



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0043760  
(43) 공개일자 2020년04월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 53/00 (2006.01) HO1M 10/052 (2010.01)  
HO1M 4/505 (2010.01) HO1M 4/525 (2010.01)  
HO1M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01G 53/42 (2013.01)  
HO1M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0124564  
(22) 출원일자 2018년10월18일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자  
이보람  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
박신영  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법 및 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 양극 첨가제

**(57) 요약**

본 발명은 높은 비가역 용량을 가지며, 겔화 방지 및 기체 발생을 줄일 수 있는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법과, 이로부터 제조된 양극 첨가제에 관한 것이다. 상기 양극 첨가제의 제조방법은 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 선택적으로 원소 M 포함 원료물질을 혼합한 후 열처리하여 소정의 리튬 니켈 산화물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 리튬 원료물질은 Li<sub>2</sub>O 및 LiOH를 포함하고, 상기 LiOH는 상기 리튬 원료물질의 총 중량에 대해 5 내지 10 중량%로 사용되는 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

(72) 발명자

**이대진**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김학윤**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**김태곤**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

**정왕모**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

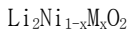
#### 청구항 1

리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 선택적으로 원소 M 포함 원료물질을 혼합한 후 열처리하여 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 제조하는 단계를 포함하며,

상기 리튬 원료물질은  $\text{Li}_2\text{O}$  및  $\text{LiOH}$ 를 포함하고, 상기  $\text{LiOH}$ 는 상기 리튬 원료물질의 총 중량에 대해 3 내지 25 중량%로 사용되는

상기 리튬 니켈 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 전이금속, 양쪽성 원소, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것이되, 단 M이 니켈은 아니며,

$0 \leq x < 1$ 이다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 원료물질은  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 70 내지 95 몰%와,  $\text{LiOH}$ 의 5 내지 30 몰%로 이루어진 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 Ni 니켈 원료물질은  $\text{NiO}$ 를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 M은 W, Ti, Zr, Al, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 원소 M 포함 원료물질은 원소 M 포함 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 인산염 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

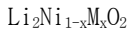
#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 열처리는 500 내지 900°C의 온도에서, 5 내지 25 시간 동안 진행되는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

#### 청구항 7

하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물의 95 내지 99.5 중량%; 및 NiO의 0.5 내지 5 중량%를 포함하고,  
 상기 리튬 니켈 산화물 및 NiO의 총 중량 100 중량부를 기준으로,  
 5 중량부 미만의 LiOH와, 0.6 중량부 미만의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 전이금속, 양쪽성 원소, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것이되, 단 M이 니켈은 아니며,  
 $0 \leq x < 1$ 이다.

### 청구항 8

제 7 항의 양극 첨가제; 및 양극 활물질;을 포함하는 양극 합제.

### 청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 양극 첨가제 : 상기 양극 활물질의 중량비는 1 : 99 내지 35 : 65인 양극 합제.

### 청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 양극 활물질은, 코발트, 망간, 니켈, 철 또는 이들의 조합의 금속; 및 리튬;의 복합 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 양극 합제.

### 청구항 11

제 8 항의 양극 합제를 포함하는 양극; 전해질; 및 음극;을 포함하는 리튬 이차 전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 높은 비가역 용량을 가지며, 겔화 방지 및 기체 발생을 줄일 수 있는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법과, 이로부터 제조된 양극 첨가제에 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 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지의 음극 재료로서는 흑연이 주로 이용되고 있지만, 흑연은 단위질량당의 용량이 372 mAh/g로 작기 때문에, 리튬 이차전지의 고용량화가 어렵다. 이에 따라 흑연보다도 고용량을 나타내는 비탄소계 음극 재료로서, 실리콘, 주석 및 이들의 산화물 등의 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 재료가 개발, 사용되고 있으나, 이들 음극 재료는 초기 효율이 낮아 초기 충방전 동안의 비가역 용량 손실이 크다는 문제가 있다.

[0004] 이에 대해 양극 재료에 리튬 이온 공급원 또는 저장소를 제공할 수 있으며, 전지 전체의 성능을 저하시키지 않

도록 최초 사이클 후에 전기화학적으로 활성을 나타내는 재료를 사용하여, 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 하는 방법이 연구, 제안되었다. 구체적으로 희생 양극재 또는 비가역 첨가제(또는 과방전 방지제)로서  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 와 같이 과량의 리튬을 포함하는 리튬 니켈계 산화물을 양극에 사용하는 방법이 있다.

- [0005] 그러나, 상기 리튬 니켈계 산화물은 주로 NiO 등의 니켈 산화물을, 과량의 리튬 산화물과 반응시켜 제조되는데, 이러한 반응의 수율이 낮아 불가피하게 미반응 잔류물 또는 부산물이 상기 리튬 니켈계 산화물을 포함한 비가역 첨가제 내에 남게 된다.
- [0006] 이러한 미반응 잔류물 또는 부산물에는, 예를 들어,  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 같은 리튬 산화물, NiO 등의 니켈 산화물, 그리고, 상기 리튬 산화물에서 유래한 LiOH,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  과 같은 부산물이 포함될 수 있다.
- [0007] 이러한 잔류물 또는 부산물들은 초기 전지 사이클시 분해되어  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$  등의 과량의 기체를 발생시킨다. 또, LiOH와 같은 부산물의 경우, 전극 제조를 위한 조성물 제조시 바인더 성분과 반응하여 조성물의 점도 상승 또는 겔화를 초래하고, 이로 인해 활물질층 형성을 위한 전극 조성물의 도포시 균일한 도포가 어렵고, 그 결과로서 전지의 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [0008] 더 나아가, 유리 LiOH 및/또는 LiOH에서 유래하는 유리 Li 등 양극의 사이클 효율을 저하시킬 수 있으며, 상기 리튬 산화물 또는 니켈 산화물은 기본적인 용량 발현이 어려워 상기 비가역 첨가제의 용량을 저하시킬 수 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 이에 본 발명은 양극 첨가제 내의 부산물/미반응 잔류량을 감소시켜, 높은 비가역 용량을 가지며, 전극 제조 과정에서 겔화가 억제되고, 전지 사용 과정에서의 기체 발생을 줄일 수 있는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명은 감소된 부산물/미반응 잔류량을 가지며, 높은 비가역 용량을 가지는 리튬 이차전지용 양극 첨가제를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 이에 본 발명은 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 선택적으로 원소 M 포함 원료물질을 혼합한 후 열처리하여 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 제조하는 단계를 포함하며,
- [0012] 상기 리튬 원료물질은  $\text{Li}_2\text{O}$  및 LiOH를 포함하고, 상기 LiOH는 상기 리튬 원료물질의 총 중량에 대해 3 내지 25 중량%로 사용되는
- [0013] 상기 리튬 니켈 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법을 제공한다:
- [0014] [화학식 1]
- [0015]  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$
- [0016] 상기 화학식 1에서,
- [0017] M은 전이금속, 양쪽성 원소, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것이되, 단 M이 니켈은 아니며,
- [0018]  $0 \leq x < 1$ 이다.
- [0019] 본 발명은 또한, 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물의 95 내지 99.5 중량%; 및 NiO의 0.5 내지 5 중량%를 포함하고,
- [0020] 상기 리튬 니켈 산화물 및 NiO의 총 중량 100 중량부를 기준으로,
- [0021] 5 중량부 미만의 LiOH와, 0.6 중량부 미만의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제를 제공한다:
- [0022] [화학식 1]
- [0023]  $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$

- [0024] 상기 화학식 1에서,  
 [0025] M은 전이금속, 양쪽성 원소, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것이되, 단 M이 니켈은 아니며,  
 [0026]  $0 \leq x < 1$ 이다.  
 [0027] 또한, 본 발명은 상기 양극 첨가제; 및 양극 활물질;을 포함하는 양극 합제를 제공한다.  
 [0028] 본 발명은 또한, 상기 양극 합제를 포함하는 양극; 전해질; 및 음극;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

**발명의 효과**

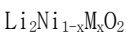
- [0029] 본 발명에 따른 방법으로 제조된 리튬 이차전지용 양극 첨가제는 비가역 용량을 발현하는 주요 성분인 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 보다 높은 분율로 포함할 수 있고, 보다 감소된 분율로서 미반응 잔류물/부산물을 포함할 수 있다.  
 [0030] 그 결과, 상기 양극 첨가제는 보다 높은 비가역 용량을 발현할 수 있으며, 감소된 미반응 잔류물/부산물의 함량으로 인해, 전극 제조 과정의 겔화나, 전극 작동 과정에서 기체 발생량을 현저히 저감시킬 수 있다.  
 [0031] 이에 따라 상기한 양극첨가제를 이용하여 제조된 양극 및 리튬 이차전지는 보다 우수한 전기화학적 특성 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0032] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.  
 [0033] 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.  
 [0034] 이하 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법, 이에 따라 제조된 양극 첨가제, 그리고 이를 포함하는 리튬 이차전지 등에 대해 설명한다.

- [0036] 발명의 일 구현예에 따르면, 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 선택적으로 원소 M 포함 원료물질을 혼합한 후 열처리하여 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 제조하는 단계를 포함하며,  
 [0037] 상기 리튬 원료물질은  $Li_2O$  및  $LiOH$ 를 포함하고, 상기  $LiOH$ 는 상기 리튬 원료물질의 총 중량에 대해 3 내지 25 중량%로 사용되는  
 [0038] 상기 리튬 니켈 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법이 제공된다:

[0039] [화학식 1]



- [0041] 상기 화학식 1에서,  
 [0042] M은 전이금속, 양쪽성 원소, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것이되, 단 M이 니켈은 아니며,  
 [0043]  $0 \leq x < 1$ 이다.

- [0044] 본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 리튬 원료물질에 기존에 사용되던  $Li_2O$  외에, 소정 함량의  $LiOH$ 을 함께 리튬 원료물질로서 사용함에 따라, 상기 양극 첨가제 내에서 비가역 용량을 발현하는 주요 성분인 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 보다 높은 분율로 포함하고, 보다 감소된 분율로서 미반응 잔류물/부산물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제, 보다 구체적으로 비가역 첨가제를 얻을 수 있음을 밝혀내고 발명을 완성하였다. 이러한 효과가 달성되는 기술적 원리는 다음과 같이 예상될 수 있다.  
 [0045] 소정 함량의  $LiOH$ 를 리튬 원료물질로서 함께 사용하는 경우, 이러한 성분은 융점이 약  $462^\circ C$ 로서, 상기  $Li_2O$  (융점: 약  $1438^\circ C$ )에 비해 낮은 융점을 나타낼 수 있으며, 특히, 상기 리튬 원료물질과, 니켈 원료물질 등의 반응을 위한 열처리(소성) 온도보다도 낮은 융점을 나타낼 수 있다. 그 결과, 이러한  $LiOH$ 는 반응 중에 녹아서 나

머지 리튬 및 니켈 원료물질을 감쌀 수 있으며, 이들 나머지 리튬 및 니켈 원료물질 등이 균일하게 분산되게 할 수 있다. 이에 따라, 상기  $\text{Li}_2\text{O}$  등의 리튬 원료물질과, 니켈 원료물질의 반응율이 향상되어, 위 제조 방법에 따르면, 상기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물이 보다 높은 분율로 포함된 양극 첨가제가 제조될 수 있다.

- [0046] 또한, 이러한 화학식 1의 분율 향상에 수반하여,  $\text{Li}_2\text{O}$  또는  $\text{NiO}$  등의 미반응 잔류물이나, 상기  $\text{Li}_2\text{O}$  등 리튬 산화물에서 유래한  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  과 같은 부산물의 분율이 크게 감소할 수 있다.
- [0047] 이에 따라, 일 구현예의 방법으로 제조된 양극 첨가제는 화학식 1의 보다 높은 분율로 인해 향상된 비가역 용량을 발현할 수 있으며, 감소된 미반응 잔류물/부산물의 함량으로 인해, 전극 제조 과정의 겔화나, 전극 작동 과정에서 기체 발생량을 현저히 저감시킬 수 있다.
- [0048] 한편, 상기 일 구현예의 방법에서, 상기 리튬 원료물질에 포함되는  $\text{LiOH}$ 는 전체 리튬 원료물질의 3 내지 25 중량%, 혹은 5 내지 23 중량%, 혹은 8 내지 22 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0049] 또, 이러한 함량의  $\text{LiOH}$ 를 포함하는 리튬 원료물질의 구체적인 일 실시예는,  $\text{Li}_2\text{O}$ 의 70 내지 95 몰%, 혹은 80 내지 92 몰%와,  $\text{LiOH}$ 의 5 내지 30 몰%, 혹은 8 내지 20 몰%로 이루어진 것일 수 있다.
- [0050] 이러한 리튬 원료물질의 조성에서,  $\text{LiOH}$ 의 함량이 지나치게 커질 경우, 오히려 불순물로 작용하여 최종 형성된 양극 첨가제에 잔류할 수 있으며, 이는 전극 형성시 등의 겔화를 촉진하거나 기체 발생을 증가시키는 요인이 될 수 있다. 반대로,  $\text{LiOH}$ 의 함량이 지나치게 작을 경우, 이의 첨가에 따라 화학식 1의 분율을 높이거나, 미반응 잔류물/부산물의 분율을 낮추는 효과를 제대로 거두지 못할 수 있다.
- [0051] 한편, 상기 리튬 원료물질과 반응하는 상기 니켈 원료물질로는, 예를 들어, 산화니켈( $\text{NiO}$ ) 또는 수산화니켈( $\text{Ni(OH)}_2$ )과 같이 니켈 포함 산화물 또는 수산화물을 사용할 수 있으며, 대표적으로 산화니켈( $\text{NiO}$ )을 사용할 수 있다.
- [0052] 또, 화학식 1의 리튬 니켈 산화물이 도핑 또는 복합체 등의 형태로 원료 M을 추가로 포함하는 경우, 상기 원소 M 포함 원료물질을 일 구현예의 방법에서 더 사용할 수 있다. 이러한 원소 M 포함 원료물질로는 원소 M 포함 산화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물, 인산염 등이 사용될 수 있으며, 이 중에서도 인산염이 사용될 수 있다. 이때 상기 M은 최종 제조되는 리튬 니켈 산화물에서 니켈의 일부를 치환하여 포함됨으로써 열 안정성 및 구조 안정성을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 구체적으로는 Co, Mn, W, Fe, Mg, Ti, Cu, 또는 Zr과 같은 2가, 3가 또는 5가 산화수를 갖는 전이금속 원소; Al과 같은 3가 산화수를 갖는 양쪽성 원소; 그리고 P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 이 중에서도 상기 M은 W, Ti, Al, Zr, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 리튬과의 반응성이 우수하고, 또 보다 안정한 화합물 형성이 가능한 Al, P, 또는 B일 수 있다.
- [0053] 상기와 같은 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M 포함 원료물질은 최종 제조되는 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈 산화물에서의 리튬과 니켈을 비롯한 금속원소의 조성비를 충족하도록 하는 함량으로 사용될 수 있다.
- [0054] 또, 상기한 원료물질들의 혼합시 소결제가 선택적으로 더 첨가될 수 있다. 상기 소결제는 구체적으로  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 또는  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 과 같은 암모늄 이온을 함유한 화합물;  $\text{B}_2\text{O}_3$  또는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 과 같은 금속산화물; 또는  $\text{NiCl}_2$  또는  $\text{CaCl}_2$ 과 같은 금속 할로겐화물 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 소결제는 니켈 원료물질 1몰에 대하여 0.01몰 내지 0.2몰의 함량으로 사용될 수 있다. 상기한 함량 범위 내로 사용시 소결 특성 향상 효과가 우수하여, 양극재의 성능 개선 및 충방전 진행시 전지의 초기 용량 저하를 방지할 수 있다.
- [0055] 또, 상기한 원료물질들의 혼합시, 수분제거제가 선택적으로 더 첨가될 수도 있다. 구체적으로 상기 수분제거제로는 구연산, 주석산, 글리콜산 또는 말레인산 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 수분제거제는 니켈 원료물질 1몰에 대하여 0.01몰 내지 0.2몰의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0056] 한편, 상술한 각 원료물질들을 반응시키기 위한 열처리 단계는 구체적으로, 500 내지 900℃, 혹은 550 내지 800℃, 혹은 600 내지 800℃의 온도에서, 5 내지 25 시간, 혹은 10 내지 20 시간 동안 진행될 수 있다.
- [0057] 상기 열처리(소성) 온도가 지나치게 낮을 경우, 최종 형성된 양극 첨가제 중의 미반응 잔류물/부산물의 분율이 증가할 수 있으며, 반대로 열처리 온도가 지나치게 높을 경우, 각 원료물질들의 반응 속도 제어가 용이하지 않

고, 그 결과 부반응물 생성 등의 우려가 있다.

- [0058] 상기 열처리, 구체적으로 승온과 유지 단계를 포함하는 소성 단계는 부반응 생성 억제를 위해 질소, 헬륨, 또는 아르곤 등과 같은 불활성 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다. 이중에서도 반응 효율 증가 및 부반응 생성 억제 효과의 우수함을 고려할 때 질소 기체 분위기하에서 수행될 수 있다.
- [0059] 추가로, 상기 열처리 공정 후에는 선택적으로 냉각 공정이 더 수행될 수 있다. 상기 냉각 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 구체적으로는 대기 분위기 하에 자연 냉각, 열풍 냉각 등의 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0060] 상기와 같은 열처리 공정에 의해, 화학식 1의 분율이 향상되고, 미반응 잔류물/부산물의 분율이 감소된 리튬 이차전지용 양극 첨가제가 제조될 수 있다. 이에 발명의 다른 구현예에 따르면, 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물의 95 내지 99.5 중량%, 혹은 95 내지 97 중량%; 및 NiO의 0.5 내지 5 중량%, 혹은 3 내지 5 중량%를 포함하고, 상기 리튬 니켈 산화물 및 NiO의 총 중량 100 중량부를 기준으로, 5 중량부 미만, 혹은 3 내지 5 중량부의 LiOH와, 0.6 중량부 미만, 혹은 0.1 내지 0.55 중량부의 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제가 제공된다:
- [0061] [화학식 1]
- [0062] Li<sub>2</sub>Ni<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>
- [0063] 상기 화학식 1에서,
- [0064] M은 전이금속, 양쪽성 원소, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것이되, 단 M이 니켈은 아니며,
- [0065] 0 ≤ x < 1이다.
- [0066] 이러한 다른 구현예의 양극 첨가제는 이전에 알려진 것보다 높은 분율, 예를 들어, 95 중량% 이상의 함량으로 화학식 1의 주요 성분을 포함하며, 나머지 미반응 잔류물/부산물의 분율이 감소될 수 있다. 이러한 양극 첨가제의 조성에서, 상기 LiOH와, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 상기 리튬 원료물질, 보다 구체적으로, Li<sub>2</sub>O 및/또는 LiOH에서 유래한 것일 수 있다.
- [0067] 이러한 화학식 1의 높은 분율 및 미반응 잔류물/부산물의 낮은 분율로 인해, 다른 구현예의 양극 첨가제는 보다 높은 비가역 용량을 발현할 수 있으며, 전극 제조 과정의 겔화나, 전극 작동 과정에서 기체 발생량을 현저히 저감시킬 수 있다.
- [0068] 상기 양극 첨가제는 대표적으로 과량의 리튬을 포함함에 따라 음극의 비가역 용량 손실을 보완할 수 있는 희생 양극재 또는 비가역 첨가제(또는 과방전 방지제)로서 사용될 수 있지만, 그 자체로 양극의 활물질로도 사용될 수 있다.
- [0069] 이에 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 양극 첨가제가 비가역 첨가제로서 적용되어, 양극 첨가제; 및 양극 활물질;을 포함하는 양극 합제가 제공된다.
- [0070] 이러한 양극 합제에서, 상기 양극 첨가제 : 상기 양극 활물질의 중량비는 1 : 99 내지 35 : 65, 혹은 2 : 98 내지 20 : 80일 수 있고, 이로서 우수한 비가역 용량 및 높은 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [0071] 이러한 양극 합제는 양극 집전체 상에 형성되어 양극을 이룰 수 있으며, 이러한 양극; 전해질; 및 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 이룰 수 있다.
- [0072] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체, 및 상기 양극집전체 위에 형성된 상기 양극 합제로부터 형성된 양극 활물질층을 포함한다.
- [0073] 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 3μm 내지 500μm의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접촉력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0074] 또, 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 합제로부터 형성될 수 있는데, 이러한 양극 합제 및 양극 활물질층은 상술한 양극 첨가제, 양극 활물질과, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

- [0075] 이때, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 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 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [0076] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 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 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [0077] 또, 상기 양극 활물질로는 대표적으로 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0078] 구체적으로 상기 리튬 전이금속 화합물로는 코발트, 망간, 니켈, 철 또는 이들의 조합의 금속; 및 리튬;의 복합 산화물을 사용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a+b+c=1$ ),  $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$  ( $0 \leq d < 1$ ),  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0 < a < 2$ ,  $0 < b < 2$ ,  $0 < c < 2$ ,  $a+b+c=2$ ),  $\text{LiMn}_{2-e}\text{Ni}_e\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{2-e}\text{Co}_e\text{O}_4$  ( $0 < e < 2$ ),  $\text{LiCoPO}_4$ , 또는  $\text{LiFePO}_4$  등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 상기 화학식 1의 리튬 니켈계 화합물과의 조합 사용시 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 리튬 전이금속 화합물은  $\text{LiCoO}_2$  또는  $\text{LiNiO}_2$ 일 수 있다.
- [0079] 상기 양극은 상기한 양극 첨가제를 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 첨가제, 양극 활물질, 및 선택적으로, 바인더, 도전재 및 용매를 포함하는 양극 합제 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다.
- [0080] 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.
- [0081] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 합제 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0082] 상기 양극을 포함하여 제공되는 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0083] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0084] 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  $3\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 의 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.
- [0085] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0086] 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;  $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ ),  $SnO_2$ , 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), 액정 피치계 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 소성 탄소가 대표적이다.

[0087] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[0088] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 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 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 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.

[0089] 또, 상기 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.

[0090] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0091] 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),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -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), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 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 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0092] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $LiPF_6$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiSbF_6$ ,  $LiAlO_4$ ,  $LiAlCl_4$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiC_4F_9SO_3$ ,  $LiN(C_2F_5SO_3)_2$ ,  $LiN(C_2F_5SO_2)_2$ ,  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiCl$ ,  $LiI$ , 또는  $LiB(C_2O_4)_2$  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 이동

할 수 있다.

- [0093] 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 0.1중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0094] 상기와 같이 발명의 구현예에 따른 양극 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [0095] 이에 따라, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [0096] 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.
- [0098] 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.
- [0100] **실시예 1**
- [0101] 리튬 원료물질로서 Li<sub>2</sub>O 14g 및 LiOH 1g과, 니켈 원료물질로서 NiO 37g를 혼합한 후, 질소 분위기하에 700℃에서 15시간 동안 소성하여 Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>의 양극 첨가제 입자를 수득하였다.
- [0103] **실시예 2**
- [0104] 리튬 원료물질로서 Li<sub>2</sub>O 13g 및 LiOH 2g과, 니켈 원료물질로서 NiO 37g를 혼합한 후, 질소 분위기하에 700℃에서 15시간 동안 소성하여 Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>의 양극 첨가제 입자를 수득하였다.
- [0106] **실시예 3**
- [0107] 리튬 원료물질로서 Li<sub>2</sub>O 13g 및 LiOH 4g과, 니켈 원료물질로서 NiO 37g를 혼합한 후, 질소 분위기하에 700℃에서 15시간 동안 소성하여 Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>의 양극 첨가제 입자를 수득하였다.
- [0109] **비교예 1**
- [0110] 리튬 원료물질로서 Li<sub>2</sub>O 37g (LiOH 미사용)과, 니켈 원료물질로서 NiO 37g를 혼합한 후, 질소 분위기하에 700℃에서 15시간 동안 소성하여 Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>의 양극 첨가제 입자를 수득하였다.
- [0112] **실험예 1: 양극 첨가제 분석**
- [0113] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 양극 첨가제의 조성(Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>의 함량, NiO의 함량, LiOH의 함량, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 함량)을 하기 방법으로 분석하였다.

- [0114] 먼저,  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 의 함량 및  $\text{NiO}$ 의 함량은 X선 회절 분석법을 이용하여 분석하였다. 보다 구체적으로, 상기 양극 첨가제의 X선 회절 분석 결과를 Bruker사의 Evaluation 프로그램을 이용, 정성 분석하여  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  및  $\text{NiO}$ 에 대한 대응 피크를 확인하였다.
- [0115] 이러한 대응 피크들에 대해, TOPAS 프로그램(Bruker-AXS, TOPAS4, Karlsruhe, Germany)을 이용한 Rietveld refinement로 두 phase간의 정량분석을 행하였다. Rietveld refinement는 측정된 X선 회절 패턴과  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  및  $\text{NiO}$ 의 구조 모델로부터 계산된 패턴이 가장 잘 일치할 때까지 사용 가능한 변수를 반복적으로 조정하는 피드백 과정이며, 이 과정에서 회절 피크의 위치뿐만 아니라 피크의 강도 및 강도 비율이 분석되어 두 phase의 함량이 정량분석된다 (참조 문헌: Rietveld, H.M.L "Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement" Acta. Cryst., 22, 151-2, 1967 및 Bish D.L. & Howard C.J., "Quantitative phase analysis using the Rietveld method" J. Appl. Cryst., 21, 86-91, 1988). 이러한 정량 분석 결과로부터, 상기 양극 첨가제에 포함된  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 의 함량 및  $\text{NiO}$ 의 함량을 분석하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0116] 그리고, 상기 양극 첨가제 중의  $\text{LiOH}$ 의 함량,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 함량은 pH 적정법(pH titration)을 통해 정량 분석하였다. 구체적인 측정방법은 다음과 같다.
- [0117] 먼저, 10g의 양극 첨가제를 증류수에 부어 양극 첨가제에 잔류하는 리튬 부산물( $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )을 용해 시킨 후, 그 용액만 걸러내어 0.1M HCl을 0.3~0.5mL/min의 속도로 주입하면서 적정하였다. 이때, pH5까지 주입된 HCl 양으로 잔류 리튬 부산물( $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 함량을 계산하였다. pH 적정을 위해 사용된 장비는 Metrohm사 장비였다.
- [0118] 상기 분석 결과로부터 양극 첨가제 내의  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 의 함량과,  $\text{NiO}$ 의 함량,  $\text{LiOH}$ 의 함량 및  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 함량 등 미반응 잔류물/부산물의 함량을 정량 분석하여, 그 분석 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	$\text{Li}_2\text{NiO}_2$ (중량%)	$\text{NiO}$ (중량%)	$\text{Li}_2\text{O}$ (중량부)	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (중량부)
비교예1	91	9	5.89	0.32
실시예1	95	5	3.26	0.40
실시예2	96	4	3.22	0.37
실시예3	95	5	4.73	0.52

- [0121] \* 표 1에서,  $\text{LiOH}$ 와,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 함량은  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$  및  $\text{NiO}$ 의 총 중량 100 중량부에 대한 중량부로 표시함.
- [0122] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 양극 첨가제는  $\text{Li}_2\text{NiO}_2$ 의 함량이 높고, 반대로 미반응 잔류물/부산물의 함량이 낮음이 확인되었다.
- [0123]
- [0124] **실시예 3: 양극 형성용 조성물 및 리튬 이차전지의 제조 및 평가**
- [0125] 상기의 실시예 또는 비교예의 양극 첨가제를 양극 활물질로 포함하고, PVdF 바인더, 천연 흑연 도전재를 포함하는 전극 형성용 조성물을 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질 : 바인더 : 도전재의 혼합 중량비는 97 : 2 : 1로 하였으며, 이러한 중량비로 NMP 용매 내에서 잘 섞여 준 후 20  $\mu\text{m}$  두께의 Al 호일에 도포하고, 130°C에서 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0126] 음극으로는 리튬 호일을 사용하고, EC : DMC : DEC = 1 : 2 : 1 인 용매에 1M의  $\text{LiPF}_6$ 가 들어있는 전해액을 사용하여 하프 코인 셀을 제조하였다.
- [0127] 상기에서 제조된 하프 코인 셀들 중에서, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 양극 첨가제를 활물질로 포함하는 하프 코인 셀들을, 25°C에서 0.1C로 상한 전압을 4.25V로 각각 충전하고 다시 0.1C로 하한 전압 2.5V까지 방전하는 것을 1회 사이클로 하여, 충전용량, 초기효율 및 비가역 용량을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0128]

	충전용량 (mAh/g)	초기효율 (%)	비가역용량 (mAh/g)
비교예 1	366	41	216
실시예 1	381	38	235
실시예 2	390	37	245
실시예 3	375	39	227

[0129]

상기 표 2에서 확인되는 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 양극 첨가제는 비교예 1에 비해 높은 비가역 용량을 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 실시예 1 내지 3의 양극 첨가제에 보다 높은 분율의 리튬 니켈 산화물이 포함되고, 감소된 분율로서 미반응 잔류물/부산물도 포함되기 때문으로 보인다.