

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019 년 4 월 25 일 (25.04.2019) **WIPO | PCT**

WO 2019/078672 A2

- (51) 국제특허분류: *C01G 53/00* (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/012415 공개:
- (22) 국제출원일: 2018 년 10 월 22 일 (22.10.2018) — 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0136900 2017 년 10 월 20 일 (20.10.2017) KR
10-2018-0125222 2018 년 10 월 19 일 (19.10.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 백현희 (**BAEK, Hyeon Hui**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 반성호 (**BAN, Sung Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 엄준호 (**EOM, Jun Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박나리 (**PARK, Na Ri**); 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.
- (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

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 양극활물질 제조방법 및 이를 이용하는 이차전지

(57) Abstract: The present invention provides a method for producing a positive electrode active material, a positive electrode including a positive electrode active material produced according to same, and a secondary battery including same. The method includes: a step for forming a tungsten-doped lithium transition metal oxide; and a step for washing the lithium transition metal oxide, wherein, in the washing step, a hydroxide-based compound is introduced into the washing solution during the washing.

(57) 요약서: 본 발명에서는, 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계 및 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세하는 단계를 포함하며, 상기 수세하는 단계에서, 수세하는 도중 상기 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입하는 양극 활물질의 제조방법, 이에 따른 양극활물질을 포함하는 양극 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다.



WO 2019/078672 A2

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 양극활물질 제조방법 및 이를 이용하는 이차전지

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2017년 10월 20일자 한국 특허 출원 제10-2017-0136900호 및 2018년 10월 19일자 한국 특허 출원 제10-2018-0125222호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 이차전지용 양극활물질 제조방법 및 이를 이용하는 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 양극활물질을 제조하는 도중 도핑된 화합물이 손실되는 것을 억제하여 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는 양극활물질 제조방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

- [6] 최근 전자기기의 소형화에 따라 고용량의 이차전지가 필요한 실정이며, 특히 니켈·카드뮴전지, 니켈·수소전지에 비하여 에너지 밀도가 높은 리튬 이차전지가 주목받고 있다.
- [7] 리튬 이차전지의 양극활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물인 LiNiO_2 의 사용도 고려되고 있다. 상기 양극활물질들 중 LiCoO_2 은 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 용량이 작고 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 전기자동차 등과 같은 중대형 전지분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점이 있다. LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 사용되는 망간 자원이 풍부하여 가격이 저렴하고, 환경 친화적이며, 열적 안전성이 우수하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 고온 특성 및 사이클 특성 등이 열악한 문제가 있다.
- [8] 이러한 단점을 보완하기 위해 이차 전지의 양극활물질로서 고용량을 내는 니켈 리치 시스템(Ni rich system)의 수요가 늘어나기 시작하였다. 하지만, 니켈 리치 활물질은 용량이 큰 반면, 고온에서는 양이온 혼합(cation mixing) 비율이 높아지므로, 이를 억제하기 위하여 다른 양극활물질들보다 낮은 온도에서 제조된다.
- [9] 한편, 낮은 온도에서 양극활물질을 제조하게 되면, 양극활물질 합성 반응에 참여하지 못한 리튬 불순물들이 더 많이 잔여하게 되고, 상기 리튬 불순물들은

상기 양극활물질을 포함하는 조성물을 양극 집전체에 도포하는 도중 겔(gel)화를 유도하여 전극 코팅시 뭉침현상으로 전극 표면 불량 발생할 수 있다. 또한, 전지를 충/방전하는 도중 잔여 리튬 불순물들이 기화하여 전지 케이스가 부풀어 올라 전지의 안정성, 수명 성능이 저하될 수 있다.

[10] 이를 극복하기 위하여, 잔류 리튬 불순물을 제거하기 위하여 양극활물질을 합성한 후 세정공정을 거치는 기술 등이 현재 개발되고 있다. 다만, 세정공정을 거치는 도중 양극활물질의 성능 개선을 위해 도핑된 화합물이 손실되어 되는 문제점이 있다.

[11] 상기 문제점을 극복하기 위하여, 세정공정을 거쳐 잔여 리튬 불순물을 제거하면서도 전지의 출력 특성, 수명 특성 등의 성능 향상을 위해 도핑된 화합물이 손실되는 것을 억제하기 위한 기술이 현재 개발되고 있으나, 아직 만족할만한 결과가 도출되지 못하고 있다. 따라서, 리튬 이차 전지의 전기 화학 성능과 안정성을 향상시킬 수 있는 양극활물질의 제조방법에 대한 연구가 절실히 요구되는 실정이다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 세정 공정을 거쳐 리튬 불순물을 제거하면서도, 도핑된 화합물이 손실되는 것을 억제하여 전지의 수명특성이 향상되는 양극활물질 제조방법 및 이를 이용하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 일 구현예에 따르면, 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계; 및 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세액으로 수세하는 단계;를 포함하며, 상기 수세하는 단계에서, 수세하는 도중 상기 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[16] 다른 구현예에 따르면, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[17]

발명의 효과

[18] 본 발명에 따른 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 수세액으로 수세하여 리튬 불순물이 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 잔류하는 것을 억제시켜 전지의 수명특성 및 안전성을 향상시킬 수 있다.

[19] 또한, 수세하는 도중 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입하면, 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물에서 텅스텐산 음이온이 용출되더라도, 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속 양이온과 상기 리튬

전이금속 산화물의 표면에 코팅부를 형성하게 되어, 상기 도핑된 텅스텐이 양극활물질로부터 손실되는 것을 방지하여 전지의 성능을 개선시킬 수 있다.

[20]

발명의 실시를 위한 형태

[21] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[22] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 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.

[23]

[24] <양극활물질의 제조방법>

[25] 이하, 본 발명에 따른 양극활물질 제조방법에 대하여 설명한다.

[26] 본 발명에 따른 양극활물질 제조방법은, (1)텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 형성 단계, (2) 상기 리튬 전이금속 산화물 수세 단계를 포함한다. 수세 후, (3) 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 건조 및 열처리 단계를 더 거쳐 본 발명에 따른 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[27] 이때, 상기 수세하는 단계에서, 수세하는 도중 상기 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입한다. 이하에서 각 단계들에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.

[28]

[29] (1) 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 형성 단계

[30] 먼저, 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계에 대해 설명한다.

[31] 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물은, 공지된 방법으로 제조할 수 있고, 특별히 제한되지 않으나, 1) 리튬 화합물, 전이금속 전구체 및 텅스텐 도핑소스를 함께 혼합한 뒤 이를 소성시키는 방법, 2) 리튬 화합물 및 텅스텐 도핑된 전이금속 전구체를 혼합한 뒤, 이를 소성시키는 방법, 3) 리튬 화합물, 전이금속 전구체를 혼합하여 소성을 한 뒤, 그 소성물과 텅스텐 도핑소스를 혼합한 이후 재소성하는 방법들 중 적어도 하나 이상의 방법을 선택하여 형성할 수 있다.

[32]

[33] 보다 바람직하게는, 1) 리튬 화합물, 전이금속 전구체 및 텅스텐 도핑소스를 함께 혼합한 뒤 이를 소성시키는 방법으로 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 형성할 수 있다.

[34]

[35] 상기 리튬 화합물은 리튬을 포함하는 화합물로, 리튬 공급원으로 사용될 수 있다면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 리튬 화합물은 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 질산리튬(LiNO_3) 및 리튬수화물($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)로 이루어진

군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[36]

[37] 상기 전이금속 전구체는 Ni, Co 및 Mn로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함할 수 있다.

[38] 예를 들어, 상기 전이금속 전구체는 Ni, Co 및 Mn로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함할 수 있으며, 상기 전이금속 양이온을 포함하는 수산화물, 카보네이트 또는 나이트레이트 등 일 수 있다.

[39] 구체적으로, 상기 전이금속 전구체는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 전이금속 양이온을 포함하며, 전체 전이금속 중 니켈(Ni)이 80 mol% 이상, 바람직하게는 85 mol% 이상, 보다 바람직하게는 88 mol% 이상 함유될 수 있으며, 니켈(Ni)의 전이금속 양이온이 상기 범위 내로 포함되어 있는 경우, 고용량을 구현할 수 있다.

[40]

[41] 상기 텅스텐 도핑소스는 텅스텐(W) 원소를 포함하는 화합물로서, 예를 들어, 텅스텐 트리옥사이드(WO_3), 텅스텐산(H_2WO_4) 등과 같은 텅스텐 산화물, 암모늄 파라텅스테이트($(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$) 또는 암모늄 메타텅스테이트($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) 등과 같은 텅스텐염, 텅스텐보라이드(WB, W_2B_5) 등과 같은 붕소화 텅스텐으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 텅스텐 도핑소스는 텅스텐 트리옥사이드(WO_3), 텅스텐산(H_2WO_4) 등과 같은 텅스텐 산화물일 수 있다.

[42]

[43] 상기 리튬 화합물 및 상기 전이금속 전구체는 1.01:1 ~ 1.07:1, 바람직하게는 1.01:1 ~ 1.06:1, 보다 바람직하게는 1.02:1 ~ 1.05:1 몰비로 혼합할 수 있다. 상기 리튬 화합물의 경우, 고온에서는 쉽게 휘발될 수 있어, 상기 전이금속 전구체 대비 과량이 첨가되어야 한다. 따라서, 상기 범위 내로 혼합되는 것이 바람직하다.

[44] 상기 텅스텐 도핑 소스는 상기 리튬 화합물 및 상기 전이금속 전구체를 합한 중량에 대하여 0.1 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 텅스텐 도핑 소스는 도핑 조건 및 도핑량에 따라 달라질 수 있으나, 경제성 등을 고려할 때, 상기 범위 내로 포함되는 것이 바람직하다.

[45]

[46] 상기 리튬 화합물, 전이금속 전구체 및 텅스텐 도핑소스를 혼합시키기 위하여 통상적인 건식 공정, 건식과 습식이 조합된 혼합공정을 제한 없이 사용할 수 있으며, 균일한 혼합을 위하여 일반적인 믹싱(mixing)을 할 수 있다.

[47]

[48] 이후, 상기 혼합공정을 거친 혼합물은 소성을 거쳐, 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 형성할 수 있다.

[49] 예를 들어, 상기 리튬 전이금속 산화물을 형성하기 위한 소성단계의 온도

조건은 700 내지 900 °C, 바람직하게는 700 내지 880 °C, 보다 바람직하게는 700 내지 850 °C에서, 8시간 내지 12 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 소성이 수행되는 경우, 상기 리튬 화합물과 전이금속 전구체가 충분히 반응하여, 리튬 불순물이 잔여하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 상기 텅스텐 도핑소스가 상기 리튬 전이금속 산화물의 내부 및 표면에 안정적으로 도핑될 수 있다.

[50]

[51] **(2) 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 수세 단계**

[52] 상기 수세 단계는, 1) 상기 수세액에 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 투입한 후 1차 교반하는 단계, 2) 1차 교반 후 상기 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입하고 2차 교반하는 단계로 수행될 수 있다.

[53]

[54] 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물의 표면에는 리튬 전이금속 산화물을 형성하지 못하고 잔여하는 리튬 불순물이 존재한다. 특히, high-Ni 시스템계의 전이금속을 사용하는 경우, 다른 종류의 전이금속을 사용하는 경우보다 리튬 불순물의 잔류량이 더 많아, 리튬 전이금속 산화물을 제조한 후 수세단계를 거치는 것이 바람직하다.

[55] 한편, 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 수세하면 리튬 불순물을 제거할 수 있지만, 수세액에 의하여 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물로부터 텅스텐산 음이온(예를 들어 WO_4^{2-})이 이온화되면서 손실된다는 문제점이 있다.

[56] 또한, 상기 도핑된 텅스텐이 텅스텐산 음이온으로 이온화되지 않더라도, 수세 공정을 거치게 되면 불안정한 상태로 존재하여 전지의 충방전 도중 용출될 수 있고, 이 중 일부가 석출됨에 따라 2차전지의 사이클 특성이 악화되는 문제점이 있다.

[57] 이에, 본 발명자들은 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 표면에 존재하는 잔류 리튬 불순물을 제거하면서도, 도핑된 텅스텐이 손실되지 않도록 하는 방안에 대해 연구하였다.

[58] 그 결과, 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 첨가할 경우, 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 수세하는 도중 용출되어 나온 텅스텐산 음이온과 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속 양이온이 착화합물을 형성하게 되고, 상기 착화합물이 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물의 표면에 코팅부를 형성하게 되어, 텅스텐 산화물의 용출 양이 감소하고, 전지의 사이클 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

[59] 한편, 수세액에 처음부터 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입하여 수세하는 경우, 리튬 불순물이 제거되지 않은 상태에서 텅스텐산 음이온(WO_4^{2-})과 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속 양이온이 착화합물을 형성하여 리튬 전이금속 산화물의 표면에 코팅부를 형성하게 된다. 이 경우 양극 활물질

표면에 Li path의 최외각 진입로를 물리적으로 막아 초기 저항에 불리하며, 동시에 제대로 제거되지 않은 잔류 리튬 불순물 및 기타 부산물에 의해 기본 분체 특성이 나빠짐은 물론 장수명 특성 및 열적으로도 불안정할 수 있다.

- [60] 따라서, 먼저 상기 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 수세액만 사용하여 수세시킨 후, 수세된 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입한 수세액으로 다시 수세시킨다. 상기와 같이 수세 단계를 나누어 수행하는 경우, 상기 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물의 표면에 불순물이 제거된 상태에서 상기 텅스텐산 음이온과 하이드록사이드계 화합물이 안정적으로 착화합물을 형성할 수 있다.

[61]

[62] **(2)- 1) 1차 교반 단계**

- [63] 상기 1차 교반 단계는 상기 수세액에 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 투입한 후 교반하는 단계이다.

- [64] 상기 단계를 거치게 되면, 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물의 표면 및 내부의 불순물을 제거할 수 있다.

- [65] 상기 수세액은 증류수를 포함하며, 상기 수세액의 온도는 5 내지 30 °C, 바람직하게는 5 내지 25 °C, 보다 바람직하게는 10 내지 25 °C일 수 있다. 수세액이 상기 온도 범위로 설정되는 경우, 수세 단계 도중 부반응이 발생하지 않고, 상기 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 착화합물이 형성되는 반응이 원활하게 진행할 수 있다.

[66]

- [67] 보다 구체적으로, 상기 단계는, 1L 반응기에 상기 반응기 부피 대비 20 내지 60 부피%, 바람직하게는 20 내지 50 부피%, 보다 바람직하게는 20 내지 40 부피%의 수세액을 넣고, 상기 반응기 내 교반 속도를 100 내지 500 rpm, 바람직하게는 100 내지 400 rpm, 보다 바람직하게는 100 내지 300 rpm으로 유지하며 10 내지 30분, 바람직하게는 10 내지 25분, 보다 바람직하게는 10 내지 20분 동안 교반하여 수행될 수 있다.

[68]

[69] **(2)- 2) 2차 교반 단계**

- [70] 2차 교반 단계는, 1차 교반 후, 상기 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입하고, 교반하는 단계이다.

- [71] 보다 구체적으로, 상기 단계는 상기 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속 양이온 및 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물로부터 용출되어 나온 텅스텐산 음이온이 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 입자 표면에 코팅부를 형성하는 단계이다.

[72]

- [73] 상기 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물은 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물로부터 용출되어 나온 텅스텐산 음이온과 반응하여 리튬 전이금속

산화물의 표면에 코팅부를 형성할 수 있는 화합물로서, 수세액에 용해되는 경우, 금속 양이온과 수산화 이온(OH)을 동시에 형성할 수 있는 화합물일 수 있다.

[74] 예를 들어, 상기 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물은 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$), 수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 수산화 코발트($\text{Co}(\text{OH})_2$), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$), 수산화 바륨($\text{Ba}(\text{OH})_2$) 및 수산화스트론튬($\text{Sr}(\text{OH})_2$)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있다.

[75]

[76] 이때, 상기 반응기 내에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물은, 상기 리튬 전이금속 산화물에 도핑된 텅스텐 및 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속 양이온이 1:0.3 내지 1:0.6의 중량비가 되는 함량으로 투입할 수 있다. 보다 바람직하게는 리튬 전이금속 산화물에 도핑된 텅스텐 및 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속 양이온이 1:0.4 내지 1:0.6 중량비, 더욱 바람직하게는 1:0.4 내지 1:0.5 중량비가 되도록 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입할 수 있다.

[77] 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 상기 범위 내로 포함하는 경우, 이를 사용하는 양극활물질의 용량이 일정 수준을 유지하면서도, 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 텅스텐산 음이온과 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물이 안정적인 코팅부를 형성할 수 있다.

[78]

[79] 보다 구체적으로, 상기 단계는 1차 교반 단계 이후, 상기 1L 반응기에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입한 후, 10 내지 30분, 바람직하게는 10 내지 25분, 보다 바람직하게는 10 내지 20분 동안 교반하여 수행될 수 있다.

[80]

[81] 1, 2차 교반 단계를 마친 후, 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세액으로부터 여과하는 단계를 더 거칠 수 있다. 상기 여과하는 단계는 통상의 여과하는 공정에 따라 수행될 수 있다.

[82]

[83] **(3) 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 건조 및 열처리 단계**

[84] 상기 여과된 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 건조한 후, 열처리를 수행할 수 있다.

[85]

[86] 상기 건조 공정은 통상의 건조 방법에 따라 실시될 수 있으며, 80 내지 200 °C, 보다 바람직하게는 100 내지 180 °C의 온도 조건에서 열풍주입, 진공건조 등의 방법으로 수행될 수 있고, 상기 건조 공정은 1 내지 3 시간, 보다 바람직하게는 1 내지 2시간 동안 수행될 수 있다.

[87]

[88] 이후, 상기 건조된 텅스텐이 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 열처리하여 양극활물질을 제조할 수 있다.

[89] 예를 들어, 상기 열처리하는 산소 또는 대기 중에서 250 내지 600°C, 바람직하게는 300 내지 600°C, 보다 바람직하게는 300 내지 550°C의 온도조건에서 1 내지 5시간, 바람직하게는 1 내지 4 시간, 보다 바람직하게는 2 내지 4 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 범위 내로 열처리 공정을 수행하게 되면, 리튬 전이금속 산화물의 결정성이 향상되어 그 구조를 안정적으로 형성할 수 있다. 또한, 수세 단계를 거쳐 형성되었던 코팅부가 더 안정적으로 형성될 수 있어, 전지의 성능 및 수명특성 또한 개선될 수 있다.

[90]

[91] <양극>

[92] 이하, 상기 제조방법에 따라 제조되는 양극활물질을 포함하는 양극에 대하여 설명한다.

[93]

[94] 구체적으로, 상기 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 위에 형성되며, 상기한 양극활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함한다.

[95]

[96] 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 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 펄름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[97]

[98] 또한, 상기 양극활물질층은 앞서 설명한 양극활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

[99] 이때, 상기 양극활물질은 통상적으로 양극활물질층 총 중량에 대하여 70 내지 99.8 중량%, 바람직하게는 75 내지 99.8 중량%, 보다 바람직하게는 80 내지 99.8 중량%로 포함될 수 있다.

[100] 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, 페네이스 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 도전제는 통상적으로 양극활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 30 중량%, 0.1

내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[101]

[102] 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), 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 양극활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 30 중량%, 0.1 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[103]

[104] 상기 양극은 상기한 양극활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 형태의 양극활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극활물질, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[105] 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 양극활물질층 형성용 조성물의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[106]

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

[108]

[109] <리튬 이차전지>

[110] 이하, 상기 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 대해 설명한다.

[111]

[112] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극,

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[113]

[114] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.

[115] 상기 음극집전체는 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 μm 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.

[116]

[117] 상기 음극활물질층은 음극활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다. 상기 음극활물질층은 일례로서 음극집전체 상에 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 형태의 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.

[118]

[119] 상기 음극활물질로는 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 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 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.

[120] 또 다른 예를 들어, 음극으로서 금속 리튬을 사용할 수도 있다.

[121]

[122] 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[123]

[124] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 함습 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.

[125]

[126] 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.

[127]

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

[129] 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; 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 전해질의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[130]

[131] 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 0.1 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.

[132]

[133] 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-글라임(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.

[134]

[135] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극활물질을 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.

[136]

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

[138] 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.

[139]

[140] 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.

[141]

[142] **[실시예]**

[143] **실시예 1**

[144] **(1) 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 제조**

[145] 리튬 화합물(LiOH) 및 전이금속 전구체($\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$)를 1.03:1 몰비로 혼합한 것을 200g 준비하고, WO_3 를 1.2 g 첨가한 뒤 플라네타리 밀에 넣은 후 2000 rpm에서 10분 동안 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 760 °C에서, 12 시간 동안 소성하여 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 제조하였다.

[146]

[147] **(2) 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 수세**

[148] 1 L 반응기에 20 °C의 증류수를 300mL 넣은 후, 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 150 g 투입하여 상기 반응기 내 교반 속도를 200 rpm로 유지하며 10분 동안 교반하였다. 그 후, 상기 반응기 내에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 0.87 g 투입한 후, 다시 반응기 내 교반 속도를 200 rpm로 유지하며 15 분 동안 교반하였다. 교반이 완료된 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 여과하였다.

[149]

[150] **(3) 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물의 건조 및 열처리**

[151] 여과한 후 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 130 °C에서 1 시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 리튬 전이금속 산화물을 500 °C에서 2 시간 동안 산소 분위기 하에 열처리하여 양극 활물질을 제조하였다.

[152]

[153] **실시예 2**

[154] 상기 실시예 1에서 WO_3 를 0.6 g 첨가한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[155]

[156]

[157] **실시예 3**

[158] 상기 실시예 1에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 0.43 g 투입한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[159]

[160] 실시예 4

[161] 상기 실시예 1에서 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 를 0.47g 투입한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[162]

[163] [비교예][164] 비교예 1

[165] 상기 실시예 1에서 수세 단계에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 투입하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[166]

[167] 비교예 2

[168] 상기 실시예 1에서 수세 단계에서는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 투입하지 않고, 20 °C의 증류수로만 수세하였다. 이후, 수세된 리튬 전이금속 산화물을 130 °C에서 1 시간 동안 건조한 뒤에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 을 0.87g를 첨가하고, 플라네타리 밀에 넣은 후 2000 rpm에서 10분 동안 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 이후 상기 혼합물을 500°C에서 2시간동안 열처리하여 양극 활물질을 제조하였다.

[169]

[170] 비교예 3

[171] 20 °C의 증류수 300mL에 LiOH 0.2395g을 용해시켜 수세액을 제조하고, 이를 1 L 반응기에 넣었다. 그 후 상기 실시예 1의 (1)과 같이 제조된 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 150 g 투입하여 상기 반응기 내 교반 속도를 200 rpm로 유지하며 25분 동안 교반하였다. 교반이 완료된 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 여과하였다. 이후 상기 실시예 1의 (3)과 동일한 방법으로 건조 및 열처리하여 양극 활물질을 제조하였다.

[172]

[173] 비교예 4

[174] 상기 비교예 3에서 LiOH 을 대신하여 LiNO_3 0.6995g을 용해시킨 수세액을 사용한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[175]

[176] 제조예: 리튬 이차전지의 제조

[177] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~4에서 제조한 양극활물질을 각각 이용하여 리튬 이차전지(코인 하프 셀)를 제조하였다.

[178] 상세하게는, 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~4에서 제조한 양극활물질, 카본블랙 도전재 및 PVDF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96.5:1.5:2.0의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 130°C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[179] 음극으로서는 리튬 금속을 사용하였다.

[180] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨

후, 케이스 내부로 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지(코인 하프 셀)를 제조하였다. 이때 전해질은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[181]

[182] **실험예 1: 양극 활물질의 텅스텐 함유량 평가**

[183] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~4에 따라 제조되는 각각의 양극 활물질들을 ICP 분석하여 이에 따른 텅스텐 함유량을 하기 표 1에 나타내었다. 함량 분석을 위해 양극활물질 일정량(약 0.1g)을 정확히 칭량 후 염산 2mL를 가한 후 hot plate에서 가열하여 상기 양극활물질을 용해시킨다. 이후 과산화수소를 가하면서 가열하여 맑게 용해시킨 뒤 유도플라즈마발광분석분광기 (ICP, PerkinElmer 사 OPTIMA 8000)을 이용하여 텅스텐 함유량을 하기 표 1에 나타내었다.

[184]

[185] [표1]

	텅스텐(W) 함유량 (ICP) (ppm)
실시예 1	3440
실시예 2	1700
실시예 3	3000
실시예 4	3100
비교예 1	1600
비교예 2	1800
비교예 3	1500
비교예 4	1500

[186] 실험결과, 비교예들보다 실시예들의 양극활물질의 텅스텐 함유량이 더 많은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 수세 단계에서 하이드록사이드계 화합물을 투입하는 경우 텅스텐이 덜 손실되기 때문으로 보여진다. 한편, 수세액에 처음부터 LiOH 또는 LiNO₃를 투입한 비교예 3, 4의 경우도 텅스텐 손실이 실시예들보다 크게 나타났다. 음이온과 관계 없이 양이온을 Li으로 갖는 물질을 수세액에 처음부터 넣는 경우 Li의 손실을 막기 위한 것으로, 텅스텐 손실을 보완하는 역할을 하지 못한 것을 확인할 수 있다.

[187]

[188] **실험예 2: 텅스텐 용출량 평가**

[189] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~4에서 제조한 양극활물질을 이용하여 각각 제조된 코인 하프 셀(Li 금속의 음극 사용)을 0.2 C 정전류(CC)로 2.5~4.25 V의

전압 범위에서 1회 충방전을 진행한 후 0.2C 전류로 4.25 V까지 충전하여 코인 하프 셀을 분해하였다. 분해한 코인 하프 셀에서 얻어진 양극을 전해질 15mL가 담긴 용기에 담근 후 60 °C 항온조에서 2주간 보관 후 전해질에 용출된 텅스텐의 함량을 ICP(PerkinElmer 사 OPTIMA 8000)로 분석하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[190]

[191] [표2]

	텅스텐(W) 용출량 (ICP) (ppm)
실시예 1	31
실시예 2	19
실시예 3	51
실시예 4	40
비교예 1	195
비교예 2	141
비교예 3	180
비교예 4	200

[192] 실험결과, 비교예들보다 실시예들의 충방전 후 전해질에 용출된 텅스텐 양이 더 적은 것을 확인할 수 있었다. 한편, 수세액에 처음부터 LiOH 또는 LiNO₃를 투입한 비교예 3, 4의 경우도 텅스텐 용출이 실시예들보다 크게 나타났다. LiOH 적용의 경우 음이온이 OH기이므로 약간의 효과를 보일 것으로 예상했으나, 수세액에 미리 LiOH를 분산시키는 공정은 안정상으로도 매우 위험하고 Li 양이온과 OH 음이온의 해리도가 높을수록 착화합물 형성율도 높을 것으로 생각되나 수세가 되지 않은 과량의 리튬을 포함한 양극활물질로 인해 LiOH 이온 해리도가 낮아 결과적으로 착화합물을 형성할 수 있는 다량의 이온화가 이루어지지 못한 것으로 확인되었다. 또한 LiNO₃의 경우 LiOH와 동일한 현상을 보였다.

[193]

[194] 실험예 3: 리튬 이차 전지의 용량 특성, 율 특성, 사이클 특성 측정

[195] 상기 실시예 1~4 및 비교예 1~4에서 제조한 양극활물질을 이용하여 제조한 코인 하프 셀(Li 금속의 음극 사용)을 25°C에서 0.2 C의 정전류(CC) 4.25 V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.25 V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.05 mAh가 될 때까지 1회째 충전을 행하여 충전 용량을 측정하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.2 C의 정전류로 2.5 V가 될 때까지 방전하여 1사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 상기 1사이클째의 충/방전 효율을 평가하였다. 이후 2C로 방전 조건을 달리하여 율 특성을 각각 평가 하였다. 그 결과를 표 3에

나타내었다.

[196]

[197] [표3]

				2C rate
	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	충방전 효율 (%)	2.0C/0.1C (%)
실시예 1	232.8	207.6	89.9	87.9
실시예 2	236.6	213.0	90.0	85.2
실시예 3	233.9	211.3	90.3	86.0
실시예 4	231.5	209.2	90.3	86.4
비교예 1	235.9	213.3	90.5	84.8
비교예 2	231.3	207.6	89.7	84.5
비교예 3	234.6	205.4	87.6	84.9
비교예 4	235.0	199.4	84.9	84.0

[198] 또한, 45°C에서 CCCV 모드로 0.3 C, 4.55 V가 될 때까지 충전하고, 1.0 C의 정전류로 3 V가 될 때까지 방전하여 30회 충방전 사이클을 실시하면서 용량 유지율(Capacity Retention[%])을 평가하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[199] [표4]

	45에서 30회 사이클 후 용량 유지율(%)
실시예 1	97.2
실시예 2	96.3
실시예 3	96.0
실시예 4	96.4
비교예 1	91.8
비교예 2	94.4
비교예 3	84.7
비교예 4	83.2

[200] 상기 실험 결과, 실시예들은 비교예와 비교할 때, 동등 또는 동등 이상의 충방전 효율을 가지는 것을 확인하였으며, 사이클 특성은 실시예들이 비교예들에 비하여 더 개선된 효과를 나타내는 것을 확인하였다. 한편, 수세액에 처음부터 LiOH 또는 LiNO₃를 투입한 비교예 3, 4의 경우는 Li을 보완해주어 충전 용량은 동등열위하나 양극활물질 표면 저항이 크게 작용하여 초기 효율이 매우

불리하고 수세기 잔류 리튬 불순물을 충분히 제거하지 않아 장수명 특성이 실시예들보다 크게 저하된 것으로 나타났다.

[201]

청구범위

- [청구항 1] 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계; 및
상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 수세액으로 수세하는
단계를 포함하며,
상기 수세하는 단계에서, 수세하는 도중 상기 수세액에
하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을 투입하는 양극 활물질의
제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물은 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$),
수산화마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$), 수산화 코발트($\text{Co}(\text{OH})_2$), 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$),
수산화 바륨($\text{Ba}(\text{OH})_2$) 및 수산화스트론튬($\text{Sr}(\text{OH})_2$)으로 이루어진
군에서 선택되는 적어도 하나 이상인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물은, 상기 리튬 전이금속
산화물에 도핑된 텅스텐 및 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속
양이온이 1:0.3 내지 1:0.6의 중량비가 되는 함량으로 투입하는 양극
활물질의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 수세하는 단계는, 상기 수세액에 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속
산화물을 투입한 후 1차 교반하는 단계; 및
1차 교반 후 상기 수세액에 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물을
투입하고 2차 교반하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 2차 교반하는 단계에서,
상기 하이드록사이드(hydroxide)계 화합물의 금속 양이온 및 상기 텅스텐
도핑된 리튬 전이금속 산화물로부터 용출되어 나온 텅스텐산 음이온이
상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물 입자 표면에 코팅부를
형성하는 것인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 수세하는 단계 이후, 상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을
건조하고 열처리하는 단계를 더 포함하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 열처리 온도는 250 내지 600°C인 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및
망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속
양이온을 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)의 전이금속 양이온을 포함하며, 전체 전이금속 중 니켈(Ni)이 80 mol% 이상 함유된 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 형성하는 단계는,
리튬 화합물, 전이금속 전구체 및 텅스텐 도핑소스를 혼합한 후 소성시켜 텅스텐 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 양극 활물질의 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 따라 제조되는 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 12] 제11항에 따른 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.