



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

(11) 공개번호 10-2020-0090362  
(43) 공개일자 2020년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류  
C01G 53/44 (2013.01)  
C01G 53/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0007296

(22) 출원일자 2019년01월21일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

이경록

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

신지아

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 양극 활물질의 제조방법

**(57) 요약**

본 발명은 전체 금속 중 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 양극 활물질 전구체를 마련하는 단계; 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료소스를 혼합하고, 산화 분위기 하에서 1차 가소성하여 가소성물을 형성하는 단계; 및 상기 가소성물을 대기(Air) 분위기 하에서 2차 본소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*C01P 2006/40* (2013.01)

(72) 발명자

**유민규**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**최상순**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전체 금속 중 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 양극 활물질 전구체를 마련하는 단계;

상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료소스를 혼합하고, 산화 분위기 하에서 1차 가소성하여 가소성물을 형성하는 단계; 및

상기 가소성물을 대기(Air) 분위기 하에서 2차 분소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;

를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1차 가소성의 소성 온도는 400 내지 700℃인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 2차 분소성의 소성 온도는 700 내지 1,000℃인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1차 가소성은 산소를 공급하면서 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1차 가소성은, 소성 온도 도달 후 3 내지 7시간 동안 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 2차 분소성은 산소 공급을 중단한 후 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가소성물은 층상(layered) 구조 및 스피넬 유사(spinel-like) 구조를 포함하는 구조를 갖는 것인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 화합물인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

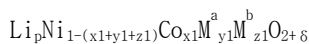
상기 양극 활물질 전구체는 전체 금속 중 니켈(Ni)을 80몰% 이상 함유한 것인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[화학식 1]



상기 식에서, M<sup>a</sup>는 Mn 및 Al 중 적어도 하나 이상의 원소이며, M<sup>b</sup>는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo, Cr, Ba, Sr, W 및 Ca로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이며, 0.9 ≤ p ≤ 1.3, 0 ≤ x1 ≤ 0.5, 0 ≤ y1 ≤ 0.5, 0 ≤ z1 ≤ 0.1, 0 ≤ x1+y1+z1 ≤ 0.4, -0.1 ≤ δ ≤ 1이다.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량 이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능 향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[0005] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>), 리튬 망간 산화물(LiMnO<sub>2</sub> 또는 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO<sub>4</sub>) 등이 사용되었다. 또한, LiNiO<sub>2</sub>의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)나 망간(Mn)/알루미늄(Al)으로 치환한 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 전이금속 산화물' 또는 'NCA계 리튬 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다. 그러나, 종래의 개발된 NCM계/NCA계 리튬 전이금속 산화물은 용량 특성이 충분하지 않아 적용에 한계가 있었다.

[0006] 이에, 용량 특성을 개선하기 위해 NCM계/NCA계 리튬 전이금속 산화물에서 Ni의 함량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 니켈 함량이 높은 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 경우, 다른 조성의 층상 구조

양극 활물질에 비해 고용량을 구현할 수는 있지만, 표면이 불안정하고 수분에 취약하여 수분 함량에 따라 성능이 급격히 저하되는 문제점을 갖고 있다. 또한, 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질을 사용시 높은 초기 저항과 고온 수명 감소 및 급격한 저항 증가 등 여러 가지 전지 성능 저하의 문제를 보인다. 또한, 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 경우 저농도 니켈(Low-Ni) 양극 활물질보다 평균 니켈 산화수가 더 3으로 근접하여야 하므로 이때 소모되는 산소도 더 많다. 따라서, 대기(Air) 분위기보다 고농도의 산소 분압에서 소성하였을 때 더 균일하고 빠르게 반응이 진행된다. 이에, 종래에는 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질 제조시 산화 분위기 하에서 제조함으로써 고농도의 산소의 소비량이 크고, 제조 비용이 상승하는 문제가 있었다.

[0007] 따라서, 제조 공정 상의 산소 소비량을 줄여 제조 비용을 절감하면서도, 결정성이 우수하고, 안정성이 개선되며, 이차전지의 저항 특성 및 수명 특성을 개선할 수 있는 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2017-0038485호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 고농도 니켈(High-Ni) 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질 제조에 있어서, 제조 공정 상의 산소 소비량을 줄여 제조 비용을 절감하면서도 결정성이 우수하고, 구조적으로 안정성이 개선된 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질을 제조할 수 있는 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 전체 금속 중 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 양극 활물질 전구체를 마련하는 단계; 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료소스를 혼합하고, 산화 분위기 하에서 1차 가소성하여 가소성물을 형성하는 단계; 및 상기 가소성물을 대기(Air) 분위기 하에서 2차 본소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 고농도 니켈(High-Ni) 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질 제조에 있어서, 제조 공정 상의 산소 소비량을 줄여 제조 비용을 절감할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질은 양극 활물질 전구체와 리튬 원료소스의 균일한 반응에 의해 결정성이 우수하고, 구조적으로 안정성이 개선될 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 고농도 니켈(High-Ni) 양극 활물질을 사용시 리튬 이차전지의 초기 저항을 감소시키고, 고온 수명 특성을 개선하며, 저항 증가를 억제할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0018] <양극 활물질의 제조방법>

- [0019] 본 발명의 양극 활물질은 전체 금속 중 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 양극 활물질 전구체를 마련하는 단계; 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료소스를 혼합하고, 산화 분위기 하에서 1차 가소성하여 가소성물을 형성하는 단계; 및 상기 가소성물을 대기(Air) 분위기 하에서 2차 분소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계;를 포함하여 제조한다.
- [0021] 상기 양극 활물질의 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [0022] 먼저, 전체 금속 중 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 양극 활물질 전구체를 마련한다. 상기 양극 활물질 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 화합물일 수 있고, 또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 알루미늄(Al)을 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 양극 활물질 전구체는 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 것을 사용하여 고농도 니켈(High-Ni)의 리튬 전이금속 산화물을 제조할 수 있으며, 보다 바람직하게는 전체 금속 중 니켈(Ni)이 70몰% 이상, 더욱 바람직하게는 니켈(Ni)이 80몰% 이상일 수 있다. 이와 같이, 전체 금속 중 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 양극 활물질 전구체를 사용하여 제조된 리튬 전이금속 산화물은 고용량 확보가 가능할 수 있다.
- [0023] 상기 양극 활물질 전구체는 시판되는 양극 활물질 전구체를 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에 잘 알려진 양극 활물질 전구체의 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0024] 예를 들면, 상기 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 양극 활물질 전구체는 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 포함하는 전이금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 공침 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는,  $Ni(OH)_2$ ,  $NiO$ ,  $NiOOH$ ,  $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSO_4$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는  $Co(OH)_2$ ,  $CoOOH$ ,  $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CoSO_4$ ,  $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0027] 상기 망간 함유 원료물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  등과 같은 망간산화물;  $MnCO_3$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $MnSO_4$ , 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 전이금속 용액은 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료물질의 수용액, 코발트 함유 원료물질의 수용액 및 망간 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.
- [0029] 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면  $NH_4OH$ ,  $(NH_4)_2SO_4$ ,  $NH_4NO_3$ ,  $NH_4Cl$ ,  $CH_3COONH_4$ ,  $NH_4CO_3$  또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0030] 상기 염기성 화합물은  $NaOH$ ,  $KOH$  또는  $Ca(OH)_2$  등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0031] 상기 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 11 내지 13이 되는 양으로 첨가될 수 있다.
- [0032] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40℃ 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있

다.

- [0033] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-망간 수산화물의 입자가 생성되고, 반응 용액 내에 침전된다. 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질의 농도를 조절하여, 전체 금속 중 니켈(Ni)이 60몰% 이상인 전구체를 제조할 수 있다. 침전된 니켈-코발트-망간 수산화물 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 니켈-코발트-망간 전구체를 얻을 수 있다.
- [0035] 다음으로, 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 원료소스를 혼합하고, 산화 분위기 하에서 1차 가소성하여 가소성물을 형성한다.
- [0036] 상기 리튬 원료소스는 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬 소스는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ , 또는  $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0037] 상기 1차 가소성은 산화 분위기 하에서 수행하는데, 이때 산화 분위기는 산소를 공급하면서 소성을 수행하는 것을 의미할 수 있다. 상기 1차 가소성은  $10\text{m}^2/\text{min}$  내지  $600\text{m}^2/\text{min}$ 으로 산소를 공급하면서 수행할 수 있고, 보다 바람직하게는  $200\text{m}^2/\text{min}$  내지  $400\text{m}^2/\text{min}$ 으로 산소를 공급할 수 있다.
- [0038] 상기 1차 가소성의 소성 온도는 400 내지  $700^\circ\text{C}$ 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 450 내지  $650^\circ\text{C}$ , 더욱 바람직하게는 500 내지  $600^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 상기 소성 온도 범위 내에서 1차 가소성함으로써 리튬과 전구체가 반응하여 층상구조 및 스피넬 유사 구조를 가진 가소성물을 보다 빠르게 생성하여 산소 소모량을 줄이는 효과가 있을 수 있다.
- [0039] 상기 1차 가소성은, 목표하는 소성 온도 도달 후 3 내지 7시간 동안 수행할 수 있고, 보다 바람직하게는 4 내지 6시간 동안 수행할 수 있다. 상기 소성 시간 범위 내에서 1차 가소성함으로써 최종 제조되는 양극 활물질의 구조 안정성을 효과적으로 개선하고, 수분 함량을 감소시키며, 균일한 반응을 유도하여 산포가 적은 균일한 성능을 가진 양극 활물질 생성이 가능하고, 성능 개선에 필요한 만큼의 산소만 소비하여 생산 효율성을 향상시킬 수 있다.
- [0040] 이와 같이 1차 가소성을 통해 형성된 가소성물은 층상(layered) 구조 및 스피넬 유사(spinel-like) 구조를 포함하는 구조를 가질 수 있다. 상기 가소성물이 층상(layered) 구조 및 스피넬 유사(spinel-like) 구조를 포함하는 구조가 형성되었기 때문에, 구조 내에 충분한 산소가 들어가 있으므로 그 이후에는 산화 분위기를 유지하지 않아도 된다. 따라서, 이후 2차 본소성에서는 산소 공급을 중단함으로써 산소 소비량을 줄일 수 있을 뿐 아니라, 산소 투입으로 인한 소성로 내부 온도 하강 등을 막을 수 있기 때문에 같은 소성 온도에서 소성하더라도 결정성이 더 우수하고, 균일한 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0042] 다음으로, 상기 가소성물을 대기(Air) 분위기 하에서 2차 본소성하여 리튬 전이금속 산화물을 형성한다.
- [0043] 앞서 언급한 바와 같이, 상기 2차 본소성은 1차 가소성에서의 산화 분위기를 유지하지 않고, 즉, 1차 가소성에서의 산소 공급을 중단한 후 대기(Air) 분위기 하에서 수행할 수 있다. 상기 1차 가소성에서 형성된 가소성물은 층상(layered) 구조 및 스피넬 유사(spinel-like) 구조를 포함하는 구조가 형성되었기 때문에, 2차 본소성에서 산소를 계속적으로 공급하지 않아도 되며, 오히려 산소 투입으로 인한 온도 하강을 막아 양극 활물질 전구체와 리튬 원료소스의 균일한 반응을 돕고 결정성이 우수하며, 구조적으로 안정성이 개선된 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질을 제조할 수 있게 된다. 또한, 1차 가소성에서만 산소 공급을 하기 때문에, 전체 소성 공정을 산화 분위기에서 수행하던 이전 제조 공정에 비하여 산소 소비량을 현저히 감소시켜 제조 비용을 절감할 수 있다.
- [0044] 상기 2차 본소성의 소성 온도는 700 내지  $1,000^\circ\text{C}$ 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 725 내지  $900^\circ\text{C}$ , 더욱 바람직하게는 750 내지  $800^\circ\text{C}$ 일 수 있다. 상기 소성 온도 범위 내에서 2차 본소성함으로써 구조적으로 양이온 혼합(Cation disorder)도 적고 전기화학적으로 우수한 양극 활물질을 합성할 수 있는 효과가 있을 수 있다.
- [0045] 상기 2차 본소성은, 목표하는 소성 온도 도달 후 4 내지 15시간 동안 수행할 수 있고, 보다 바람직하게는 5 내지 10시간 동안 수행할 수 있다.

- [0046] 이와 같이 형성된 리튬 전이금속 산화물은 예를 들면, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048]  $Li_pNi_{1-(x1+y1+z1)}Co_{x1}M^a_yM^b_{z1}O_{2+\delta}$
- [0049] 상기 식에서,  $M^a$ 는 Mn 및 Al 중 적어도 하나 이상의 원소이며,  $M^b$ 는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo, Cr, Ba, Sr, W 및 Ca로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원소이며,  $0.9 \leq p \leq 1.3$ ,  $0 \leq x1 \leq 0.5$ ,  $0 \leq y1 \leq 0.5$ ,  $0 \leq z1 \leq 0.1$ ,  $0 \leq x1+y1+z1 \leq 0.4$ ,  $-0.1 \leq \delta \leq 1$ 이다.
- [0050] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물에 있어서, Li은 p에 해당하는 함량, 즉  $0.9 \leq p \leq 1.3$ 로 포함될 수 있다. p가 0.9 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.3을 초과하면 소성한 양극 활물질의 강도가 높아져 분쇄가 어려우며, Li 부산물 증가로 가스 발생량의 증가가 있을 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과 및 활물질 제조시의 소결성 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는  $1.0 \leq p \leq 1.1$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0051] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물에 있어서, Ni은  $1-(x1+y1+z1)$ 에 해당하는 함량, 예를 들어,  $0.6 \leq 1-(x1+y1+z1) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물 내 Ni의 함량이 0.6 이상의 조성이면 충방전에 기여하기에 충분한 Ni량이 확보되어 더욱 고용량화를 도모할 수 있다. 보다 바람직하게는 Ni은  $0.8 \leq 1-(x1+y1+z1) \leq 0.99$ 로 포함될 수 있다.
- [0052] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물에 있어서, Co는 x1에 해당하는 함량, 즉  $0 \leq x1 \leq 0.5$ 으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물 내 Co의 함량이 0.5를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로  $0.2 \leq x1 \leq 0.4$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0053] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물에 있어서,  $M^a$ 은 y1에 해당하는 함량, 즉  $0 \leq y1 \leq 0.5$ 으로 포함될 수 있다. Mn은 양극 활물질의 안정성을 향상시키고, 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있다. 상기  $M^a$ 은 보다 구체적으로  $0.05 \leq y1 \leq 0.4$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0054] 상기 화학식 1의 리튬 전이금속 산화물에 있어서,  $M^b$ 는 리튬 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑 원소 일 수 있으며,  $M^b$ 는 z1에 해당하는 함량, 즉  $0 \leq z1 \leq 0.1$ 로 포함될 수 있다.
- [0056] 이와 같이 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 고농도 니켈(High-Ni) 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질을 사용시 리튬 이차전지의 초기 저항을 감소시키고, 고온 수명 특성을 개선하며, 저항 증가를 억제할 수 있다.
- [0058] **<양극 및 리튬 이차전지>**
- [0059] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기와 같이 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0061] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0062] 상기 양극에 있어서, 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 스테인리스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 $\mu$ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0064] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0065] 이때, 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, 서머 블랙, 탄소 섬유 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 도전제는 통상적으로 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0067] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 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 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0069] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [0070] 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 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [0072] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0074] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 동일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0076] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 설퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 설퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0079] 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 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면

에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0081] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 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 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0083] 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;  $SiO_{\beta}$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $SnO_2$ , 마나툼 산화물, 리튬 마나툼 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 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), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정 피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.

[0084] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[0086] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 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 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.

[0088] 또, 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.

[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 설펜(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.

[0093] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 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.

[0095] 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.

[0097] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 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.

[0099] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0100] 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.

[0102] 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.

[0104] **실시예 1**

[0105] 60°C로 설정된 회분식 배치(batch)형 5L 반응기에서,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ 를 니켈:코발트:망간의 몰비가 8:1:1의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2.4M 농도의 전구체 형성 용액을 준비하였다.

[0106] 공침 반응기(용량 5L)에 탈이온수 1리터를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 2리터/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 25% 농도의 NaOH 수용액 10ml를 투입한 후, 60°C 온도에서 1200rpm의 교반속도로 교반하며, pH 12.0을 유지하도록 하였다.

[0107] 이후 상기 전구체 형성 용액을 180ml/hr의 속도로 각각 투입하고, NaOH 수용액 및 NH<sub>4</sub>OH 수용액을 함께 투입하면서 18시간 공침 반응시켜 니켈-코발트-망간 함유 수산화물(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>(OH)<sub>2</sub>)의 입자를 형성하였다. 상기 수산화물 입자를 분리하여 세척 후 120℃의 오븐에서 건조하여 양극 활물질 전구체를 제조하였다.

[0108] 이와 같이 제조된 양극 활물질 전구체 및 리튬 원료물질 (LiOH)을 최종 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.05가 되도록 헨셀 믹서(700L)에 투입하고, 중심부 300rpm에서 20분간 믹싱(mixing)하였다. 혼합된 분말을 330mmx330mm 크기의 알루미늄 도가니에 넣고, 산소(O<sub>2</sub>)를 300m<sup>2</sup>/min 공급하면서 600℃까지 승온 시킨 후 3시간 동안 1차 가소성하여 가소성물을 형성하였다.

[0109] 이후, 산소(O<sub>2</sub>) 공급을 중단하고, 대기(Air) 분위기 하에서 740℃까지 승온시킨 후 14시간 동안 2차 본소성하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0111] **실시예 2**

[0112] 1차 가소성을 500℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0114] **실시예 3**

[0115] 1차 가소성을 400℃에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0117] **실시예 4**

[0118] 1차 가소성을 600℃까지 승온 시킨 후 4시간 동안 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0120] **비교예 1**

[0121] 실시예 1에서와 같이 제조된 양극 활물질 전구체 및 리튬 원료물질 (LiOH)을 최종 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.05가 되도록 헨셀 믹서(700L)에 투입하고, 중심부 300rpm에서 20분간 믹싱(mixing)하였다. 혼합된 분말을 330mmx330mm 크기의 알루미늄 도가니에 넣고, 대기(Air) 분위기 하에서 750℃까지 승온 시킨 후 14시간 동안 소성하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0123] **비교예 2**

[0124] 1차 가소성을 실시예 1에서와 같이 수행하되, 2차 본소성 시 산소(O<sub>2</sub>)를 300m<sup>2</sup>/min 공급하면서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0126] **비교예 3**

[0127] 1차 가소성을 산소(O<sub>2</sub>) 공급 없이 대기(Air) 분위기 하에서 수행하고, 2차 본소성을 산소(O<sub>2</sub>)를 300m<sup>2</sup>/min 공급하면서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0129] **비교예 4**

[0130] 1차 가소성을 산소(O<sub>2</sub>) 공급 없이 대기(Air) 분위기 하에서 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0132] **[실험예 1: 수분 함량 평가]**

[0133] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~4에서 제조된 양극 활물질의 수분 함량을 칼 피셔 장비(Karl Fischer Volumetric, Metrohm, 831 KF Titrino Coulometer)를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 각 양극 활물질을 바이알에 0.1-2g 정도 넣고 알루미늄 캡으로 실링한 후 200℃ 온도에서 요오드와 이산화황이 물과 정량적으로 반응하게 하여 양극 활물질에 함유되어 있는 수분의 양을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0135] **[실험예 2: 수명 특성 및 저항 평가]**

[0136] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~4에서 제조된 각각의 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96:2:2의 비율로 혼합하여 양극 합재를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[0137] 음극은 리튬 메탈을 사용하였다.

[0138] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/디에틸카보네이트/(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/5/2)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>)를 용해시켜 제조하였다.

[0139] 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차전지 하프 셀(half cell)에 대해, 25℃에서 CCCV 모드로 0.2C, 4.25V가 될 때까지 충전(종료 전류 0.005C)하고, 0.2C의 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전하여 초기 방전 용량 및 초기 저항을 측정하였다. 이후 45℃에서 CCCV모드로 0.3C로 4.25V가 될 때까지 충전하고, 0.3C의 정전류로 2.5V까지 방전하여 30회 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율 및 저항 증가율을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

**표 1**

[0140]

	수분 함량 (ppm)	초기 방전 용량 (mAh/g)	용량 유지율(%) (@30회 cycle)	초기 저항(Ω)	저항 증가율(%) (@30회 cycle)
실시예1	400	219.6	94.9	22.3	206.1
실시예2	500	218.6	95.2	22.6	204.9
실시예3	800	218.2	95.1	22.9	199.6
실시예4	400	219.5	94.8	22.6	206.4
비교예1	1100	215.6	92.2	27.1	230.6
비교예2	500	215.4	92.3	28.7	251.2
비교예3	1000	210.1	89.8	31.6	283.2
비교예4	1200	209.8	88.9	31.1	330.6

[0142] 상기 표 1를 참조하면, 실시예 1~4에서 제조된 양극 활물질이 비교예 1, 3~4에서 제조된 양극 활물질에 비하여 수분 함량이 현저히 감소된 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1~4는 비교예 1~4에 비하여 용량 유지율이 증가하고, 초기 저항 및 저항 증가율이 현저히 감소된 것을 알 수 있다.