



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0030256  
(43) 공개일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0111390

(22) 출원일자 2023년08월24일

심사청구일자 2023년08월24일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

남관우

서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 113동 803-1호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)

안희주

서울특별시 서대문구 신촌역로 35, 404호 (창천동)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

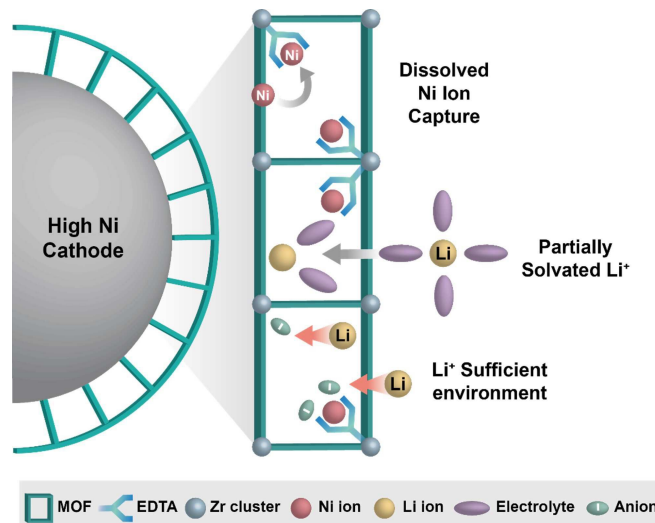
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 금속 유기 골격체 및 킬레이트제로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드

(57) 요약

본원은 금속 유기 골격체 및 킬레이트제로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 4/628* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

양극 활물질; 및  
금속 유기 골격체 및 킬레이트제를 포함하는 코팅층  
을 포함하는, 리튬 이차 전지용 캐소드로서,  
상기 킬레이트제는 상기 금속 유기 골격체의 기공에 도입되는 것인,  
리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체는 MOF-808(Zr), UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, Cu-MOF-2COOH, Ni-MOF-COOH, MIL-82(Fe), MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>, MIL-61(V), MIL-61(Ga), MIL-121(Al), UiO-66(Hf)-(COOH), MIL-53(Al)-COOH, 및 UiO-66(Zr)-COOH에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
상기 킬레이트제는 에틸렌다이아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid; NTA), 메틸글리신디아세트산(methylglycinediacetic acid; MGDA), 니트릴로(디아세틱)프로피오닉산(nitrilo(diacetic)propionic acid; NDAP), 글루탐산 N,N-디아세트산(glutamic acid N,N-diacetic acid; GLDA), N-(2-히드록시에틸)이미노디아세트산(N-(2-hydroxyethyl)iminodiacetic acid; HEIDA), 이미노디숙신산(iminodisuccinic acid; IDS), 에틸렌다이아민-N,N'-디아세트산(ethylenediamine-N,N'-diacetic acid; EDDS), 갈락타르산(galactaric acid), 글루콘산(gluconic acid), 락트산(lactic acid), 시트르산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid; IDA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid; DTPA), 및 글루코헵톤산(glucoheptonic acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 1:0.3 내지 1:15인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 1:1 내지 1:10인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

## 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 코팅층은 상기 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 초과 내지 0.4 중량부 미만으로 포함되는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

## 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 코팅층은 상기 양극 활물질의 용해를 억제함으로써 상기 코팅층을 포함하지 않는 리튬 이차 전지용 캐소드와 비교하여 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 성능을 향상시키는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

## 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 구리(Cu), 철(Fe), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 망간(Mn), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 코발트(Co), 아연(Zn), 붕소(B), 베릴륨(Be), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 나트륨(Na), 스트론튬(Sr), 및 인(P)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

## 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 NCM계 화합물인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

## 청구항 10

제 1 항에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드를 포함하는, 리튬이차전지.

## 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본원은 금속 유기 골격체 및 킬레이트제로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리(lithium ion battery; LIB)는 높은 에너지 밀도 및 에너지 효율로 인하여 현재 가장 널리 상용화된 배터리 시스템이며, 전자제품, 전기 자동차, 스마트 그리드 등에 사용되고 있다. LIB의 주요 구성 요소 중 양극재(cathode material)는 전지의 에너지 밀도 및 총 비용과 가장 밀접한 관련이 있으며, 현재 양극재 물질로서  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ , NCM(니켈·코발트·망간), NCA(니켈·코발트·알루미늄)등이 상용화되어 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있다. 예컨대 크로스토크(crosstalk) 현상은 한 전극에서의 부산물이 다른 전극으로 이동하여 전기화학적으로 반응하는 것으로서, 고전압으로 전지 구동 또는 사이클이 진행될수록 전지의 성능에 큰 영향을 주므로, 에너지 밀도 향상을 위하여 필수적으로 해결해야 하는 문제이다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 종래에는 NCM 활물질에 다양한 도핑 및 코팅 처리를 통하여 출력 및 수명 특성을 개선하고자 하였다. 더불어, 자동차 등의 탑재 등을 위해 고전압에서의 구동도 안정적으로 이루어지는 활물질이 요구되고 있다. 이를 위하여 다양한 연구가 수행되고 있으며, 주로 표면 처리 및 전이금속의 치환을 통하여 그 성능의 일부가 개선되었다. 그러나, 수명 및 출력 특성에 있어서 만족할

만한 수준에 도달하지 못하여 개선의 여지가 여전히 남아있는 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 중국공개특허공보 제114713204호.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0005] 본원은 금속 유기 골격체 및 킬레이트제로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드를 제공하고자 한다.

[0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 본원의 제 1 측면은, 양극 활물질; 및 금속 유기 골격체 및 킬레이트제를 포함하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차 전지용 캐소드로서, 상기 킬레이트제는 상기 금속 유기 골격체의 기공에 도입되는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드를 제공한다.

[0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드를 포함하는, 리튬이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

[0009] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드의 코팅층에 포함되는 금속 유기 골격체는 최적화된 기공 크기를 보유하는 것으로서, 탈용매화 에너지(desolvation energy)를 감소시켜 양극 및 전해질 표면의 저항을 감소시킬 수 있다.

[0010] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드에 포함되는 킬레이트제는 우수한 전이금속 포획 능력으로 인하여, 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 전이 금속의 용해를 억제하여 순환성을 향상시킬 수 있다.

[0011] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드는 금속 유기 골격체 및 킬레이트제가 균일하게 코팅된 것으로서, 고전압에서도 우수한 에너지 밀도를 나타낼 수 있으며, 우수한 사이클 성능 및 수명을 나타낼 수 있다.

[0012] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드는 금속 유기 골격체 및 킬레이트제가 균일하게 코팅된 것으로서, 전해액과의 직접적인 접촉을 방지하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드는 금속 유기 골격체 및 금속 유기 골격체-킬레이트제-전이금속 주위의 다량의 음이온으로 인하여  $\text{Li}^+$ 이 풍부한 환경을 조성할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은, 본원의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드의 코팅층의 크로스토크(crosstalk) 현상 억제 원리를 나타내는 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, MOF-808(Zr)의 주사전자현미경(scanning electron microscopy; SEM) 이미지이다.

도 3a 내지 3e은, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Ni, Co, Mn, Zr, 및 O의 주사전자현미경-에너지 분산형 분광분석(scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer; SEM-EDS) 이미지이다.

도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 사이클에 따른 MOF 0.2 wt%\_EDTA 0%, MOF 0.2 wt%\_EDTA 10%, MOF 0.2 wt%\_EDTA 20%, MOF 0.2 wt%\_EDTA 30%, MOF 0.2 wt%\_EDTA 40%, 및 MOF 0.2 wt%\_EDTA 50%의 방전용량 그래프이며, 도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 190 사이클에서 EDTA의 함량(0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 및 50%)에 따른 방전용량 그래프이다. 상기 MOF는 NCM(니켈·코발트·망간)에 대하여 0.2 wt%로 합성되었으며, 상기 MOF 0.2 wt%\_EDTA 0%, 상기 MOF 0.2 wt%\_EDTA 10%, 상기 MOF 0.2 wt%\_EDTA 20%, 상기 MOF 0.2 wt%\_EDTA

30%, 상기 MOF 0.2 wt%\_EDTA 40%, 및 상기 MOF 0.2 wt%\_EDTA 50%는 MOF 808 및 EDTA의 질량비(MOF 808:EDTA)가 각각 1:1.86, 1:3.72, 1:5.58, 1:7.44, 및 1:9.30인 것을 의미한다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, EDTA의 함량(0%, 10%, 30%, 및 50%)에 따른 MOF 808-EDTA의 표면적 및 기공 부피 그래프이다. 도 5의 MOF 808-EDTA 0%, MOF 808-EDTA 10%, MOF 808-EDTA 30%, 및 MOF 808-EDTA 50%는 MOF 808 및 EDTA의 질량비(MOF 808:EDTA)가 각각 1:0, 1:1.86, 1:5.58, 및 1:9.30인 것을 의미한다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, MOF 808, MOF 808-EDTA (상기 MOF-EDTA 30%를 의미하며, 이하, 'MOF-EDTA'로 표기), EDTA, 및 H<sub>3</sub>BTC의 H-NMR 스펙트럼이다.

도 7a는, 본원의 일 실시예에 있어서, NCM에 대한 MOF-EDTA 코팅층의 함량(0.1 wt%, 0.15 wt%, 0.2 wt%, 0.25 wt%, 및 0.4 wt%)에 따른 약 300 사이클까지의 방전용량 및 쿨롱 효율을 나타내는 그래프이며, 도 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 300 사이클에서 NCM에 대한 MOF-EDTA 코팅층의 함량(0.1 wt%, 0.15 wt%, 0.2 wt%, 0.25 wt%, 및 0.4 wt%)에 따른 방전용량을 나타내는 그래프이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, MOF 808, MOF 808-EDTA, NCM, 및 킬레이트 NCM의 X-선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD) 그래프이다.

도 9은, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 NCM 및 킬레이트 NCM 반쪽 전지의 사이클에 따른 방전 용량 및 쿨롱 효율 그래프이다.

도 10는, 본원의 일 실시예에 있어서, 충방전 속도(0.1 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 및 3 C) 및 사이클 수에 따른 아무 처리하지 않은 NCM 및 킬레이트 NCM 반쪽 전지의 방전용량을 나타내는 그래프이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, MOF-EDTA 함침 전후의 Ni, Co, 및 Mn 이온 용액의 Ni, Mn, 및 Co의 상대 농도 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 NCM 및 킬레이트 NCM을 300 사이클 이후 분해하여 수득한 Li의 농도(ppb) 그래프이다.

도 13는, 본원의 일 실시예에 있어서, LiPF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>@NCM@MOF-EDTA, LiPF<sub>6</sub>@MOF-EDTA, 및 LiPF<sub>6</sub>@에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC):디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate; DEC)의 <sup>7</sup>Li-NMR 스펙트럼이다.

도 14은, 본원의 일 실시예에 있어서, 전해질의 Zr, MOF, 및 EC:DEC의 LiPF<sub>6</sub>의 <sup>19</sup>F-NMR 스펙트럼이다.

도 15a 및 15b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 사이클 수행 전, 1, 2, 및 3 사이클 후의 아무 처리하지 않은 NCM 및 킬레이트 NCM의 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 그래프이며, 도 15c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 도 15a 및 도 15b를 함께 나타낸 EIS 그래프이다.

도 16은, 본원의 일 실시예에 있어서, 300 사이클 이후, 아무 처리하지 않은 NCM 및 킬레이트 NCM의 XRD 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

- [0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0026] 본원의 제 1 측면은, 양극 활물질; 및 금속 유기 골격체 및 킬레이트제를 포함하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차 전지용 캐소드로서, 상기 킬레이트제는 상기 금속 유기 골격체의 기공에 도입되는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드를 제공한다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 카르복실기를 포함하는 것일 수 있다. 상기 금속 유기 골격체는 카르복실기를 하나 이상 포함하는 것일 수 있다.
- [0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 MOF-808(Zr), UiO-66-(COOH)<sub>2</sub>, Cu-MOF-2COOH, Ni-MOF-COOH, MIL-82(Fe), MIL-53(Fe)-(COOH)<sub>2</sub>, MIL-61(V), MIL-61(Ga), MIL-121(Al), UiO-66(Hf)-(COOH), MIL-53(Al)-COOH, 및 UiO-66(Zr)-COOH에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 MOF-808(Zr)인 것일 수 있다.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 킬레이트제는 카르복실기를 포함하는 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 킬레이트제는 하나 이상, 둘 이상, 셋 이상 또는 넷 이상의 카르복실기를 포함하는 것일 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 킬레이트제는 에틸렌디아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA), 니트릴로트리아세트산(nitrilotriacetic acid; NTA), 메틸글리신디아세트산(methylglycinediacetic acid; MGDA), 니트릴로(디아세틱)프로피오닉산(nitrilo(diacetic)propionic acid; NDAP), 글루탐산 N,N-디아세트산(glutamic acid N,N-diacetic acid; GLDA), N-(2-히드록시에틸)이미노디아세트산(N-(2-hydroxyethyl)iminodiacetic acid; HEIDA), 이미노디숙신산(iminodisuccinic acid; IDS), 에틸렌디아민-N,N'-디아세트산(ethylenediamine-N,N'-diacetic acid; EDDS), 갈락타르산(galactaric acid), 글루콘산(gluconic acid), 락트산(lactic acid), 시트르산(citric acid), 옥살산(oxalic acid), 이미노디아세트산(iminodiacetic acid; IDA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산(diethylenetriaminepentaacetic acid; DTPA), 및 글루코헵톤산(glucuheptonic acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 킬레이트제가 도입된 상기 금속 유기 골격체의 기공의 직경은 약 15 nm 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 킬레이트제가 도입된 상기 금속 유기 골격체의 기공의 직경은 약 10 nm 내지 약 15 nm일 수 있다.
- [0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 약 1:0.3 내지 약 1:15인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 약 1:0.3 내지 약 1:15, 약 1:0.3 내지 약 1:12, 약 1:0.3 내지 약 1:10, 약 1:0.3 내지 약 1:8, 약 1:0.3 내지 약 1:6, 약 1:1 내지 약 1:15, 약 1:1 내지 약 1:12, 약 1:1 내지 약 1:10, 약 1:1 내지 약 1:8, 약 1:1 내지 약 1:6, 약 1:3 내지 약 1:15, 약 1:3 내지 약 1:12, 약 1:3 내지 약 1:10, 약 1:3 내지 약 1:8, 또는 약 1:3 내지 약 1:6인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 약 1:1 내지 약 1:10인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 약 1:1.86 내지 약 1:9.30인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 약 1:3 내지 약 1:8인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예

에 있어서, 상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 약 1:3.72 내지 약 1:7.44인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체 및 상기 킬레이트제의 중량비는 약 1:5일 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층은 상기 양극 활물질 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 초과 내지 약 0.4 중량부 미만으로 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층은 상기 양극 활물질 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 초과 내지 약 0.4 중량부 미만, 약 0.1 중량부 초과 내지 약 0.35 중량부, 약 0.1 중량부 초과 내지 약 0.3 중량부, 약 0.1 중량부 초과 내지 약 0.25 중량부, 약 0.15 중량부 내지 약 0.4 중량부 미만, 약 0.15 중량부 초과 내지 약 0.35 중량부, 약 0.15 중량부 초과 내지 약 0.3 중량부, 또는 약 0.15 중량부 초과 내지 약 0.25 중량부로 포함되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층은 상기 양극 활물질 100 중량부에 대하여 약 0.2 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅층은 상기 양극 활물질의 용해를 억제함으로써 상기 코팅층을 포함하지 않는 리튬 이차 전지용 캐소드와 비교하여 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 성능을 향상시키는 것일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 구리(Cu), 철(Fe), 티타늄(Ti), 니켈(Ni), 망간(Mn), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 코발트(Co), 아연(Zn), 붕소(B), 베릴륨(Be), 몰리브덴(Mo), 탄탈륨(Ta), 나트륨(Na), 스트론튬(Sr), 및 인(P)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 NCM계 화합물인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 1$ ,  $x+y+z \leq 1$ )인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , 및  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 NCM811 ( $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ )인 것일 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 캐소드는 상기 코팅층을 포함함으로써 상기 양극 활물질인 NCM계 화합물의 층상 구조를 잘 유지하는 것일 수 있다. 예를 들어, (003) 면과 (104) 면의 강도(intensity)를 나누어 비교한  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값 (층상 구조의 산화물의 정렬 정도, degree of ordering for layered oxide materials)를 비교하면, 본원에 따른 상기 리튬 이차 전지용 캐소드는 약 100 사이클 이상, 약 200 사이클 이상, 또는 약 300 사이클 이상 구동한 이후에도 순수 NCM계 화합물의  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값 대비 약 40% 이상, 약 50% 이상, 약 60% 이상, 약 70% 이상, 또는 약 80% 이상을 유지하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층을 포함하지 않는 리튬 이차 전지용 캐소드는 약 300 사이클 구동시 순수 NCM계 화합물의  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값 대비 약 40% 이하 (예를 들어, 약 37.5%)의 값을 가지므로, NCM계 화합물의 층상 구조가 유지되지 못한 것을 확인할 수 있다.

[0039] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드를 포함하는, 리튬이차전지를 제공한다.

[0040] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0042] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### [실시예]

#### 1. MOF-808 제조

[0046] 트리메산(trimesic acid, 1,3,5-benzenetricarboxylic acid;  $\text{H}_3\text{BTC}$ ) 2.1 g (10 mmol),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  9.7 g (30 mmol), 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF)/포름산(formic acid) (v:v = 450 mL:450 mL)을 1 L의 반응기에 넣고 130°C에서 48 시간 동안 가열하였다. 그 후 용액을 원심분리하여 상층액은 버린 후 DMF 200 mL로 용매를 교체하며 3 번 원심분리하였다. 원심분리 후, 상층액을 버리고 남은 고체를 100 mL의 DMF에 분산 후 1 일 3 회 용매를 교체하며 3 일 동안 함침하였으며, 100 mL 무수 아세톤(anhydrous acetone)에 분산 후 1 일 3

회 용매를 교체하며 3 일 동안 함침하였다. 상온에서 24 시간 동안 건조한 후 150℃에서 24 시간 동안 건조하여 MOF-808(실시예 1)을 수득하였다.

도 2, 도 3a 내지 3e를 참조하면, 실시예 1의 주사전자현미경-에너지 분산형 분광분석(scanning electron microscopy-energy dispersive spectrometer; SEM-EDS) 결과, Zr이 균일하게 퍼져있는 것을 확인하였다.

## 2. MOF-808에 EDTA 도입

### 1) EDTA의 최적 함량 범위 설정

에틸렌다이아민테트라아세트산(ethylenediaminetetraacetic acid; EDTA)이 도입된 MOF에 있어서, MOF에 대한 EDTA의 최적 함량을 파악하기 위하여, 선행문헌 'Yaguang Peng et al., "A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion", Nature Communications volume 9, Article number: 187 (2018)'의 MOF-808-EDTA 제조 방법에 따른 EDTA 함량을 100%로 설정하고, 상기 함량의 0%(비교예 2-1), 10%(실시예 2-1), 20%(실시예 2-2), 30%(실시예 2-3), 40%(실시예 2-4) 및 50%(실시예 2-5)에 해당하는 EDTA를 MOF에 도입하였으며, 190 사이클까지의 방전용량을 측정하였다. 상기 비교예 2-1 및 상기 실시예 2-1 내지 2-5에 사용된 MOF 808 및 EDTA의 질량 및 질량비를 하기 표 1로서 나타내었으며, 상기 비교예 2-1 및 상기 실시예 2-1 내지 2-5에 사용된 MOF는 NCM(니켈 · 코발트 · 망간)과 합성시, NCM 100 중량부에 대하여 0.2 중량부로 합성하였다:

표 1

|                               | MOF 808과 EDTA의 질량비<br>(MOF 808:EDTA) |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| 비교예 2-1<br>MOF 808            | -                                    |
| 실시예 2-1<br>MOF 808 + EDTA 10% | 1:1.86                               |
| 실시예 2-2<br>MOF 808 + EDTA 20% | 1:3.72                               |
| 실시예 2-3<br>MOF 808 + EDTA 30% | 1:5.58                               |
| 실시예 2-4<br>MOF 808 + EDTA 40% | 1:7.44                               |
| 실시예 2-5<br>MOF 808 + EDTA 50% | 1:9.30                               |

상기 실시예 2-3은 하기와 같은 방법으로 제조되었다: 상기 실시예 1에 따라 제조된 MOF 808 0.5 g 및 EDTA 2.547 g을 포함하는 수용액 250 mL을 오일 배스(oil bath)에서 60℃에서 24 시간 동안 가열하였다. 그 후, 원심 분리기에서 각각 30 분씩 물을 이용하여 3 번 및 아세톤을 이용하여 2 번 원심분리하였으며, 진공에서 60℃에서 24 시간 동안 건조하여 EDTA가 도입된 MOF-808을 수득하였다.

도 4a 및 4b를 참조하면, 실시예 2-3가 가장 높은 방전용량을 나타내었으며, 비교예 2-1의 경우, MOF의 기공이 전해질을 물리적으로 막아주지 못하여 낮은 성능을 나타내었다. 실시예 2-1은 사이클이 진행될수록 전이금속 용출 등으로 인하여 부반응을 충분히 억제하지 못하였으며, 실시예 2-5은 기공의 면적이 과도하게 감소하여 Li이 원활하게 움직이지 못하였다. 이에 따라, 상기 MOF 및 상기 킬레이트제의 가장 적절한 중량비는 약 1:5인 것으로 확인되었다.

### 2) BET 분석 (Brunauer-Emmett-Teller analysis)

표 2

|                            | 비교예 2-1<br>MOF 808 | 실시예 2-1<br>MOF 808 + EDTA<br>10% | 실시예 2-3<br>MOF 808 + EDTA<br>30% | 실시예 2-5<br>MOF 808 + EDTA<br>50% |
|----------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 표면적<br>(m <sup>2</sup> /g) | 2426.588           | 1178.949                         | 1051.396                         | 894.079                          |

|                 |        |        |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| 기공 부피<br>(cc/g) | 2.227  | 1.361  | 0.645  | 0.596  |
| 기공 직경<br>(nm)   | 16.880 | 14.098 | 11.258 | 11.258 |

[0056] 상기 표 2 및 도 5를 참조하면, EDTA가 도입된 이후 MOF의 표면적, 기공 부피 및 기공 직경(pore width)이 모두 감소하였다. 이에 따라, 상기 EDTA는 MOF 808 내부의 기공에 도입되는 것을 확인하였다.

[0057] **3) H-NMR 분석**

[0058] MOF 808, MOF 808-EDTA 30%(실시예 2-3), EDTA, 및 H<sub>3</sub>BTC에 대하여 H-NMR 분석 결과, 도 6을 참조하면, MOF 808-EDTA 30%에서 MOF 808의 포메이트기(-COOH)에 해당하는 피크가 사라지고 EDTA 피크가 나타났으며, 이로 인하여 포메이트기가 EDTA로 치환되었음을 확인하였다.

[0059] **3. NCM 전극에 MOF 808-EDTA 30% 코팅**

[0060] **1) MOF 808-EDTA 30%의 최적 함량 범위 설정**

[0061] MOF-EDTA로 코팅된 NCM에 있어서, NCM에 대한 MOF 808-EDTA 30%(이하, 'MOF-EDTA'로 표기)의 최적 함량을 파악하기 위하여, NCM에 대한 MOF-EDTA의 함량을 각각 0 wt%(비교예 3-1), 0.1 wt%(실시예 3-1), 0.15 wt%(실시예 3-2), 0.2 wt%(실시예 3-3), 0.25 wt%(실시예 3-4), 및 0.4 wt%(실시예 3-5)으로 조절하여 300 사이클까지의 방전용량을 측정하였다. 상기 NCM은 NCM811 (Li(Ni<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>)O<sub>2</sub>)을 사용하였다.

[0062] 상기 실시예 3-3은 다음과 같이 제조되었다: 10 mL의 에탄올에 NCM(니켈·코발트·망간) 2 g을 넣고 1 시간 동안 초음파 처리하였다. MOF-EDTA 0.004 g에 에탄올 5 mL를 첨가한 후 1 시간 동안 초음파 처리하였다. 상기 NCM이 포함된 에탄올 분산 용액에 상기 MOF-EDTA 에탄올 분산 용액을 넣고 6 시간 동안 교반하였다. 원심 분리기를 사용하여 에탄올을 분리하여 고체만 얻은 후 진공에서 40℃에서 24 시간 동안 건조하여 MOF-EDTA로 코팅된 NCM을 수득하였다.

[0063] 도 7a 및 7b를 참조하면, 실시예 3-3(이하, '킬레이트 NCM'으로 표기)이 가장 높은 방전용량을 나타내었다. 실시예 3-1은 사이클 초기 용량은 우수하였으나, MOF-EDTA 코팅층이 충분한 보호를 해주지 못하여 아무 처리하지 않은 NCM과 비슷한 정도로 방전용량이 급격하게 퇴화하였다. 실시예 3-5는 전극 표면이 MOF-EDTA로 과도하게 둘러싸여서 Li이 원활하게 이동하지 못하여 방전용량이 퇴화하였다. 이에 따라, 상기 NCM 및 상기 MOF-EDTA의 가장 적절한 중량비는 약 1:0.002인 것으로 확인되었다.

[0064] **2) X-선 회절 분석법 (X-ray diffraction; XRD)**

[0065] MOF 808(비교예 2-1), MOF 808-EDTA(실시예 2-3), 아무 처리하지 않은 NCM(비교예 3-1), 및 킬레이트 NCM(실시예 3-3)에 대하여 XRD 분석 결과, 도 8를 참조하면, 킬레이트 NCM과 아무 처리하지 않은 NCM의 구조가 일치하며, MOF 808과 MOF 808-EDTA의 구조가 일치하는 것을 확인하였다.

[0066] **<MOF-EDTA로 코팅된 캐소드의 성능 분석>**

[0067] 도 9을 참조하면, 아무 처리하지 않은 NCM은 200 사이클 정도에서 방전용량이 급격하게 감소한 반면, 킬레이트 NCM은 350 사이클까지 안정적으로 유지되는 것을 확인하였다.

[0068] 충방전 속도를 조절하여 방전용량을 측정한 결과, 도 10를 참조하면, 킬레이트 NCM은 2 C 및 3 C의 빠른 충방전에서 아무 처리하지 않은 NCM에 비해 높은 방전용량을 나타내었으며, 이는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 음이온이 킬레이트 MOF 내부의 Zr 클러스터에 다량 존재하여 Li 이온의 이동 속도를 증가시키는 것으로 예상된다.

[0069] **<MOF-EDTA로 코팅된 캐소드의 성능향상 요인 분석>**

[0070] **1) 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)**

**표 3**

[0071]

|  | <sup>55</sup> Mn |     | <sup>59</sup> Co |     | <sup>60</sup> Ni |     |
|--|------------------|-----|------------------|-----|------------------|-----|
|  | 농도(ppb)          | RSD | 농도(ppb)          | RSD | 농도(ppb)          | RSD |

|                     |         |     |         |     |         |     |
|---------------------|---------|-----|---------|-----|---------|-----|
| Ni, Co, Mn<br>이온 용액 | 422.904 | 0.4 | 485.519 | 0.5 | 593.723 | 0.4 |
| MOF-EDTA<br>함침 이후   | 45.962  | 0.8 | 12.046  | 1.1 | 45.852  | 1.3 |

[0072] 20 ppm의 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(nickel acetate tetrahydrate), 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(cobalt acetate tetrahydrate), 및 망간 아세테이트(manganese acetate)를 포함하는 전해질 3 mL에 MOF-EDTA 0.3 g을 각각 넣고 24 시간 동안 함침한 후 필터링한 용액 1 mL를 1 M의 HCl 10 mL에 처리하여 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)을 수행하였다. 상기 표 3 및 도 11을 참조하면, NCM을 MOF-EDTA 처리한 이후, 전해질의 Mn, Co, 및 Ni의 농도는 크게 감소하였다.

[0073] 아무 처리하지 않은 NCM 및 킬레이트 NCM을 300 사이클 이후 분해하여 수득한 Li을 1 M의 HCl 10 mL에 처리한 후 ICP-MS 분석을 수행한 결과, 도 12를 참조하면, 킬레이트 NCM은 아무 처리하지 않은 NCM에 비하여 Li 농도가 감소하였다.

## [0074] 2) <sup>7</sup>Li-NMR

[0075] 1 M의 LiPF<sub>6</sub>을 포함하는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC):디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate; DEC)(v:v = 1:1) 5 mL에 0.3 g의 MOF-EDTA를 넣고 24 시간 동안 교반 및 함침한 후 필터링하고, 80°C에서 진공 건조하여 LiPF<sub>6</sub>@MOF-EDTA를 수득하였다.

[0076] 20 ppm의 니켈 아세테이트 테트라하이드레이트(nickel acetate tetrahydrate), 코발트 아세테이트 테트라하이드레이트(cobalt acetate tetrahydrate), 및 망간 아세테이트(manganese acetate)가 추가된 1 M LiPF<sub>6</sub>을 포함하는 EC:DEC(1:1) 전해질 5 mL에 0.3 g의 MOF-EDTA를 넣고 24 시간 동안 교반 및 함침한 후 필터링하고, 80°C에서 진공 건조하여 LiPF<sub>6</sub>@NCM@MOF-EDTA를 수득하였다.

[0077] 상기 수득된 LiPF<sub>6</sub>@MOF-EDTA 및 LiPF<sub>6</sub>@NCM@MOF-EDTA을 불활성 물질에 넣어 공기와의 접촉을 최소화한 상태로 NMR을 수행하였다.

[0078] 도 13을 참조하면, 검은색 및 왼쪽 피크에 가까울 수록 완전히 용매화(fully solvated)된 Li의 상태를 나타내며 빨간색 및 오른쪽 피크에 가까울수록 용매화되지 않은(non-solvated) Li의 상태를 나타낸다. MOF-EDTA에 포함된 Li은 완전히 용매화된 검정색 그래프와 비교하여 오른쪽으로 편향되어 덜 용매화된 것으로 나타났으며, 전이금속을 포획한 MOF-EDTA(LiPF<sub>6</sub>@NCM@MOF-EDTA)는 전이금속을 포획하지 않은 상기 MOF-EDTA의 Li보다 덜 용매화된 것으로 나타났다. 이는 사이클이 진행될수록 용출된 전이금속을 포획하여 이에 따라 내부 공간 및 전해질과의 접촉이 감소하여 성능이 유지되는 것으로 예상된다.

## [0079] 3) <sup>19</sup>F-NMR

[0080] 도 14를 참조하면, 대부분의 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>이 Zr의 불포화 배위 자리(unsaturated coordinative Zr sites)에 루이스 산-염기 상호작용(Lewis acid-base interaction)을 통하여 연결되어 있음을 유추할 수 있다.

## [0081] 4) 전기화학 임피던스 분광법 (electrochemical impedance spectroscopy; EIS)

[0082] 아무 처리하지 않은 NCM 및 킬레이트 NCM에 대하여, 사이클 수행 전, 1, 2, 및 3 사이클 수행 후 EIS 분석을 수행하였다. 도 15a 내지 15c를 참조하면, 사이클 수행 전의 경우, 킬레이트 NCM은 코팅층으로 인하여 아무 처리하지 않은 NCM과 비교하여 더 큰 저항 값을 나타냈다. 사이클이 한 번 진행된 후의 경우, 상기 코팅층으로 인하여 전극과 전해질과의 접촉이 감소하여 아무 처리하지 않은 NCM보다 더 작은 저항을 나타내었다.

## [0083] 5) X-선 회절 분석(X-ray diffraction; XRD)

표 4

|                       | Chelate NCM | Bare NCM | Pristine NCM |
|-----------------------|-------------|----------|--------------|
| $I_{(003)}/I_{(104)}$ | 1.1903      | 0.62670  | 1.6662       |

|             |          |          |           |
|-------------|----------|----------|-----------|
| $I_{(003)}$ | 111881.0 | 50838.34 | 338391.69 |
| $I_{(104)}$ | 903991.6 | 81120.13 | 203091.42 |

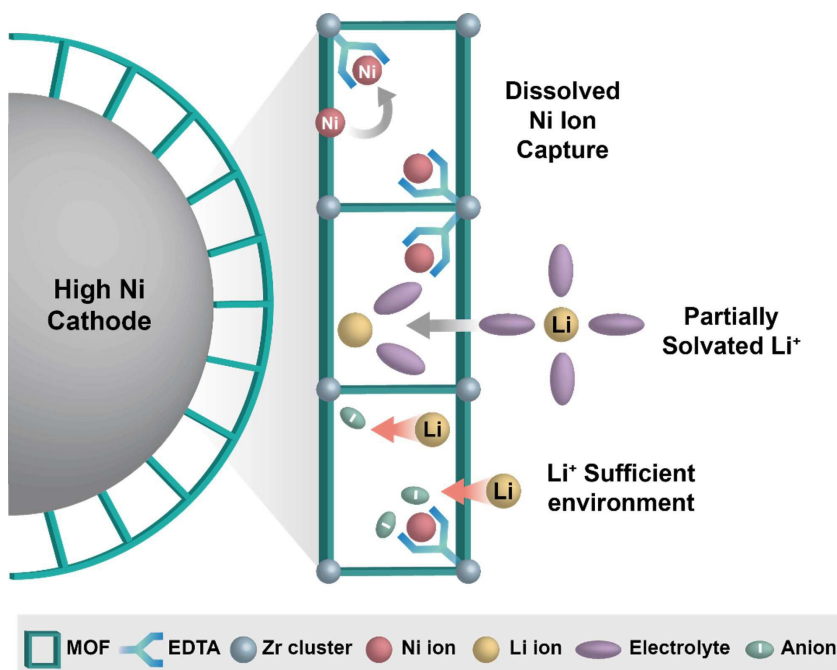
[0085] XRD 결과에서는 y축, 즉 강도(intensity) 값을 비교하여 물질의 다양한 정보를 얻을 수 있다. 그 중 층상구조인 NCM의 경우, (003) 면과 (104) 면의 강도(intensity)를 나누어 비교한  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값은 층상 구조의 산화물의 정렬 정도(degree of ordering for layered oxide materials)를 나타낸다. 상기  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값이 순수(pristine) NCM에 가까울 수록 층상 구조가 잘 유지되고 있음을 의미한다. 상기 표 4 및 도 16을 참조하면, 아무 처리하지 않은 NCM의 300 사이클 후의  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값은 순수 NCM의  $I_{(003)}/I_{(104)}$  값에 비하여 크게 감소하여, 아무 처리하지 않은 NCM의 층상구조가 파괴된 것을 확인할 수 있는 반면, 킬레이트 NCM은 300 사이클 이후에도 층상 구조가 유지된 것을 확인하였다.

[0087] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

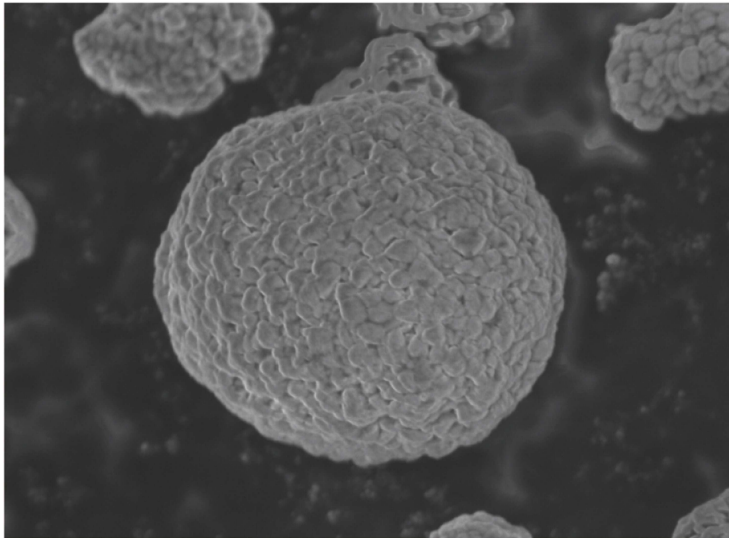
[0088] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

## 도면

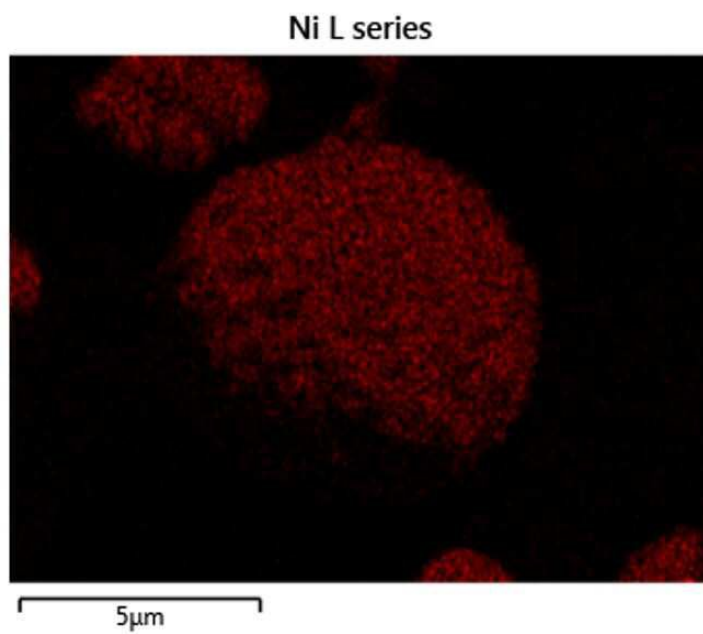
### 도면1



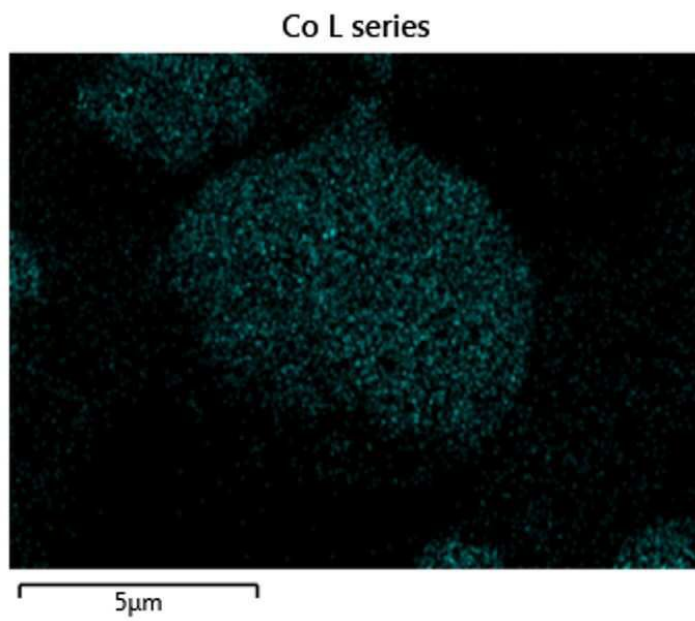
도면2



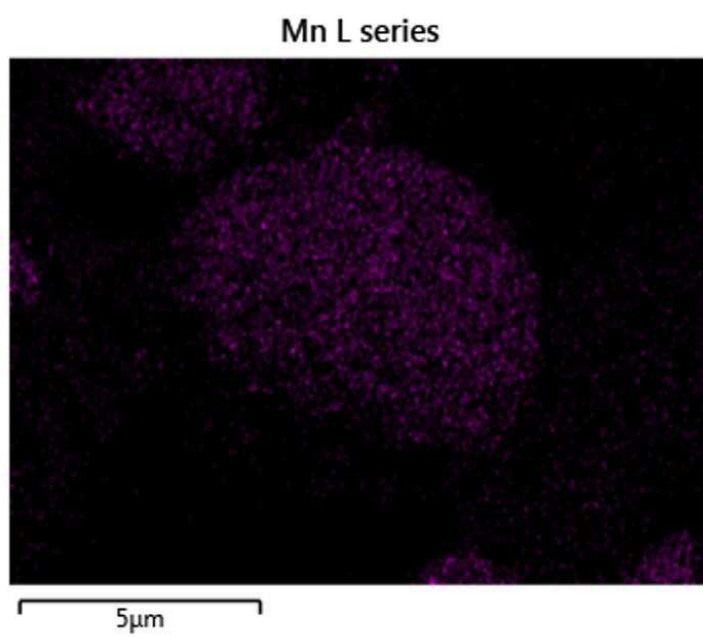
도면3a



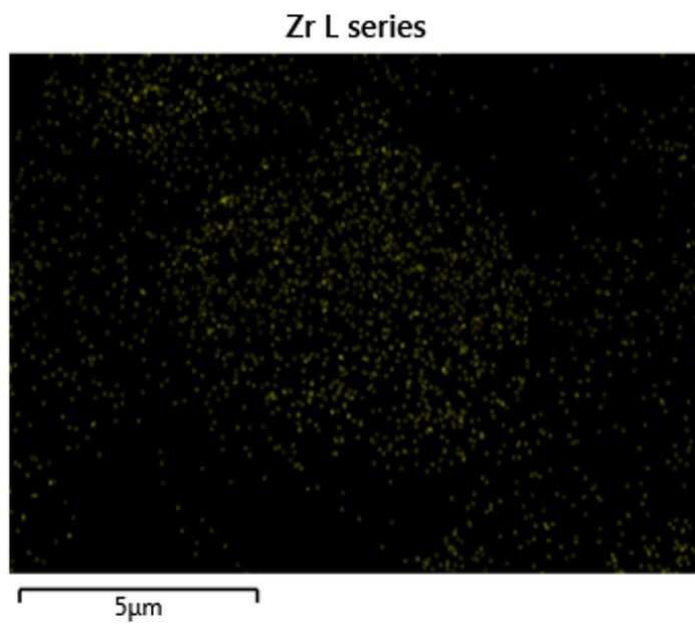
도면3b



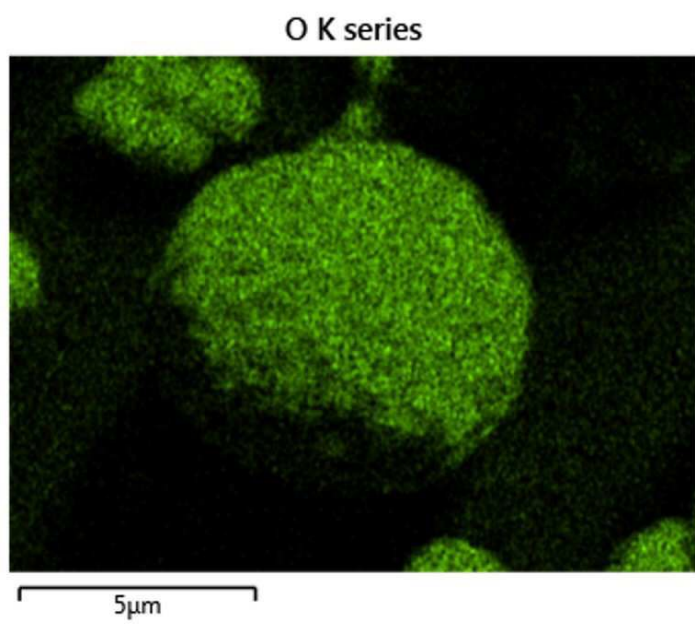
도면3c



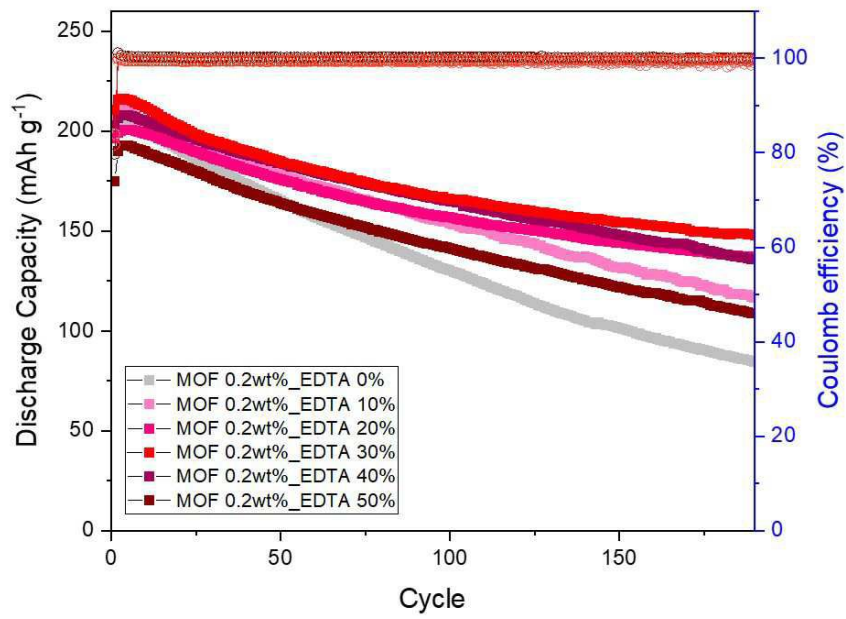
도면3d



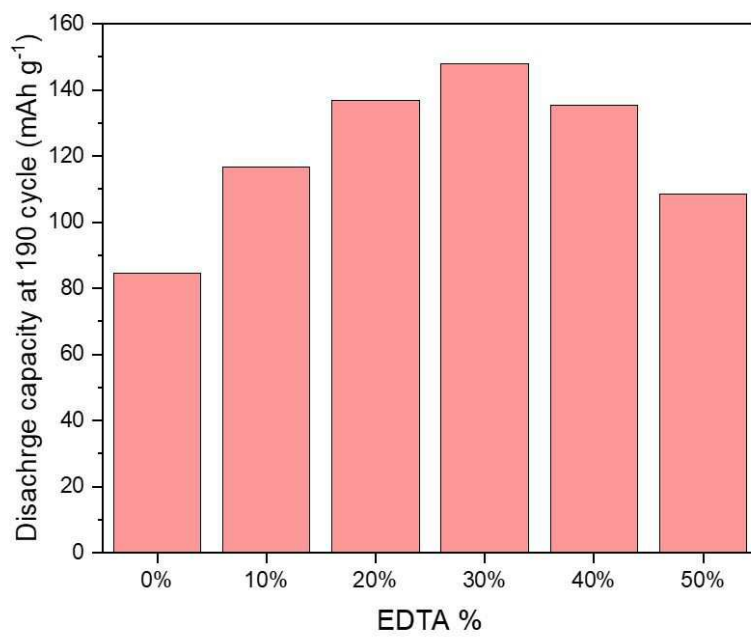
도면3e



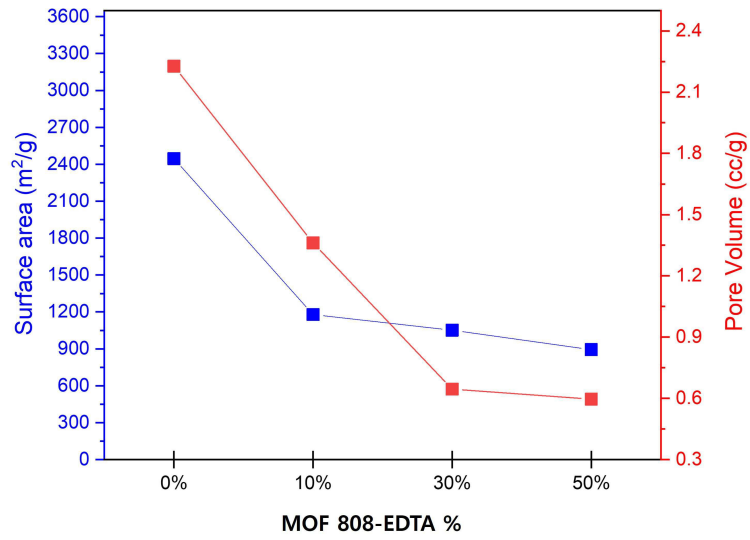
도면4a



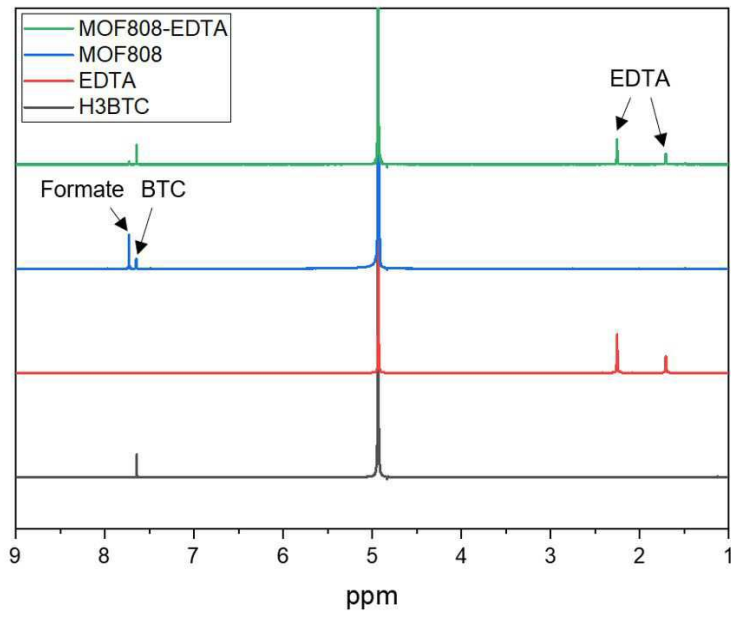
도면4b



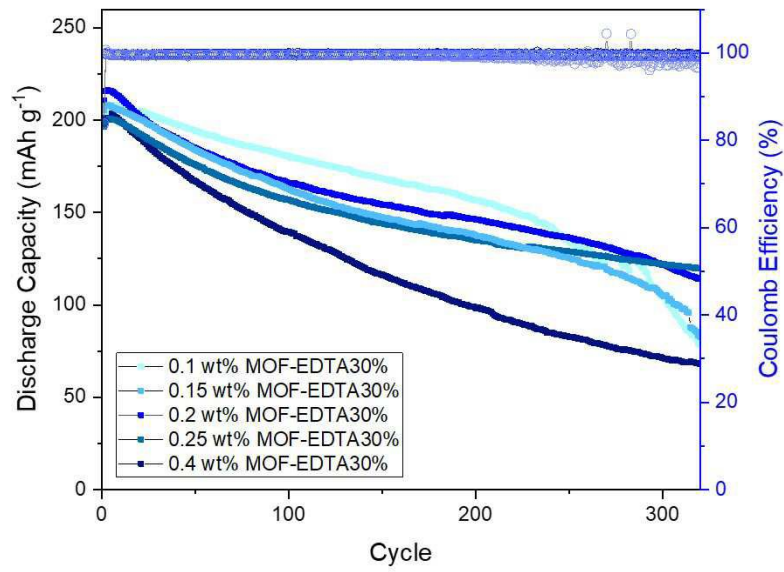
도면5



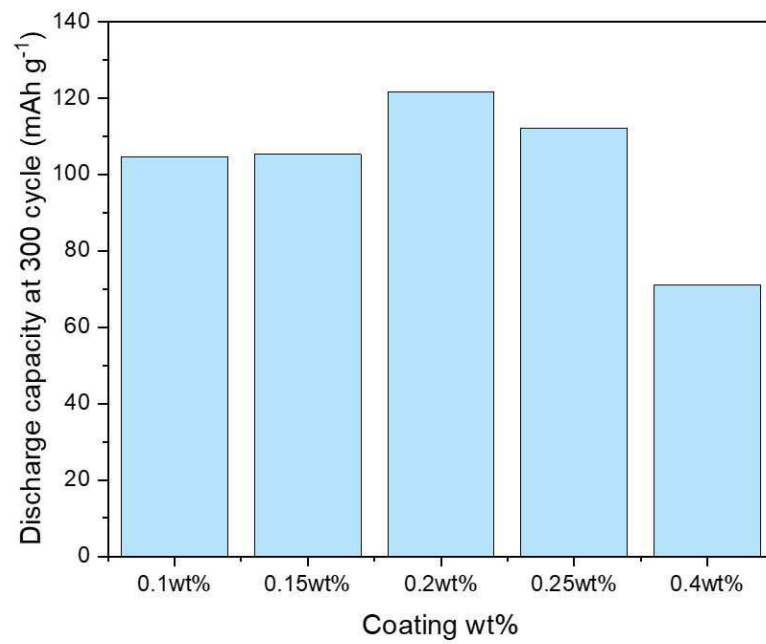
도면6



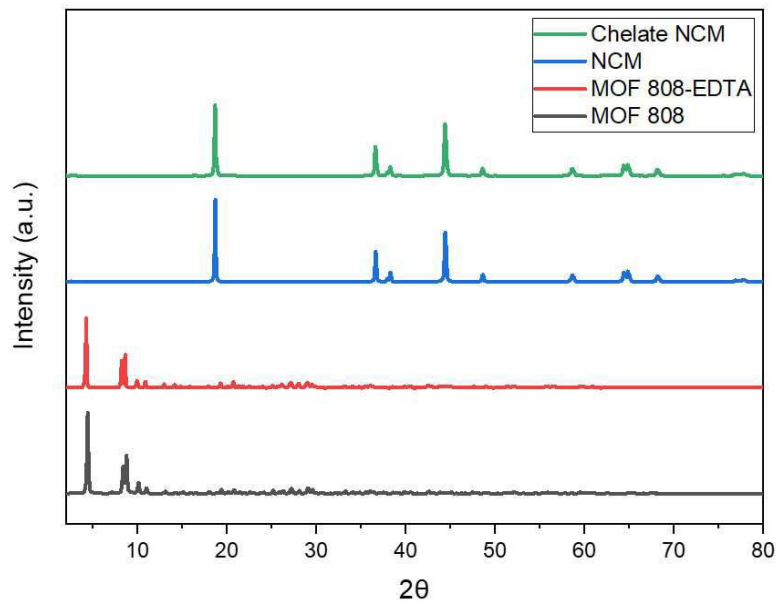
도면7a



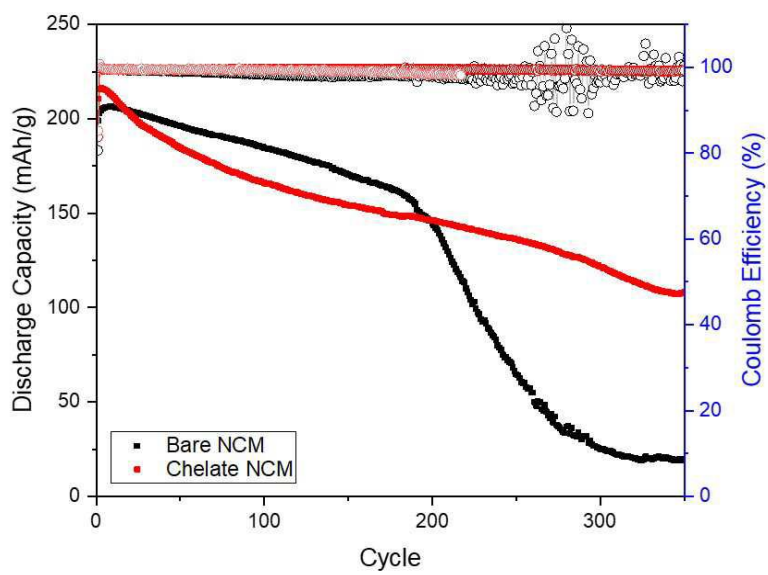
도면7b



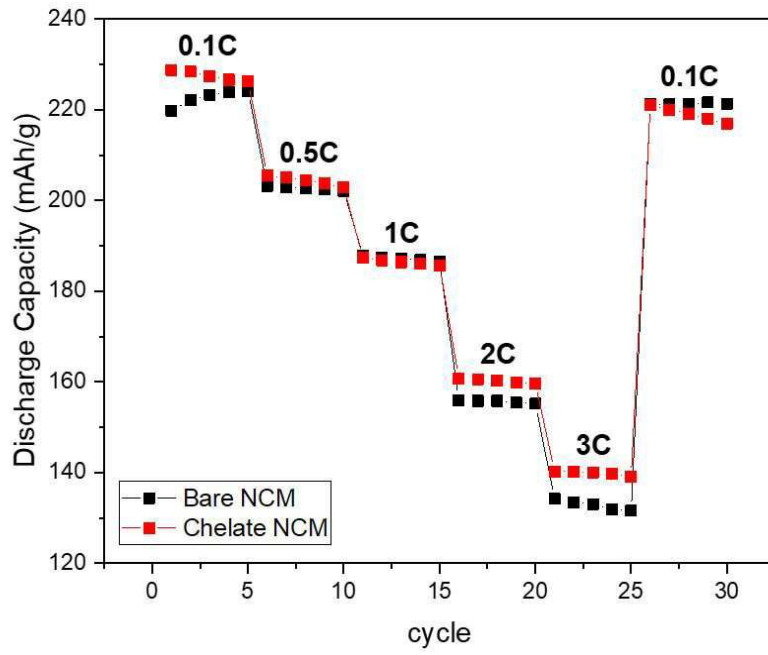
도면8



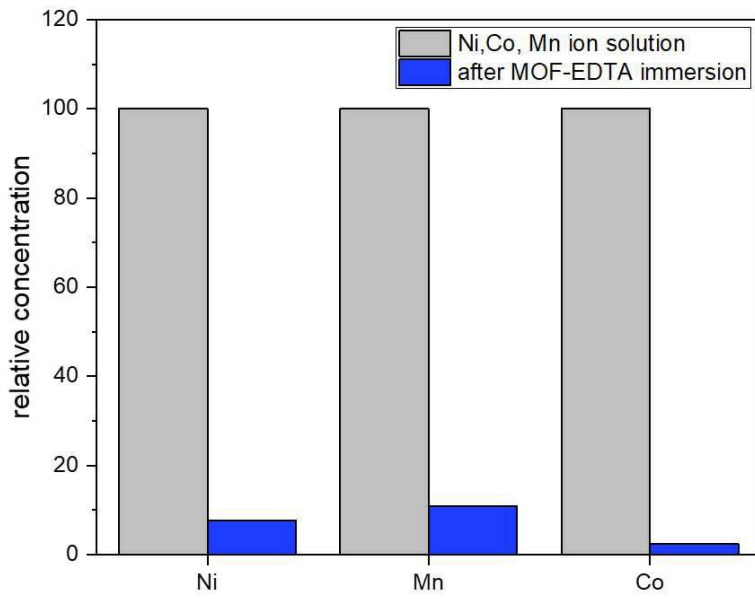
도면9



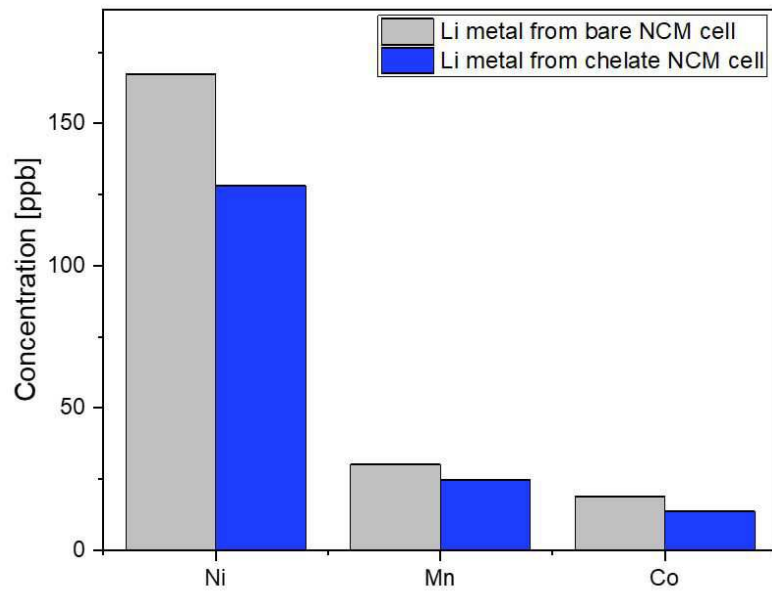
도면10



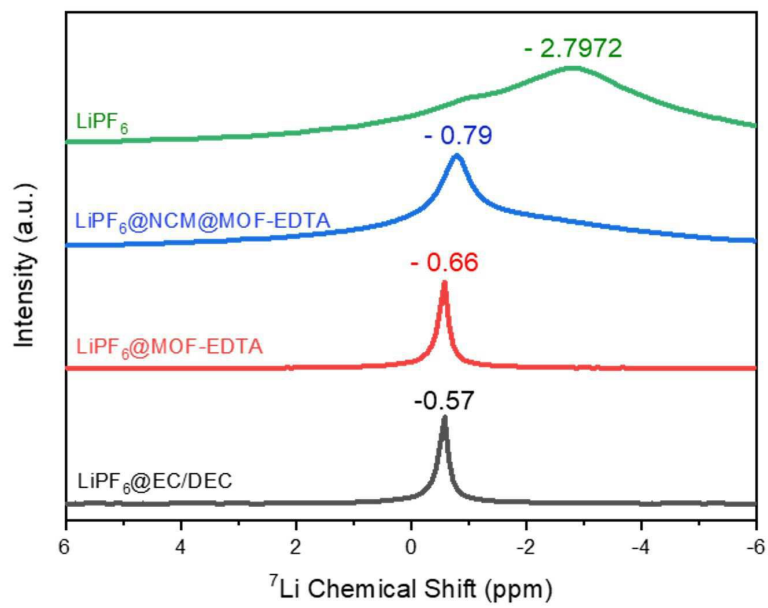
도면11



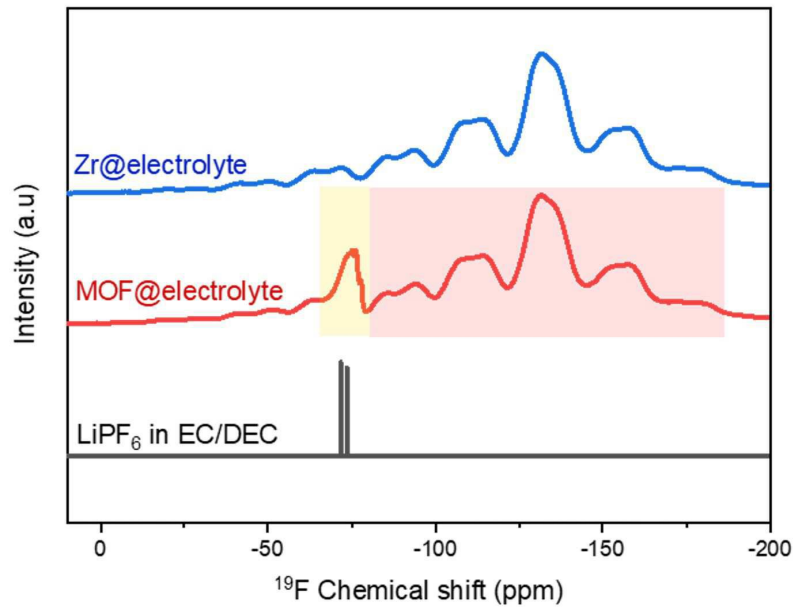
도면12



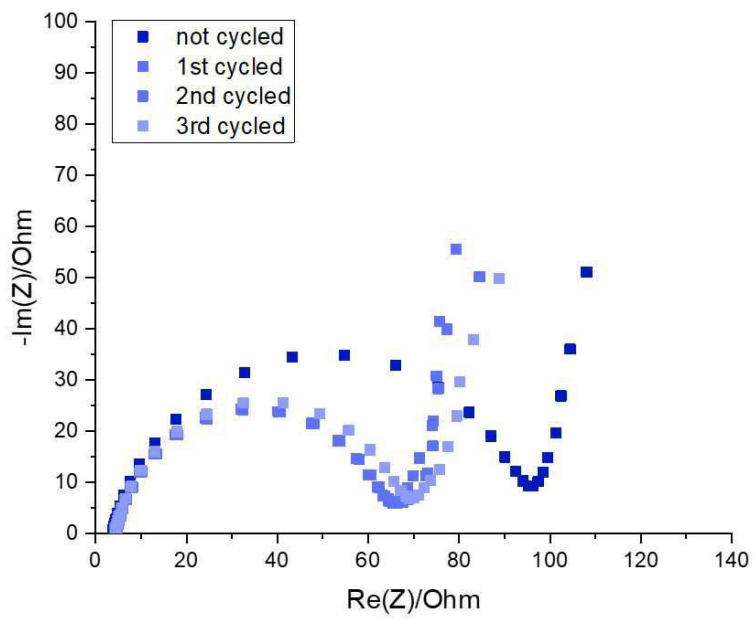
도면13



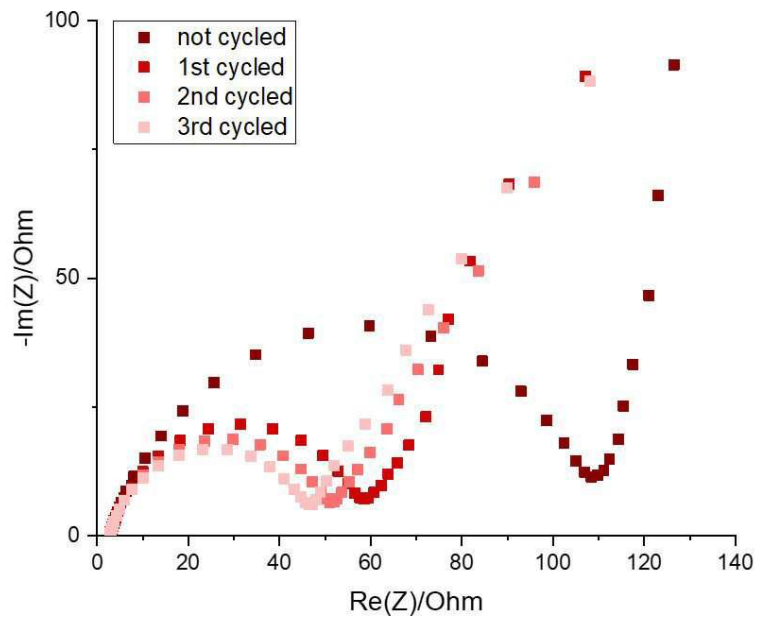
도면14



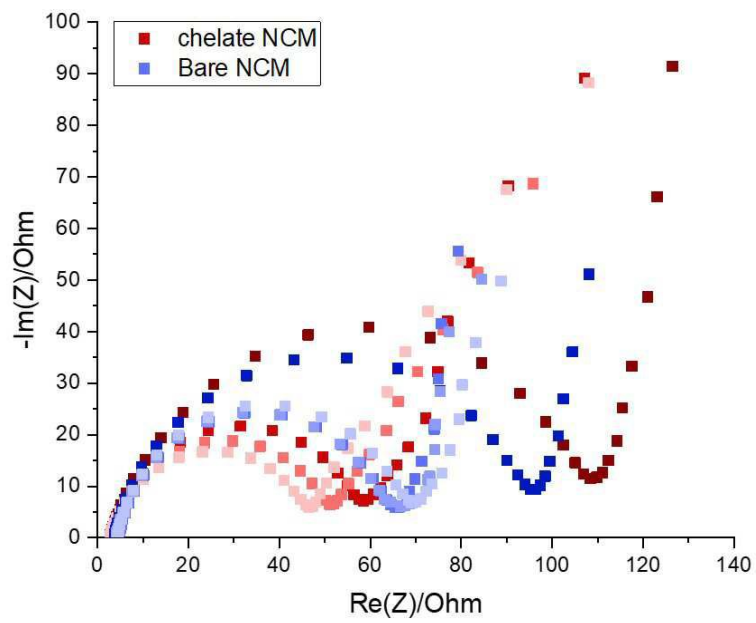
도면15a



도면15b



도면15c



도면16

