



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

(11) 공개번호 10-2025-0020187  
(43) 공개일자 2025년02월11일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>H01M 4/36 (2006.01) C30B 29/22 (2006.01)<br/>H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)<br/>H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)<br/>H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>H01M 4/362 (2013.01)<br/>C30B 29/22 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0101768<br/>(22) 출원일자 2023년08월03일<br/>심사청구일자 2024년08월05일</p> | <p>(71) 출원인<br/>삼성에스디아이 주식회사<br/>경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자<br/>김영기<br/>경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)<br/>추성호<br/>경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>팬코리아특허법인</p> |
|--|--|

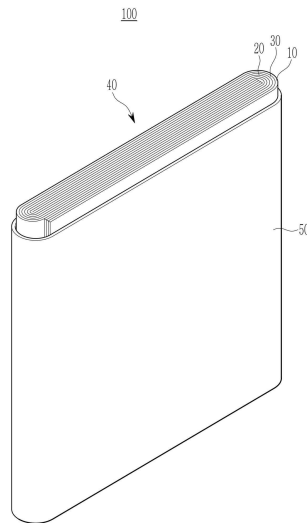
전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 **양극 활물질과 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지**

**(57) 요약**

리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 복수의 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태인 제1 양극 활물질, 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 단입자 형태인 제2 양극 활물질, 및 리튬 망간계 산화물을 함유하는 입자 형태의 제3 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질, 그리고 이를 포함하는 양극과 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/1391* (2013.01)

*H01M 4/366* (2022.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 2004/021* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**전도욱**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

**강귀운**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

**정재용**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

**공영선**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

**강병욱**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

**윤재상**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

**두성욱**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

**강석문**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 복수의 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태인 제1 양극 활물질,

리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 단입자 형태인 제2 양극 활물질, 및

리튬 망간계 산화물을 함유하는 입자 형태의 제3 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질.

#### 청구항 2

제1항에서,

제1 양극 활물질의 상기 2차 입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 10 μm 내지 20 μm이고,

제2 양극 활물질의 상기 단입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 0.5 μm 내지 8 μm이며,

제3 양극 활물질의 상기 입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 5 μm 내지 12 μm인 양극 활물질.

#### 청구항 3

제1항에서,

제1 양극 활물질, 제2 양극 활물질 및 제3 양극 활물질의 총합 100 중량%에 대하여, 제1 양극 활물질은 60 중량% 내지 90 중량%로 포함되고, 제2 양극 활물질은 5 중량% 내지 35 중량%로 포함되며, 제3 양극 활물질은 5 중량% 내지 35 중량%로 포함되는 양극 활물질.

#### 청구항 4

제1항에서,

제1 양극 활물질, 제2 양극 활물질 및 제3 양극 활물질의 총합 100 중량%에 대하여, 제1 양극 활물질은 60 중량% 내지 85 중량%로 포함되고, 제2 양극 활물질은 10 중량% 내지 25 중량%로 포함되며, 제3 양극 활물질은 5 중량% 내지 20 중량%로 포함되는 양극 활물질.

#### 청구항 5

제1항에서,

제1 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 및 제2 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 내지 80 몰%인 양극 활물질.

#### 청구항 6

제1항에서,

제1 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 및 제2 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 각각 독립적으로 니켈, 망간 이외에 알루미늄을 더 포함하는 리튬 니켈-망간-알루미늄계 복합 산화물이고,

상기 리튬 니켈-망간-알루미늄계 복합 산화물에서 알루미늄의 함량은 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대해 1 몰% 내지 3 몰%인 양극 활물질.

#### 청구항 7

제1항에서,

제1 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물, 제2 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물, 및 제3 양극 활물질의 리튬 망간계 산화물은 각각 독립적으로 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 코발트의 함량이 0 몰% 내지 0.01 몰%인 양극 활물질.

**청구항 8**

제1항에서,

제1 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 및 제2 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 각각 독립적으로 아래 화학식 1로 표시되는 양극 활물질:

[화학식 1]



화학식 1에서,  $0.9 \leq a1 \leq 1.8$ ,  $0.6 \leq x1 \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.4$ ,  $0 \leq z1 \leq 0.03$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.3$ ,  $0.9 \leq x1 + y1 + z1 + w1 \leq 1.1$ , 및  $0 \leq b1 \leq 0.1$ 이고  $M^1$ 은 B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

**청구항 9**

제8항에서,

상기 화학식 1에서  $0.6 \leq x1 \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.39$ ,  $0.01 \leq z1 \leq 0.03$ , 및  $0 \leq w1 \leq 0.29$ 를 만족하는 양극 활물질.

**청구항 10**

제1항에서,

제1 양극 활물질은 상기 2차 입자의 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 코팅층을 더 포함하는 양극 활물질.

**청구항 11**

제10항에서,

제1 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 상기 코팅층의 알루미늄 함량은 0.1 몰% 내지 2 몰%인 양극 활물질.

**청구항 12**

제10항에서,

상기 코팅층은 지르코늄, 이트륨, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 양극 활물질.

**청구항 13**

제12항에서,

상기 코팅층은 제1 양극 활물질 내 리튬을 제외한 금속 100 몰%에 대하여 0.05 몰% 내지 1 몰%의 지르코늄을 더 포함하거나, 및/또는 0.05 몰% 내지 1 몰%의 이트륨을 더 포함하는 양극 활물질.

**청구항 14**

제10항에서,

제1 양극 활물질의 코팅층은 상기 2차 입자의 표면을 연속적으로 감싸는 셸 형태인 양극 활물질.

**청구항 15**

제10항에서,

제1 양극 활물질의 코팅층의 두께는 30 nm 내지 500 nm인 양극 활물질.

**청구항 16**

제10항에서,

제1 양극 활물질은 상기 2차 입자 내부의 1차 입자들의 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 입계 코팅부를 더 포함하는 양극 활물질.

**청구항 17**

제1항에서,

제2 양극 활물질은 상기 단입자 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 코팅층을 더 포함하는 양극 활물질.

**청구항 18**

제17항에서,

제2 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 상기 코팅층의 알루미늄 함량은 0.1 몰% 내지 2 몰%인 양극 활물질.

**청구항 19**

제17항에서,

제2 양극 활물질의 상기 코팅층은 상기 단입자의 표면을 연속적으로 감싸는 셸 형태인 양극 활물질.

**청구항 20**

제17항에서,

제2 양극 활물질의 상기 코팅층의 두께는 30 nm 내지 500 nm인 양극 활물질.

**청구항 21**

제17항에서,

제2 양극 활물질의 상기 코팅층은 이트륨을 더 함유하는 양극 활물질.

**청구항 22**

제21항에서,

제2 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 상기 코팅층의 이트륨 함량은 0.1 몰% 내지 1 몰%인 양극 활물질.

**청구항 23**

제21항에서,

제2 양극 활물질의 상기 코팅층에서 알루미늄은 연속적인 막 형태로 존재하고 이트륨은 아일랜드 형태로 존재하는 양극 활물질.

**청구항 24**

제21항에서,

제2 양극 활물질은 상기 단입자의 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 제1 코팅층, 및 제1 코팅층 상에 위치하고 이트륨을 함유하는 제2 코팅층을 포함하는, 양극 활물질.

**청구항 25**

제1항에서,

제3 양극 활물질은 복수의 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태인 양극 활물질.

**청구항 26**

제1항에서,

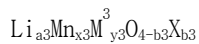
제3 양극 활물질의 상기 리튬 망간계 산화물은 망간 이외에 알루미늄, 마그네슘, 이트륨, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 양극 활물질.

**청구항 27**

제1항에서,

제3 양극 활물질의 상기 리튬 망간계 산화물은 아래 화학식 3으로 표시되는 양극 활물질:

[화학식 3]



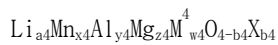
화학식 3에서,  $0.9 \leq a3 \leq 1.8$ ,  $1.7 \leq x3 \leq 2$ ,  $0 \leq y3 \leq 0.3$ ,  $1.9 \leq x3 + y3 \leq 2.1$ , 및  $0 \leq b3 \leq 0.1$ 이고  $M^3$ 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

**청구항 28**

제27항에서,

제3 양극 활물질의 상기 리튬 망간계 산화물은 아래 화학식 4로 표시되는 양극 활물질:

[화학식 4]



화학식 4에서,  $0.9 \leq a4 \leq 1.8$ ,  $1.7 \leq x4 < 2.0$ ,  $0 < y4 \leq 0.015$ ,  $0 < z4 \leq 0.010$ ,  $0 \leq w4 < 0.3$ ,  $1.9 \leq x4 + y4 + z4 + w4 \leq 2.1$ , 및  $0 \leq b4 \leq 0.1$ 이고  $M^4$ 은 B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

**청구항 29**

제1항에서,

제3 양극 활물질은 상기 입자의 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 코팅층을 더 포함하는 양극 활물질.

**청구항 30**

제29항에서,

제3 양극 활물질 내 리튬을 제외한 금속 100 몰%에 대하여 상기 코팅층의 알루미늄은 0.01 몰% 내지 1 몰%로 포함되는 양극 활물질.

**청구항 31**

양극 집전체, 및

상기 양극 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하고,

상기 양극 활물질 층은 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.

**청구항 32**

제31항에서,

상기 양극 활물질 층의 밀도는 3.5 g/cc 내지 3.7 g/cc인 양극.

**청구항 33**

제31항에 따른 양극,  
음극, 및  
전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

**청구항 34**

제33항에서,  
충전 전압이 4.3 V 내지 4.6 V인 리튬 이차 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 양극 활물질과 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 휴대 전화, 노트북, 스마트폰 등의 이동 정보 단말기의 구동 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지면서도 휴대가 용이한 리튬 이차 전지가 주로 사용되고 있다. 최근에는 에너지 밀도가 높은 리튬 이차 전지를 하이브리드 자동차나 전기 자동차의 구동용 전원 또는 전력 저장용 전원으로 사용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 이러한 용도에 부합하는 리튬 이차 전지를 구현하기 위하여 다양한 양극 활물질이 검토되고 있다. 그 중 리튬 니켈계 산화물, 리튬 니켈 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합 산화물, 리튬 코발트 산화물 등이 주로 양극 활물질로 사용된다. 그런데 최근 대형, 고용량, 또는 고에너지밀도의 리튬 이차 전지에 대한 수요는 급증하는 반면, 희귀 금속인 코발트가 함유된 양극 활물질의 공급량은 턱없이 부족할 것으로 예상된다. 즉 코발트는 비싸고 남아있는 매장량이 많지 않기 때문에, 코발트를 제외하거나 그 함량을 감소시킨 양극 활물질에 대한 개발이 필요한 상황이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 양극 소재의 가격을 혁신적으로 줄이면서 고용량 및 고 에너지 밀도 특성까지 확보하고 고전압에서의 전해질과의 부반응이 억제되어 고전압 성능이 개선된 양극 활물질과 이를 포함하는 양극과 리튬 이차 전지를 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 일 구현예에서는 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 복수의 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태인 제1 양극 활물질, 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 단입자 형태인 제2 양극 활물질, 및 리튬 망간계 산화물을 함유하는 입자 형태의 제3 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질을 제공한다.

[0006] 다른 일 구현예에서는 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하고, 상기 양극 활물질 층은 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[0007] 다른 일 구현예에서는 상기 양극, 음극, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0008] 일 구현예에 따른 양극 활물질은 생산 가격을 최소화하면서 용량을 극대화한 것으로 장수명 특성이 확보되고 고 전압에서의 전해질과의 부반응이 억제된다. 상기 양극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지는 고전압 구동 조건에

서도 높은 초기 충방전 용량 및 효율을 나타낼 수 있고 장수명 특성을 구현할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0009] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 실시예 1의 제1 양극 활물질에 대한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM) 이미지이다.
- 도 3은 실시예 1의 제2 양극 활물질에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 4 및 도 5는 실시예 1의 제3 양극 활물질에 대한 SEM 이미지이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0010] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0011] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.
- [0012] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.
- [0013] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0014] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타냈으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0015] 또한 여기서 "층"은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.
- [0016] 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 이미지 또는 주사전자현미경 이미지로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다. 또한, 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 주사 전자 현미경 이미지에서 무작위로 20여개의 입자의 크기(지름 또는 장축의 길이)를 측정하여 입도 분포를 얻고, 상기 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 평균 입경으로 취한 것일 수 있다.
- [0017] 여기서 "또는"은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 "A 또는 B"는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.
- [0018] "금속"은 일반 금속과 전이 금속 및 준금속(반금속)을 포함하는 개념으로 해석된다.

**양극 활물질**

- [0020] 일 구현예에서는 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 복수의 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태인 제1 양극 활물질, 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하고 단일자 형태인 제2 양극 활물질, 및 리튬 망간계 산화물을 함유하는 입자 형태의 제3 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질을 제공한다.
- [0021] 최근 희귀 금속인 코발트의 가격이 급등하면서 코발트를 제외하거나 그 함량을 감소시킨 양극 활물질에 대한 개발이 요구되고 있다. 그 중 리튬인산철(LFP), 리튬인산망간(LMP), 리튬인산망간철(LMFP) 등의 올리빈계 결정

구조의 양극 활물질은 구조 내에서 활용할 수 있는 리튬 가용량이 적어 고용량을 구현하기에 한계가 있다. 층상형의 니켈-망간계 양극 활물질은 구조 내 리튬 가용량이 높아 용량 및 효율 특성이 우수하여 고용량 전지의 소재로 적합하나, 층상 구조에 핵심적인 역할을 하는 코발트가 제거됨으로써 구조적 안정성이 떨어지고 저항이 증가하며 장수명 특성을 확보하기 어려워지는 문제가 있다. 또한 코발트를 제외하면서 고전압, 고온 조건에서 양극 활물질과 전해질의 부반응이 가속화되어 가스 발생량이 증가하고 수명 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0022] 일 구현예에서는 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하는 것으로서 2차 입자 형태의 제1 양극 활물질과 단입자 형태의 제2 양극 활물질을 혼합하고, 여기에 저가 소재인 리튬 망간계 산화물을 함유하는 제3 양극 활물질을 혼합함으로써, 고용량 및 고에너지 밀도를 구현하면서, 장수명 특성을 구현하고 고전압 성능이 개선된 양극 활물질을 제안한다.

[0023] 제1 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 제2 양극 활물질의 단입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)보다 클 수 있다. 이 경우 제1 양극 활물질을 대립 또는 대립자로 표현할 수 있고, 제2 양극 활물질을 소립 또는 소립자로 표현할 수 있다. 제1 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 제3 양극 활물질의 평균 입경(D<sub>50</sub>)보다 클 수 있다. 제3 양극 활물질의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 제2 양극 활물질의 단입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)과 동일하거나 더 클 수 있다. 리튬 니켈-망간계 산화물로서 2차 입자 형태의 대립자와 단입자 형태의 소립자를 적절히 혼합하고 리튬 망간계 산화물을 추가적으로 혼합함으로써 용량과 에너지 밀도를 극대화하고 고전압 특성을 향상시킬 수 있다.

[0024] 여기서 평균 입경은 양극 활물질들에 대한 주사 전자 현미경 이미지에서 무작위로 20여개의 입자의 크기(지름 또는 장축의 길이)를 측정하여 입도 분포를 얻고, 상기 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D<sub>50</sub>)을 평균 입경으로 취한 것일 수 있다.

[0025] 제1 양극 활물질의 상기 2차 입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 예를 들어 10 μm 내지 20 μm, 10 μm 내지 18 μm, 또는 12 μm 내지 16 μm일 수 있다. 제2 양극 활물질의 상기 단입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 예를 들어 0.5 μm 내지 8 μm, 1 μm 내지 7 μm, 1.5 μm 내지 6 μm, 또는 2 μm 내지 5 μm일 수 있다. 제3 양극 활물질의 상기 입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 5 μm 내지 12 μm일 수 있고 예를 들어 6 μm 내지 11 μm, 또는 7 μm 내지 10 μm일 수 있다. 각 양극 활물질의 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우 고용량을 구현하고 에너지 밀도를 극대화할 수 있다.

[0026] 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질 및 제3 양극 활물질 총합 100 중량%에 대하여, 제1 양극 활물질은 60 중량% 내지 90 중량%로 포함되고, 제2 양극 활물질은 5 중량% 내지 35 중량%로 포함되며, 제3 양극 활물질은 5 중량% 내지 35 중량%로 포함될 수 있다. 구체적인 예로, 제1 양극 활물질은 60 중량% 내지 85 중량%로 포함되고, 제2 양극 활물질은 10 중량% 내지 25 중량%로 포함되며, 제3 양극 활물질은 5 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 각 양극 활물질의 혼합 비율이 상기 범위를 만족하는 경우 용량을 높이면서 에너지 밀도를 더욱 높일 수 있다.

[0027] 제1 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 및 제2 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 각각의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물에서 니켈의 함량은 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 내 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 60 몰% 이상을 만족하며, 예를 들어 60 몰% 내지 80 몰%, 65 몰% 내지 80 몰%, 70 몰% 내지 80 몰%, 60 몰% 내지 79 몰%, 60 몰% 내지 78 몰%, 또는 60 몰% 내지 75 몰% 등일 수 있다. 니켈 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 고용량을 구현할 수 있고 코발트의 함량을 감소시키더라도 구조적 안정성을 높일 수 있다.

[0028] 망간의 함량은 예를 들어, 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 내 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 10 몰% 내지 40 몰%일 수 있고, 예를 들어 10 몰% 내지 39 몰%, 10 몰% 내지 35 몰%, 10 몰% 내지 30 몰%, 10 몰% 내지 29 몰%, 15 몰% 내지 39 몰%, 20 몰% 내지 39 몰%, 20 몰% 내지 30% 등일 수 있다. 망간 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 양극 활물질은 높은 용량을 구현하면서 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0029] 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질 각각에서 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 니켈, 망간 이외에 알루미늄을 더 포함하는 리튬 니켈-망간-알루미늄계 복합 산화물일 수 있다. 상기 복합 산화물에 알루미늄이 함유되는 경우 코발트 원소가 구조에서 제외되더라도 안정적인 층상 구조를 유지하기에 유리하다. 리튬 니켈-망간-알루미늄계 복합 산화물 100 몰%에 대한 알루미늄의 함량은 0.1 몰% 이상, 0.5 몰% 이상 또는 1 몰% 이상일 수 있고, 예를 들어 1 몰% 내지 3 몰%, 1 몰% 내지 2.5 몰%, 1 몰% 내지 2 몰%, 또는 1 몰% 내지 1.9 몰%일 수 있다. 알루미늄 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 코발트가 제외되더라도 안정적인 층상 구조를 유지할 수 있고, 층상

전에 따라 구조가 붕괴되는 문제를 억제할 수 있으며 양극 활물질의 장수명 특성을 구현할 수 있다.

[0030] 제1 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 및 제2 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 각각 독립적으로 아래 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0031] [화학식 1]

[0032]  $Li_{a1}Ni_{x1}Mn_{y1}Al_{z1}M^{1}_{w1}O_{2-b1}X_{b1}$

[0033] 화학식 1에서,  $0.9 \leq a1 \leq 1.8$ ,  $0.6 \leq x1 \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.4$ ,  $0 \leq z1 \leq 0.03$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.3$ ,  $0.9 \leq x1+y1+z1+w1 \leq 1.1$ , 및  $0 \leq b1 \leq 0.1$ 이고  $M^1$ 은 B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

[0034] 화학식 1에서,  $0.9 \leq a1 \leq 1.5$ , 또는  $0.9 \leq a1 \leq 1.2$ 일 수 있다. 또한 화학식 1을 알루미늄을 함유하는 것일 수 있으며 이 경우  $0.6 \leq x1 \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.39$ ,  $0.01 \leq z1 \leq 0.03$ , 및  $0 \leq w1 \leq 0.29$ 를 만족할 수 있고, 예를 들어  $0.6 \leq x1 \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.39$ ,  $0.01 < z1 \leq 0.03$ , 및  $0 \leq w1 \leq 0.29$ 를 만족할 수 있다.

[0035] 화학식 1에서, 예를 들어  $0.6 \leq x1 \leq 0.79$ ,  $0.6 \leq x1 \leq 0.78$ ,  $0.6 \leq x1 \leq 0.75$ ,  $0.65 \leq x1 \leq 0.8$ , 또는  $0.7 \leq x1 \leq 0.79$ 일 수 있고,  $0.1 \leq y1 \leq 0.35$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.30$ ,  $0.1 \leq y1 \leq 0.29$ ,  $0.15 \leq y1 \leq 0.39$ , 또는  $0.2 \leq y1 \leq 0.3$ 일 수 있으며,  $0.01 \leq z1 \leq 0.025$ ,  $0.01 < z1 \leq 0.02$ , 또는  $0.01 < z1 \leq 0.019$ 일 수 있고,  $0 \leq w1 \leq 0.28$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.27$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.26$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.25$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.24$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.23$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.22$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.21$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.2$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.15$ ,  $0 \leq w1 \leq 0.1$ , 또는  $0 \leq w1 \leq 0.09$  등일 수 있다.

[0036] 상기 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 코발트를 포함하지 않거나 극소량 함유하는 코발트-프리 화합물일 수 있다. 즉, 제1 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 및 제2 양극 활물질의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 각각 독립적으로 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대한 코발트의 함량이 0 몰% 내지 0.01 몰%일 수 있다.

[0037] 제1 양극 활물질

[0038] 일 구현예에 의하면, 코팅층을 제외한 제1 양극 활물질의 2차 입자 내에서 알루미늄의 농도는 균일한 것일 수 있다. 즉, 입자 내에서 중심에서 표면 방향으로 알루미늄이 농도 구배를 가지거나 혹은 입자 내에서 내부보다 외부에서의 알루미늄 농도가 더 높거나 낮지 않고, 입자 내 알루미늄이 골고루 분산되어 있는 것을 의미한다. 이는 양극 활물질 합성 과정에서 알루미늄을 추가로 도핑하지 않고, 전구체 제조시 알루미늄 원료를 사용함으로써 니켈-망간-알루미늄계 수산화물을 전구체로 하여 복합 산화물을 합성함으로써 얻어지는 구조라고 할 수 있다. 즉 1차 입자 내부의 알루미늄 함량은 1차 입자의 위치에 상관없이 동일 또는 유사하다고 할 수도 있다. 2차 입자의 단면에서 임의의 위치에서 1차 입자를 선택하여 1차 입자의 계면이 아닌 내부에서의 알루미늄 함량을 측정하면, 1차 입자의 위치, 즉 1차 입자가 2차 입자의 중심에 가깝든 표면에 가깝든 상관없이 알루미늄의 함량은 동일/유사/균일하다고 표현할 수 있다. 이와 같은 구조에서는 코발트가 없거나 극소량으로 존재하더라도 안정적인 층상형 구조가 유지될 수 있고, 알루미늄 부산물이나 알루미늄 응집물이 발생하지 않아, 양극 활물질의 용량, 효율, 및 수명 특성이 동시에 개선될 수 있다.

[0039] 일 구현예에 따른 제1 양극 활물질은 상기 2차 입자의 표면에 위치하고 알루미늄 및 지르코늄을 함유하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 제1 양극 활물질은 표면에 알루미늄-지르코늄-리치 층을 포함함으로써 고전압에서 전해액과의 부반응이 효과적으로 억제되어 고전압에서의 용량과 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0040] 제1 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 상기 코팅층의 알루미늄 함량은 0.1 몰% 내지 2 몰%이고 상기 코팅층의 지르코늄 함량은 0.05 몰% 내지 1 몰%일 수 있다. 제1 양극 활물질에서 코팅층의 알루미늄 함량은 예를 들어 0.2 몰% 내지 1.9 몰%, 0.3 몰% 내지 1.8 몰%, 0.5 몰% 내지 1.5 몰%, 또는 0.8 몰% 내지 1.3 몰%일 수 있다. 코팅층에서의 알루미늄이나 지르코늄 등의 함량은 예를 들어 양극 활물질의 표면 또는 단면에 대한 SEM-EDS 분석 등을 통해 측정할 수 있다. 코팅층에서의 알루미늄 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 균일하고 얇은 두께의 코팅층을 형성하는 것이 가능하고 양극 활물질의 저항이 증가하지 않으며 전해질과의 부반응이 효과적으로 억제되어 고전압에서의 리튬 이차 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.

[0041] 제1 양극 활물질에서 코팅층의 지르코늄 함량은 예를 들어 0.1 몰% 내지 1 몰%, 0.1 몰% 내지 0.9 몰%, 0.1 몰% 내지 0.8 몰%, 또는 0.1 몰% 내지 0.6 몰%일 수 있다. 지르코늄의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 양극 활물질은 용량이 저하되거나 저항이 증가하지 않으면서 양호한 코팅층이 형성되어 전해질과의 부반응을 효과적으로

로 억제하고 고전압 구동 조건에서 용량 특성과 수명 특성이 추가적으로 개선될 수 있다.

- [0042] 제1 양극 활물질의 코팅층은 알루미늄, 지르코늄 이외에 이트륨을 더 포함할 수 있으며, 이 경우 이트륨의 함량은 제1 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 0.1 몰% 내지 1 몰%일 수 있다.
- [0043] 제1 양극 활물질의 코팅층은 2차 입자의 표면을 연속적으로 감싸는 막 형태일 수 있고 예를 들어 2차 입자의 표면 전체를 감싸는 셸 형태일 수 있다. 이는 2차 입자의 표면의 일부에만 부분적으로 코팅된 구조와는 구분된다. 일 구현예에 따르면 코팅층이 2차 입자의 표면을 전체적으로 감싸는 형태로 형성되면서도 매우 얇고 균일한 두께로 형성될 수 있으며, 이에 따라 양극 활물질은 저항이 상승하거나 용량이 저하되지 않으며 구조적 안정성이 향상되고, 전해질과의 부반응이 효과적으로 억제될 수 있으며, 고전압, 고온 조건에서의 가스 발생량이 감소하고 장수명 특성을 구현할 수 있다.
- [0044] 제1 양극 활물질의 코팅층의 두께는 30 nm 내지 500 nm일 수 있고, 예를 들어 30 nm 내지 450 nm, 30 nm 내지 400 nm, 30 nm 내지 350 nm, 30 nm 내지 300 nm, 30 nm 내지 250 nm, 30 nm 내지 200 nm, 30 nm 내지 150 nm, 50 nm 내지 500 nm, 80 nm 내지 500 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm일 수 있다. 코팅층이 상기 두께 범위를 만족하는 경우 코팅으로 인해 저항이 증가하거나 용량이 감소하지 않으면서 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시키고 전해질과의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다. 코팅층의 두께는 예를 들어 TOF-SIMS, XPS, 또는 EDS 분석 등을 통해 측정될 수 있고, 상기 코팅층의 두께 범위는 TEM-EDS line profile을 통해 측정된 것일 수 있다.
- [0045] 제1 양극 활물질의 코팅층은 두께가 수십 내지 수백 나노 미터 수준으로 얇으면서도 두께가 균일한 것을 특징으로 한다. 예를 들어 하나의 양극 활물질 입자 내에서 코팅층 두께의 편차는 20% 이하일 수 있으며 18% 이하, 또는 15% 이하일 수 있다. 여기서 코팅층 두께의 편차는 하나의 양극 활물질 입자 내의 코팅층 두께에 대한 내용이다. 코팅층 두께의 편차는 예를 들어 하나의 양극 활물질 입자의 단면에 대한 전자 현미경 이미지에서 10 여 개 지점의 두께를 측정하여 산술평균을 산출한 후, 하나의 데이터와 산술평균 값의 차이의 절대값을 산술평균 값으로 나누고 100을 곱한 것을 의미할 수 있다. 코팅층 두께의 편차 또는 표준 편차가 상기 범위를 만족하는 것은, 양극 활물질 입자 표면에 균일한 두께의 코팅층이 막 형태로 잘 형성된 것을 의미하며, 이에 따라 양극 활물질의 구조적 안정성이 향상되고 전해질과의 부반응이 효과적으로 억제되며 코팅에 의한 저항 증가나 용량 저하가 최소화될 수 있다.
- [0046] 한편, 코팅층 형성 과정에서 알루미늄은 2차 입자 내로 확산될 수 있다. 이에 따라 일 구현예에 따른 양극 활물질은 2차 입자 내부의 1차 입자들의 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 입계 코팅부를 더 포함할 수 있다. 2차 입자 내부라 함은 2차 입자의 표면을 제외한 내부 전체를 의미할 수 있고, 또는 2차 입자의 표면에서부터 2차 입자의 중심 방향으로 반경의 약 60 길이%까지의 영역을 의미할 수도 있다. 입계 코팅부는 2차 입자 표면의 코팅층과는 구분되는 개념으로, 2차 입자 내부에 위치하는 1차 입자들의 표면에 형성된 코팅부를 의미한다. 입계 코팅부의 존재는 양극 활물질 단면에 대한 SEM-EDS 분석 등으로 확인할 수 있다. 알루미늄 입계 코팅부가 형성됨으로써 양극 활물질은 구조적으로 더욱 안정화되고 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0047] 입계 코팅부 내의 알루미늄 함량은 특별히 제한되지 않으며, 일 예로 입계 코팅부 내 알루미늄의 함량은 상기 코팅층 내 알루미늄의 함량보다 적을 수 있다.
- [0048] 한편, 제1 양극 활물질의 코팅층의 알루미늄 함량은 후술할 제2 양극 활물질의 코팅층의 알루미늄 함량보다 많을 수 있다. 예를 들어 제1 양극 활물질의 코팅층의 알루미늄 함량 및 제2 양극 활물질의 코팅층의 알루미늄 함량은 몰비로 5:1 내지 2:1, 또는 4:1 내지 2:1일 수 있다. 이 경우 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질에서 코팅층의 알루미늄은 저항으로 작용하지 않고 각각의 구조적 안정성을 향상시키면서 고전압에서의 용량과 수명 특성을 극대화할 수 있다.
- [0049] 제2 양극 활물질
- [0050] 제2 양극 활물질의 단입자(single particle)는 입자 내에 입자 경계(grain boundary)를 가지지 않고 단독으로 존재하며 하나의 입자로 이루어진 것을 의미하고, 모폴로지 상으로 입자들이 상호 응집되지 않은 독립된 상(phase)으로 존재하는 단일 입자, 모노리스(monolith) 구조 또는 단일체 구조 또는 비응집 입자를 의미할 수 있으며, 일 예로 단결정(single crystal)일 수 있다.
- [0051] 제2 양극 활물질은 상기 단입자 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 이 경우 고전압에서의 초기 방전 용량과 수명 특성이 향상될 수 있다.

- [0052] 제2 양극 활물질의 코팅층에서의 알루미늄 함량은 제2 양극 활물질 내 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 0.1 몰% 내지 2 몰%일 수 있고, 예를 들어 0.2 몰% 내지 1.9 몰%, 0.3 몰% 내지 1.8 몰%, 0.5 몰% 내지 1.5 몰%, 또는 0.8 몰% 내지 1.3 몰%일 수 있다. 이는 단입자 내부에 포함되는 알루미늄과는 별개로 코팅층에 포함된 알루미늄의 함량만을 의미한다. 코팅층에서의 알루미늄 함량은 예를 들어 양극 활물질의 표면 또는 단면에 대한 SEM-EDS 분석 등을 통해 측정할 수 있다. 코팅층에서의 알루미늄 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 균일하고 얇은 두께의 코팅층을 형성하는 것이 가능하고 양극 활물질의 저항이 증가하지 않으며 전해질과의 부반응이 효과적으로 억제되어, 고전압, 고온 조건에서의 리튬 이차 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다. 예를 들어 코팅층의 알루미늄 함량이 과다할 경우 균일한 코팅층이 형성되지 않거나 저항이 증가하여 충방전 효율과 수명 특성이 저하될 수 있고, 코팅층의 알루미늄 함량이 너무 적을 경우 적절한 두께의 코팅층이 형성되지 않아 전해질과의 부반응을 억제하는 효과가 떨어질 수 있다.
- [0053] 제2 양극 활물질의 코팅층은 이트륨을 더 포함할 수 있고, 이 경우 고전압에서 양극 활물질과 전해액의 부반응을 더욱 효과적으로 억제하여 수명 특성을 개선할 수 있다. 상기 코팅층에서의 이트륨 함량은 제2 양극 활물질 내 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대해 0.1 몰% 내지 1 몰%인 것을 특징으로 하며, 예를 들어 0.1 몰% 내지 0.9 몰%, 0.1 몰% 내지 0.8 몰%, 0.1 몰% 내지 0.6 몰%, 0.1 몰% 내지 0.4 몰%, 또는 0.1 몰% 내지 0.3 몰%일 수 있다. 이트륨의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 양극 활물질은 용량이 저하되거나 저항이 증가하지 않으면서 양호한 코팅층이 형성되어 전해질과의 부반응을 효과적으로 억제하고 고전압이나 고온 조건에서 가스 발생량을 효과적으로 낮출 수 있다.
- [0054] 제2 양극 활물질의 코팅층은 단입자의 표면을 연속적으로 감싸는 막 형태일 수 있고 예를 들어 단입자의 표면 전체를 감싸는 쉘 형태일 수 있다. 이는 입자의 표면의 일부에만 부분적으로 코팅된 구조와는 구분된다. 일 구현예에 따르면 코팅층이 단입자의 표면을 전체적으로 감싸는 형태로 형성되면서도 매우 얇고 균일한 두께로 형성될 수 있으며, 이에 따라 양극 활물질은 저항이 상승하거나 용량이 저하되지 않으며 구조적 안정성이 향상되고, 전해질과의 부반응이 효과적으로 억제될 수 있으며 고전압에서의 장수명 특성을 구현할 수 있다.
- [0055] 제2 양극 활물질의 코팅층의 두께는 30 nm 내지 500 nm일 수 있고, 예를 들어 30 nm 내지 450 nm, 30 nm 내지 400 nm, 30 nm 내지 350 nm, 30 nm 내지 300 nm, 30 nm 내지 250 nm, 30 nm 내지 200 nm, 30 nm 내지 150 nm, 50 nm 내지 500 nm, 80 nm 내지 500 nm, 또는 100 nm 내지 500 nm일 수 있다. 코팅층이 상기 두께 범위를 만족하는 경우 코팅으로 인해 저항이 증가하거나 용량이 감소하지 않으면서 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시키고 전해질과의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다. 코팅층의 두께는 예를 들어 TOF-SIMS, XPS, 또는 EDS 분석 등을 통해 측정될 수 있고, 상기 코팅층의 두께 범위는 TEM-EDS line profile을 통해 측정된 것일 수 있다.
- [0056] 제2 양극 활물질의 코팅층은 두께가 수십 내지 수백 나노 미터 수준으로 얇으면서도 두께가 균일한 것을 특징으로 한다. 예를 들어 하나의 양극 활물질 입자 내에서 코팅층 두께의 편차는 20% 이하일 수 있으며 18% 이하, 또는 15% 이하일 수 있다. 여기서 코팅층 두께의 편차는 하나의 양극 활물질 입자 내의 코팅층 두께에 대한 내용이다. 코팅층 두께의 편차는 예를 들어 하나의 양극 활물질 입자의 단면에 대한 전자 현미경 이미지에서 10 여 개 지점의 두께를 측정하여 산술평균을 산출한 후, 하나의 데이터와 산술평균 값의 차이의 절대값을 산술평균 값으로 나누고 100을 곱한 것을 의미할 수 있다. 코팅층 두께의 편차 또는 표준 편차가 상기 범위를 만족하는 것은, 양극 활물질 입자 표면에 균일한 두께의 코팅층이 막 형태로 잘 형성된 것을 의미하며, 이에 따라 양극 활물질의 구조적 안정성이 향상되고 전해질과의 부반응이 효과적으로 억제되며 코팅에 의한 저항 증가나 용량 저하가 최소화될 수 있다.
- [0057] 제2 양극 활물질의 코팅층에서 각 원소의 특성상 알루미늄은 연속적인 막 형태로 존재하고 이트륨은 아일랜드 형태로 존재할 수 있다.
- [0058] 일 구현예에서 알루미늄과 이트륨은 하나의 코팅층 내에서 혼재되어 있을 수 있으며, 이 경우에도 알루미늄은 연속적인 막 형태로 존재하고 이트륨은 아일랜드 형태로 존재할 수 있으나, 형태에 제한되지는 않는다.
- [0059] 다른 일 구현예에서는 알루미늄과 이트륨이 각기 별개의 층을 이루고 있을 수 있다. 예를 들어 제2 양극 활물질은 단입자의 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 제1 코팅층, 및 제1 코팅층 상에 위치하고 이트륨을 함유하는 제2 코팅층을 포함할 수 있다. 알루미늄이 먼저 단입자의 표면에 부착 또는 흡수되면서 얇은 막 형태의 제1 코팅층이 형성되고 그 위에 이트륨이 코팅되면서 제2 코팅층이 형성될 수 있다. 물론 제1 코팅층과 제2 코팅층에 알루미늄과 이트륨이 혼재되어 있을 수 있으나, 제1 코팅층은 알루미늄을 주성분으로 하는 알루미늄-리치 코팅층이고 제2 코팅층은 이트륨을 주성분으로 하는 이트륨-리치 코팅층이라고 할 수 있다. 이 경우에도 제

2 코팅층에서 이트륨은 아일랜드 형태로 존재할 수 있으나 특별히 제한되지는 않는다.

- [0060] 제1 코팅층과 제2 코팅층의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 제1 코팅층의 두께는 10 nm 내지 200 nm일 수 있고, 예를 들어 20 nm 내지 200 nm, 30 nm 내지 200 nm, 또는 30 nm 내지 180 nm일 수 있다. 제2 코팅층의 두께는 20 nm 내지 300 nm일 수 있으며, 예를 들어 20 nm 내지 250 nm, 20 nm 내지 200 nm, 30 nm 내지 300 nm, 또는 50 nm 내지 300 nm일 수 있다. 각각의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 코팅으로 인해 저항이 증가하거나 용량이 감소하지 않으면서 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시키고 전해질과의 부반응을 효과적으로 억제하여 고전압에서의 수명 특성을 개선할 수 있다.
- [0061] 제3 양극 활물질
- [0062] 제3 양극 활물질은 복수의 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태일 수 있다.
- [0063] 제3 양극 활물질의 리튬 망간계 산화물은 예를 들어  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 을 기본 조성으로 하는 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물일 수 있다. 상기 리튬 망간계 산화물은 망간 이외에 예를 들어 알루미늄, 마그네슘, 이트륨, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있으며, 코발트는 함유하지 않거나 극소량으로 포함할 수 있다.
- [0064] 제3 양극 활물질의 상기 리튬 망간계 산화물은 예를 들어 아래 화학식 3으로 표시될 수 있다.
- [0065] [화학식 3]
- [0066]  $\text{Li}_{a3}\text{Mn}_{x3}\text{M}^3_{y3}\text{O}_{4-b3}\text{X}_{b3}$
- [0067] 화학식 3에서,  $0.9 \leq a3 \leq 1.8$ ,  $1.7 \leq x3 \leq 2$ ,  $0 \leq y3 \leq 0.3$ ,  $1.9 \leq x3 + y3 \leq 2.1$ , 및  $0 \leq b3 \leq 0.1$ 이고  $\text{M}^3$ 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0068] 화학식 3에서  $1.8 \leq x3 \leq 2$ ,  $0 \leq y3 \leq 0.2$ 이거나,  $1.9 \leq x3 \leq 2$ ,  $0 \leq y3 \leq 0.1$ 이거나,  $1.7 \leq x3 < 2$ ,  $0 < y3 \leq 0.3$ 일 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 제3 양극 활물질의 상기 리튬 망간계 산화물은 아래 화학식 4로 표시될 수 있다.
- [0070] [화학식 4]
- [0071]  $\text{Li}_{a4}\text{Mn}_{x4}\text{Al}_{y4}\text{Mg}_{z4}\text{M}^4_{w4}\text{O}_{4-b4}\text{X}_{b4}$
- [0072] 화학식 4에서,  $0.9 \leq a4 \leq 1.8$ ,  $1.7 \leq x4 < 2.0$ ,  $0 < y4 \leq 0.015$ ,  $0 < z4 \leq 0.010$ ,  $0 \leq w4 < 0.3$ ,  $1.9 \leq x4 + y4 + z4 + w4 \leq 2.1$ , 및  $0 \leq b4 \leq 0.1$ 이고  $\text{M}^4$ 은 B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, P 및 S에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0073] 상기 리튬 망간계 산화물에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 Al은 0 몰% 내지 1.5 몰%, 0.01 몰% 내지 1.0 몰%, 0.1 몰% 내지 0.8 몰%로 포함될 수 있고, Mg는 0 몰% 내지 1.0 몰%, 0.01 몰% 내지 0.9 몰%, 0.1 몰% 내지 0.8 몰%로 포함될 수 있다.
- [0074] 제3 양극 활물질은 상기 입자의 표면에 위치하고 알루미늄을 함유하는 코팅층을 더 포함할 수 있다. 이 경우 고전압에서의 양극 활물질과 전해질의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있고 수명 특성을 개선할 수 있다. 제3 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 100 몰%에 대하여 상기 코팅층의 알루미늄은 0.01 몰% 내지 1 몰%로 포함될 수 있고, 예를 들어 0.05 몰% 내지 0.5 몰%로 포함될 수 있다.
- [0075] 일 구현예에 따른 양극 활물질에서 코발트의 함량은 예를 들어, 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대해 0.01 몰% 이하, 0.005 몰% 이하, 0.001 몰% 이하일 수 있고 예를 들어 0 몰% 내지 0.01 몰% 동일 수 있다. 일 구현예에 따른 양극 활물질은 예를 들어 코발트-프리 양극 활물질일 수 있다.
- [0076] 또한 일 구현예에 다른 양극 활물질은 소듐을 함유하지 않는 것을 특징으로 할 수 있다. 일반적으로 양극 활물질의 제조 과정에서 소듐 이온이 사용될 수 있는데, 후술할 제조 방법에 따르면 소듐 이온을 사용하지 않고도 안정적인 구조의 양극 활물질 입자와 균일한 두께의 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0077] 양극 활물질의 제조 방법
- [0078] 일 구현예에서는 (i) 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 니켈-망간계 복합 수산화물 및 리

튴 원료를 혼합하고 열처리하여, 복수의 1차 입자가 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태의 제1 양극 활물질을 준비하고, (ii) 금속 전체 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 60 몰% 이상인 니켈-망간계 복합 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하여 열처리하여 단일자 형태의 제2 양극 활물질을 준비하고, (iii) 리튬 망간계 산화물을 함유하는 제3 양극 활물질을 준비하고, (iv) 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질 및 제3 양극 활물질을 혼합하는 것을 포함하는 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

- [0079] 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질 각각의 준비 과정에서 니켈-망간계 복합 수산화물은 코발트를 함유하지 않거나 극소량 함유할 수 있으며 예를 들어 코발트-프리 니켈-망간계 복합 수산화물일 수 있고, 일 예로 코발트-프리 니켈-망간-알루미늄계 복합 수산화물일 수 있다. 니켈-망간계 복합 수산화물은 일반적인 공침법으로 제조될 수 있다.
- [0080] 니켈-망간계 복합 수산화물에서 니켈의 함량은 금속 전체 100 몰%에 대해 60 몰% 이상이며, 예를 들어 60 몰% 내지 80 몰%, 65 몰% 내지 80 몰%, 70 몰% 내지 80 몰%, 60 몰% 내지 79 몰%, 60 몰% 내지 78 몰%, 또는 60 몰% 내지 75 몰% 등일 수 있다. 니켈 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 고용량을 구현할 수 있고 코발트의 함량을 감소시키더라도 구조적 안정성을 높일 수 있다.
- [0081] 니켈-망간계 복합 수산화물에서 망간의 함량은 금속 전체 100 몰%에 대해 10 몰% 내지 40 몰%일 수 있고, 10 몰% 내지 39 몰%, 10 몰% 내지 35 몰%, 10 몰% 내지 30 몰%, 10 몰% 내지 29 몰%, 15 몰% 내지 39 몰%, 20 몰% 내지 39 몰%, 20 몰% 내지 30% 등일 수 있다.
- [0082] 또한 니켈-망간계 복합 수산화물이 알루미늄을 더 함유하는 경우, 알루미늄의 함량은 금속 전체 100 몰%에 대해 0.1 몰% 이상, 0.5 몰% 이상 또는 1 몰% 이상일 수 있고, 예를 들어 1 몰% 내지 3 몰%, 1 몰% 내지 2.5 몰%, 1 몰% 내지 2 몰%, 또는 1 몰% 내지 1.9 몰%일 수 있다. 상기 복합 수산화물에서 망간과 알루미늄 함량이 각각 상기 범위를 만족하는 경우 고용량을 구현하면서 양극 활물질의 구조적 안정성을 높일 수 있고 생산 가격을 낮추어 경제성을 높일 수 있다.
- [0083] 니켈-망간계 복합 수산화물에서 코발트 함량은 금속 전체 100 몰%에 대해 0.01 몰% 이하, 0.005몰% 이하, 0.001 몰% 이하일 수 있다. 이러한 니켈-망간계 복합 수산화물은 코발트에 의한 단가 상승을 피할 수 있어 경제적이고, 용량을 극대화하고 구조적 안정성을 향상시킨 것이라고 할 수 있다.
- [0084] 니켈-망간계 복합 수산화물은 일 예로 아래 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0085] [화학식 2]
- [0086]  $Ni_{x2}Mn_{y2}Al_{z2}M^{w2}(OH)_2$
- [0087] 화학식 2에서,  $0.6 \leq x2 \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq y2 \leq 0.4$ ,  $0 \leq z2 \leq 0.03$ ,  $0 \leq w2 \leq 0.3$ , 및  $0.9 \leq x2+y2+z2+w2 \leq 1.1$ 이고  $M^2$ 은 B, Ba, Ca, Ce, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0088] 상기 화학식 2에서, 예를 들어  $6 \leq x2 \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq y2 \leq 0.39$ ,  $0.01 \leq z2 \leq 0.03$ ,  $0 \leq w2 \leq 0.29$ 일 수 있다.
- [0089] 제1 양극 활물질의 준비 과정에서 알루미늄을 추가로 도핑하지 않고, 전구체 제조시에 알루미늄 원료를 사용함으로써 알루미늄이 구조내 골고루 분산되어 있는 니켈-망간-알루미늄계 복합 수산화물을 전구체로 사용하는 것일 수 있다. 이러한 전구체를 사용함으로써 코발트가 없더라도 층방전의 반복에도 층상 구조가 안정적으로 유지되는 양극 활물질을 제조할 수 있고, 알루미늄 부산물이나 알루미늄 응집물이 형성되지 않아 양극 활물질의 용량과 효율 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0090] 제1 양극 활물질 준비 과정에서 니켈-망간계 복합 수산화물 및 리튬 원료는 1:0.9 내지 1:1.8의 몰비로 혼합될 수 있으며 예를 들어 1:0.9 내지 1:1.5 또는 1:0.9 내지 1:1.2의 몰비로 혼합될 수 있다. 이들 혼합 후의 열처리 산소 분위기에서 진행될 수 있으며 예를 들어 750 °C 내지 950 °C, 또는 780 °C 내지 900 °C, 또는 810 °C 내지 890 °C의 온도 범위에서 진행될 수 있고 2시간 내지 20시간, 혹은 4시간 내지 12시간 동안 진행될 수 있다. 열처리를 통해 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 수득할 수 있다. 수득한 복합 산화물은 금속 전체 100 몰%에 대하여 니켈을 60 몰% 이상 포함하고 예를 들어 60 몰% 내지 80 몰%로 포함할 수 있으며, 코발트를 함유하지 않거나 0.01 몰% 이하의 극소량으로 함유할 수 있다.
- [0091] 일 구현예에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 제1 양극 활물질 준비 과정에서 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 수득한 다음에 코팅하는 과정을 더 포함할 수 있다. 리튬 니켈-망간계 복합 산화물은 다른 조성의 산화물, 예

를 들어 리튬 니켈-코발트-망간계 복합 산화물이나 리튬 니켈-코발트-알루미늄계 복합 산화물 등 기존의 니켈계 산화물과는 입자 표면의 잔류 리튬의 함량이 상당히 다르고 표면의 여러 특성들이 상이하여, 기존의 코팅법으로는 균일한 막 형태의 양호한 코팅층을 형성하는 것이 불가능하다. 일 구현예에서는 코발트 함량이 극소량이면서 니켈 함량이 60 몰% 이상인 리튬 니켈-망간계 복합 산화물의 표면에 매우 얇은 두께로 균일하게 코팅층을 형성하여 고전압 특성을 개선할 수 있는 방법을 제안한다. 예를 들어, 수계 용매에 알루미늄 원료를 투입하여 혼합하고, 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 투입하여 혼합한 후 건조 및 재열처리를 진행함으로써 일 구현예에 따른 코팅층을 형성할 수 있다. 이는 습식 코팅법이라고 할 수 있다.

- [0092] 수계 용매는 증류수, 알코올계 용매, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 알루미늄 원료는 예를 들어 알루미늄 질산염, 알루미늄 황산염, 알루미늄 탄산염, 알루미늄 수산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 예로, 알루미늄 원료는 알루미늄 황산염을 포함할 수 있으며, 이 경우 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 입자의 표면에 균일한 두께를 가지는 코팅층을 형성하기에 유리하다. 알루미늄 원료 중의 알루미늄 함량은 제1 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 0.1 몰% 내지 2 몰%로 설계될 수 있으며, 예를 들어 0.2 몰% 내지 1.9 몰%, 0.3 몰% 내지 1.8 몰%, 0.5 몰% 내지 1.5 몰%, 또는 0.8 몰% 내지 1.3 몰%로 설계될 수 있다.
- [0093] 알루미늄 원료를 수계 용매에서 혼합한 용액은 pH가 1.5 내지 3.5일 수 있고, 예를 들어 2.0 내지 3.4, 2.5 내지 3.3, 2.7 내지 3.3, 또는 2.9 내지 3.2일 수 있다. 알루미늄 원료가 혼합되어 있는 수계 용매에 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 투하하고 혼합하는 것은 약 5분 내지 80분, 또는 5분 내지 60분, 또는 5분 내지 40분 동안 진행될 수 있다. 교반 후의 상기 혼합 용액의 pH는 4.5 내지 8.5일 수 있고, 예를 들어 5.0 내지 8.0, 5.5 내지 7.5, 또는 6.0 내지 7.0일 수 있다. 이러한 조건들을 만족하는 경우 균일한 두께의 코팅층이 형성되기에 유리하다.
- [0094] 재열처리는 코팅층을 형성하는 과정으로 이해될 수 있으며 예를 들어 산소 분위기에서 700℃ 내지 850℃, 750℃ 내지 840℃, 또는 800℃ 내지 830℃의 온도 범위에서 2시간 내지 20시간, 혹은 3시간 내지 10시간 동안 진행될 수 있다.
- [0095] 알루미늄뿐만 아니라 지르코늄을 코팅하기 위하여 건조 과정 이후에 수득물에 지르코늄 원료를 추가하여 재열처리할 수도 있다. 지르코늄 원료는 예를 들어 산화 지르코늄일 수 있으며, 제1 양극 활물질 내 리튬을 제외한 금속 100 몰%에 대하여 지르코늄의 함량이 0.05 몰% 내지 1 몰%가 되도록 첨가될 수 있다.
- [0096] 제2 양극 활물질 준비 과정에서 니켈-망간계 복합 수산화물 및 리튬 원료는 마찬가지로 1:0.9 내지 1:1.8의 몰비로 혼합될 수 있으며 예를 들어 1:0.9 내지 1:1.5 또는 1:0.9 내지 1:1.2의 몰비로 혼합될 수 있다. 이들 혼합 후의 열처리는 산소 분위기에서 진행될 수 있으며 예를 들어 750 ℃ 내지 950 ℃, 또는 780 ℃ 내지 900 ℃, 또는 810 ℃ 내지 890 ℃의 온도 범위에서 진행될 수 있고 2시간 내지 20시간, 혹은 4시간 내지 12시간 동안 진행될 수 있다. 열처리를 통해 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 수득할 수 있다. 수득한 복합 산화물은 금속 전체 100 몰%에 대하여 니켈을 60 몰% 이상 포함하고 예를 들어 60 몰% 내지 80 몰%로 포함할 수 있으며, 코발트를 함유하지 않거나 0.01 몰% 이하의 극소량으로 함유할 수 있다. 단입자 형태를 수득하기 위하여 리튬 니켈-망간계 복합 산화물 제조 후 분쇄하는 과정을 더 포함할 수도 있다.
- [0097] 제2 양극 활물질 준비 과정에서도, 니켈-망간계 복합 수산화물과 리튬 원료를 혼합하여 열처리하여 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 함유하는 단입자를 수득한 이후에 단입자를 코팅하는 과정을 더 포함할 수 있다. 단입자 형태의 제2 양극 활물질에 알루미늄을 코팅하는 것 역시 기존의 코팅법을 그대로 적용하는 것이 불가능하고, 일 예에 따른 습식 코팅법을 적용함으로써 균일한 막 형태의 양호한 코팅층을 형성할 수 있다. 즉, 수계 용매에 알루미늄 원료를 혼합한 용액에 수득한 단입자 형태의 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 투입하여 혼합한 후 건조하고 재열처리하여 제2 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0098] 수계 용매와 알루미늄 원료에 대한 내용은 전술한 바와 같다. 알루미늄 원료 중의 알루미늄 함량은 제2 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 0.1 몰% 내지 2 몰%로 설계될 수 있으며, 예를 들어 0.2 몰% 내지 1.9 몰%, 0.3 몰% 내지 1.8 몰%, 0.5 몰% 내지 1.5 몰%, 또는 0.8 몰% 내지 1.3 몰%로 설계될 수 있다.
- [0099] 수계 용매에 알루미늄 원료를 투입할 때 이트륨 원료를 함께 투입함으로써 Al 및 Y를 코팅할 수도 있다. 이트륨 원료는 예를 들어 이트륨 질산염, 이트륨 황산염, 이트륨 탄산염, 이트륨 수산화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이트륨 원료 중의 이트륨 함량은 제2 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 0.1 몰% 내지 1 몰%로 설계될 수 있고, 예를 들어 0.1 몰% 내지 0.9 몰%, 0.1 몰% 내지 0.8 몰%, 0.1 몰% 내지 0.6

몰%, 0.1 몰% 내지 0.4 몰%, 또는 0.1 몰% 내지 0.3 몰%로 설계될 수 있다. 코팅 원료들의 함량을 각각 상기 범위로 설계함으로써 수십 내지 수백 나노미터 수준의 얇은 두께를 가지고 균일한 두께를 가지는 코팅층을 형성할 수 있으며, 고전압 구동 조건에서 리튬 이차 전지의 가스 발생량을 줄이고 고용량 및 장수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0100] 상기 알루미늄 원료와 선택적으로 이트륨 원료를 수계 용매에서 혼합한 용액은 pH가 1.5 내지 3.5일 수 있고, 예를 들어 2.0 내지 3.4, 2.5 내지 3.3, 2.7 내지 3.3, 또는 2.9 내지 3.2일 수 있다. 알루미늄 원료 및 이트륨 원료가 혼합되어 있는 수계 용매에 리튬 니켈-망간계 복합 산화물을 투하하고 혼합하는 것은 약 5분 내지 80분, 또는 5분 내지 60분, 또는 5분 내지 40분 동안 진행될 수 있다. 교반 후의 상기 혼합 용액의 pH는 4.5 내지 8.5일 수 있고, 예를 들어 5.0 내지 8.0, 5.5 내지 7.5, 또는 6.0 내지 7.0일 수 있다. 이러한 조건들을 만족하는 경우 균일한 두께의 코팅층이 형성되기에 유리하다.

[0101] 상기 혼합 과정 이후 건조하는 것은 용매를 제거하는 과정으로 이해될 수 있으며 예를 들어 40℃ 내지 240℃, 100℃ 내지 220℃, 또는 150℃ 내지 200℃에서 진행될 수 있다. 재열처리는 코팅층을 형성하는 과정으로 이해될 수 있으며 예를 들어 산소 분위기에서 700℃ 내지 850℃, 750℃ 내지 840℃, 또는 800℃ 내지 830℃의 온도 범위에서 2시간 내지 20시간, 혹은 3시간 내지 10시간 동안 진행될 수 있다. 또한 재열처리 온도는 앞선 열처리 온도보다 낮을 수 있으며, 재열처리 시간은 앞선 열처리 시간과 동일하거나 더 짧을 수 있다. 이러한 조건에서 재열처리를 함으로써 원하는 코팅층을 얻을 수 있다.

[0102] 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질 및 제3 양극 활물질을 혼합하는 것은, 이들 총합 100 중량%에 대하여 제1 양극 활물질은 60 중량% 내지 90 중량%로 포함되고, 제2 양극 활물질은 5 중량% 내지 35 중량%로 포함되며, 제3 양극 활물질은 5 중량% 내지 35 중량%로 포함되도록 혼합할 수 있다. 구체적인 예로, 제1 양극 활물질은 60 중량% 내지 85 중량%로 포함되고, 제2 양극 활물질은 10 중량% 내지 25 중량%로 포함되며, 제3 양극 활물질은 5 중량% 내지 20 중량%로 포함되도록 혼합할 수 있다. 각 양극 활물질의 상기 비율로 혼합하는 경우 용량을 높이면서 에너지 밀도를 극대화할 수 있다.

[0103] **양극**

[0104] 일 구현예에서는 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하고, 상기 양극 활물질 층은 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다. 양극 활물질 층은 전술한 양극 활물질 이외에 다른 종류의 양극 활물질을 더 포함할 수도 있다. 또한 양극 활물질 층은 선택적으로 바인더, 도전재, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0105] 일 구현예에 의하면 상기 양극 활물질 층의 로딩 레벨은 10 mg/cm<sup>2</sup> 내지 40 mg/cm<sup>2</sup>일 수 있고, 예를 들어 10 mg/cm<sup>2</sup> 내지 30 mg/cm<sup>2</sup> 또는 10 mg/cm<sup>2</sup> 내지 20 mg/cm<sup>2</sup>일 수 있다. 또한 압연된 최종 양극에서 양극 활물질 층의 밀도는 3.5 g/cc 내지 3.7 g/cc일 수 있으며, 예를 들어 3.5 g/cc 내지 3.6 g/cc 또는 3.5 g/cc 내지 3.58 g/cc일 수 있다. 일 구현예에 따른 양극 활물질을 적용하는 경우 이러한 로딩 레벨과 양극 밀도를 구현하기에 유리하며, 상기 범위의 로딩 레벨 및 양극 밀도를 만족하는 양극은 고용량, 고에너지밀도의 리튬 이차 전지를 구현하기에 적절하다.

[0106] **바인더**

[0107] 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리바이닐알콜, 카복시메틸셀룰로즈, 하이드록시프로필셀룰로즈, 다이아세틸셀룰로즈, 폴리바이닐클로라이드, 카복실화 폴리바이닐클로라이드, 폴리바이닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타다이엔 러버, (메타)아크릴레이트 스티렌-부타다이엔 러버, 에폭시 수지, (메타)아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] **도전재**

[0109] 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

- [0110] 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질층 100 중량%에 대하여 각각 0.5 중량% 내지 5 중량%, 또는 0.5 중량% 내지 3 중량%일 수 있다.
- [0111] 양극 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] **리튬 이차 전지**
- [0113] 일 구현예에서는 전술한 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0114] 리튬 이차 전지는 형태에 따라 원통형, 각형, 파우치형, 코인형 등으로 분류될 수 있다. 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다. 도 1을 참조하면, 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)을 개재한 전극 조립체(40), 그리고 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)을 포함할 수 있다. 양극(10), 음극(20) 및 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)으로 함침되어 있을 수 있다.
- [0115] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 고전압에서 충전 가능한, 혹은 고전압에서 구동되기에 적절한 것일 수 있다. 예를 들어 리튬 이차 전지의 충전 전압은 4.3 V 내지 4.6 V, 또는 4.40 V 내지 4.55V일 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 일 구현예에 따른 양극 활물질을 적용함으로써 고전압으로 충전하더라도 가스 발생량을 현저히 감소시킬 수 있고 고용량 및 장수명 특성을 구현할 수 있다.
- [0116] **음극**
- [0117] 음극은 집전체 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함할 수 있고, 음극 활물질 음극 활물질을 포함하고, 바인더, 도전재, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.
- [0118] **음극 활물질**
- [0119] 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0120] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0121] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0122] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있다. 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체,  $SiO_x(0 < x < 2)$ , Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소(Si를 제외함), 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 원소이며, 예컨대 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합에서 선택됨), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn,  $SnO_2$ , Sn 합금 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0123] 상기 실리콘-탄소 복합체는 실리콘과 비정질 탄소의 복합체일 수 있다. 실리콘-탄소 복합체 입자의 평균 입경( $D_{50}$ )은 예를 들어 0.5  $\mu m$  내지 20  $\mu m$ 일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘-탄소 복합체는 실리콘 입자 및 상기 실리콘 입자의 표면에 비정질 탄소가 코팅된 형태일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 1차 입자들이 조립된 2차 입자(코어) 및 이 2차 입자 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층(셸)을 포함할 수 있다. 상기 비정질 탄소는 상기 실리콘 1차 입자들 사이에도 위치하여, 예를 들어, 실리콘 1차 입자들이 비정질 탄소로 코팅될 수 있다. 상기 2차 입자는 비정질 탄소 매트릭스에 분산되어 존재할 수 있다.
- [0124] 상기 실리콘-탄소 복합체는 결정질 탄소를 더욱 포함할 수도 있다. 예를 들어, 상기 실리콘-탄소 복합체는 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0125] 상기 실리콘-탄소 복합체가 실리콘 및 비정질 탄소를 포함하는 경우, 실리콘의 함량은 실리콘-탄소 복합체 100 중량%에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%이고, 비정질 탄소의 함량은 50 중량% 내지 90 중량%일 수 있다. 또한,

상기 복합체가 실리콘, 비정질 탄소 및 결정질 탄소를 포함하는 경우, 실리콘-탄소 복합체 100 중량%에 대하여 실리콘의 함량은 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있고, 결정질 탄소의 함량은 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 비정질 탄소의 함량은 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다.

[0126] 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 5 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자(1차 입자)의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 10 nm 내지 1 μm, 또는 10 nm 내지 200 nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 실리콘 단독으로 존재하거나, 실리콘 합금 형태로 존재할 수 있고, 또는 산화된 형태로 존재할 수도 있다. 실리콘의 산화된 형태는 SiO<sub>x</sub> (0<x<2)로 표시될 수 있다. 이때, 산화 정도를 나타내는 Si:O의 원자 함량 비율은 99:1 내지 33:67일 수 있다. 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다.

[0127] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다. Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질을 혼합 사용시, 그 혼합비는 중량비로 1:99 내지 90:10일 수 있다.

[0128] 바인더

[0129] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수계 바인더, 수계 바인더, 건식 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0130] 비수계 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아마이드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0131] 수계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, (메타)아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, (메타)아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, (메타)아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리(메타)아크릴로나이트릴, 에틸렌프로필렌다이엔공중합체, 폴리바이닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스터수지, (메타)아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[0132] 음극 바인더로 수계 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.

[0133] 건식 바인더는 섬유화가 가능한 고분자 물질로서, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0134] 도전체

[0135] 도전체는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0136] 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 100 중량%에 대하여 95 중량% 내지 99.5 중량%일 수 있고, 바인더의 함량은 음극 활물질층 100 중량%에 대하여 0.5 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 예를 들어 음극 활물질층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 99 중량%, 바인더를 0.5 중량% 내지 5 중량%, 도전체를 0.5 중량% 내지 5 중량%로 포함할 수 있다.

[0137] 집전체

[0138] 음극 집전체는 예를 들어, 인듐(In), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 스테인리스 강, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 리튬(Li) 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 호일, 시트, 또는 발포체 형태일 수 있다. 음극 집전체의 두께는 예를 들어 1μm 내지 20μm일 수 있고, 5μm 내

지 15 $\mu\text{m}$ , 또는 7 $\mu\text{m}$  내지 10 $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0139] **전해질**

[0140] 리튬 이차 전지용 전해질은 일 예로 전해액일 수 있으며 이는 비수성 유기용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0141] 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매는 카보네이트계, 에스터계, 에터계, 케톤계, 또는 알코올계 용매, 비양자성 용매 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0142] 카보네이트계 용매로는 다이메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 에스터계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 다이메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 발레로락톤(valerolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 에터계 용매로는 다이부틸 에테르, 테트라글라임, 다이글라임, 다이메톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 2,5-다이메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 케톤계 용매로는 사이클로헥산은 등이 사용될 수 있다. 알코올계 용매로는 에틸알코올, 아이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 비양자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소 기이며, 이중결합, 방향 환, 또는 에터기를 포함할 수 있다) 등의 나이트릴류; 다이메틸폼아마이드 등의 아마이드류; 1,3-다이옥솔란, 1,4-다이옥솔란 등의 다이옥솔란류; 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0143] 비수성 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 널리 이해될 수 있다.

[0144] 카보네이트계 용매를 사용하는 경우, 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트를 혼합하여 사용할 수 있고, 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0145] 비수성 유기용매는 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 예를 들어 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합되어 사용될 수 있다.

[0146] 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐에틸 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0147] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 플루오로에틸렌 카보네이트, 다이플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 다이클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 다이브로모에틸렌 카보네이트, 나이트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다.

[0148] 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 리튬염의 대표적인 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$  (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드;  $\text{LiFSI}$ ),  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)(x$  및  $y$ 는 1 내지 20의 정수임), 리튬 트라이플루오로메테인 설포네이트, 리튬 테트라플루오로메테인 설포네이트, 리튬 다이플루오로비스(옥살레이토)포스페이트( $\text{LiDFOB}$ ), 리튬 비스(옥살레이토) 보레이트( $\text{LiBOB}$ )에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0149] 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해액이 적절한 이온 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0150] **세퍼레이터**

[0151] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

- [0152] 상기 세퍼레이터는 다공성 기재, 그리고 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하는 유기물, 무기물 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0153] 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터, 폴리아세탈, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에터케톤, 폴리아릴에터케톤, 폴리에터이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론, 및 폴리테트라플루오로에틸렌에서 선택된 어느 하나의 고분자, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다.
- [0154] 상기 다공성 기재는 약 1  $\mu\text{m}$  내지 40  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 예컨대 1  $\mu\text{m}$  내지 30  $\mu\text{m}$ , 1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ , 또는 10  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [0155] 상기 유기물은 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, 그리고 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위 및 (메타)아크릴아마이드설폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위 중 적어도 하나를 포함하는 제2 구조단위를 포함하는 (메타)아크릴계 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0156] 상기 무기물은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{GaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 보헤마이트(boehmite) 및 이들의 조합에서 선택되는 무기 입자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 무기 입자의 평균 입경( $D_{50}$ )은 1 nm 내지 2000 nm 일 수 있고, 예를 들면, 100 nm 내지 1000 nm, 100 nm 내지 700 nm 일 수 있다.
- [0157] 상기 유기물과 무기물은 하나의 코팅층에 혼합되어 존재하거나 유기물을 포함하는 코팅층과 무기물을 포함하는 코팅층이 적층된 형태로 존재할 수 있다.
- [0158] 상기 코팅층의 두께는 각각 0.5  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$  일 수 있으며, 예를 들면, 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ , 또는 1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [0159] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기의 실시예는 본 발명의 일 예시일 뿐이며, 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0160] **실시예 1**
- [0161] **1. 양극 활물질의 제조**
- [0162] **(1) 제1 양극 활물질의 제조**
- [0163]  $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$  및 LiOH를 1:1.05의 몰비로 혼합하고 산소 분위기에서 850  $^{\circ}\text{C}$ 에서 8시간 동안 제1 열처리하여 조성이  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 이고 평균 입경( $D_{50}$ )이 약 14  $\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 복합 산화물을 제조하였다.
- [0164] 증류수 용매에 알루미늄 설페이트를 투입한 후 여기에 제1 복합 산화물을 투입하고 20분 내지 60분 가량 혼합하였다. 이때 알루미늄 설페이트 중의 알루미늄의 함량은 최종 제1 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 1.0 몰%이 되도록 설계하였다. 혼합한 용액에서 용매를 제거하고 190 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한 후, 수득물에 산화 지르코늄을 첨가한 후 산소 분위기에서 825 $^{\circ}\text{C}$ 로 8시간 동안 제2 열처리를 진행하여 제1 양극 활물질을 제조하였다. 산화 지르코늄 중의 지르코늄 함량은 최종 제1 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 몰%에 대하여 0.2 몰%가 되도록 설계하였다. 도 2는 제조한 제1 양극 활물질에 대한 SEM 이미지이다. 제조한 제1 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입경( $D_{50}$ )은 약 14 $\mu\text{m}$ 이다.
- [0165] **(2) 제2 양극 활물질의 제조**
- [0166]  $\text{Ni}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}(\text{OH})_2$ , LiOH 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 1:1:0.02의 몰비로 혼합하여 산소 분위기에서 850  $^{\circ}\text{C}$ 에서 8시간 동안 열처리하여 조성이  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.23}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 이고 평균 입경( $D_{50}$ )이 약 3  $\mu\text{m}$ 인 단입자 형태의 제2 복합 산화물을 제조하였다.
- [0167] 증류수 용매에 알루미늄 설페이트, 및 이트륨 나이트레이트를 혼합한 후 여기에 제2 복합 산화물을 투입하고 20분 내지 60분 가량 혼합하였다. 이때 알루미늄 설페이트 중의 알루미늄의 함량은 최종 제2 양극 활물질에서 리튬을 제외한 금속 전체 100 중량%에 대하여 0.4 몰%이 되도록 설계하고, 이트륨 나이트레이트 중의 이트륨의 함

량은 0.1 몰%이 되도록 설계하여 혼합하였다. 혼합한 용액에서 용매를 제거하고 190℃에서 건조한 후, 산소 분위기에서 825℃로 8시간 동안 열처리를 진행하여 제2 양극 활물질을 제조하였다. 도 3은 제조한 제2 양극 활물질에 대한 SEM 이미지이다. 제조한 제2 양극 활물질의 단입자의 평균 입경(D<sub>50</sub>)은 약 3.5 $\mu$ m이다.

[0168] (3) 제3 양극 활물질의 제조

[0169] Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 MgCO<sub>3</sub>를 1:1:0.005:0.005의 몰비로 혼합하여 산소 분위기에서 700℃에서 8시간 동안 열처리하여 조성이 LiMn<sub>1.99</sub>Mg<sub>0.005</sub>Al<sub>0.005</sub>O<sub>4</sub>이고 평균 입경(D<sub>50</sub>)이 약 7.5  $\mu$ m인 단입자 형태의 제2 복합 산화물을 제조하였다.

[0170] 도 4 및 도 5는 제3 양극 활물질에 대한 SEM 이미지이다.

[0171] (4) 최종 양극 활물질의 제조

[0172] 제1 양극 활물질 70 중량%, 제2 양극 활물질을 20 중량%, 및 제3 양극 활물질 10 중량%를 혼합하여 최종 양극 활물질을 준비하였다.

[0173] 2. 양극의 제조

[0174] 제조한 양극 활물질 98.5 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 1.0 중량%, 및 탄소나노튜브 도전제 0.5 중량%를 혼합하여 양극 활물질층 슬러리를 제조하고 이를 알루미늄 호일 집전체에 코팅하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 압연된 최종 양극의 밀도는 약 3.52 g/cc이다.

[0175] 3. 리튬 이차 전지의 제조

[0176] 흑연 음극 활물질 97.5 중량%, 카복시메틸 셀룰로즈 1.5 중량% 및 스타이렌 부타다이엔 러버 1 중량%를 물 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질층 슬러리를 제조하였다. 구리 호일 집전체에 음극 활물질층 슬러리를 코팅하고 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[0177] 폴리테트라플루오로에틸렌 세퍼레이터를 사용하고, 에틸렌 카보네이트 및 다이메틸 카보네이트를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>를 용해한 전해액을 사용하여 통상의 방법으로 리튬 이차 전지(코인셀)를 제조하였다.

[0178] 실시예 2

[0179] 제1 양극 활물질 70 중량%, 제2 양극 활물질을 15 중량%, 및 제3 양극 활물질 15 중량%를 혼합한 것을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 양극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0180] 비교예 1

[0181] 제3 양극 활물질을 혼합하지 않고, 제1 양극 활물질 70 중량% 및 제2 양극 활물질을 30 중량%를 혼합한 것을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 양극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0182] 이해를 돕기 위해 실시예와 비교예의 양극 활물질의 설계 내용을 아래 표 1에 간략히 나타냈다.

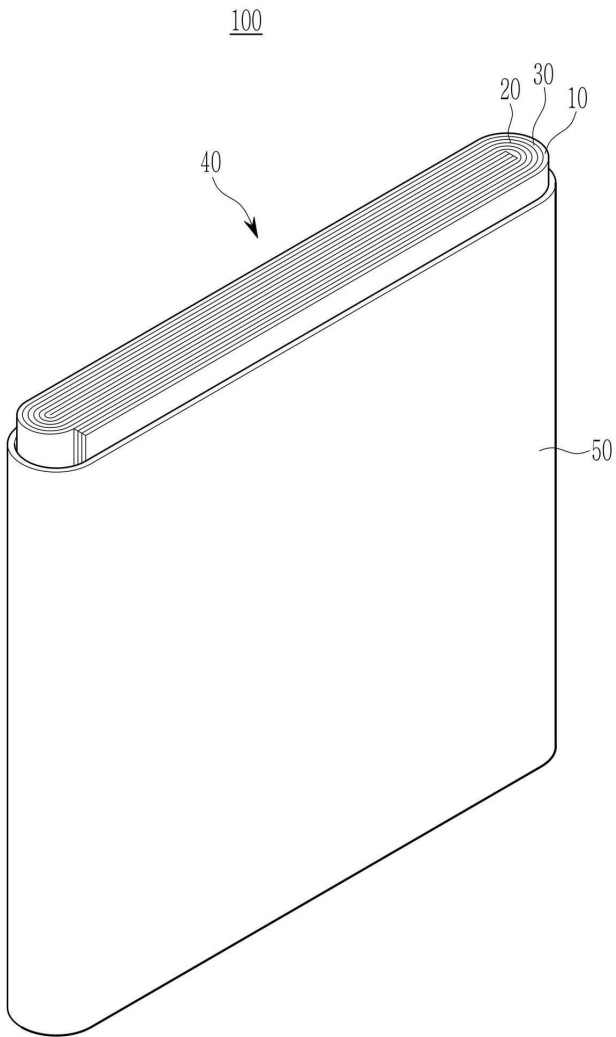
표 1

	제1 양극 활물질			제2 양극 활물질				제3 양극 활물질				4.45V 수명(%, @50회)	평균 전압(V)
	Al 코팅(몰%)	Zr 코팅(몰%)	중량%	Al 도핑(몰%)	Al 코팅(몰%)	Y 코팅(몰%)	중량%	Al 도핑(몰%)	Mg 도핑(몰%)	Al 코팅(몰%)	중량%		
실시예 1	1.0(습식)	0.2	70	2.0	0.4	0.1	20	0.5	0.5	0.1	10	98.3	3.83
실시예 2	1.0(습식)	0.2	70	2.0	0.4	0.1	15	0.5	0.5	0.1	15	98.5	3.85

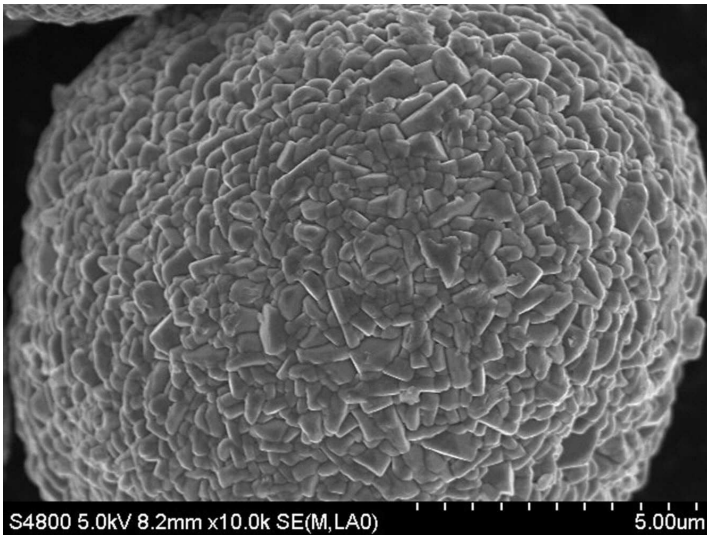


도면

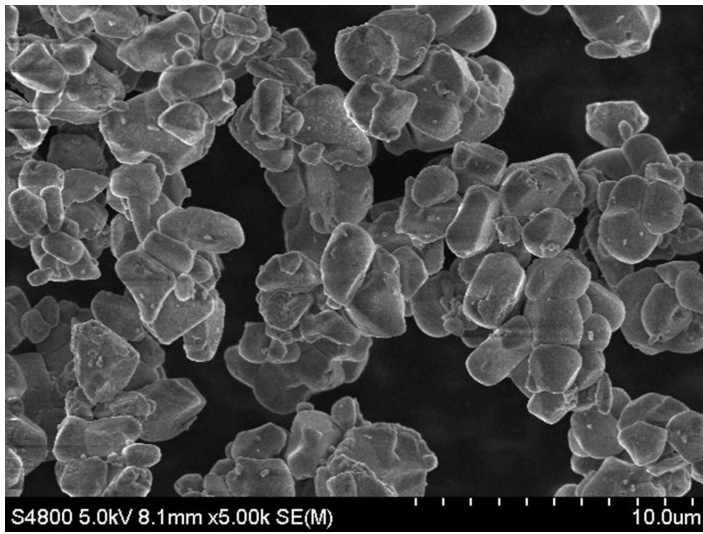
도면1



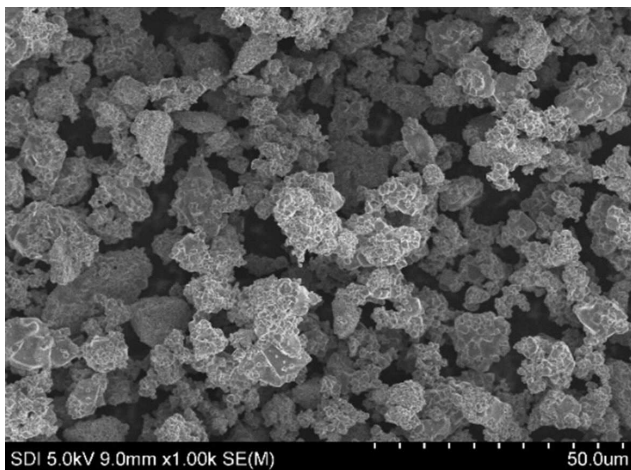
도면2



도면3



도면4



도면5

