

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 5월 31일 (31.05.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/103459 A2

- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014368
- (22) 국제출원일: 2018년 11월 21일 (21.11.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2017-0156744 2017년 11월 22일 (22.11.2017) KR
10-2018-0143870 2018년 11월 20일 (20.11.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 노은솔 (LHO, Eunsol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 전해림 (JEON, Hyelim); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이동훈 (LEE, Donghun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이상욱 (LEE, Sang Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강민석 (KANG, Minsuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 백소라 (BAEK, Sora); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

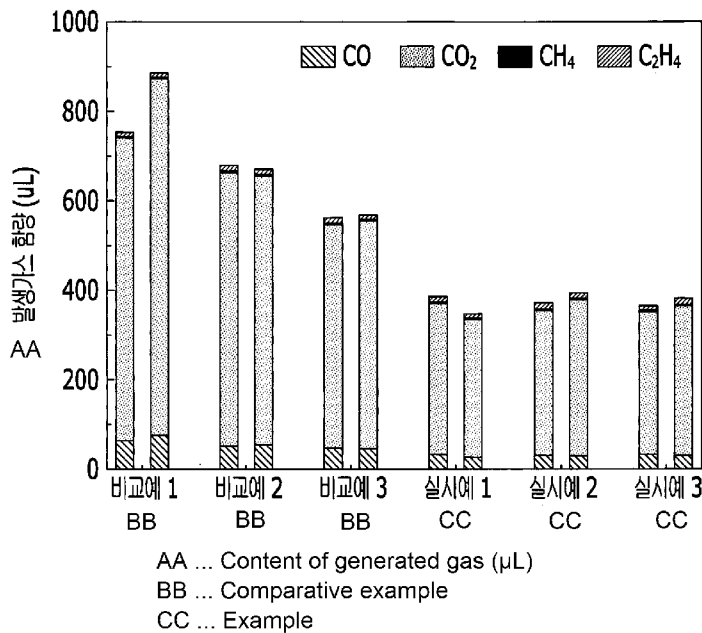
(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING POSITIVE ELECTRODE ADDITIVE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법

[도 3]



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a positive electrode additive for a lithium secondary battery, the method being capable of greatly reducing the amount of gas generated during electrode operation by decreasing the contents of Li-based byproducts generated in a manufacturing process and unreacted lithium oxides.

(57) 요약서: 본 발명에서는 제조과정에서 발생하는 Li계 부산물 및 미반응 리튬 산화물의 함량을 감소시켜, 전극 작동시 가스 발생량을 현저히 저감시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법이 제공된다.



WO 2019/103459 A2

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

【발명의 명칭】

리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5 본 출원은 2017년 11월 22일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0156744호 및 2018년 11월 20일자 한국 특허 출원 제10-2018-0143870호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

 본 발명은 제조과정에서 발생하는 부산물 및 미반응물을 감소시켜 전극
10 작동시 가스 발생량을 현저히 저감시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로
이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지
15 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

 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
20 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.

 이에 대해 양극 재료에 리튬 이온 공급원 또는 저장소를 제공할 수 있으며, 전지 전체의 성능을 저하시키지 않도록 최초 사이클 후에
25 전기화학적으로 활성을 나타내는 재료를 사용하여, 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 하는 방법이 연구, 제안되었다. 구체적으로 희생 양극재 또는 비가역 첨가제(또는 과방전 방지제)로서 Li_2NiO_2 와 같이 과량의 리튬을 포함하는 리튬 니켈계 산화물을 양극에 사용하는 방법이 있다.

 그러나 상기 리튬 니켈계 산화물은 주로 니켈 산화물이나 니켈 탄산염
30 등을, 과량의 리튬 산화물과 반응시켜 제조되는데, 이때 반응에 참여하지 않은

미반응 리튬 산화물(Li₂O), 또는 LiOH, Li₂CO₃ 과 같은 부산물이 최종 제조되는 리튬 니켈계 산화물에 잔류하게 된다. 리튬 니켈계 산화물에 잔류하는 리튬 산화물 및 부산물들은 초기 전지 사이클시 분해되어 O₂, CO₂ 등의 과량의 가스를 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. 또 유리 LiOH 및/또는 LiOH에서 유래하는 유리 Li는 양극의 사이클 효율을 저하시키는 문제가 있다.

【발명의 상세한 설명】

10 【기술적 과제】

본 발명은 상기한 문제를 해결하여, 제조과정에서 발생하는 Li계 부산물 및 미반응 리튬 산화물의 함량을 감소시켜, 전극 작동시 가스 발생량을 현저히 저감시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

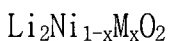
15 본 발명은 또한 상기한 제조방법에 따라 제조되어, 가스 발생의 원인이 되는 Li계 부산물 및 미반응물의 함량이 크게 감소된 리튬 이차전지용 양극 첨가제, 그리고 이를 포함하여 우수한 전기화학적 특성을 나타내는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

20 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M의 원료물질을 혼합한 후 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하여 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 제조하는 단계를 포함하며, 상기 열처리는 300 내지 500 °C에서의 1차 열처리; 및 상기 1차 열처리 후 550 내지 800 °C 에서의 2차 열처리 단계를 포함하고, 상기 1차 열처리는 전체 열처리 시간 중 30 내지 50 %의 시간 동안 수행되는, 상기

25 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법을 제공한다:

[화학식 1]



30 상기 화학식 1에서,

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

$0 < x < 1$ 이다.

또, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해
5 제조되어, 상기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 포함하며, 11중량% 미만의 NiO 및 1중량% 이하의 Li₂O를 더 포함하되, 상기 NiO와 Li₂O의 총 양이 11중량% 이하인, 리튬 이차전지용 양극 첨가제를 제공한다.

본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

10 【발명의 효과】

본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법은, 제조과정에서 발생하는 부산물 및 미반응물을 감소시켜 전극 작동시 가스 발생량을 현저히 저감시킬 수 있다. 이에 따라 상기한 양극 첨가제를 이용하여
15 제조된 양극 및 리튬 이차전지는 보다 우수한 전기화학적 특성 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 시험예 1에서의 양극 첨가제 제조용 혼합물에 대한 열분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 5에 따른 양극 첨가제에
20 대한 X선 회절 분석(X-ray Diffraction Spectroscopy; XRD) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 양극 첨가제 포함 전지의 구동시 가스 발생량을 관찰한 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

25 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

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
30 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로

해석되어야만 한다.

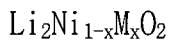
이하 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법, 이에 따라 제조된 양극 첨가제, 그리고 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 대해 설명한다.

5 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법은, 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M의 원료물질을 혼합한 후 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하여 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 제조하는 단계를 포함하며,

10 상기 열처리는 300 내지 500 °C에서의 1차 열처리; 및 상기 1차 열처리 후 550 내지 800 °C 에서 2차 열처리하는 단계를 포함하고,

 상기 1차 열처리는 전체 열처리 시간 중 30 내지 50 %의 시간 동안 수행된다.

[화학식 1]



15 상기 화학식 1에서,

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

$0 < x < 1$ 이다.

20 이와 같이 상기 발명의 일 구현예에 따른 제조방법은, 니켈 원료물질, 원소 M의 원료물질, 및 리튬 원료물질을 이용한 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈 산화물 포함 양극 첨가제의 제조시, 사용되는 원료물질들 및 이들의 혼합물에 대한 열분석을 통해 반응이 일어나는 온도에서의 다단계 열처리를 통해 리튬 원료물질들의 반응이 충분히 일어날 수 있도록 유도함으로써, 전지 구동시 가스발생의 원인이 되는 미반응 리튬 산화물 및 부반응물을 현저히
25 저감시킬 수 있다.

 구체적으로, 상기 일 구현예에 따른 제조방법에 있어서, 상기 열처리 공정은 불활성 기체 분위기 하에서 300 내지 500 °C에서의 1차 열처리를 통해 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M의 원료물질을 포함하는 혼합물 중 리튬 원료물질과 원소 M의 원료물질을 반응시켜 리튬-원소 M 포함 화합물을
30 제조하는 단계; 및 불활성 기체 분위기 하에서 550 내지 800 °C에서의 2차

열처리를 통해 상기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 제조하는 동시에 단계 1에서 반응하지 않고 남은 리튬 원료물질과 니켈 원료물질을 반응시키는 단계를 포함한다.

상기 1차 열처리 단계는 구체적으로 300 내지 500 °C의 온도 조건에서 수행된다. 상기한 온도 범위 내에서 1차 열처리가 수행되는 경우, 리튬 원료물질과 원소 M의 원료물질과의 반응이 충분히 일어나, 높은 수율로 리튬 및 원소 M 포함 화합물을 제조할 수 있다. 그러나 만약 1차 열처리시 온도가 300 °C 미만일 경우 리튬 원료물질과 원소 M의 원료물질과의 반응이 충분히 일어나지 않고, 그 결과로서 미반응 원료물질이 다량으로 발생하여 후속의 제2열처리 단계에서 부반응물을 생성할 우려가 있다. 500 °C를 초과할 경우 리튬 원료물질과 원소 M의 원료물질의 반응 속도 제어가 용이하지 않고, 그 결과 부반응물 생성 등의 우려가 있다. 또 500 °C 초과 온도에서는 Li_2O 와 NiO 그리고 M 원료물질이 동시에 반응하기 때문에 미반응 Li_2O 를 1차 열처리 단계에서 먼저 제어하는 효과가 미미해진다. 1차 열처리 단계에서의 온도 제어에 따른 미반응물 및 부반응물 생성 제어, 그리고 리튬 및 원소 M 포함 화합물 생성 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 1차 열처리는 330 내지 450 °C, 보다 구체적으로는 350 내지 400 °C에서 수행될 수 있다.

또, 상기 1차 열처리는 전체 열처리 시간 중 30 내지 50 %의 시간 동안 수행될 수 있다. 1차 열처리가 상기한 시간 범위내에서 수행될 때 리튬 원료물질과 원소 M의 원료물질과의 반응이 충분히 일어날 수 있다. 그러나 만약 1차 열처리시 시간이 전체 열처리 시간의 30 % 미만일 경우, 리튬 원료물질과 원소 M의 원료물질과의 반응이 충분히 일어나지 않고, 그 결과로서 미반응 원료물질이 다량으로 발생하여 후속의 제2열처리 단계에서 부반응물을 생성할 우려가 있다. 또 1차 열처리 시간이 전체 열처리 시간 중 50 %를 초과할 경우 2차 열처리 시간이 상대적으로 줄어들게 됨으로써 2차 열처리 단계 동안의 미반응 리튬 원료물질과 니켈 원료물질과의 반응 시간이 충분하지 않아, 미반응 리튬 산화물의 양이 증가할 수 있다. 1차 열처리 단계에서의 열처리 시간 제어에 따른 미반응물 및 부반응물 생성 제어, 그리고 리튬 및 원소 M 포함 화합물 생성 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 1차 열처리는 전체 열처리 시간 중 35 내지 45 %, 보다 구체적으로는 40 내지 45 % 동안 수행될

수 있다.

상기 1차 열처리는 또한 상기한 열처리 온도까지 반응물질들의 혼합물을 가열하는 승온 단계와, 가열된 온도에서 일정 시간 유지하여 반응이 충분히 이루어지도록 하는 유지 단계로 이루어질 수 있다.

- 5 상기 1차 열처리에서의 승온 단계는 구체적으로 300 내지 500℃까지 2 내지 7℃/min, 보다 구체적으로는 2 내지 5℃/min의 속도로 가열함으로써 수행될 수 있다. 이와 같이 제어된 가열 속도로 승온이 이루어질 때, 반응 효율을 보다 증가시킬 수 있다.

- 10 또, 상기 유지 단계는 1차 열처리 단계 총 시간 중 40 내지 80 %의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기한 시간 동안에 유지 단계가 수행될 경우 입자간의 확산 반응이 충분히 이루어 질 수 있어 원소 M 함유 원료물질과 리튬 원료물질의 반응 완성도를 높일 수 있다. 상기 유지 시간의 제어에 따른 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 유지 단계는 1차 열처리 단계 총 시간 중 40 내지 70 %의 시간 동안 수행될 수 있다.

- 15 상기 1차 열처리, 구체적으로 승온과 유지 단계를 포함하는 1차 열처리는 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.

- 20 한편, 상기 1차 열처리에 있어서, 상기 리튬 원료물질은 리튬 함유 산화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 등을 들 수 있다. 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 상기한 니켈 포함
25 전구체 물질과의 반응시 반응 효율 및 부반응물 생성 감소효과를 고려할 때, 상기 리튬 원료물질은 Li_2O 일 수 있다.

또, 상기 니켈 원료물질은 산화니켈(NiO) 또는 수산화니켈($\text{Ni}(\text{OH})_2$)과 같이 니켈 포함 산화물 또는 수산화물일 수 있다.

- 30 또, 상기 원소 M의 원료물질은 원소 M 함유 산화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는

옥시수산화물, 인산염 등이 사용될 수 있으며, 이중에서도 인산염이 사용될 수 있다. 이때 상기 M은 최종 제조되는 리튬 니켈 포함 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, 이중에서도 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 W, Al, P, 또는 B일 수 있으며, 이중에서도 특히 W, Al 또는 P일 수 있다.

상기와 같은 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M의 원료물질은 최종 제조되는 화학식 1로 표시되는 리튬 니켈 산화물에서의 리튬과 니켈을 비롯한 금속원소의 조성비를 충족하도록 하는 함량으로 각각 사용될 수 있다. 구체적으로는 상기 리튬 원료 물질이 리튬:(니켈+원소 M)의 몰비가 2:1이 되도록 하는 함량으로 사용될 수 있다. 리튬:(니켈+원소 M)의 몰비가 2:1을 충족하지 않을 경우 화학식 1의 조성을 충족하지 않고, 그 결과 희생 양극재 또는 비가역 첨가제로서의 역할을 충분히 수행할 수 없다.

또, 상기한 원료물질들의 혼합시 소결제가 선택적으로 더 첨가될 수 있다. 상기 소결제는 구체적으로 NH_4F , NH_4NO_3 , 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 과 같은 암모늄 이온을 함유한 화합물; B_2O_3 또는 Bi_2O_3 과 같은 금속산화물; 또는 NiCl_2 또는 CaCl_2 과 같은 금속 할로겐화물 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 소결제는 니켈 포함 원료물질 1몰에 대하여 0.01몰 내지 0.2몰의 함량으로 사용될 수 있다. 상기한 함량 범위 내로 사용시 소결 특성 향상 효과가 우수하여, 양극 첨가제의 성능 개선 및 충방전 진행시 전지의 초기 용량 저하를 방지할 수 있다.

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.

상기와 같은 1차 열처리의 결과로서, 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M의 원료물질을 포함하는 혼합물 중 리튬 원료물질과 원소 M의 원료물질의 반응에 의한 리튬-원소 M 포함 화합물이 생성되게 된다. 구체적으로 상기 리튬-원소 M 포함 화합물은 Li_3PO_4 , Li_5AlO_4 , 또는 LiBO_2 등과 같은 Li-M-O 상을 갖는 화합물일 수 있다(이때 상기 M은 앞서 설명한 바와 같다). 이때, 상기 리튬-원소 M 포함 화합물과 함께, Li_2O 와 같은 미반응 리튬 원료물질, 니켈 원료물질이 반응 생성물 중에 포함되어 존재한다.

다음으로, 상기 2차 열처리는 구체적으로 550 내지 800°C의 온도 조건에서 수행된다. 상기한 온도 범위 내에서 2차 열처리가 수행되는 경우, 미반응 원료물질의 잔류, 부반응 발생 또는 반응물질의 분해반응 등에 의한 단위무게당 방전 용량의 저하, 사이클 특성의 저하 및 작동 전압의 저하에 대한 우려 없이 우수한 효율로 화학식 1의 리튬 니켈 함유 산화물의 제조할 수 있으며, 동시에 미반응 리튬 산화물과 니켈 원료물질의 반응을 통해 미반응 리튬 산화물의 함량을 감소시킬 수 있다. 보다 구체적으로는 가열 온도 제어에 따른 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 2차 열처리는 600 내지 800°C, 보다 더 구체적으로는 600°C 내지 700°C의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

또 상기 2차 열처리 단계는 전체 열처리 시간 중 50 내지 70%의 시간 동안 수행될 수 있다. 2차 열처리 단계의 수행시간이 전체 열처리 시간 중 50 % 미만인 경우, 짧은 반응시간으로 인해 미반응 리튬 산화물과 니켈 원료물질과의 충분한 반응이 일어나기 어렵고, 또 반응 효율이 저하로 인해 양극 첨가제 내 리튬계 부산물 감소 효과가 미미할 수 있다. 또 2차 열처리 단계의 수행 시간이 70%를 초과할 경우, 과반응 발생의 우려가 있고, 또 열처리 시간이 지나치게 길어지는 등 공정상 비효율적일 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 2차 열처리 단계는 전체 열처리 시간 중 50 내지 65 %, 보다 구체적으로는 50 내지 60 %의 시간 동안 수행될 수 있다.

또, 상기 2차 열처리 단계는 단계 1에서 제조한 리튬-원소 M 포함 화합물과 니켈 원료물질, 미반응 리튬 원료물질의 혼합물을 가열하는 승온 단계와, 가열된 온도에서 일정 시간 유지하여 반응이 충분히 이루어지도록 하는 유지 단계로 이루어질 수 있다.

상기 2차 열처리에서의 승온 단계는 구체적으로 550 내지 800 °C, 보다

구체적으로는 600 내지 800℃, 보다 더 구체적으로는 600℃ 내지 700℃의 온도까지 2 내지 7℃/min, 보다 구체적으로는 2 내지 5℃/min의 속도로 가열함으로써 수행될 수 있다. 이와 같이 제어된 가열 속도로 승온이 이루어질 때, 반응 효율을 보다 증가시킬 수 있다.

- 5 또, 상기 유지 단계는 2차 열처리 단계 총 시간 중 60 내지 90 %의 시간 동안 수행될 수 있다. 상기한 시간 동안에 유지 단계가 수행될 경우 입자간의 확산 반응이 충분히 이루어 질 수 있어 원소 M 함유 원료물질과 리튬 원료물질의 반응 완성도를 높일 수 있다. 상기 유지 시간의 제어에 따른 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 상기 유지 단계는 2차 열처리 단계 총 시간 중 60
10 내지 80 %의 시간 동안 수행될 수 있다.

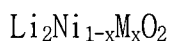
상기 2차 열처리, 구체적으로 승온과 유지 단계를 포함하는 2차 열처리 역시 부반응 생성 억제를 위해 질소, 헬륨, 또는 아르곤 등과 같은 불활성 기체 분위기하에서 수행될 수 있다. 이중에서도 반응 효율 증가 및 부반응 생성 억제 효과의 우수함을 고려할 때 질소 기체 분위기하에서 수행될 수 있다.

- 15 상기 2차 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.

- 20 상기와 같은 2차 열처리 공정에 의해, 상기 1차 열처리 결과로 수득된 반응물 내 포함된 Li-M-O상과 미반응 잔류 Li_2O 및 NiO 가 반응하여 M이 도핑된 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 포함하는 양극 첨가제가 제조된다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

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

$0 < x < 1$ 이다.

- 30 상기 원소 M은 앞서 구체적으로는 Co, Mn, W, Fe, Mg, Ti, Cu, 또는 Zr과 같은 2가, 3가 또는 5가 산화수를 갖는 전이금속 원소; Al과 같은 3과 산화수를 갖는 양쪽성 원소; 그리고 P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는

것일 수 있으며, 이중에서도 상기 M은 W, Ti, Zr, Al, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 리튬과의 반응성이 우수하고, 또 보다 안정한 화합물 형성이 가능한 P, Al 또는 B일 수 있다.

또, 상기 원소 M은 x에 해당하는 양으로 Ni을 치환하여 포함될 수 있다.

- 5 그 치환 양은 구체적으로 $0 \leq x < 0.5$ 일 수 있으며, 리튬 니켈 산화물 내 포함되는 M의 치환량 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 $0.01 \leq x \leq 0.1$, 보다 구체적으로는 $0.01 \leq x \leq 0.06$ 일 수 있다.

- 또, 상기 2차 열처리 동안에 미반응 잔류 Li_2O 및 NiO가 반응함에 따라, 제조되는 양극 첨가제는 종래 대비 미반응 잔류 Li_2O 및 NiO의 함량이 크게
10 감소되며, 특히 Li_2O 를 비롯한 리튬계 부산물의 함량이 현저히 감소된다.

구체적으로, 상기한 제조방법에 따라 제조된 양극 첨가제는 상기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 포함하고, 또 양극 첨가제 총 중량에 대하여 11중량% 미만의 NiO 및 1중량% 이하의 Li_2O 를 더 포함하되 NiO와 Li_2O 의 총 양이 11중량% 이하일 수 있다.

- 15 보다 구체적으로 상기 양극 첨가제는 0.5 중량% 이하의 Li_2O 를 포함할 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 Li_2O 를 0중량%, 즉 포함하지 않는다. 이와 같이 감소된 미반응물 및 리튬 부산물의 함량으로 인해 전지 구동시 가스 발생량을 크게 감소시킬 수 있다.

- 또한, 상기 양극 첨가제는 25°C에서 3.8V까지 0.1C로 충전 후 X선 회절
20 분석시, $2\theta = 30$ 내지 35° 에서 나타나는 Li_2O 피크의 강도를 d_1 , $2\theta = 15$ 내지 20° 에서 나타나는 LiNiO_2 의 피크의 강도를 d_2 라고 할 때, $d_1/d_2=0$ 일 수 있다.

- 한편, 본 발명에 있어서 양극 첨가제에 대한 X선 회절 분석은 X 선 회절 분석기를 이용한 통상의 XRD 분석 방법에 따라 수행될 수 있으며, 본
25 발명에서는 구체적으로 Cu-K α radiation을 이용하는 D4-Endeavor™(Bruker AXS GmbH 사제) XRD를 사용하여 XRD 분석을 수행하였다($2\theta = 15\sim 35^\circ$, 주사속도= 4° /min).

- 또, 상기한 제조방법에 따라 제조된 양극 첨가제는 리튬계 부산물로서, 5중량% 이하, 보다 구체적으로는 4.5중량% 이하, 보다 더 구체적으로는
30 4.2중량% 이하의 LiOH, 및 0.5 내지 1중량%의 Li_2CO_3 를 더 포함할 수 있다.

또한, 상기 LiOH 및 Li_2CO_3 를 포함하는 리튬계 부산물을 양극 첨가제 총
 중량에 대하여 0.5 내지 3.5 중량% 이하, 보다 구체적으로는 0.5 내지
 3.1중량%로 포함할 수 있다. 이와 같이 현저히 감소된 LiOH로 인해 양극
 제조를 위한 믹싱 공정시 겔화의 우려가 없다. 이에 따라 상기 양극 첨가제는
 5 통상의 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 리튬 전이금속 산화물에 대한
 희생 양극재 또는 비가역 첨가제로서 사용시 보다 우수한 효과를 나타낼 수
 있다. 또, Li_2CO_3 은 양극 첨가제 표면에 위치하여, 단락 등의 발생시 양극의
 발열을 억제할 수 있고, 대기중의 수분 흡착을 억제할 수 있다.

상기한 제조방법에 따라 제조된 리튬 이차전지용 양극 첨가제는
 10 제조과정에서 필연적으로 발생하는 부산물 및 미반응물이 감소됨으로써 전지
 구동시 가스 발생량을 현저히 저감시킬 수 있다. 이에 따라 상기한 양극
 첨가제를 이용하여 제조된 양극 및 리튬 이차전지는 보다 우수한 전기화학적
 특성 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.

또, 상기 양극 첨가제는 과량의 리튬을 포함함에 따라 음극의 비가역
 15 용량 손실을 보완할 수 있는 희생양극재 또는 비가역 첨가제(또는 과방전
 방지제)로서 사용될 수도 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해
 제조된 양극 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지가
 제공된다.

20 구체적으로 상기 양극은 양극집전체, 및 상기 양극집전체 위에
 형성되며, 상기한 양극 첨가제를 포함하는 양극활물질층을 포함한다.

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
 25 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기
 양극 집전체는 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면
 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를
 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로
 사용될 수 있다.

30 또, 상기 양극활물질층은 앞서 설명한 양극 첨가제와 함께, 양극활물질,

도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.

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, 5 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 양극활물질층 총 중량에 대하여 10 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

또, 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 15 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 20 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.

또, 상기한 양극 첨가제가 희생 양극재 또는 비가역 첨가제로서 활물질층내 포함되는 경우, 상기 양극활물질층은 리튬 이온을 흡장 및 방출할 25 수 있는 리튬 전이금속 산화물을 양극활물질로서 포함할 수 있다.

구체적으로 상기 리튬 전이금속 화합물로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_2 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ ($0 \leq d < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-e}\text{Ni}_e\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-e}\text{Co}_e\text{O}_4$ ($0 < e < 2$), LiCoPO_4 , 또는 LiFePO_4 등을 들 30 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 LiCoO_2 또는 LiNiO_2 일 수 있다.

상기 양극활물질층이 양극활물질을 포함하는 경우, 양극활물질 5 100중량부에 대하여 상기 양극 첨가제는 0.1 내지 10중량부로 포함될 수 있다.

상기 양극은 상기한 양극 첨가제를 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 첨가제 및 선택적으로, 바인더, 도전재 및 양극활물질을 포함하는 양극활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 10 이때 상기 양극활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 15 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 양극활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극활물질층 형성용 조성물을 20 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 25 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

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 30 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

한편, 발명의 일 구현예에 따른 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.

상기 음극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은
 5 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
 10 $500\mu\text{m}$ 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.

상기 음극활물질층은 음극활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극활물질층은 일례로서 음극집전체 상에
 15 음극활물질, 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.

상기 음극활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및
 20 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
 25 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
 30 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형

또는 섬유탄의 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.

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

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, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

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.

구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

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),
 5 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-
 10 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
 15 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
 20 나타날 수 있다.

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
 25 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위
 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이
 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고,
 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성
 30 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, 유황, 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.

상기와 같이 본 발명에 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.

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

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.

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.

실시예 1

리튬 원료물질로서 Li_2O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 암모늄 포스페이트(Ammonium phosphate) 6.8g과 혼합한 후, 질소 분위기하에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 400°C 까지 약 3시간 동안 승온하고, 승온한 온도에서 4시간 동안 유지하여 1차 열처리하고, 질소 분위기하에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 700°C 까지 약 2시간 30분 동안 승온한 후, 6시간

동안 유지하여 2차 열처리 하였다. 결과의 반응물을 냉각하여 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.94}\text{P}_{0.06}\text{O}_2$ 의 양극 첨가제 입자를 수득하였다.

실시에 2

5 리튬 원료물질로서 Li_2O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 알루미늄 포스페이트 6.8g과 혼합한 후, 질소 분위기하에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 400°C 까지 약 3시간 동안 승온하고, 승온한 온도에서 4 시간 동안 유지하여 1차 열처리하고, 질소 분위기하에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 700°C 까지 약 2시간 30분 동안 승온한 후 7시간 동안 유지하여 2차
10 열처리 하였다. 결과의 반응물을 냉각하여 양극 첨가제 입자를 수득하였다.

실시에 3

리튬 원료물질로서 Li_2O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 WO_3 12.4g과 혼합한 후, 질소 분위기하에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의
15 승온 속도로 400°C 까지 약 3시간 동안 승온하고, 승온한 온도에서 4시간 동안 유지하여 1차 열처리하고, 질소 분위기하에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 700°C 까지 약 2시간 30분 동안 승온한 후, 6시간 동안 유지하여 2차 열처리 하였다. 결과의 반응물을 냉각하여 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.94}\text{W}_{0.06}\text{O}_2$ 의 양극 첨가제 입자를 수득하였다.

20 비교예 1

리튬 원료물질로서 Li_2O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 알루미늄 포스페이트 6.8g과 혼합한 후, 질소 분위기하에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 700°C 까지 약 5시간 30분 동안 승온하고, 6시간 동안 유지하였다. 결과의 반응물을 냉각하여 양극 첨가제 입자를
25 수득하였다.

비교예 2

리튬 원료물질로서 Li_2O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 암모늄 포스페이트 6.8g과 혼합한 후, 질소 분위기하에
30 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 400°C 까지 약 1시간 동안 승온하고, 승온한 온도에서

2시간 동안 유지하여 1차 열처리하고, 질소 분위기하에 2°C/min의 속도로 700°C까지 약 2시간 30분 동안 승온한 후 6시간 동안 유지하여 2차 열처리 하였다. 결과의 반응물을 냉각하여 양극 첨가제 입자를 수득하였다.

5 **비교예3**

리튬 원료물질로서 Li₂O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 암모늄 포스페이트 6.8g과 혼합한 후, 질소 분위기하에 1°C/min의 승온 속도로 400°C까지 약 6시간 동안 승온하고, 승온한 온도에서 6시간 동안 유지하여 1차 열처리하고, 질소 분위기하에 2°C/min의 속도로 700 °C까지 약 2시간 30분 동안 승온한 후 6시간 동안 유지하여 2차 열처리 하였다. 결과의 반응물을 냉각하여 양극 첨가제 입자를 수득하였다.

비교예 4

리튬 원료물질로서 Li₂O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 알루미늄 포스페이트 6.8g과 혼합한 후, 산소 분위기하에 2°C/min의 승온 속도로 400°C까지 약 3시간 동안 승온하고, 승온한 온도에서 4시간 동안 유지하여 1차 열처리하고, 질소 분위기하에 2°C/min의 속도로 700°C까지 약 2시간 30분 동안 승온한 후, 6시간 동안 유지하여 2차 열처리 하였다.

20 그러나, 1차 열처리가 산소 분위기에서 수행됨에 따라 본 발명에 따른 양극 첨가제는 합성 되지 않고, 통상 양극활물질로서 사용되는 layered 상의 리튬 복합 산화물이 형성되었다.

비교예 5

25 리튬 원료물질로서 Li₂O 26.7g, 니켈 원료물질로서 NiO 66.5g, 그리고 원소 M의 원료물질로서 알루미늄 포스페이트 6.8g과 혼합한 후, 질소 분위기하에 2°C/min의 승온 속도로 200°C까지 약 1시간반 동안 승온하고, 승온한 온도에서 4시간 동안 유지하여 1차 열처리하고, 질소 분위기하에 2°C/min의 속도로 400°C까지 약 1시간 30분 동안 승온한 후, 6시간 동안 30 유지하여 2차 열처리 하였다.

그러나, 1차 열처리시의 낮은 온도로 인해 결정 구조가 생성되지 않음으로써 양극 첨가제는 합성되지 않았으며, 미반응 Li_2O 만 남아있음을 X선 회절 분석 결과로부터 확인하였다(시험예 2 참조).

5 시험예 1: 반응 온도 분석

상기 실시예 1에 따른 양극 첨가제의 제조시 사용되는 Li_2O , NiO 및 M 원료물질(M source)로서 암모늄 포스페이트의 혼합물에 대해 열중량 분석기(Thermogravimetric Analysis; TGA)를 이용하여 혼합물 내 반응물질들의 반응온도를 분석하였다. 비교를 위해, Li_2O 단독 물질, 및 Li_2O 와 상기 M 원료물질의 혼합물질에 대해서도 열분석을 수행하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

도 1에 나타난 바와 같이, TGA 분석을 통해 M 원료물질인 암모늄 포스페이트와 Li_2O 가 약 400°C 부근에서 먼저 반응하여 Li-M-O상으로서 Li_3PO_4 을 형성하고, 700°C 부근에서 상기 Li-M-O상과 남은 Li_2O 와 NiO 가 반응하여 P가 도핑된 Li_2NiO_2 상이 형성됨을 확인하였다. 이로부터, 반응이 일어나는 온도에서 다단계 열처리를 통해 미반응 Li_2O 의 함량을 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

시험예 2: 양극 첨가제 분석

20 상기 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 양극 첨가제 또는 양극활물질 입자를 이용하여 양극을 제조하고, 3.8V로 충전 후 양극을 X선 회절 분석(XRD)하였다.

상세하게는, 상기 실시예 1 내지 3 또는 비교예 1 내지 3에서 제조한 양극 첨가제, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조 압연하여 양극을 제조하였다. 또, 음극으로는 Li-metal을 사용하였으며, 에틸렌카보네이트(EC)/디메틸카보네이트(DMC)/에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합 부피비=3/4/3인 용매에 1.15M의 LiPF_6 가 포함된 전해액을 사용하여 파우치 형태의 전지를 제조하였다.

제조한 전지를 25°C에서 3.8V까지 0.1C로 충전한 후, 양극을 분리하고, Cu-K α radiation을 이용하는 D4-Endeavor™(Bruker AXS GmbH 사제)를 사용하여 XRD 분석을 수행하였다($2\theta = 15\sim 35^\circ$, 주사속도=4°/min). 그 결과를 도 2에 나타냈다.

5 분석 결과, 충전 동안에 Li_2NiO_2 는 $LiNiO_2$ 로 변환됨에 따라, 실시예 1 내지 3의 양극 첨가제 포함 전극에서는 $LiNiO_2$ 의 피크만이 관찰되었다. 이에 따라 $2\theta = 30^\circ$ 내지 35° 에서 나타나는 피크의 강도를 d1, $2\theta = 15$ 내지 20° 에서 나타나는 피크의 강도를 d2라고 할 때, $d1/d2=0$ 이었다.

10 그러나, 비교예 1 내지 3의 경우 $LiNiO_2$ 의 피크 외에 Li_2O 피크가 함께 관찰되었고, 비교예 4의 경우 1차 열처리가 산소 분위기 하에서 수행됨에 따라 통상 양극활물질로서 사용되는 layered 상의 리튬 복합 산화물이 형성되었다. 또, 비교예 5의 경우 1차 열처리시의 낮은 온도로 인해 양극 첨가제가 합성되지 않았으며, 미반응 Li_2O 만이 확인되었다.

15 이 같은 결과로 실시예들에서와 같이 양극 첨가제의 제조시 제어된 조건에서의 다단계 열처리 공정을 통해 미반응 Li_2O 를 감소시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

 또, 상기 XRD 결과로부터 양극 첨가제 내 미반응 Li_2O , 부산물, Li_2NiO_2 및 원소 M 포함 리튬 산화물의 함량을 정량 분석하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

20 **【표 1】**

	a (Å)	B (Å)	C (Å)	$Li_2Ni_{0.94}P_{0.06}O_2$ (중량%)	NiO(중량%)	Li_2O (중량%)
비교예1	3.7431	2.7791	9.0266	84.1	12	3.9
비교예2	3.7435	2.7796	9.0272	87.2	11	1.8
비교예3	3.7438	2.7791	9.0276	86.8	10.9	2.3
비교예4	2.872	2.872	14.23	Layered상 형성	-	-
비교예5	-	-	-	-	-	-

실시예1	3.7439	2.7793	9.0278	89.3	10.7	0
실시예2	3.7439	2.7792	9.0278	89.2	10.8	0
실시예3	3.7439	2.7793	9.0277	89.5	10.5	0

상기 표 1에서 "-"는 측정하지 않음을 의미한다.

표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1 내지 3의 양극 첨가제는 비교예 1 내지 3에 비해 현저히 감소된 NiO 및 Li₂O 함량을 나타내었다.

5

시험예 3: 양극 첨가제 평가

상기 실시예 1 내지 3, 또는 비교예 1 내지 3에서 제조한 양극 첨가제를 각각 이용하여 하기와 같은 방법으로 양극을 제조한 후, 전지 충방전시 가스 발생을 평가하였다.

10

상세하게는, 상기 실시예 1 내지 3, 또는 비교예 1 내지 3에서 제조한 양극 첨가제, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조 압연하여 양극을 제조하였다. 음극으로는 Li-metal을 사용하였으며, EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3인 용매에 1.15M의 LiPF₆가 포함된 전해액을 사용하여 파우치 형태의 전지를 제조하였다.

15

제조한 전지를 25℃에서 4.25V까지 0.1C로 충전하고, 파우치 내 포집된 가스를 GC-TCD(gas chromatography-thermal conductivity detector)을 이용하여 분석하였다. 동일 실험을 2회 반복 실시하였다. 그 결과를 하기 도 3 및 표 2에 나타내었다. 참고로, 비교예 4 및 5의 경우 원하는 양극첨가제가 형성되지 않았기에 가스 실험을 수행하지 않았다.

20

【표 2】

	비교예 1		비교예2		비교예3		실시예1		실시예2		실시예3	
	1회	2회	1회	2회	1회	2회	1회	2회	1회	2회	1회	2회

가스 합량 (μ l)	CO	63.8	76.1	51.8	53.8	47.8	45.1	32.7	26.6	30.2	29.8	31.6	30.1
	CO ₂	677	797	612	602	499	508	336	305	325	348	320	335
	CH ₄	2.2	2.9	3.6	2.8	2.9	3.6	3.2	3.2	3	3.2	3	2.5
	C ₂ H ₄	10	11	12.6	12.4	12	11.5	12.5	12	13.1	11.8	10.2	13.2
	총량	753	887	680	671	561.7	568.2	384. 4	346. 8	371. 3	392. 8	364. 8	380. 8

5 실험결과로부터, 본 발명에 따른 제조방법에 따라 제조된 실시예 1 내지 3의 양극 첨가제를 포함하는 경우, 양극 첨가제내 포함된 부산물 및 미반응물의 감소로 인해, 양극 첨가제의 제조시 열처리를 1단계로 수행한 비교예 1, 열처리를 2단계로 수행하였으나 1차 열처리 시간이 지나치게 짧은 비교예 2, 그리고 1차 열처리 시간이 지나치게 긴 비교예 3에 비해 가스발생량이 크게 감소하였으며, 특히 비교예 1에 비해서는 가스발생량이 50% 이상 감소되었다.

【청구의 범위】

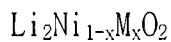
【청구항 1】

리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M의 원료물질을 혼합한 후 불활성 기체 분위기 하에서 열처리하여 하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을
5 제조하는 단계를 포함하며,

상기 열처리는 300 내지 500 °C에서의 1차 열처리; 및 상기 1차 열처리 후 550 내지 800 °C 에서의 2차 열처리 단계를 포함하고,

상기 1차 열처리는 전체 열처리 시간 중 30 내지 50 %의 시간 동안 수행되는, 상기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용
10 양극 첨가제의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

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

$0 < x < 1$ 이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 1차 열처리는 330 내지 450 °C에서 전체 열처리 시간 중 35 내지
20 45 % 동안 수행되는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 1차 열처리는 300 내지 500°C까지 2 내지 7°C/min의 속도로
25 가열하는 승온 단계, 및 가열된 온도에서 상기 1차 열처리 단계 총 시간 중 40 내지 80 %의 시간 동안 유지하는 유지 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

30 【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 2차 열처리는 600 내지 800℃에서 수행되는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

5 **【청구항 5】**

제1항에 있어서,

상기 2차 열처리는 550 내지 800℃까지 2 내지 7℃/min 속도로 가열하는 승온 단계, 및 가열된 온도에서 2차 열처리 단계 총 시간 중 60 내지 90 %의 시간 동안 유지하는 유지 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 리튬 원료물질, 니켈 원료물질 및 원소 M의 원료물질의 혼합 시, 상기 리튬 원료 물질이 리튬:(니켈+원소 M)의 몰비가 2:1이 되도록 하는 함량으로 사용되는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 리튬 원료물질은 리튬 포함 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드 및 이들의 수화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

25 **【청구항 8】**

제1항에 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 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서,
 상기 Ni 니켈 원료물질은 NiO를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극
 5 첨가제의 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서,
 상기 원소 M은 W, Ti, Zr, Al, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는,
 10 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

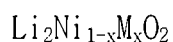
【청구항 11】

제1항에 있어서,
 상기 양극 첨가제는 양극 첨가제 총 중량에 대하여 11중량% 미만의 NiO
 15 및 1중량% 이하의 Li₂O를 더 포함하되, 상기 NiO와 Li₂O의 총 양이 11중량%
 이하인, 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

【청구항 12】

하기 화학식 1의 리튬 니켈 산화물을 포함하며,
 20 양극 첨가제 총 중량에 대하여 11중량% 미만의 NiO 및 1중량% 이하의
 Li₂O를 더 포함하되, 상기 NiO와 Li₂O의 총 양이 11중량% 이하인, 리튬
 이차전지용 양극 첨가제:

[화학식 1]



25 상기 화학식 1에서,
 M은 전이금속, 양쪽성 원소, P, F, 및 B로 이루어진 군에서 선택되는
 것이되, 단 M이 니켈은 아니며,
 0 < x < 1이다.

30 【청구항 13】

제12항에 있어서,

상기 양극 첨가제는 25℃에서 3.8V까지 0.1C로 충전 후 X선 회절 분석시, $2\theta = 30$ 내지 35° 에서 나타나는 피크의 강도를 d_1 , $2\theta = 15$ 내지 20° 에서 나타나는 피크의 강도를 d_2 라고 할 때, $d_1/d_2=0$ 인, 양극 첨가제.

5

【청구항 14】

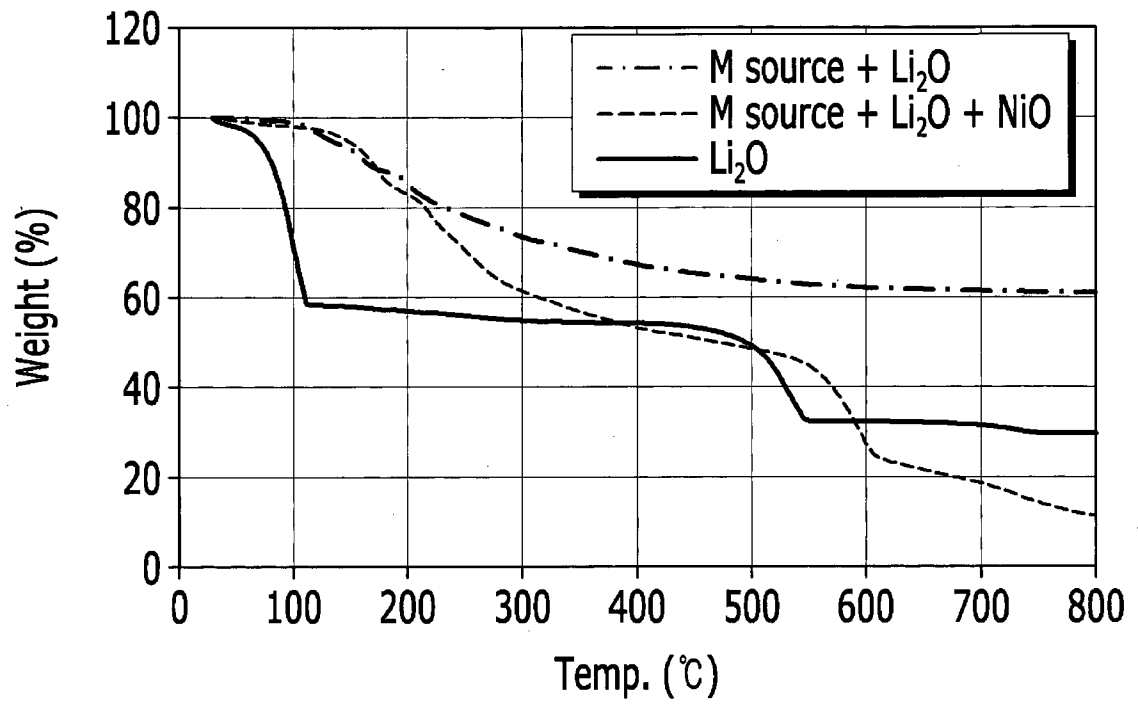
제12항에 따른 양극 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

【청구항 15】

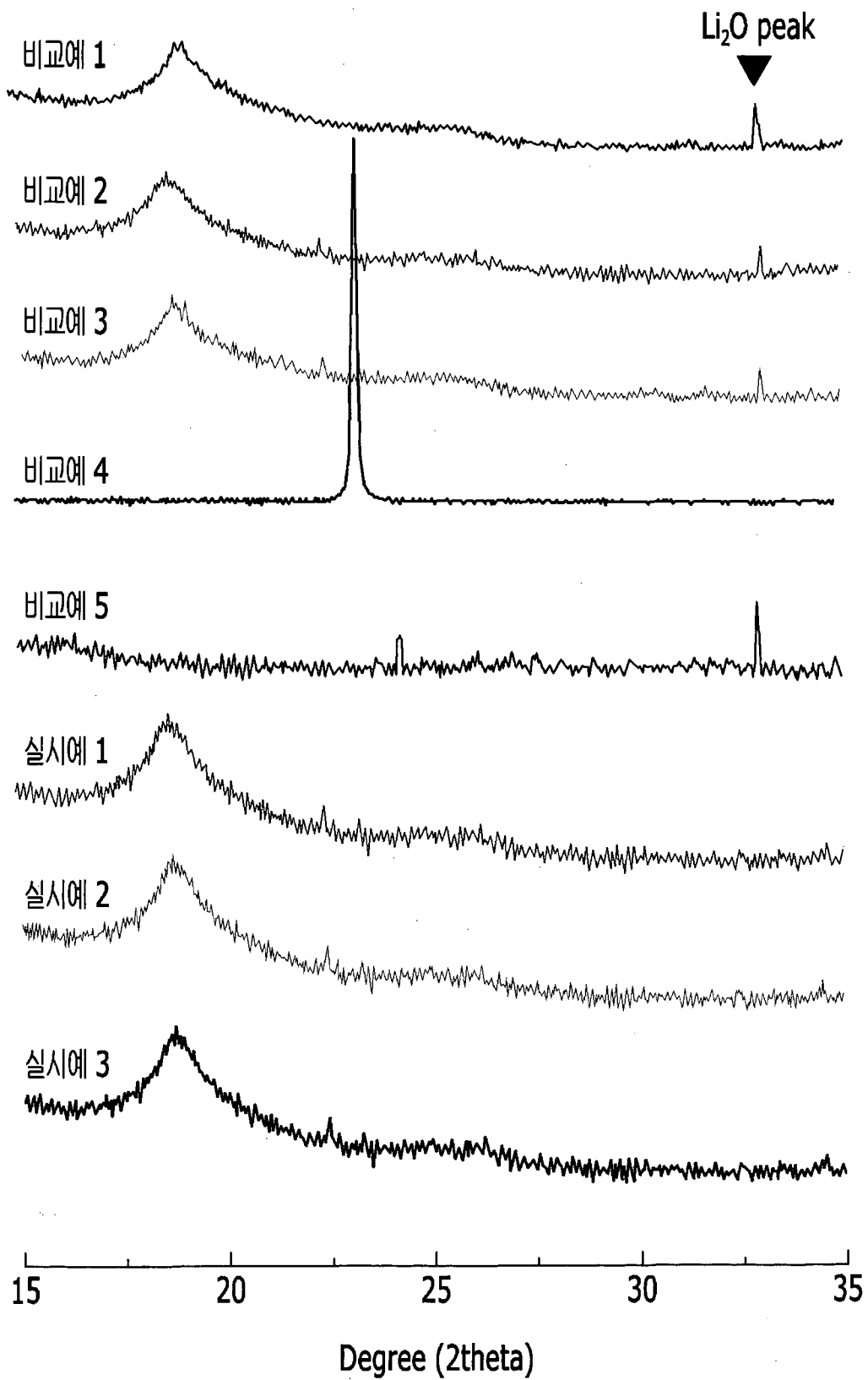
10 제12항에 따른 양극 첨가제를 포함하는 양극; 전해질; 및 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

【도면】

【도 1】



【도 2】



【도 3】

