 수 있다. 그러나, 상기 LiCoO_2 는 탈리튬에 따른 결정 구조의 불안정화 때문에 열적 특성이 열악하고, 특히 코발트가 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로서 대량 사용하기에는 한계가 있다.

[8] 최근, 리튬 코발트 복합금속 산화물과, 저가의 리튬 니켈코발트망간 산화물, $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (이때, a, b, c는 각각 독립적인 산화물 조성 원소들의 원자분율로서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 임)을 혼합함으로써, 양극재의 가격 경쟁력을 높이려는 시도가 개발되어왔다.

[9] 그러나, 리튬 코발트 복합금속 산화물과 리튬 니켈코발트망간 산화물을 포함하는 양극재가 적용된 이차전지의 경우, 고속 충전 시 충전 초반 리튬 니켈코발트망간 산화물이 단독으로 작동하는 구간에서 상기 리튬 니켈코발트망간 산화물에 과부하가 걸리면서, 수명 성능이 저하되는 문제점이 있었으며, 이러한 문제점은 특히 니켈을 고함량으로 포함할 경우 더욱 많이 발생하였다.

- [10] 따라서, 상기 리튬 니켈코발트망간 산화물의 과부하를 경감시킴으로써 고속 충전 시 수명 특성을 개선시킬 수 있는 양극재의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제 1 기술적 과제는 저비용으로 고속 충전시 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극재를 제공하는 것이다.
- [12] 본 발명의 제 2 기술적 과제는 제2 양극 활물질의 충전 저항을 높임으로써, 상기 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간을 단축시킬 수 있는 양극재의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 제 3 기술적 과제는 상기 양극재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명의 제 4 기술적 과제는 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하고, 고속 충전 시 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질; 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질;을 포함하는 양극재이며, 상기 제2 양극 활물질은, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 내지 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 것인, 양극재를 제공한다:
- [16] [화학식 1]
- [17] $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$
- [18] [화학식 2]
- [19] $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}^2_e\text{O}_2$
- [20] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.2$ 이며,
- [21] 상기 화학식 2에서, M^2 는 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, $0 < e \leq 0.1$ 임.
- [22]
- [23] 또한, 본 발명은 코발트 산화물, 리튬-함유 원료 물질, 및 도핑 원소 M^1 -함유 원료 물질을 혼합하고 소성하여, 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질을 제조하는 단계; 니켈 산화물, 코발트 산화물, 망간 산화물, 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질, 및 리튬-함유 원료 물질을 고상 혼합하고 소성하여 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 제조하는 단계; 및, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합하는 단계;를 포함하며, 상기 제2 양극 활물질은, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 내지 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 것인, 양극재의

제조 방법을 제공한다:

- [24] [화학식 1]
 [25] $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$
 [26] [화학식 2]
 [27] $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}^2_e\text{O}_2$
 [28] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.2$ 이며,
 [29] 상기 화학식 2에서, M^2 는 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, $0 < e \leq 0.1$ 임.
 [30]
 [31] 또한, 본 발명에 따른 양극재를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.
 [32]
 [33] 또한, 본 발명에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [34] 본 발명에 따르면, 리튬 코발트 산화물을 포함하는 제1 양극 활물질 및 리튬 니켈코발트망간 산화물을 포함하는 제2 양극 활물질을 혼합하여 사용함으로써, 양극재의 제조 비용을 저감할 수 있다.
 [35] 또한, 본 발명의 제2 양극 활물질의 제조 시, 니켈 산화물, 코발트 산화물, 및 망간 산화물을 고상법을 이용하여 복합화합으로써 제2 양극 활물질 내 존재하는 금속 원소들이 원자 단위로 균일하게 혼합되지 않고, 불균일하게 혼합될 수 있다. 이로 인해, 1C-rate 이상으로 고속 충전 시, 리튬 이온의 이동 경로가 방해되어 제2 양극 활물질의 충전 저항이 높아질 수 있다. 따라서, 제2 양극 활물질의 작동 개시 전압이 높아지며, 이의 단독 작동 구간을 단축시켜, 제2 양극 활물질의 과부하를 경감시킬 수 있고, 이를 이용하여 고속 충전 시 우수한 수명 특성을 나타내는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [36] 도 1은 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 제2 양극 활물질을 펠릿 형태로 압축한 후, 압연 밀도에 따른 전기 전도도의 변화를 나타낸 그래프이다.
 [37] 도 2는 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지의 충전 프로파일을 나타낸 그래프이다.
 [38] 도 3은 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지의 사이클에 따른 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [39] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
 [40] 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.

[41]

[42] 종래 고속 충전을 위한 리튬 이차전지의 양극재로 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈코발트망간 산화물을 혼합한 양극재가 연구되었다. 그러나, 상기 양극재를 적용한 이차전지를 1C-rate 이상으로 고속 충전할 경우, 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈코발트망간 산화물의 상이한 작동 개시 전압으로 인해, 고속 충전 초반에 작동 개시 전압이 더 낮은 리튬 니켈코발트망간 산화물이 단독으로 작동하는 구간이 생기게 된다. 이와 같이 1C-rate 이상의 고속 충전으로 인해 전지에 과도한 전류가 인가되며, 이에 따라 상기 리튬 니켈코발트망간 산화물이 단독으로 작동하는 구간에서 과부하가 걸리면서 이차전지의 수명 특성이 저하된다는 단점이 있었다.

[43]

이에, 본 발명자들은 리튬 코발트 산화물 및 리튬 니켈코발트망간 산화물을 적정 혼합 비율로 혼합하여 사용하되, 리튬 니켈코발트망간 산화물의 전기 전도도를 제어함으로써, 제조 비용을 저감하면서도, 상기 리튬 니켈코발트망간 산화물의 충전 저항을 높여, 리튬 니켈코발트망간 산화물의 단독 작동 구간을 단축시킴으로써 고속 충전 시 수명 특성이 개선된 리튬 이차전지를 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[44]

[45] 이를 보다 자세하게 설명하면, 본 발명에 따른 양극 활물질은, 리튬 코발트 산화물을 포함하는 제1 양극 활물질 및 리튬 니켈코발트망간 산화물을 포함하는 제2 양극 활물질을 포함하는 양극재이며, 상기 제2 양극 활물질은, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 내지 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 인 것이다.

[46]

[47] 구체적으로, 상기 제1 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[48] [화학식 1]

[49] $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$

[50] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.2$ 이다.

[51]

[52] 상기 제1 양극 활물질은, 제조가 쉬워 대량 생산이 용이하고, 작동 개시 전압이 3.95V 이고, 용량 특성이 우수하여, 고전압에서 안정한 수명 특성 및 출력 특성을 나타낼 수 있다.

[53]

[54] 상기 제1 양극 활물질은 도핑 원소 M^1 을 포함할 수 있으며, 이 경우 제1 양극 활물질의 구조 안정성이 개선될 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 양극 활물질은 제1

양극 활물질 총 중량에 대하여 도핑 원소 M¹을 100 ppm 내지 10,000 ppm 포함하는 것일 수 있다. 상기 도핑 원소 M¹을 상기 함량으로 포함할 경우, 구조 안정성 개선 효과가 더욱 향상될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1 양극 활물질은 LiCoO₂를 포함할 수 있으며, 또는 Al, Ti 및 Mg로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 도핑원소를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 양극 활물질은 LiCo_eTi_{0.004}Mg_{0.004}Al_{0.004}O₂를 포함할 수 있다.

[55]

[56] 또한, 상기 제1 양극 활물질은 Al, Ti, Mg 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 코팅 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 양극 활물질에 상기 코팅층을 추가 포함함으로써 상기 코팅층에 의해 상기 제1 양극 활물질과 리튬 이차전지에 포함되는 전해액과의 접촉이 차단되어 부반응 발생이 억제되므로, 전지에 적용시 수명 특성을 향상시키는 효과를 달성할 수 있다.

[57] 상기 코팅층 내 코팅 원소의 함량은 제1 양극 활물질 전체 중량에 대하여 100 ppm 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 100 ppm 내지 5,000 ppm, 보다 바람직하게는 200 ppm 내지 2,000 ppm일 수 있다. 예를 들면, 상기 범위로 코팅 원소를 포함할 경우, 부반응 발생 억제 효과가 더욱 효과적으로 발생하여, 전지에 적용시 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[58] 상기 코팅층은 상기 제1 양극 활물질의 표면 전체에 형성될 수도 있고, 부분적으로 형성될 수도 있다. 구체적으로, 상기 제1 양극 활물질의 표면에 상기 코팅층이 부분적으로 형성될 경우, 상기 제1 양극 활물질의 전체 표면적 중 20% 이상 내지 100% 미만의 면적으로 형성될 수 있다.

[59]

[60] 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 10 μm 이상, 바람직하게는 10 μm 내지 20 μm, 보다 바람직하게는, 10 μm 내지 18 μm일 수 있다. 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)이 10 μm 이상일 경우, 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[61] 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도까지의 입경의 측정이 가능하며, 고재현성 및 고분해성의 결과를 얻을 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)의 측정 방법은, 상기 제1 양극 활물질을 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D₅₀)을 산출할 수 있다.

[62]

[63] 한편, 상기 제2 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되며, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후

측정한 전기 전도도가 0.1 $\mu\text{S/cm}$ 내지 150 $\mu\text{S/cm}$ 인 것이다.

[64] [화학식 2]

[65] $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}^2_e\text{O}_2$

[66] 상기 화학식 2에서, M^2 는 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, $0 < e \leq 0.1$ 이다.

[67] 바람직하게는, 상기 제2 양극 활물질은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30})_{0.998}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30})_{0.998}\text{Y}_{0.002}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.20})_{0.998}\text{Y}_{0.002}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.20})_{0.998}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20})_{0.998}\text{Y}_{0.002}\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20})_{0.998}\text{Sr}_{0.002}\text{O}_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[68]

[69] 상기 제2 양극 활물질은 도핑 원소 M^2 를 포함하는 도핑된 리튬 니켈코방트망간 산화물이며, 상기 도핑 원소 M^2 는 입성장 촉진 작용, 또는 리튬 이온의 탈리 속도를 늦출 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질이 도핑 원소 M^2 에 의해 도핑될 경우, 상기 도핑 원소 M^2 에 의해 제2 양극 활물질의 입성장이 촉진되어, 상기 제2 양극 활물질이 단일체 구조를 형성하는 것일 수 있다.

[70] 상기 제2 양극 활물질은 상기 제2 양극 활물질 총 중량에 대하여, 도핑 원소 M^2 를 500 ppm 내지 2,000 ppm 포함하는 것일 수 있다. 상기한 범위로 도핑 원소 M^2 를 포함함으로써, 제2 양극 활물질의 입성장 촉진 효과가 더욱 향상되어, 상기 제2 양극 활물질이 단일체 구조로 형성되는 것일 수 있다.

[71]

[72] 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정한 전기 전도도는 0.1 $\mu\text{S/cm}$ 내지 150 $\mu\text{S/cm}$, 보다 바람직하게는 1 $\mu\text{S/cm}$ 내지 100 $\mu\text{S/cm}$ 이다. 상기 펠릿 형태로 제조한 후 측정한 전기 전도도가 상기 범위를 만족할 경우, 제2 양극 활물질의 충전 저항이 높아진다. 구체적으로, 상기 전기 전도도가 0.1 $\mu\text{S/cm}$ 내지 150 $\mu\text{S/cm}$ 정도로 낮게 형성되는 것은, 상기 제2 양극 활물질 내 존재하는 금속 원소들(니켈, 코발트, 및 망간)이 원자 단위로 균일하게 혼합되지 않은 것에 기인한 것이다. 이에 따라 고속 충전 시, 제2 양극 활물질 내 리튬 이온의 이동 경로가 방해되어, 제2 양극 활물질의 충전 저항이 높아진다. 이러한, 충전 저항의 상승으로 인해 제2 양극 활물질이 본래 작동 개시 전압(3.70V)에서 구동하지 못하고, 3.75V 이상, 바람직하게는 3.80V 내지 3.95V의 종래보다 높은 작동 개시 전압에서 구동하는 것일 수 있다. 상기 제2 양극 활물질을 상기 제1 양극 활물질과 혼합하여 구동할 경우, 상기 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간이 단축됨에 따라, 상기 제2 양극 활물질을 이차전지에 적용할 경우, 제2 양극 활물질의 과부하가 방지되어, 고속 충전 시 수명 특성이 향상될 수 있다.

[73] 예를 들면, 상기 제2 양극 활물질을 펠릿 형태로 제조한 후 측정한 전기 전도도가 0.1 $\mu\text{S/cm}$ 미만일 경우, 지나치게 낮은 전기 전도도로 인해서 제2 양극 활물질 내 리튬 이온의 이동이 미미하여 상기 제2 양극 활물질이 양극재로서

구동을 하지 않을 수 있다. 상기 제2 양극 활물질을 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 $150 \mu\text{S}/\text{cm}$ 를 초과할 경우, 제2 양극 활물질의 충전 저항이 낮아져, 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간을 단축시킬 수 없으며, 이를 이차전지에 적용하여 고속 충전할 경우, 수명이 저하될 수 있다.

[74]

[75] 이때, 상기 충전 저항은 1C-rate 이상의 대전류로 충전 시, 충전 프로파일의 전압 값을 의미한다. 본 발명에서는, 상기 충전 프로파일의 전압 값이, 충전 전과 비교하여 0.2 V 이상 상승할 경우, 상기 제2 양극 활물질의 과부하를 방지할 수 있을 만큼 충전 저항이 높아졌다고 판단하였다.

[76]

[77] 상기 제2 양극 활물질의 전기 전도도는, 예를 들면, 상기 제2 양극 활물질을 400 kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도, 바람직하게는 2,000 kgf로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후, 이를 시판되는 전기 전도도 측정 장치(Powder Resistivity Measurement System, Loresta 社)에 도입하여 측정할 수 있다.

[78]

[79] 더불어, 상기 제2 양극 활물질은 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 코팅 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅층에 의해 상기 제2 양극 활물질과 리튬 이차전지에 포함되는 전해액과의 접촉이 차단되거나, 전해액 내에 존재하는 HF를 소모시켜 부반응 발생이 억제되므로, 전지에 적용시 수명 특성을 향상시킬 수 있고, 더불어 양극활물질의 충전 밀도를 증가시킬 수 있다.

[80]

상기와 같이, 코팅 원소를 추가로 포함할 경우, 상기 코팅층 내 코팅 원소의 함량은 제2 양극 활물질 전체 중량에 대하여, 100 ppm 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 100 ppm 내지 5,000 ppm, 보다 바람직하게는 200 ppm 내지 2,000 ppm 일 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 양극 활물질 전체 중량에 대하여, 상기 범위로 코팅 원소를 포함할 경우, 부반응 발생 억제 효과가 더욱 효과적으로 발생하여, 전지에 적용시 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[81]

상기 코팅층은 제2 양극 활물질의 표면 전체에 형성될 수도 있고, 부분적으로 형성될 수도 있다. 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질의 표면에 상기 코팅층이 부분적으로 형성될 경우, 상기 제2 양극 활물질의 전체 표면적 중 20% 이상 내지 100% 미만의 면적으로 형성될 수 있다.

[82]

[83] 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 $8 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $4 \mu\text{m}$ 내지 $8 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는, $5 \mu\text{m}$ 내지 $7 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 $8 \mu\text{m}$ 이하일 경우, Li 이온의 이동은 용이하되, 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간만 단축될 정도로 저항이 향상하며, 또한 상기 제2 양극 활물질이 일차 입자가 응집된 이차 입자의 형태가 아닌, 단일 입자의 형태로 형성될 수 있다.

- [84] 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있고, 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경은 제1 양극 활물질의 평균 입경과 동일한 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [85]
- [86] 상기 제2 양극 활물질의 결정립 크기는 200 nm 내지 500 nm일 수 있다. 상기 제2 양극 활물질의 결정립 크기가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 제2 양극 활물질의 충전 저항이 높아지면서 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간이 짧아지고, 이에 따라 과부하를 적게 받기 때문에, 이를 적용한 이차 전지를 고속 충전할 경우, 수명 특성 및 용량 특성이 향상될 수 있다. 상기 제2 양극 활물질의 결정립 크기는 XRD 분석기를 이용하여 측정하는 것일 수 있다.
- [87]
- [88] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 양극재는 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 (40~90):(10~60)의 중량비로 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 (50~80):(20~50)의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 (40~90):(10~60)의 중량비로 포함할 경우, 상기 제2 양극 활물질의 과부하를 방지함으로써 고속 충전 시 수명 특성이 우수한 리튬 이차전지를 제조할 수 있으며, 이때 제조 원가를 절감할 수 있다.
- [89]
- [90] 또한, 코발트 산화물, 리튬-함유 원료 물질, 및 도핑 원소 M^1 -함유 원료 물질을 혼합하고 소성하여, 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질을 제조하는 단계; 니켈 산화물, 코발트 산화물, 망간 산화물, 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질, 및 리튬-함유 원료 물질을 고상 혼합하고 소성하여 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 제조하는 단계; 및, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합하는 단계;를 포함하며, 상기 제2 양극 활물질은, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 $0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 내지 $150 \mu\text{S}/\text{cm}$ 인 것인, 양극재의 제조 방법을 제공한다:
- [91] [화학식 1]
- [92] $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$
- [93] [화학식 2]
- [94] $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}^2_e\text{O}_2$
- [95] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 \leq a \leq 0.2$ 이며, 상기 화학식 2에서, M^2 는 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이고, $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, $0 < e \leq 0.1$ 임.
- [96]
- [97] 본 발명에 따른 양극재를 제조하기 위해서, 먼저, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질을 제조한다. 상기 제1 양극 활물질을 제조하는 것은, 종래의

고상법을 이용하여 제조하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 코발트 산화물, 리튬-함유 원료 물질, 및 도핑 원소 M¹-함유 원료 물질을 혼합하고 소성하여 상기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질을 제조한다.

[98] 예를 들면, 상기 코발트 산화물은 Co₃O₄, CoOOH 및 Co(OH)₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[99] 예를 들면, 상기 리튬-함유 원료 물질은, 리튬 소스를 포함하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는, 탄산리튬(Li₂CO₃), 수산화리튬(LiOH), LiNO₃, CH₃COOLi 및 Li₂(COO)₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[100]

[101] 상기 코발트 산화물 및 리튬-함유 원료물질을 1:1.00 내지 1:1.10의 몰비, 바람직하게는 1:1.02 내지 1:1.08의 몰비가 되도록 혼합할 수 있다. 상기 코발트 산화물 및 리튬-함유 원료물질이 상기 범위를 갖도록 혼합될 경우, 제조되는 양극 활물질이 우수한 용량을 나타낼 수 있다.

[102] 상기 리튬-함유 원료 물질은, 최종 제조되는 양극 활물질에서의 리튬과 금속(Co)의 함량에 따라 결정될 수 있으며, 바람직하게는 리튬-함유 원료 물질 내 포함되는 리튬과, 코발트 산화물 내 포함되는 코발트와의 몰비(Li/Co의 몰비)가 1.00 이상, 바람직하게는 1.02 내지 1.08이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다. 상기 리튬-함유 원료 물질 및 코발트 산화물의 몰비가 상기 범위를 만족할 경우, 제조되는 양극 활물질이 우수한 용량을 나타낼 수 있다.

[103]

[104] 상기 코발트 산화물 및 리튬-함유 원료물질을 합한 총 중량에 대하여, 상기 도핑 원소 M¹-함유 원료 물질을 100 ppm 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 100 ppm 내지 5,000 ppm으로 포함하는 것일 수 있다. 상기한 범위로 도핑 원소 M¹-함유 원료 물질을 포함함으로써, 표면 저항을 높일 수 있고, 리튬 이온의 탈리 속도를 늦출 수 있으며, 이를 이용하여 제조된 전지의 구조 안정성 향상 효과 및 수명 향상 효과를 달성할 수 있다. 예를 들면, 상기 도핑 원소 M¹-함유 원료 물질은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 금속 원소를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 도핑 원소 M¹-함유 원료 물질은, Al₂O₃, TiO₂, MgO 및 ZrO₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[105]

[106] 상기 소성은 900°C 내지 1,100°C의 온도, 바람직하게는 950°C 내지 1,080°C의 온도에서 수행할 수 있다. 소성 온도가 상기 범위를 만족할 경우, 입자 내에 원료 물질이 잔류하지 않아, 전지의 고온 안정성이 향상될 수 있고, 이에 따라 부피 밀도 및 결정성이 향상되어 결과적으로 제1 양극 활물질의 구조 안정성이 향상될 수 있다. 또한, 양극 활물질의 입자가 균일하게 성장하여, 전지의 전지의 체적 용량이 향상될 수 있다.

- [107] 상기 소성은 2시간 내지 24시간, 바람직하게는 5시간 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 소성 시간이 상기 범위를 만족할 경우, 고결정성의 제1 양극 활물질을 수득할 수 있고, 생산 효율 또한 향상될 수 있다.
- [108]
- [109] 한편, 니켈 산화물, 코발트 산화물, 망간 산화물, 도핑 원소 M^2 , 및 리튬-함유 원료 물질을 고상 혼합하고 소성하여 상기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 제조한다.
- [110] 예를 들면, 상기 니켈 산화물은 NiO , $Ni(OH)_2$ 및 $NiOOH$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [111] 예를 들면, 상기 코발트 산화물은 Co_3O_4 , $CoOOH$ 및 $Co(OH)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [112] 예를 들면, 상기 망간 산화물은 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , 및 MnO 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [113] 상기 리튬-함유 원료 물질은, 리튬 소스를 포함하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는, 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬($LiOH$), $LiNO_3$, CH_3COOLi 및 $Li_2(COO)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [114]
- [115] 상기 제2 양극 활물질을 제조하는 단계에서, 니켈:코발트:망간:리튬:도핑 원소 M^2 를 몰비가 (40~60):(20~30):(20~30):(100~104):(0~2), 바람직하게는 (50~60):(20~30):(20~30):(102~103):(0~1)가 되도록 고상 혼합하는 것일 수 있다. 상기 니켈:코발트:망간:리튬:도핑 원소 M^2 가 상기 범위의 몰비를 갖도록 고상 혼합할 경우, 60% 초과인 니켈을 포함하여 제조한 양극 활물질보다 4.3V 이상의 고전압 구동 시에도 안정적인 수명 성능을 가질 수 있다.
- [116]
- [117] 본 발명과 같이 리튬 니켈코발트망간 산화물을 고상법을 이용하여 합성할 경우, 상기 제2 양극 활물질의 충전 저항이 높아지는 것일 수 있다. 이를 보다 구체적으로 설명하면, 니켈 산화물, 코발트 산화물, 망간 산화물, 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질, 및 리튬-함유 원료 물질을 혼합하고 소성할 경우, 제2 양극 활물질 내 존재하는 니켈, 코발트, 및 망간 원소들이 원자 단위로 균일하게 혼합되지 않는다. 이로 인해, 1C-rate 이상으로 고속 충전 시, 제2 양극 활물질 내 응집된 금속 원소들로 인해 리튬 이온의 이동 경로가 방해되며, 이에 따라 상기 제2 양극 활물질의 충전 저항이 높아지는 것일 수 있다.
- [118]
- [119] 상기 제2 양극 활물질은 제2 양극 활물질 총 중량에 대하여, 상기 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질을 2,000 ppm 내지 10,000 ppm, 바람직하게는 3,000 ppm 내지 9,000 ppm으로 도핑하는 것일 수 있다. 상기한 범위로 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질을 도핑함으로써, 상기 제2 양극 활물질의 입성장을 촉진시켜, 상기 제2

양극 활물질을 단일체 구조로 형성하거나, 또는 상기 제2 양극 활물질의 리튬 이온의 탈리 속도를 늦출 수 있다. 예를 들면, 상기 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질은 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 금속 원소를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질은, Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrO 및 H_3BO_3 으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[120]

[121] 상기 소성은 $850^\circ C$ 내지 $1,050^\circ C$ 의 온도, 바람직하게는 $900^\circ C$ 내지 $1,000^\circ C$ 의 온도에서 수행할 수 있다. 소성 온도가 상기 범위를 만족할 경우, 입자 내에 원료 물질이 잔류하지 않아, 전지의 고온 안정성이 향상될 수 있고, 이에 따라 부피 밀도 및 결정성이 향상되어 결과적으로 상기 제2 양극 활물질의 구조 안정성이 향상될 수 있다.

[122] 상기 소성은 2시간 내지 24시간, 바람직하게는 5시간 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 소성 시간이 상기 범위를 만족할 경우, 고결정성의 제2 양극 활물질을 수득할 수 있고, 생산 효율 또한 향상될 수 있다.

[123]

[124] 마지막으로, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합한다. 이때, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 (40~90):(10~60), 바람직하게는 (50~80):(20~50)의 중량비로 혼합한다. 상기 혼합은 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질이 균일하게 혼합될 수 있는 방법이라면, 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 범위로 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합함으로써 고속 충전 시 수명 특성이 우수한 리튬 이차전지를 제조할 수 있으며, 이때 제조 원가를 절감할 수 있다.

[125]

[126] 또한, 본 발명에 따른 양극재를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다. 구체적으로, 상기 이차전지용 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극재층을 포함하며, 상기 양극재층은 본 발명에 따른 양극재를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[127] 이때, 상기 양극재로서 상술한 바와 동일한 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하는 양극재를 사용함으로써, 상기 제2 양극 활물질의 작동 개시 전압을 상승시킴으로써, 이의 과부하가 방지된 양극을 제공한다.

[128] 이때, 상기 양극재는 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[129]

[130] 상기 양극 집전체는 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 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극재의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[131]

[132] 상기 양극재층은 상기 양극재와 함께, 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함할 수 있다.

[133] 이때 상기 양극재는 양극재층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[134]

[135] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 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 도전재는 양극재층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[136]

[137] 상기 바인더는 양극재 입자들 간의 부착 및 양극재와 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 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 양극재층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[138]

[139] 상기 양극은 상기한 양극재를 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극재 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극재층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[140]

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들

중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극재, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[141]

[142] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극재층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[143]

[144] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제조할 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[145]

상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[146]

또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[147]

본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 본 발명에 따른 양극재를 포함하는 양극을 포함함으로써, 제2 양극 활물질의 작동 개시 전압이 상승되어, 이의 과부하가 방지되고, 이에 따라 고속 충전 시 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다. 이때, 상기 고속 충전은 3V 내지 4.35V의 구동 전압을 갖는 전지에 대해 1C-rate 이상, 바람직하게는 1C-rate 내지 1.5C-rate의 대전류로 충전하는 방식을 의미한다.

[148]

[149] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[150]

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.

[151]

[152] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를

포함한다.

- [153] 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; $\text{SiO}\beta$ ($0 < \beta < 2$), 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 음극활물질로서 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.
- [154] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [155]
- [156] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [157] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[158]

[159] 예를 들면, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[160]

[161] 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[162]

[163] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 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 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[164]

[165] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

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

[167] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트,

γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 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; R-CN(R은 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. 이 중에서도 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 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[168]

[169]

상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 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 0.1 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.

[170]

[171]

상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[172]

- [173] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극재를 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [174] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [175] 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.
- [176] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [177] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [178] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[179]

[180] 실시예

[181] 실시예 1

[182] [양극재 제조]

[183] Co_3O_4 100g, Li_2CO_3 47g, 및 TiO_2 0.4069g, MgO_2 0.2858g, Al_2O_3 0.2304g을 볼 밀링을 이용하여 고상으로 혼합하고, $1,050^\circ\text{C}$ 에서 9 시간 동안 소성하여 평균 입경 $16\mu\text{m}$ 의 Ti, Mg, 및 Al-도핑된 리튬 코발트 산화물($\text{LiCo}_{0.988}\text{Ti}_{0.004}\text{Mg}_{0.004}\text{Al}_{0.004}\text{O}_2$)을 제조하였다. 상기에서 제조한 Ti, Mg, 및 Al-도핑된 리튬 코발트 산화물을 제1 양극 활물질로서 사용하였다.

[184] NiO 46.41g, Co_3O_4 19.95g, Mn_2O_3 29.43g, Li_2CO_3 47.29g 및 SrO 0.193g을 혼합하고, 990°C 에서 10 시간 동안 소성하여, 평균 입경이 $5.8\mu\text{m}$ 이고, Sr-도핑된 리튬 니켈코발트망간 산화물(니켈:코발트:망간의 몰비=5:2:3, NCM523)을 제2 양극 활물질로 사용하였다.

[185] 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 7:3의 중량비로 혼합한 양극재 96 중량부, 덴카블랙 도전재 2 중량부, 및 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 바인더 2 중량부를 NMP 용매 중에서 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다.

- [186] 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일에 상기에서 제조한 양극 형성용 조성물을 도포한 후, 건조하고, 롤 프레스를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [187] 한편, 음극 활물질로서 인조 흑연을 95.6 중량부, 도전재로서 카본 블랙을 0.75 중량부, 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC) 3.65 중량부를 혼합하여 용매인 H_2O 에 첨가하여 음극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 음극 형성용 조성물을 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 구리 호일 상에 도포하고, 건조한 후, 롤 프레스를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [188] 상기에서 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 분리막과 함께 적층하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 에틸렌카보네이트:프로필프로피오네이트:디에틸카보네이트를 3:1:6으로 혼합한 혼합 용매에 1.0M의 LiPF_6 를 용해시킨 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [189]
- [190] 실시예 2
- [191] 제2 양극 활물질 제조 시 SrO 대신에 ZrO_2 을 도핑하여, $82.2\mu\text{S/cm}$ 의 전기 전도도를 가지는 제2 양극 활물질을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 제1 양극 활물질, 양극, 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [192]
- [193] 비교예 1
- [194] 제2 양극 활물질의 제조시, NiSO_4 , CoSO_4 , MnSO_4 을 니켈:코발트:망간의 몰비가 5:2:3이 되도록 하는 양으로 H_2O 용매 중에서 혼합하여 2M 농도의 전이금속 함유 용액을 준비하였다.
- [195] 상기 전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기를 5L의 배치식 반응기에 연결하였다. 추가로 4몰 농도의 NaOH 수용액과 7 중량% 농도의 NH_4OH 수용액을 준비하여 각각 상기 배치식 반응기에 연결하였다. 상기 배치식 반응기에 탈이온수 3L를 넣은뒤, 질소가스를 반응기에 2L/분의 속도로 퍼징하여, 물 속의 용존 산소를 제거하고, 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다.
- [196] 상기 전이금속 함유 용액, NaOH 수용액, 및 NH_4OH 수용액을 각각 180mL/분, 180mL/분, 및 10mL/분의 속도로 각각 배치식 반응기에 투입하고 12시간 동안 공침 반응시켜 pH 12에서 니켈망간코발트 수산화물의 입자를 침전시켰다. 침전된 니켈망간코발트 수산화물 입자를 분리하여 수세후, 120°C 의 오븐에서 12 시간 동안 건조하여 제2 양극활물질용 전구체를 제조하였다.
- [197] 상기에서 수득한 전구체를 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (전구체 1몰에 대하여 LiOH 1.04 몰)과 건식 혼합하고 990°C 에서 9 시간 동안 소성하여, 리튬 니켈코발트망간 산화물(니켈:코발트:망간의 몰비=5:2:3, NCM523)을 제조하였다. 이를 제2 양극 활물질로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 제1 양극

활물질, 양극, 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[198]

[199] 비교예 2

[200] 제2 양극 활물질 제조시, 공침반응 시간을 12시간에서 0.5 시간으로 변경하여 제조한 니켈코발트망간 수산화물 전구체를 사용하는 것을 제외하고는, 상기 비교예 1과 동일하게 제1 양극 활물질, 양극, 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[201]

[202] 실험예 1: 전기 전도도 측정

[203] 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 제2 양극 활물질을 각각 400kgf, 800kgf, 1200kgf, 1600kgf, 및 2,000 kgf의 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 만든 후, Powder Resistivity Measurement System(Loresta 社)를 이용하여, 제2 양극 활물질의 전기 전도도를 하기 표 1 및 도 1과 같이 측정하였다.

[204] [표1]

	전기 전도도 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)				
	400 kgf	800 kgf	1200 kgf	1600 kgf	2000 kgf
실시예 1	0.07	0.11	0.32	0.67	1.3
실시예 2	4.4	19.3	38.3	59.6	82.2
비교예 1	42.2	101.0	157.0	121.0	267.0
비교예 2	358.7	699.5	1,050.0	1,360.0	1,640.0

[205] 이와 관련하여, 도 1은 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 제2 양극 활물질을 펠릿 형태로 압축한 후, 펠릿 형태의 제2 양극 활물질의 압연 밀도에 따른 전기 전도도의 변화를 나타낸 그래프이다. 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2에 따른 제2 양극 활물질의 경우, 압연 밀도에 상관없이, 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하의 낮은 전기 전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 실시예 2의 경우, 입도 성장을 촉진시키는 Sr 대신에 Zr 도핑을 적용함으로써 소성 시 입도 성장 효과가 미미하여 결정립 크기가 감소하면서, 전기 전도도가 실시예 1 보다 증가한 것이었다. 반면, 비교예 1 및 2에 따른 제2 양극 활물질의 경우, 제2 양극 활물질을 압축하는 압연 밀도가 커질수록, 전기전도도 또한 크게 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상기 비교예 1 및 2의 경우, 공침 전구체를 이용한 습식 방법에 의해 제2 양극 활물질을 합성함으로써 제2 양극 활물질의 혼합 균일도가 우수하였으며, 이에 따라 높은 전기 전도도를 갖는 것으로 확인되었다. 특히, 비교예 2와 같이 짧은 시간 동안 공침 반응을 수행할 경우, 전구체의 입도가 감소하고, 이에 따라 소성 후 최종 양극 활물질의 입도도 감소하였다. 이에 따라 비교예 2의 양극 활물질의 전기 전도도가 비교예 1보다 증가한 것이다. 즉, 상기 실시예 1 및 2와 같이, 건식 방법을 이용하여 제2 양극 활물질의 합성할 경우,

상기 비교예 1 및 2에 비해 혼합 균일도가 저하되고, 제2 양극 활물질 입자들이 국부적으로 응집되었으며, 이에 따라 펄릿 형태로 제조한 제2 양극 활물질의 전기 전도도 또한 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이하의 낮은 전기 전도도를 나타내는 것으로 확인되었다.

[206]

[207] 실험예 2: 충전 프로파일 측정[208] 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지의 상온 25°C , 4.35V 에서의 충전 프로파일을 측정하였다.[209] 구체적으로, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지 각각에 대하여 상온 25°C 에서 1.0C 정전류로 4.35V 까지 0.05C cut off로 충전을 실시하여 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에 따른 리튬 이차전지의 충전 프로파일을 측정하였다.

[210] 이와 관련하여, 도 2는 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지의 충전 프로파일을 나타낸 그래프이다. 이 중, 점선의 원으로 표시한 부분이 고속 충전의 초반, 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2의 경우, 비교예 1 및 2에 비해 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간이 단축된 것을 확인할 수 있었다. 이는 실시예 1 및 2와 같이, 고상 혼합법에 의해 제2 양극 활물질을 제조할 경우, 제2 양극 활물질 내 존재하는 금속 원소들이 균일하게 혼합되지 않았다. 이에 따라 상기 실시예 1~2에서 제조한 제2 양극 활물질의 경우, 제2 양극 활물질 내에서 리튬 이온의 이동이 방해 받기 때문에, 금속 원소들이 고르게 혼합되어 있는 비교예 1 및 2보다, 충전이 용이하지 않으며, 이에 따라 실시예 1 및 2의 제2 양극 활물질의 작동 개시 전압이 상승한 것이다.

[211] 즉, 실시예 1 및 2와 같이 제2 양극 활물질의 작동 개시 전압이 상승함에 따라 제2 양극 활물질 단독으로 작동하는 구간이 단축된 것을 확인할 수 있었다.

[212] 따라서, 상기 실시예 1 및 2의 리튬 이차전지를 사용할 경우, 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간 단축에 따른 과부하 문제를 해소할 수 있을 것으로 예측되었다.

[213]

[214] 실험예 3: 수명 특성 평가[215] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지의 상온 25°C , 4.35V 에서의 수명 특성을 측정하였다.[216] 구체적으로, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지 각각에 대하여 상온 25°C 에서 1.0C 정전류로 4.35V 까지 0.05C cut off로 충전을 실시하였다. 이후, 0.5C 정전류로 3.0V 가 될때까지 방전을 실시하였다. 상기 충전 및 방전 거동을 1 사이클로 하여, 이러한 사이클을 80회 반복 실시한 후, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~2에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 측정하였다.[217] 이와 관련하여, 도 3은 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~2에서 제조한 리튬 이차전지의 4.35V 에서 사이클에 따른 상온 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 도

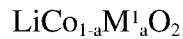
3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 및 2에 따른 리튬 이차전지는 충방전 사이클이 80회 반복되는 동안, 초기 용량과 비교하여, 약 95% 정도의 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 비교예 1 및 2에 따른 리튬 이차전지의 경우, 95%보다 열위한 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 1 및 2와 같이 펠릿 형태로 제조한 제2 양극 활물질의 전기 전도도 값이 커질수록, 리튬 이차전지의 수명 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 제2 양극 활물질의 충전 저항이 낮을수록, 리튬 이차전지의 고속 충전 초반의 제2 양극 활물질의 단독 작동 구간이 길어지고, 이에 의해 상기 제2 양극 활물질의 과부하 문제가 심화되기 때문이다. 이에 따라, 전해액 부반응이 증가하면서 수명 특성이 저하되는 것으로 확인되었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질; 및
 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질;을 포함하는 양극재이며,
 상기 제2 양극 활물질은, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의
 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 0.1
 $\mu\text{S/cm}$ 내지 150 $\mu\text{S/cm}$ 인 것인, 양극재:
 [화학식 1]
 $\text{LiCo}_{1-a}\text{M}^1_a\text{O}_2$
 [화학식 2]
 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{M}^2_e\text{O}_2$
 상기 화학식 1에서,
 M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나
 이상이고, $0 \leq a \leq 0.2$ 이며,
 상기 화학식 2에서,
 M^2 는 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나
 이상이고, $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, $0 < e \leq 0.1$ 임.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 (40~90):(10~60)의 중량비로
 포함되는 것인, 양극재.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 10 μm 이상인, 양극재.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 8 μm 이하인, 양극재.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 제2 양극 활물질은 제2 양극 활물질 총 중량에 대하여, 도핑 원소 M^2
 를 2,000 ppm 내지 10,000 ppm 포함하는 것인, 양극재.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 제2 양극 활물질의 결정립 크기는 200 nm 내지 500 nm인, 양극재.
- [청구항 7] 코발트 산화물, 리튬-함유 원료 물질, 및 도핑 원소 M^1 -함유 원료 물질을
 혼합하고 소성하여, 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질을
 제조하는 단계;
 니켈 산화물, 코발트 산화물, 망간 산화물, 도핑 원소 M^2 -함유 원료 물질,
 및 리튬-함유 원료 물질을 고상 혼합하고 소성하여 하기 화학식 2로
 표시되는 제2 양극 활물질을 제조하는 단계; 및,
 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 혼합하는 단계;를 포함하며,
 상기 제2 양극 활물질은, 상기 제2 양극 활물질을 400kgf 내지 2,000 kgf의
 압연 밀도로 압축하여 펠릿 형태로 제조한 후 측정된 전기 전도도가 0.1

$\mu\text{S/cm}$ 내지 $150 \mu\text{S/cm}$ 인 것인, 양극재의 제조 방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서,

M^1 은 Al, Ti, Mg, 및 Zr로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나

이상이고, $0 \leq a \leq 0.2$ 이며,

상기 화학식 2에서,

M^2 는 Al, Ti, Mg, Zr, Y, Sr, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나

이상이고, $0 < b \leq 0.6$, $0 < c \leq 0.35$, $0 < d \leq 0.35$, $0 < e \leq 0.1$ 임.

[청구항 8]

제7항에 있어서,

상기 제2 양극 활물질을 제조하는 단계에서, 니켈:코발트:망간:리튬:도핑 원소 M^2 를 몰비가 (40~60):(20~30):(20~30):(100~104):(0~2)가 되도록 고상 혼합하는 것인, 양극재의 제조 방법.

[청구항 9]

제7항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 (40~90):(10~60)의 중량비로 혼합하는 것인, 양극재의 제조 방법.

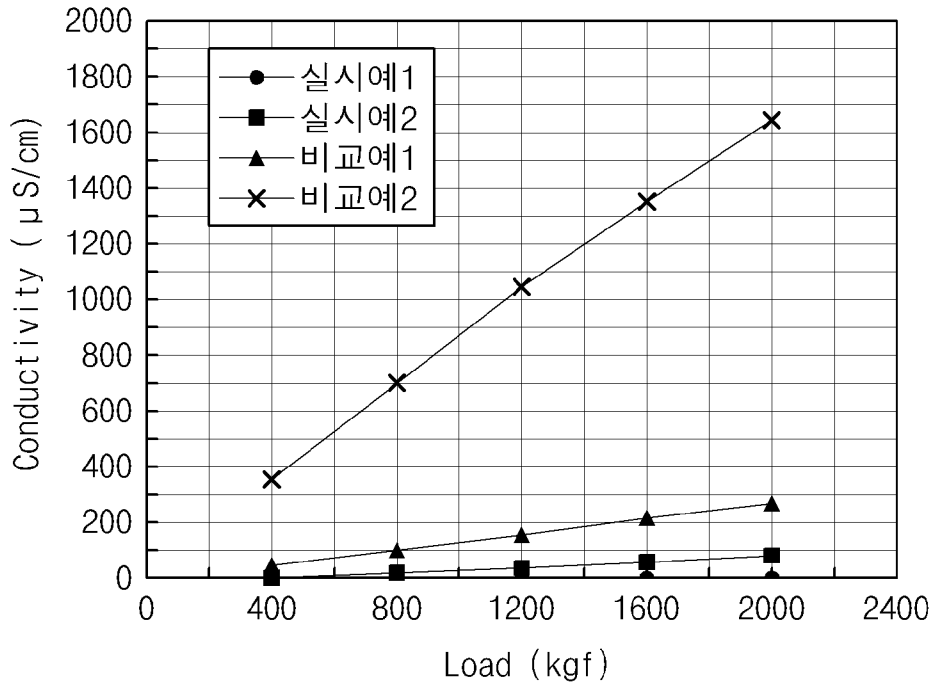
[청구항 10]

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 양극재를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극.

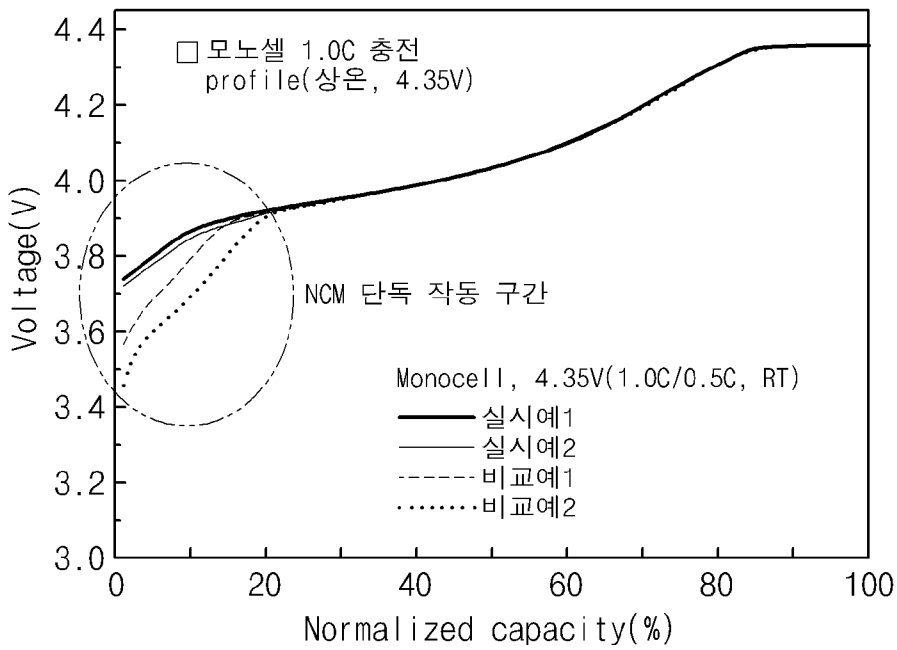
[청구항 11]

제10항에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



[도3]

