

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2022년 7월 28일 (28.07.2022)



(10) 국제공개번호

WO 2022/158671 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

C01G 51/00 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/010896

(22) 국제출원일:

2021년 8월 17일 (17.08.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0009337 2021년 1월 22일 (22.01.2021) KR

10-2021-0106774 2021년 8월 12일 (12.08.2021) KR

10-2021-0106775 2021년 8월 12일 (12.08.2021) KR

10-2021-0106776 2021년 8월 12일 (12.08.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

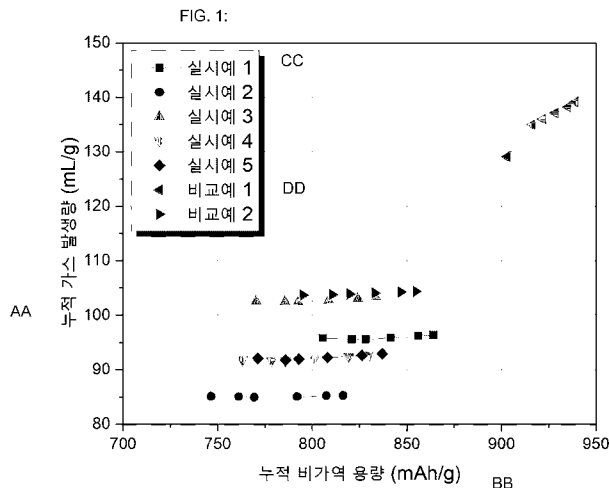
(72) 발명자: 노종민 (ROH, Jongmin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤석현 (YOON, Seokhyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이윤재 (LEE, Yoon Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서동훈 (SUH, Donghoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(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, IT, 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,

(54) Title: LITHIUM TRANSITION METAL OXIDE, POSITIVE ELECTRODE ADDITIVE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 전이 금속 산화물, 리튬 이차 전지용 양극 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지



AA ... Cumulated gas generation amount
BB ... Cumulative irreversible capacity
CC ... Example
DD ... Comparative Example

(57) Abstract: The present invention relates to a lithium transition metal oxide, a positive electrode additive for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery comprising same. According to the present invention, provided is a lithium transition metal oxide capable of suppressing the generation of gas during charging and discharging of a lithium secondary battery by minimizing a side reaction with an electrolyte.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 전이 금속 산화물, 리튬 이차 전지용 양극 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르면, 전해질과의 부반응을 최소화하여 리튬 이차 전지의 충방전시 가스의 발생을 억제할 수 있는 리튬 전이 금속 산화물이 제공된다.

[다음 쪽 계속]

PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 전이 금속 산화물, 리튬 이차 전지용 양극 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

[1] 관련 출원과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2021년 1월 22일자 대한민국 특허 출원 제10-2021-0009337호, 2021년 8월 12일자 대한민국 특허 출원 제10-2021-0106774호, 2021년 8월 12일자 대한민국 특허 출원 제10-2021-0106775호, 및 2021년 8월 12일자 대한민국 특허 출원 제10-2021-0106776호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 리튬 전이 금속 산화물, 리튬 이차 전지용 양극 첨가제 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 전자 기기의 다기능화와 함께 소비 전력이 증가함에 따라, 리튬 이차 전지의 용량을 늘리고 이의 충방전 효율을 개선하려는 많은 시도들이 있다.

[7]

[8] 일 예로, 리튬 이차 전지의 양극에 Ni 80 % 이상의 양극 활물질을 양극제로 적용하고, 음극에 SiO, Si 또는 SiC와 같은 금속 또는 금속 기반의 음극 활물질을 천연 흑연 또는 인조 흑연 등의 탄소계 음극 활물질과 함께 적용하는 기술이 제안된 바 있다.

[9] 금속 및 금속 산화물 기반의 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질보다 고용량의 발현을 가능하게 한다. 하지만, 금속 및 금속 산화물 기반의 음극 활물질은 충방전시 부피 변화가 흑연에 비해 훨씬 크기 때문에 음극 내 금속 및 금속 산화물의 함량을 15 % 이상으로 증가시키기가 어렵다. 또한, 금속 및 금속 산화물을 음극 내에 추가할 경우 초기 충방전에서 비가역적인 반응이 일어나 리튬의 손실이 탄소계 음극 활물질을 적용한 경우에 비하여 크다. 때문에 금속 및 금속 산화물 기반의 음극 활물질을 적용한 경우 전지의 용량이 커질수록 손실되는 리튬의 양이 늘어나게 되며, 이로 인한 초기 용량의 감소 폭도 커지게 된다.

[10]

[11] 이에 리튬 이차 전지의 용량을 늘리거나 비가역 용량을 줄이기 위한 다양한 방안들이 연구되어 왔다. 그 중 하나가 초기 상태에서 SEI 층(solid electrolyte interphase layer)의 형성에 소모되는 리튬을 배터리 내에서 보충해 주는 개념인 예비 리튬화(prelithiation)이다.

[12]

[13] 배터리 내에서 예비 리튬화를 하기 위한 다양한 방법들이 제안되어 왔다.

[14] 일 예로, 배터리 구동 전에 음극을 미리 전기화학적으로 리튬화(lithiation)하는 방법이다. 그런데, 리튬화된 음극은 대기 중에서 매우 불안정하고, 전기화학적 리튬화 방법은 공정을 scale-up 하기에 어려움이 있다.

[15] 다른 일 예로, 음극에 리튬 금속 또는 리튬 실리사이드(lithium silicide, Li_xSi) 분말을 코팅하는 방법이다. 그런데, 상기 분말은 반응성이 높아 대기 안정성이 저하되므로, 음극에 코팅시 적합한 용매 및 공정 조건을 확립하기 어려운 문제가 있다.

[16]

[17] 양극에서 예비 리튬화하는 방법으로는, 음극에서 소모되는 리튬의 양 만큼 양극재를 더 많이 코팅하는 방법이 있다. 그러나, 양극재 자체의 낮은 용량으로 인하여, 추가되는 양극재의 양이 증가하며, 증가하는 양극재의 양 만큼 최종 배터리의 에너지 밀도 및 무게당 용량이 감소하게 된다.

[18] 이에, 양극에서 배터리의 예비 리튬화에 적합한 소재는 첫 충전시 리튬이 기존 양극재보다 적어도 두 배 이상 많이 탈리되면서, 이후 방전시에는 리튬과 반응하지 않는 비가역적인 특성을 지녀야 한다. 이러한 조건을 만족시키는 첨가제를 희생 양극재(sacrificial positive electrode materials)라고 한다.

[19]

[20] 상용 배터리의 경우, 적층된 양극, 분리막 및 음극을 포함하는 케이스에 전해질을 주입한 후, 맨 처음으로 충/방전 동작을 실행하는 포메이션(formation) 공정을 거치게 된다. 이 과정에서 음극 상에 SEI 층 형성 반응이 일어나며, 전해질의 분해로 인해 가스가 발생한다. 상기 포메이션 공정에서 희생 양극재는 리튬을 내놓고 분해되면서 전해질과 반응하고, 그 과정에서 발생한 N_2 , O_2 , CO_2 등의 가스는 가스 포켓 제거 공정을 통해 회수된다.

[21]

[22] 상기 희생 양극재로는 리튬이 풍부한 금속 산화물인 over-lithiated positive electrode materials가 많이 사용되고 있다. 상기 over-lithiated positive electrode materials로는 anti-fluorite 구조인 Li_6CoO_4 , Li_5FeO_4 및 Li_6MnO_4 등이 잘 알려져 있다. 이들의 이론 용량은 Li_6CoO_4 가 977 mAh/g, Li_5FeO_4 가 867 mAh/g, 그리고 Li_6MnO_4 가 1001 mAh/g로서, 희생 양극재로 사용하기에 충분한 용량을 가지고 있다. 그 중에서 Li_6CoO_4 의 전기전도도가 가장 뛰어나 희생 양극재로 사용하기에 좋은 전기화학적 특성을 가지고 있다.

[23]

Li_6CoO_4 는 포메이션 공정에서 단계적으로 탈리 및 분해되면서 결정상이 무너지고, 이 과정에서 필연적으로 O_2 가스가 발생하게 된다. 이상적인 경우, Li_6CoO_4 는 포메이션 공정 이후 충방전 사이클시 추가적인 가스가 발생하지 않아야 한다. 충방전시 지속적인 가스가 발생하게 된다면, 배터리 내부의 압력이 증가하여 전극 사이의 거리가 멀어지고 배터리 용량 및 에너지 밀도가 감소할 수

있다. 심할 경우, 배터리가 압력을 견디지 못하고 터져서 폭발 사고가 일어날 가능성이 있다.

- [24] 따라서, 충방전 사이클시 추가적인 가스가 발생하지 않도록 Li_6CoO_4 의 최종 결정상을 전기화학적 활성이 없도록 비활성화하거나 안정화할 수 있는 기술의 개발이 요구되고 있다.

[25]

[26] <선행기술문헌>

[27] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제10-2013-0079109호 (2013.07.10)

[28] (특허문헌 2) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0066048호 (2020.06.09)

[29]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [30] 본 발명은, 전해질과의 부반응을 억제하여 리튬 이차 전지의 양극에서의 가스 발생을 완화할 수 있는 리튬 전이 금속 산화물을 제공하기 위한 것이다.

- [31] 본 발명은, 상기 리튬 전이 금속 산화물의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

- [32] 본 발명은, 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 첨가제를 제공하기 위한 것이다.

- [33] 본 발명은, 상기 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극을 제공하기 위한 것이다.

- [34] 본 발명은, 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극을 제공하기 위한 것이다.

- [35] 그리고, 본 발명은 상기 이차 전지용 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

[36]

과제 해결 수단

- [37] 발명의 일 구현 예에 따르면,

- [38] 이종 원소를 포함한 리튬 코발트 산화물로서,

- [39] 상기 이종 원소는, 4주기 전이 금속; 및 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,

- [40] 리튬 전이 금속 산화물이 제공된다.

[41]

- [42] 발명의 다른 일 구현 예에 따르면,

- [43] 리튬 산화물, 코발트 산화물 및 이종 원소 산화물을 고상 혼합하는 제1 단계; 및

- [44] 상기 제1 단계에서 얻어진 혼합물을 불활성 분위기 및 550 °C 내지 750 °C의 온도 하에서 소성하여 상기 리튬 전이 금속 산화물을 얻는 제2 단계

- [45] 를 포함하는, 상기 리튬 전이 금속 산화물의 제조 방법이 제공된다.

- [46]
- [47] 발명의 또 다른 일 구현 예에 따르면,
- [48] 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 첨가제가 제공된다.
- [49]
- [50] 발명의 또 다른 일 구현 예에 따르면,
- [51] 양극 활물질, 바인더, 도전제, 및 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극이 제공된다.
- [52]
- [53] 발명의 또 다른 일 구현 예에 따르면,
- [54] 양극 활물질, 바인더, 도전제, 및 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극이 제공된다.
- [55]
- [56] 발명의 또 다른 일 구현 예에 따르면,
- [57] 상기 리튬 이차 전지용 양극; 음극; 분리막; 및 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [58]
- [59] 이하, 발명의 구현 예들에 따른 상기 리튬 전이 금속 산화물, 상기 리튬 전이 금속 산화물의 제조 방법, 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제, 상기 리튬 이차 전지용 양극, 및 상기 리튬 이차 전지에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [60]
- [61] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [62] 본 명세서에서 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 통상의 기술자들에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [63] 본 명세서에서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [64] 본 명세서에서 사용되는 "포함"의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [65] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 상기 사상 및 기술

범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [66] 본 명세서에서, 예를 들어 '~상에', '~상부에', '~하부에', '~옆에' 등으로 두 부분의 위치 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이라는 표현이 사용되지 않는 이상 두 부분 사이에 하나 이상의 다른 부분이 위치할 수 있다.
- [67] 본 명세서에서, 예를 들어 '~후에', '~에 이어서', '~다음에', '~전에' 등으로 시간적 선후 관계가 설명되는 경우, '바로' 또는 '직접'이라는 표현이 사용되지 않는 이상 연속적이지 않은 경우도 포함할 수 있다.
- [68] 본 명세서에서 '적어도 하나'의 용어는 하나 이상의 관련 항목으로부터 제시 가능한 모든 조합을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [69] 본 명세서에서 사용된 용어 “양극 첨가제”는 전지의 초기 충전시 리튬이 기존 양극재보다 적어도 두 배 이상 많이 탈리되면서 이후 방전시에는 리튬과 반응하지 않는 비가역적인 특성을 지니는 물질을 의미한다. 상기 양극 첨가제는 희생 양극재(sacrificial positive electrode materials)라고 할 수도 있다. 상기 양극 첨가제는 리튬 손실을 보상해 주기 때문에, 결과적으로 전지의 손실되는 용량을 복구하여 전지의 용량이 증가하게 되며, 가스 발생을 억제함으로써, 전지가 폭발하는 것을 방지하여 전지의 수명 특성 및 안전성을 개선할 수 있다.
- [70] 본 명세서에에서 사용된 용어 “결정상의 안정화”란 이종 원소가 도입된 리튬 코발트 산화물계 양극 첨가제를 포함하는 리튬 이차 전지의 초기 충전 이후에 발생하는 무정형 CoO_2 의 산화성을 억제하는 것을 의미한다. 상기 무정형 CoO_2 의 산화성을 억제함으로써 CoO_2 와 전해질의 부반응을 방지하여 가스의 발생을 억제할 수 있다.

[71]

[72] I. 리튬 전이 금속 산화물

[73]

[74] 발명의 일 구현 예에 따르면,

[75] 이종 원소를 포함한 리튬 코발트 산화물로서,

[76] 상기 이종 원소는, 4주기 전이 금속; 및 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,

[77] 리튬 전이 금속 산화물이 제공된다.

[78]

[79] 본 발명자들의 계속적인 연구 결과, 상기와 같은 조성을 충족하는 2종 이상의 이종 원소가 도입된 리튬 전이 금속 산화물은 전해질과의 부반응을 최소화하여 리튬 이차 전지의 충방전시 양극에서의 가스 발생을 억제할 수 있으면서도 우수한 전지 성능의 확보를 가능케 함이 확인되었다. 이는 상기 리튬 전이 금속 산화물에 상기 조성을 충족하는 2종 이상의 이종 원소가 도입됨으로써 보다 안정화된 결정상을 유지하고 초기 충전 용량의 감소를 최소화함에 따른 것으로

예상된다. 그에 따라, 상기 리튬 전이 금속 산화물은 리튬 이차 전지의 안전성과 수명 특성의 향상을 가능하게 한다.

[80]

[81] 상기 리튬 전이 금속 산화물은 상기 조성을 충족하는 2종 이상의 이종 원소를 포함함에 따라 Li_6CoO_4 와 같은 리튬 코발트 산화물에 비하여 결정상의 안정화가 가능하다. 본 발명에서 상기 결정상의 안정화는, 상기 리튬 코발트 산화물을 포함한 리튬 이차 전지의 초기 충전 이후에 형성되는 무정형 CoO_2 의 산화성을 억제하는 것을 의미한다.

[82] 이와 관련하여, Li_6CoO_4 를 포함한 리튬 이차 전지를 완전 충전한 후 X-선 회절(XRD)을 통해 전극의 결정상을 확인해보면 무정형(amorphous)의 패턴이 없는 경향을 나타낸다. 포메이션(formation) 공정에서 Li_6CoO_4 는 초기에 Co^{2+} 양이온이 Co^{4+} 양이온으로 산화되고, 이후에는 O^{2-} 음이온이 산화됨으로써 가스가 발생한다. 충전이 완료되면 $\text{CoO}_2(\text{Co}^{4+})$ 의 조성이 되는데, 상기 조성에서는 결정성을 나타내지 않아 패턴이 관찰되지 않는다.

[83] Co^{4+} 양이온의 경우 그대로 두거나 방전(환원 반응)시 Co^{2+} 양이온이나 Co^{3+} 양이온으로 환원하려는 경향성인 산화성이 크기 때문에, 주변에 있는 전해질을 산화시키면서 부반응이 일어나게 된다. 상기 부반응에 의해 카보네이트류와 같은 전해질이 분해되어 CO_2 , CO , H_2 와 같은 가스가 발생한다. 이후 충방전 사이클이 진행되면, 충전시 환원되었던 Co^{2+} 양이온이나 Co^{3+} 양이온이 Co^{4+} 양이온으로 산화되고, 방전시 다시 Co^{4+} 양이온이 Co^{2+} 양이온이나 Co^{3+} 양이온으로 환원되면서, 상기 부반응에 의해 지속적으로 가스가 발생하게 된다.

[84] 이러한 부반응을 억제하기 위해서는 Co^{4+} 양이온이 환원하려는 경향성인 산화성을 억제할 필요가 있다. 예컨대, 이종 원소를 도입하여 Co^{4+} 양이온의 산화수를 안정화하는 방법을 들 수 있다.

[85] 상기 리튬 전이 금속 산화물에서, 전지의 충방전시 고정된 산화수를 가질 수 있는 이종 원소를 도입함으로써 Co^{4+} 양이온의 평균 산화수를 낮추는 효과를 기대할 수 있다. 그에 따라, Co^{4+} 양이온의 산화성이 억제될 수 있고, 상기 부반응에 의한 가스의 발생이 억제될 수 있다.

[86] 다만, 전지의 충방전시 고정된 산화수를 가질 수 있는 이종 원소의 도입량이 증가할수록 초기 충전 용량이 상대적으로 감소하고 전기전도도가 감소하는 경향을 나타낼 수 있다. 그러므로, 상기 이종 원소의 메인 원소로 4주기 전이 금속을 도입하되, 상기 메인 원소의 전기화학적 성질을 보완할 수 있는 서브 원소를 함께 도입함으로써, 상기 결정상의 안정화 효과를 발현시키면서 우수한 전지 성능의 확보가 가능할 수 있다.

[87]

[88] 상기 리튬 전이 금속 산화물은 Li_6CoO_4 에 2종 이상의 이종 원소가 합금 또는 도핑되어 도입된 조성을 가진다.

[89] 여기서, 상기 "합금"이란 리튬 전이 금속 산화물 중 리튬을 제외한 금속 원소

전체를 기준으로 상기 이종 원소가 10 몰% 이상으로 도입된 것을 의미한다. 그리고, 상기 "도핑"이란 리튬 전이 금속 산화물 중 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 상기 이종 원소가 10 몰% 미만으로 도입된 것을 의미한다.

[90]

[91] 상기 리튬 전이 금속 화합물은 4주기 전이 금속을 상기 이종 원소 중 메인 원소로 포함한다.

[92] 그리고, 상기 리튬 전이 금속 화합물은 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 상기 이종 원소 중 서브 원소로 포함한다.

[93]

[94] 구체적으로, 상기 4주기 전이 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한다.

[95] 그리고, 상기 2족 원소는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 13족 원소는 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 14족 원소는 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 5주기 전이 금속은 Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, 및 Cd로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 6주기 전이 금속은 Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한다.

[96] 바람직하게는, 리튬 코발트 산화물과의 합금 또는 도핑의 용이성 그리고 결정상의 안정화 측면에서, 상기 이종 원소 중 상기 메인 원소로 4주기 전이 금속인 Zn을 포함할 수 있고; 상기 서브 원소로 Al, Mg, Ti, Zr, Nb, 및 W로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함할 수 있다.

[97] Zn, Al, Mg, Ti, Zr, Nb, 및 W는 Li_6CoO_4 의 결정상인 역형석(anti-fluorite)의 격자 구조 내 Co 자리에 잘 치환되면서도 자체 산화수는 변하지 않는 특성을 가진다. 예를 들어, Zn은 Li_6ZnO_4 결정상이 존재하고, Li_6CoO_4 와의 합금도 쉽게 형성될 수 있으며, 그 산화수도 2+에서 변하지 않기 때문에 초기 충전 이후 Co^{4+} 양이온의 산화성을 효과적으로 억제할 수 있다.

[98]

[99] 상기 이종 원소는 리튬 코발트 산화물의 anti-fluorite 격자 구조 내에서 존재할 수 있는지 여부와, 전지의 충방전시 고정된 산화수를 가지는지 여부를 고려하여 선택될 수 있다.

[100] 일 예로, 상기 4주기 전이 금속 중 Zn은 Li_6ZnO_4 결정상이 존재하고, Li_6CoO_4 와의 합금도 쉽게 형성될 수 있으며, 그 산화수도 2+에서 변하지 않기 때문에 초기 충전 이후 Co^{4+} 양이온의 산화성을 효과적으로 억제할 수 있다.

[101] 다른 일 예로, 상기 조성을 충족하지 못하는 Li_5FeO_4 및 Li_6MnO_4 의 경우 anti-fluorite 격자 구조를 형성할 수 있다. 그런데, Mn은 2+, 3+, 4+, 및 7+의 복수의 산화수를 가지고, Fe은 2+ 및 3+의 복수의 산화수를 가진다. 그에 따라, 상기 리튬

코발트 산화물의 원재료인 CoO , MnO 및 Fe_2O_3 등을 혼합 후 소성시, Mn 또는 Fe가 산화되면서 Co^{2+} 양이온이 환원되어 단일 결정상의 anti-fluorite 격자 구조가 아닌 Co^0 , 즉 Co 금속이 생성될 수 있다. 단일 결정상의 합금된 Li_6CoO_4 가 생성되었더라도 Mn이나 Fe의 경우 작동 전압 내에서 산화수가 쉽게 변하기 때문에 초기 충전 이후 Co^{4+} 양이온의 산화성을 억제하기 어려울 수 있다.

[102]

[103] 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 상기 이종 원소는 5 몰% 내지 80 몰%로 포함될 수 있다.

[104] 결정상의 안정화 효과가 발현될 수 있도록 하기 위하여, 상기 이종 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 5 몰% 이상인 것이 바람직하다. 다만, 과량의 이종 원소가 도입될 경우 상기 리튬 전이 금속 산화물의 전기전도도가 저하하여 전극의 저항이 증가하고 전지의 성능이 열악해질 수 있다. 그러므로, 상기 이종 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 80 몰% 이하인 것이 바람직하다.

[105] 구체적으로, 상기 이종 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 5 몰% 이상, 혹은 10 몰% 이상, 혹은 15 몰% 이상; 그리고 80 몰% 이하, 혹은 70 몰% 이하, 혹은 60 몰% 이하일 수 있다.

[106] 바람직하게는, 상기 이종 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 10 몰% 내지 80 몰%, 혹은 10 몰% 내지 70 몰%, 혹은 15 몰% 내지 70 몰%, 혹은 15 몰% 내지 60 몰%일 수 있다.

[107]

[108] 나아가, 상기 이종 원소의 함량 범위 내에서 상기 메인 원소(4주기 전이 금속) 및 상기 서브 원소(2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소)의 함량 비가 결정될 수 있다.

[109] 일 예로, 상기 이종 원소 중 4주기 전이 금속은 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 10 몰% 내지 70 몰%로 포함될 수 있다.

[110] 결정상의 안정화 효과가 발현될 수 있도록 하기 위하여, 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 4주기 전이 금속의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 10 몰% 이상인 것이 바람직하다. 다만, 과량의 이종 원소가 도입될 경우 상기 리튬 전이 금속 산화물의 전기전도도가 저하하여 전극의 저항이 증가하고 전지의 성능이 열악해질 수 있다. 그러므로, 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 4주기 전이 금속의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 70 몰% 이하인 것이 바람직하다.

[111] 구체적으로, 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 4주기 전이 금속의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 10 몰% 이상, 혹은 15 몰% 이상, 혹은 20 몰% 이상; 그리고 70 몰% 이하, 혹은 50 몰% 이하, 혹은 30 몰% 이하일 수 있다.

- [112] 바람직하게는, 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 4주기 전이 금속의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 10 몰% 내지 70 몰%, 혹은 15 몰% 내지 70 몰%, 혹은 15 몰% 내지 50 몰%, 혹은 20 몰% 내지 50 몰%, 혹은 20 몰% 내지 30 몰%일 수 있다.
- [113]
- [114] 상기 리튬 전이 금속 산화물의 결정상의 안정화 효과는 상기 이종 원소의 함량에 비례할 것으로 기대될 수 있다. 그러나, 전기화학적으로 비활성인 Zn과 같은 이종 원소의 도입량이 증가할수록 초기 충전 용량이 상대적으로 감소하고 전기전도도가 감소하는 경향을 나타낼 수 있다.
- [115] 그러므로, 상기 이종 원소 중 상기 서브 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 1 몰% 이상인 것이 바람직하다.
- [116] 다만, 과량의 이종 원소가 도입될 경우 상기 리튬 전이 금속 산화물의 전기전도도가 저하하여 전극의 저항이 증가하고 전지의 성능이 열악해질 수 있다. 그러므로, 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 상기 서브 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 20 몰% 이하인 것이 바람직하다.
- [117] 구체적으로, 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 상기 서브 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 1 몰% 이상, 혹은 2 몰% 이상, 혹은 3 몰% 이상; 그리고 20 몰% 이하, 혹은 17 몰% 이하, 혹은 15 몰% 이하일 수 있다.
- [118] 바람직하게는, 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 상기 서브 원소의 함량은 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 1 몰% 내지 20 몰%, 혹은 2 몰% 내지 20 몰%, 혹은 2 몰% 내지 17 몰%, 혹은 3 몰% 내지 17 몰%, 혹은 3 몰% 내지 15 몰%일 수 있다.
- [119]
- [120] 상기 리튬 전이 금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:
- [121] [화학식 1]
- [122] $\text{Li}_6\text{Co}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{M}_y\text{O}_4$
- [123] 상기 화학식 1에서,
- [124] M은 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 또는 6주기 전이 금속이고,
- [125] x는 0.1 내지 0.7 이고,
- [126] y는 0.01 내지 0.2 이다.
- [127]
- [128] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 M은 Al, Mg, Ti, Zr, Nb, 및 W로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소일 수 있다.
- [129]
- [130] 상기 화학식 1에서 상기 x는 0.1 내지 0.7 이고, y는 0.01 내지 0.2 이다.
- [131] 구체적으로, 상기 x는 0.1 이상, 혹은 0.15 이상, 혹은 0.2 이상; 그리고 0.7 이하, 혹은 0.5 이하, 혹은 0.3 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 x는 0.1 내지 0.7,

혹은 0.15 내지 0.7, 혹은 0.15 내지 0.5, 혹은 0.2 내지 0.5, 혹은 0.2 내지 0.3 일 수 있다.

[132] 상기 y는 0.01 이상, 혹은 0.02 이상, 혹은 0.03 이상; 그리고 0.2 이하, 혹은 0.17 이하, 혹은 0.15 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 y는 0.01 내지 0.2, 혹은 0.02 내지 0.2, 혹은 0.02 내지 0.17, 혹은 0.03 내지 0.17, 혹은 0.03 내지 0.15 일 수 있다.

[133]

[134] 그리고, 상기 화학식 1에서, x+y 값은 0.05 이상, 혹은 0.10 이상, 혹은 0.15 이상, 혹은 0.20 이상; 그리고 0.80 이하, 혹은 0.70 이하, 혹은 0.60 이하, 혹은 0.50 이하인 것이 바람직할 수 있다.

[135] 즉, 상기 리튬 전이 금속 산화물의 결정상 안정화 효과의 발현을 위하여, 상기 화학식 1에서 x+y 값은 0.05 이상, 혹은 0.10 이상, 혹은 0.15 이상, 혹은 0.20 이상인 것이 바람직하다. 다만, 상기 x+y 값이 너무 클 경우, 상기 리튬 전이 금속 산화물의 전기전도도가 저하되어 전지의 성능이 저하할 수 있다. 그러므로, 상기 화학식 1에서 x+y 값은 0.80 이하, 혹은 0.70 이하, 혹은 0.60 이하, 혹은 0.50 이하인 것이 바람직하다.

[136] 구체적으로, 상기 화학식 1에서 x+y 값은 0.05 내지 0.80, 혹은 0.10 내지 0.80, 혹은 0.15 내지 0.80, 혹은 0.15 내지 0.70, 혹은 0.15 내지 0.60, 혹은 0.20 내지 0.60, 혹은 0.20 내지 0.50 일 수 있다.

[137]

[138] 바람직하게는, 상기 리튬 전이 금속 산화물은 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$, 및 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[139]

[140] 상기 리튬 전이 금속 산화물은 리튬 이차 전지의 충방전시 비가역적으로 리튬을 내놓는 특성을 가진다. 특히, 상기 리튬 전이 금속 산화물은 전해질과의 부반응이 억제되어 리튬 이차 전지의 안전성과 수명 특성의 향상을 가능하게 한다.

[141]

[142] II. 리튬 전이 금속 산화물의 제조 방법

[143]

[144] 발명의 다른 일 구현 예에 따르면,

[145] 리튬 산화물, 코발트 산화물 및 이중 원소 산화물을 고상 혼합하는 제1 단계; 및

[146] 상기 제1 단계에서 얻어진 혼합물을 불활성 분위기 및 550 °C 내지 750 °C의

온도 하에서 소성하여 상기 리튬 전이 금속 산화물을 얻는 제2 단계

[147] 를 포함하는, 상기 리튬 전이 금속 산화물의 제조 방법이 제공된다.

[148]

[149] 상기 제1 단계에서는 리튬 산화물, 코발트 산화물 및 이중 원소 산화물을

포함하는 원료 혼합물이 준비된다.

[150] 상기 리튬 산화물로는 Li_2O 와 같이 리튬을 포함하는 산화물이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[151] 또한, 상기 코발트 산화물로는 CoO 와 같이 코발트를 포함하는 산화물이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[152] 상기 이중 원소에 관한 사항은 상기 『I. 리튬 전이 금속 산화물』의 항목에서 설명된 내용으로 갈음한다.

[153] 상기 이중 원소 산화물로는 4주기 전이 금속 산화물; 및 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 원소의 산화물이 사용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 이중 원소 산화물로는 ZnO , Mg , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , 및 WO_3 와 같이 상기 이중 원소를 포함하는 산화물이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[154] 상기 원료 혼합물은 상기 『I. 리튬 전이 금속 산화물』에서 설명된 화학양론 비에 맞도록 상기 리튬 산화물, 상기 코발트 산화물 및 상기 이중 원소 산화물을 고상 혼합하여 준비된다.

[155]

[156] 상기 제2 단계에서는 상기 제1 단계에서 얻어진 원료 혼합물을 불활성 분위기 및 550 °C 내지 750 °C의 온도 하에서 소성함으로써 상기 리튬 전이 금속 산화물을 얻는다.

[157]

[158] 상기 제2 단계는 Ar , N_2 , Ne , 및 He 와 같은 불활성 기체를 사용하여 형성되는 불활성 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[159]

[160] 상기 제2 단계에서는, 상기 제1 단계에서 얻어진 혼합물을 불활성 분위기 하에서 1.4 °C/min 내지 2.0 °C/min의 승온 속도로 가열하여 상기 소성 온도에 도달하도록 하는 것이 바람직하다.

[161] 상기 승온 속도가 너무 느릴 경우 결정 시드가 천천히 형성되고 결정의 성장이 지속되어 입자가 너무 커질 수 있다. 그러므로, 상기 승온 속도는 1.4 °C/min 이상인 것이 바람직하다. 다만, 상기 승온 속도가 과도하게 빠를 경우 결정

시드가 매우 빠른 속도로 다량 생성되며, 입자의 성장 시간이 상대적으로 부족하여 결정성이 상대적으로 낮아지고 입자 크기도 상대적으로 작아질 수 있다. 그러므로, 상기 승온 속도는 $2.0\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이하인 것이 바람직하다.

[162] 구체적으로, 상기 승온 속도는 $1.40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이상, 혹은 $1.45\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이상, 혹은 $1.50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이상; 그리고 $2.00\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이하, 혹은 $1.95\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이하, 혹은 $1.90\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 승온 속도는 $1.40\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 내지 $2.00\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 혹은 $1.45\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 내지 $2.00\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 혹은 $1.45\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 내지 $1.95\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 혹은 $1.50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 내지 $1.95\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, 혹은 $1.50\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 내지 $1.90\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ 일 수 있다.

[163]

[164] 상기 소성은 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 하에서 수행될 수 있다.

[165] 적정한 속도로 결정 시드(seed)가 생성될 수 있도록 하기 위하여, 상기 소성 온도는 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상인 것이 바람직하다. 다만, 소성 온도가 과도하게 높을 경우 성장한 결정 입자들끼리 뭉치는 소결 현성이 일어날 수 있다. 그러므로, 상기 소성 온도는 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하인 것이 바람직하다.

[166] 구체적으로, 상기 소성 온도는 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 혹은 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상, 혹은 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상; 그리고 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 혹은 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하, 혹은 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 소성 온도는 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $750\text{ }^{\circ}\text{C}$, 혹은 $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, 혹은 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $720\text{ }^{\circ}\text{C}$, 혹은 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다.

[167]

[168] 상기 소성은 상기 소성 온도 하에서 2 시간 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 소성 시간은 이종 원소가 리튬 코발트 산화물에 합금 또는 도핑의 형태로 도입되어 결정이 안정화되는데 소요되는 시간을 고려하여 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 소성 시간은 2 시간 이상, 혹은 3 시간 이상, 혹은 4 시간 이상; 그리고 20 시간 이하, 혹은 19 시간 이하, 혹은 18 시간 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 소성 시간은 3 시간 내지 20 시간, 혹은 3 시간 내지 19 시간, 혹은 4 시간 내지 19 시간, 혹은 4 시간 내지 18 시간일 수 있다.

[169]

[170] 상기 제2 단계에서 얻어지는 상기 리튬 전이 금속 산화물은 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정에 의한 $1\text{ }\mu\text{m}$ 내지 $30\text{ }\mu\text{m}$ 의 누적 50% 입경(D50)을 가질 수 있다. 필요에 따라, 상기 리튬 전이 금속 산화물이 상기 D50 값의 범위에 해당하도록 분쇄 및 분급하는 단계가 수행될 수 있다.

[171] 너무 큰 비표면적으로 인해 전해질과의 부반응이 심화하는 것을 방지하기 위하여, 상기 D50 값은 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다. 다만, 입경이 너무 클 경우 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함한 양극재를 전류 집전체 상에 균일하게 코팅하기 어렵고, 건조 후 압연 과정에서 상기 전류 집전체의 손상을 유발할 수 있다. 그러므로, 상기 D50 값은 $30\text{ }\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.

[172] 구체적으로, 상기 리튬 전이 금속 산화물은 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 혹은 $3\text{ }\mu\text{m}$ 이상, 혹은 $5\text{ }\mu\text{m}$ 이상; 그리고 $30\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 혹은 $27\text{ }\mu\text{m}$ 이하, 혹은 $25\text{ }\mu\text{m}$ 이하의 상기 D50 값을 가질

수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬 전이 금속 산화물은 $3\ \mu\text{m}$ 내지 $30\ \mu\text{m}$, 혹은 $3\ \mu\text{m}$ 내지 $27\ \mu\text{m}$, 혹은 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $27\ \mu\text{m}$, 혹은 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$ 의 상기 D50 값을 가질 수 있다.

[173]

[174] 필요에 따라, 상기 상기 제2 단계에서 얻어진 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 세정하고 건조 하는 단계가 수행될 수 있다.

[175]

비제한적인 예로, 상기 세정 공정은 상기 화학식 1의 화합물 및 세정액을 1: 2 내지 1: 10의 중량비로 혼합하고 교반하는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 세정액으로는 증류수, 암모니아수 등이 사용될 수 있다. 상기 건조는 $100\ ^\circ\text{C}$ 내지 $200\ ^\circ\text{C}$ 혹은 $100\ ^\circ\text{C}$ 내지 $180\ ^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1 시간 내지 10 시간 동안 열처리하는 방법으로 수행될 수 있다.

[176]

[177] III. 리튬 이차 전지용 양극 첨가제

[178]

[179] 발명의 다른 일 구현 예에 따르면,

[180] 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 첨가제가 제공된다.

[181]

[182] 상기 리튬 전이 금속 산화물은 전해질과의 부반응을 최소화하여 리튬 이차 전지의 충방전시 양극에서의 가스 발생을 억제할 수 있다. 따라서, 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 첨가제는 리튬 이차 전지의 안전성과 수명 특성의 향상을 가능하게 한다.

[183]

[184] 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 첨가제는 리튬 이차 전지의 충방전시 비가역적으로 리튬을 내놓는 특성을 가진다. 그러므로, 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제는 리튬 이차 전지용 양극에 포함되어 예비 리튬화(prelithiation)를 위한 희생 양극재(sacrificial positive electrode materials)의 역할을 수행할 수 있다.

[185]

[186] 상기 리튬 전이 금속 산화물에 관한 사항은 상기 『I. 리튬 전이 금속 산화물』의 항목에서 설명된 내용으로 같음한다.

[187]

[188] 상기 리튬 전이 금속 산화물은 Li_6CoO_4 에 2종 이상의 이종 원소가 합금 또는 도핑되어 도입된 조성을 가진다.

[189]

상기 리튬 전이 금속 화합물은 4주기 전이 금속을 상기 이종 원소 중 메인 원소로 포함한다.

[190]

그리고, 상기 리튬 전이 금속 화합물은 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소를

상기 이종 원소 중 서브 원소로 포함한다.

[191]

[192] 구체적으로, 상기 4주기 전이 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한다.

[193] 그리고, 상기 2족 원소는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 13족 원소는 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 14족 원소는 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 5주기 전이 금속은 Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, 및 Cd로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고; 상기 6주기 전이 금속은 Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함한다.

[194] 바람직하게는, 리튬 코발트 산화물과의 합금 또는 도핑의 용이성 그리고 결정상의 안정화 측면에서, 상기 이종 원소 중 상기 메인 원소로 4주기 전이 금속인 Zn을 포함할 수 있고; 상기 서브 원소로 Al, Mg, Ti, Zr, Nb, 및 W로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소를 포함할 수 있다.

[195]

[196] 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 상기 이종 원소는 5 몰% 내지 80 몰%로 포함될 수 있다.

[197]

[198] 상기 이종 원소 중 4주기 전이 금속은 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 10 몰% 내지 70 몰%로 포함될 수 있다.

[199] 상기 이종 원소 중 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 이종 원소는 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 1 몰% 내지 20 몰%로 포함될 수 있다.

[200]

[201] 상기 리튬 전이 금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:

[202] [화학식 1]

[203] $\text{Li}_6\text{Co}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{M}_y\text{O}_4$

[204] 상기 화학식 1에서,

[205] M은 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 또는 6주기 전이 금속이고,

[206] x는 0.1 내지 0.7 이고,

[207] y는 0.01 내지 0.2 이다.

[208]

[209] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 M은 Al, Mg, Ti, Zr, Nb, 및 W로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소일 수 있다.

[210]

[211] 바람직하게는, 상기 리튬 전이 금속 산화물은 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$, 및 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[212]

[213] IV. 리튬 이차 전지용 양극

[214]

[215] 발명의 다른 일 구현 예에 따르면, 리튬 이차 전지용 양극이 제공된다.

[216]

[217] 상기 리튬 이차 전지용 양극은 양극 활물질, 바인더, 도전재, 및 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[218] 또한, 상기 리튬 이차 전지용 양극은 양극 활물질, 바인더, 도전재, 및 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제를 포함할 수 있다.

[219]

[220] 상기 리튬 전이 금속 산화물 및 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제는 리튬 이차 전지의 충방전시 비가역적으로 리튬을 내놓는 특성을 가진다. 그러므로, 상기 리튬 전이 금속 산화물 및 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제는 리튬 이차 전지용 양극에 포함되어 예비 리튬화(pre-lithiation)를 위한 희생 양극재(sacrificial positive electrode materials)의 역할을 수행할 수 있다.

[221]

[222] 바람직하게는, 상기 리튬 이차 전지용 양극은 양극 활물질, 도전재, 상기 희생 양극재, 및 바인더를 포함하는 양극재; 그리고, 상기 양극재를 지지하는 전류 집전체를 포함한다.

[223]

[224] 여기서, 상기 희생 양극재는 상기 리튬 전이 금속 산화물 또는 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제이다. 상기 희생 양극재에 관한 사항은 상기 『I. 리튬 전이 금속 산화물』 및 『III. 리튬 이차 전지용 양극 첨가제』의 항목에서 설명된 내용으로 갈음한다.

[225]

- [226] 고용량 전지로 갈수록 전지의 용량을 늘리기 위해 음극 내 음극 활물질의 비율을 더 높여야 하고, 이에 따라 SEI 층에 소모되는 리튬의 양도 따라 증가한다. 때문에 음극의 SEI 층에 소모되는 리튬의 양을 계산한 다음, 양극 쪽에 적용되어야 할 희생 양극재의 양을 역산하여 전지의 설계 용량을 정할 수 있다.
- [227]
- [228] 일 실시 예에 따르면, 상기 희생 양극재는 상기 양극재의 총 중량 대비 0 중량% 초과 15 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [229] 상기 SEI 층의 형성에 소모되는 비가역 리튬을 보상하기 위하여, 상기 희생 양극재의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 0 중량% 초과인 것이 바람직하다.
- [230] 다만, 상기 희생 양극재가 과량으로 포함될 경우, 가역적인 충방전 용량을 나타내는 상기 양극 활물질의 함량이 줄어들어 배터리의 용량이 감소하게 되고, 전지 내에 잔여 리튬이 음극에 플레이팅되어 전지의 쇼트를 유발하거나 안전성을 저해할 수 있다. 그러므로, 상기 희생 양극재의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 15 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [231] 구체적으로, 상기 희생 양극재의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 0 중량% 초과, 혹은 0.5 중량% 이상, 혹은 1 중량% 이상, 혹은 2 중량% 이상, 혹은 3 중량% 이상; 그리고, 15 중량% 이하, 혹은 12 중량% 이하, 혹은 10 중량% 이하일 수 있다.
- [232] 바람직하게는, 상기 희생 양극재의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 0.5 중량% 내지 15 중량%, 혹은 1 중량% 내지 15 중량%, 혹은 1 중량% 내지 12 중량%, 혹은 2 중량% 내지 12 중량%, 혹은 2 중량% 내지 10 중량%, 혹은 3 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.
- [233]
- [234] 상기 양극 활물질로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 리튬 이차 전지에 적용 가능한 것으로 알려진 화합물들이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.
- [235] 비제한적인 예로, 상기 양극 활물질은 $\text{NCM}(\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2)$, $\text{NCMA}(\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}]\text{O}_2)$, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_2 , $\text{LiNi}_{1-d}\text{Co}_d\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-d}\text{Mn}_d\text{O}_2$ (이 상에서 $0 \leq d < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-e}\text{Ni}_e\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-e}\text{Co}_e\text{O}_4$ (이 상 $0 < e < 2$), LiCoPO_4 , 및 LiFePO_4 등일 수 있다. 상기 양극 활물질로는 상술한 예들 중 1종 혹은 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [236] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극 활물질은 상기 양극재의 총 중량 대비 80 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다.
- [237] 구체적으로, 상기 양극 활물질의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 80 중량% 이상, 혹은 82 중량% 이상, 혹은 85 중량% 이상; 그리고, 95 중량% 이하, 혹은 93 중량% 이하, 혹은 90 중량% 이하일 수 있다.
- [238] 바람직하게는, 상기 양극 활물질의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 82 중량% 내지 95 중량%, 혹은 82 중량% 내지 93 중량%, 혹은 85 중량% 내지 93

중량%, 혹은 85 중량% 내지 90 중량%일 수 있다.

[239]

[240] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것이다.

[241] 상기 도전재로는 전지의 화학 변화를 야기하지 않으면서 전자 전도성을 가지는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 도전재는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 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 등일 수 있다. 상기 도전재로는 상술한 예들 중 1종 혹은 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[242] 상기 도전재의 함량은 적절한 수준의 도전성을 발현하면서도 배터리의 용량 감소를 유발하지 않는 범위에서 조절될 수 있다. 바람직하게는, 상기 도전재의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 1 중량% 내지 10 중량% 혹은 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[243]

[244] 상기 바인더는 상기 양극재를 상기 전류 집전체에 잘 부착시키기 위해 사용되는 것이다.

[245] 비제한적인 예로, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 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 등일 수 있다. 상기 바인더로는 상술한 예들 중 1종 혹은 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[246] 상기 바인더의 함량은 적절한 수준의 접착성을 발현하면서도 배터리의 용량 감소를 유발하지 않는 범위에서 조절될 수 있다. 바람직하게는, 상기 바인더의 함량은 상기 양극재의 총 중량 대비 1 중량% 내지 10 중량% 혹은 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[247]

[248] 상기 전류 집전체로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 리튬 이차 전지의 양극에 적용 가능한 것으로 알려진 소재가 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[249] 비제한적인 예로, 상기 전류 집전체로는 스테인리스 스틸; 알루미늄; 니켈; 티탄; 소성 탄소; 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[250] 바람직하게는, 상기 전류 집전체는 3 μm 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있다. 상기 양극재의 접착력을 높이기 위하여, 상기 전류 집전체는 그 표면에 미세한

요철이 형성된 것일 수 있다. 상기 전류 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[251]

[252] 상기 리튬 이차 전지용 양극은 상기 양극 활물질, 상기 도전재, 상기 희생 양극재, 및 바인더를 포함하는 양극재를 상기 전류 집전체 상에 적층하여 형성될 수 있다.

[253]

[254] V. 리튬 이차 전지

[255]

[256] 발명의 다른 일 구현 예에 따르면,

[257] 상기 리튬 이차 전지용 양극; 음극; 분리막; 및 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지가 제공된다.

[258]

[259] 상기 리튬 이차 전지는 상기 리튬 전이 금속 산화물 또는 상기 리튬 이차 전지용 양극 첨가제를 포함한 양극을 구비한다. 그에 따라, 상기 리튬 이차 전지는 충방전시 양극에서의 가스 발생이 억제될 수 있고, 향상된 안전성과 수명 특성을 나타낼 수 있다. 그리고, 상기 리튬 이차 전지는 높은 방전 용량, 우수한 출력 특성 및 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

[260]

[261] 그에 따라, 상기 리튬 이차 전지는 휴대 전화, 노트북 컴퓨터, 태블릿 컴퓨터, 모바일 배터리, 디지털 카메라와 같은 휴대용 전자 기기 분야; 및 전기 자동차, 전기 오토바이, 퍼스널 모빌리티 디바이스와 같은 이동 수단 분야에서 향상된 성능과 안전성을 갖는 에너지 공급원으로 이용될 수 있다.

[262]

[263] 상기 리튬 이차 전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 권취된 전극 조립체와, 상기 전극 조립체가 내장되는 케이스를 포함할 수 있다. 그리고, 상기 양극, 상기 음극 및 상기 분리막은 전해질에 함침되어 있을 수 있다.

[264]

[265] 상기 리튬 이차 전지는 각형, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[266]

[267] 상기 양극에 관한 사항은 상기 『IV. 리튬 이차 전지용 양극』의 항목에서 설명된 내용으로 갈음한다.

[268]

[269] 상기 음극은 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극재; 그리고 상기 음극재를 지지하는 전류 집전체를 포함할 수 있다.

[270]

[271] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금,

리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질, 및 전이 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[272] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소질 물질로서 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물을 예로 들 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소질 물질은 천연 흑연, 인조 흑연, 키쉬 흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 메조페이즈 피치(mesophase pitches), 메조페이즈 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 석유 또는 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes), 연화 탄소(soft carbon), 및 경화 탄소(hard carbon) 등일 수 있다.

[273] 상기 리튬 금속의 합금은 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, Sn, Bi, Ga, 및 Cd로 이루어진 군에서 선택되는 금속과 리튬의 합금일 수 있다.

[274] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질은 Si, Si-C 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이 금속, 희토류 원소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다; 단, Si는 제외한다), Sn, SnO_2 , Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이 금속, 희토류 원소, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다; 단, Sn은 제외한다.) 등일 수 있다. 그리고, 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 상기 예들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 Q 및 R은 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 등일 수 있다.

[275] 그리고, 상기 전이 금속 산화물은 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, 리튬 티타늄 산화물 등일 수 있다.

[276]

[277] 바람직하게는, 상기 음극은 탄소질 물질 및 규소 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[278] 여기서, 상기 탄소질 물질은, 앞서 예시된, 천연 흑연, 인조 흑연, 키쉬 흑연, 열분해 탄소, 메조페이즈 피치, 메조페이즈 피치계 탄소섬유, 탄소 미소구체, 석유 또는 석탄계 코크스, 연화 탄소, 및 경화 탄소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 물질이다. 그리고, 상기 규소 화합물은, 앞서 예시된 Si를 포함하는 화합물, 즉 Si, Si-C 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), 상기 Si-Q 합금, 이들의 혼합물, 또는 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 의 혼합물일 수 있다.

[279]

[280] 일 실시 예에 따르면, 상기 음극 활물질은 상기 음극제의 총 중량 대비 85 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.

[281] 구체적으로, 상기 음극 활물질의 함량은 상기 음극제의 총 중량 대비 85 중량%

이상, 혹은 87 중량% 이상, 혹은 90 중량% 이상; 그리고, 98 중량% 이하, 혹은 97 중량% 이하, 혹은 95 중량% 이하일 수 있다.

[282] 바람직하게는, 상기 음극 활물질의 함량은 상기 음극재의 총 중량 대비 85 중량% 내지 97 중량%, 혹은 87 중량% 내지 97 중량%, 혹은 87 중량% 내지 95 중량%, 혹은 90 중량% 내지 95 중량%일 수 있다.

[283]

[284] 상기 음극재에 포함되는 상기 도전제와 상기 바인더, 그리고 상기 전류 집전체에 대해서는 상기 『IV. 리튬 이차 전지용 양극』의 항목에서 설명된 내용으로 갈음한다.

[285]

[286] 상기 분리막은 양극과 음극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공한다. 상기 분리막으로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 리튬 이차 전지의 세퍼레이터에 적용 가능한 것으로 알려진 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 상기 분리막은 전해질의 이온 이동에 대해 낮은 저항을 가지면서 전해질에 대한 젖음성이 우수한 것이 바람직하다.

[287] 구체적으로는 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-부텐 공중합체, 에틸렌-헥센 공중합체, 에틸렌-메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조된 다공성 고분자 필름일 수 있다. 상기 분리막은 상기 다공성 고분자 필름이 2 층 이상으로 적층된 다층막일 수 있다. 상기 분리막은 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등을 포함하는 부직포일 수 있다. 그리고, 상기 분리막은 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 코팅된 것일 수 있다.

[288]

[289] 한편, 상기 전해질로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 리튬 이차 전지에 적용 가능한 것으로 알려진 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질은 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 젤형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등일 수 있다.

[290]

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

[292]

[293] 상기 비수성 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다.

[294] 구체적으로, 상기 비수성 유기 용매는 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 및 ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone)과 같은 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 및 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran)과 같은 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone)과 같은 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 및

플루오로벤젠(fluorobenzene)과 같은 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 메틸 에틸 카보네이트(methyl ethyl carbonate, MEC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 및 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)와 같은 카보네이트계 용매; 에틸알코올 및 이소프로필 알코올과 같은 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다)과 같은 니트릴류; 디메틸포름아미드와 같은 아미드류; 1,3-디옥솔란과 같은 디옥솔란류; 및 설폴란(sulfolane) 등일 수 있다.

[295]

[296] 상기 예들 중에서도 상기 비수성 유기 용매로 카보네이트계 용매가 바람직하게 사용될 수 있다.

[297]

특히, 전지의 충방전 성능 및 상기 희생 양극재와의 상용성을 고려하여, 상기 비수성 유기 용매로는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트) 및 저점도의 선형 카보네이트(예를 들어, 에틸 메틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트)의 혼합물이 바람직하게 사용될 수 있다. 이 경우 상기 환형 카보네이트와 상기 선형 카보네이트를 1:1 내지 1:9의 부피 비로 혼합하여 사용하는 것이 상승한 성능의 발현에 유리할 수 있다.

[298]

또한, 상기 비수성 유기 용매로는 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 1:2 내지 1:10의 부피 비로 혼합한 것; 또는 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 1~3 : 1~9 : 1의 부피 비로 혼합한 것이 바람직하게 사용될 수 있다.

[299]

[300] 상기 전해질에 포함되는 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 한다.

[301]

구체적으로, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSI, lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiCl , LiI , 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등일 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiFSI, 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[302]

상기 리튬염은 상기 전해질에 0.1 M 내지 2.0 M의 농도로 포함될 수 있다. 상기 농도 범위로 포함되는 리튬염은, 상기 전해질에 적절한 전도도와 점도를 부여함으로써 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있게 한다.

[303]

[304] 선택적으로, 상기 전해질에는 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 한 첨가제들이 포함될 수 있다.

[305] 예를 들어, 상기 첨가제는 디플루오로 에틸렌카보네이트와 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(n-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, 삼염화 알루미늄 등일 수 있다. 상기 첨가제는 상기 전해질의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[306]

발명의 효과

[307] 본 발명에 따른 리튬 전이 금속 산화물은 이중 원소가 도입되어 안정화된 격자 구조를 유지할 수 있음에 따라 전해질과의 부반응을 최소화하여 리튬 이차 전지의 충방전시 가스 발생을 억제할 수 있다. 상기 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 첨가제는 리튬 이차 전지의 안전성과 수명 특성의 향상을 가능하게 한다.

[308]

도면의 간단한 설명

[309] 도 1은 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2의 리튬 이차 전지의 비가역 용량과 가스 발생량의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

[310] 도 2는 실시예 6 내지 12에 따른 리튬 이차 전지의 비가역 용량과 가스 발생량의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

[311] 도 3은 실시예 13 및 비교예 3 내지 6의 리튬 이차 전지의 충방전 사이클 누적에 따른 용량 유지율(cycle retention)을 나타낸 그래프이다.

[312]

발명의 실시를 위한 형태

[313] 이하 발명의 구체적인 실시예들을 통해 발명의 작용과 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 이해를 돕기 위한 예시로서 제시되는 것이다. 이하의 실시예들을 통해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것을 의도하지 않으며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 통상의 기술자에게 있어서 명백할 것이다.

[314]

[315] 실시예 1

[316] (1) 리튬 전이 금속 산화물 합성

[317] Li_2O , CoO , ZnO 및 MgO 를 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Zn} : \text{Mg} = 6 : 0.77 : 0.2 : 0.03$ 의 몰비로 고상 혼합하여 원료 혼합물을 준비하였다.

[318] 상기 원료 혼합물을 Ar 분위기 하에서 $1.6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 6 시간 동안 승온시킨 후, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 12 시간 동안 소성하여 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$ 인 리튬 전이 금속 산화물을 얻었다.

- [319] 분쇄기(Jaw crusher)을 이용하여 상기 리튬 전이 금속 산화물을 분쇄한 후 분체기(sieve shaker)를 이용하여 분급하였다.
- [320]
- [321] (2) 리튬 이차 전지 제조
- [322] 양극 첨가제로 상기 리튬 전이 금속 산화물($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$), 도전제로 카본블랙, 및 바인더로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF)를 95 : 3 : 2의 중량비로 유기용매(N-메틸피롤리돈)에 혼합하여 양극재 슬러리를 제조하였다. 두께 15 μm 의 알루미늄 호일인 전류 집전체의 일면에 상기 양극재 슬러리를 도포하고, 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다. 참고로, 본 실험에서는 상기 양극재에 양극 활물질을 첨가하지 않았다. 양극 활물질을 첨가한 것은 하기 실시예 6에 제시된다.
- [323] 음극 활물질로 천연 흑연, 도전제로 카본블랙, 바인더로 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)를 95 : 3 : 2의 중량비로 유기용매(N-메틸피롤리돈)에 혼합하여 음극재 슬러리를 제조하였다. 두께 15 μm 의 구리 호일인 전류 집전체의 일면에 상기 음극재 슬러리를 도포하고, 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.
- [324] 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 3 : 4 : 3의 부피 비로 혼합한 비수성 유기 용매를 준비하였다. 상기 비수성 유기 용매에 0.7 M 농도의 LiPF_6 및 0.5 M 농도의 LiFSI인 리튬염을 용해시켜 전해질을 제조하였다.
- [325] 상기 양극과 음극 사이에 분리막인 다공성 폴리에틸렌을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시켰다. 상기 케이스 내부에 상기 전해질을 주입하여 파우치 셀 형태의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [326]
- [327] 실시예 2
- [328] MgO 대신 Al_2O_3 를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [329]
- [330] 실시예 3
- [331] MgO 대신 TiO_2 를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$ 인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [332]
- [333] 실시예 4
- [334] MgO 대신 ZrO_2 를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$ 인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[335]

[336] 실시예 5

[337] MgO 대신 Nb₂O₅를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) Li₆Co_{0.77}Zn_{0.2}Nb_{0.03}O₄인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[338]

[339] 실시예 6

[340] Li₂O, CoO, ZnO 및 Al₂O₃를 Li : Co : Zn : Al = 6 : 0.7 : 0.25 : 0.05의 몰비로 고상 혼합한 원료 혼합물을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) Li₆Co_{0.7}Zn_{0.25}Al_{0.05}O₄인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[341]

[342] 실시예 7

[343] Al₂O₃ 대신 MgO를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 (1) Li₆Co_{0.7}Zn_{0.25}Mg_{0.05}O₄인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[344]

[345] 실시예 8

[346] Li₂O, CoO, ZnO 및 TiO₂를 Li : Co : Zn : Ti = 6 : 0.72 : 0.25 : 0.03의 몰비로 고상 혼합한 원료 혼합물을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) Li₆Co_{0.72}Zn_{0.25}Ti_{0.03}O₄인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[347]

[348] 실시예 9

[349] TiO₂ 대신 ZrO₂를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 8과 동일한 방법으로 (1) Li₆Co_{0.72}Zn_{0.25}Zr_{0.03}O₄인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[350]

[351] 실시예 10

[352] Li₂O, CoO, ZnO 및 Al₂O₃를 Li : Co : Zn : Al = 6 : 0.65 : 0.3 : 0.05의 몰비로 고상 혼합한 원료 혼합물을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) Li₆Co_{0.65}Zn_{0.3}Al_{0.05}O₄인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[353]

[354] 실시예 11

[355] Li₂O, CoO, ZnO 및 Al₂O₃를 Li : Co : Zn : Al = 6 : 0.65 : 0.25 : 0.1의 몰비로 고상 혼합한 원료 혼합물을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) Li₆Co_{0.65}Zn_{0.25}Al_{0.1}O₄인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로

포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[356]

[357] 실시예 12

[358] Li_2O , CoO , ZnO 및 Al_2O_3 를 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Zn} : \text{Al} = 6 : 0.6 : 0.3 : 0.1$ 의 몰비로 고상 혼합한 원료 혼합물을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$ 인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[359]

[360] 실시예 13

[361] 양극의 제조시 양극 활물질을 더 첨가하고 음극의 제조시 음극 활물질의 조성을 변경한 것을 제외하고, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[362] 구체적으로, 양극 활물질로 NCMA($\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}]\text{O}_2$)계 화합물, NTA-X12M, L&F), 양극 첨가제로 상기 리튬 전이 금속 산화물($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$), 도전제로 카본블랙, 및 바인더로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF)를 93.8 : 1.2 : 3 : 2의 중량비로 유기용매(N-메틸피롤리돈)에 혼합하여 양극제 슬러리를 제조하였다. 두께 $15\ \mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일인 전류 집전체의 일면에 상기 양극제 슬러리를 도포하고, 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[363] 음극 활물질로 천연 흑연과 SiO 의 혼합물(중량비=9:1), 도전제로 카본블랙, 바인더로 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)를 95 : 3 : 2의 중량비로 유기용매(N-메틸피롤리돈)에 혼합하여 음극제 슬러리를 제조하였다. 두께 $15\ \mu\text{m}$ 의 구리 호일인 전류 집전체의 일면에 상기 음극제 슬러리를 도포하고, 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.

[364] 상기 양극과 음극 사이에 분리막인 다공성 폴리에틸렌을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시켰다. 상기 케이스 내부에 상기 전해질을 주입하여 파우치 셀 형태의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[365]

[366] 비교예 1

[367] ZnO 및 MgO 를 첨가하지 않고, Li_2O 및 CoO 를 $\text{Li} : \text{Co} = 6 : 1$ 의 몰비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) Li_6CoO_4 인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[368]

[369] 비교예 2

[370] MgO 를 첨가하지 않고, Li_2O , CoO 및 ZnO 를 $\text{Li} : \text{Co} : \text{Zn} = 6 : 0.7 : 0.3$ 의 몰비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 (1) $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ 인 리튬 전이 금속 산화물과 (2) 이를 양극 첨가제로 포함한 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[371]

[372] 비교예 3

[373] 양극의 제조시 양극 첨가제로 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 대신 상기 비교예 1에서 얻은 Li_6CoO_4 를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[374]

[375] 비교예 4

[376] 양극의 제조시 양극 첨가제로 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ 대신 상기 비교예 2에서 얻은 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$ 를 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[377]

[378] 비교예 5

[379] 양극의 제조시 양극 활물질로 NCMA($\text{Li}[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}]\text{O}_2$)계 화합물, NTA-X12M, L&F), 양극 첨가제로 상기 리튬 전이 금속 산화물($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$) 대신 DN2O (Li_2NiO_2 , 포스코 케미칼), 도전제로 카본블랙, 및 바인더로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF)를 91.2 : 3.8 : 3 : 2의 중량비로 혼합한 것을 제외하고, 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[380]

[381] 비교예 6

[382] 양극의 제조시 상기 양극 첨가제를 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예 13과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[383]

[384] 시험예 1

[385] 실시예 1 내지 12, 비교예 1 및 2의 리튬 이차 전지에 대하여 아래와 같은 방법으로 충방전 cycle 누적에 따른 누적 가스 발생량을 측정하였으며, 측정된 누적 충전 용량에 따른 가스 발생량을 표 1, 도 1 및 도 2에 나타내었다. 고온 저장 시간에 따른 누적 가스 발생량은 표 2에 표시하였다.

[386]

[387] (1) Formation(초기 충전) 용량 및 충방전 용량 측정

[388] 파우치 셀 형태의 리튬 이차 전지를 45 °C 하에서 0.1 C로 4.25 V 까지 정전류-정전압 충전 및 2.5 V까지 정전류 방전, 충방전 간 20 분 휴식하여 사이클을 수행한 후, formation 용량 및 충방전 용량을 측정하였다.

[389]

[390] (2) 충방전 누적에 따른 누적 가스 발생량 측정

[391] 상기 (1)의 충방전 조건으로 리튬 이차 전지를 작동시킨 후, 가스 발생량을 측정하고자 하는 시점에서의 파우치 셀을 방전 상태에서 잠시 회수하였다. 비중계(MATSUHAKU, TWD-150DM)를 이용하여, 상기 파우치 셀의 원래 무게와 물 속에서의 무게 차이를 측정하고 상기 파우치 셀 내의 부피의 변화를 계산하였으며, 부피의 변화량을 전극 활물질 무게로 나누어 무게당 가스

발생량을 계산하였다.

[392]

[393] (3) 고온 저장에 따른 누적 가스 발생량 측정

[394] 파우치 셀 형태의 리튬 이차 전지를 45 °C 온도 조건에서 0.1 C로 4.25 V 까지

정전류-전전압 충전한 후, 회수하여 formation 용량을 측정한 후 60 °C 챔버에 보관한다. 1 주일 간격으로 리튬 이차 전지를 챔버에서 꺼내어

비중계(MATSUHAKU, TWD-150DM)를 이용하여 상기 파우치 셀의 원래 무게와 물 속에서의 무게 차이를 측정하고 상기 파우치 셀 내의 부피의 변화를 계산하였으며, 부피의 변화량을 전극 활물질 무게로 나누어 무게당 가스 발생량을 계산하였다.

[395]

[396] 하기 표 1은 formation(0th충방전) 후 1st, 2nd, 10th, 30th 및 50th 누적 사이클 후의 누적 가스 발생량을 나타낸 것이다.

[397] [표1]

	Formation		누적 가스 발생량 (mL/g)				
	용량 (mAh/g)	가스 발생량 (mL/g)	1st	2nd	10th	30th	50th
실시예 1 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$)	805.5	95.8	-0.22	-0.28	0.07	0.39	0.56
실시예 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$)	746.6	85.1	-0.04	-0.14	-0.06	0.11	0.16
실시예 3 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	770.3	102.5	-0.08	-0.13	0.16	0.47	0.85
실시예 4 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	763.1	91.8	-0.23	-0.22	0.17	0.64	0.83
실시예 5 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$)	771.3	92.1	-0.33	-0.16	0.11	0.58	0.89
실시예 6 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	822.6	113.1	-0.10	-0.14	-0.07	0.05	0.25
실시예 7 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$)	808.6	105.6	-0.11	0.03	0.05	0.36	0.53
실시예 8 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	801.0	107.0	-0.08	-0.07	0.35	0.92	0.97
실시예 9 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	787.6	105.4	-0.03	-0.04	0.45	1.16	1.46
실시예 10 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	813.7	98.4	-0.35	-0.49	-0.16	-0.41	-0.28
실시예 11 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	818.3	96.5	-0.03	-0.23	0.02	-0.09	-0.06
실시예 12 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	807.2	96.2	-0.25	-0.19	-0.01	0.02	0.04

비교예 1 (Li_6CoO_4)	903.0	129.1	5.92	6.91	8.04	9.17	10.10
비교예 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$)	827.9	105.0	-0.16	-0.19	0.44	1.68	2.11

- [398] 상기 표 1 및 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5는 비교예 1 및 2에 비하여 초기 충전 용량이 작았다. 그러나, 50th cycle 이후 누적 가스 발생량은 실시예 1 내지 5 모두 1 mL/g 내로 현저히 우수한 가스 저감 효과를 나타내었다. 특히, 실시예 1은 실시예들 중 가장 큰 초기 충전 용량을 가지며, 누적 가스 발생량도 비교적 적었다. 실시예 2는 초기 충전 용량이 다소 낮았으나 누적 가스 발생량이 가장 낮아 우수한 가스 저감 효과를 갖는 것으로 확인되었다.
- [399] 상기 표 1 및 도 2에 나타난 바와 같이, Ti와 Zr의 경우 이중 원소 추가에 의한 추가적인 가스 감소의 효과는 상대적으로 미미하였다. 실시예 6, 10, 11, 및 12를 참고하면, Al의 몰 함량이 높을수록 가스 저감에 탁월한 효과를 보이는 것으로 확인되었다.
- [400]
- [401] 하기 표 2는 formation(0th 충전) 후 60 °C에서 보관하여 1주, 2주, 3주 및 4주 후의 누적 가스 발생량을 나타낸 것이다.

[402] [표2]

	누적 가스 발생량 (mL/g)			
	1주	2주	3주	4주
실시예 1 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.46	-0.38	0.35	0.42
실시예 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.04	-0.04	0.69	0.56
실시예 3 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.13	-0.01	0.44	0.42
실시예 4 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.27	0.31	0.67	0.72
실시예 5 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.29	0.02	0.20	0.35
실시예 6 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	-0.52	-0.28	-0.22	-0.23
실시예 7 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$)	-0.35	-0.23	0.25	0.26
실시예 8 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.10	0.26	0.91	1.14
실시예 9 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$)	-0.11	0.27	1.00	1.23
실시예 10 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)	-0.80	0.10	0.11	0.21
실시예 11 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	-0.60	-0.45	-0.69	-0.08
실시예 12 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$)	-0.58	-0.23	-0.17	-0.21
비교예 1 (Li_6CoO_4)	9.95	10.19	9.70	9.56
비교예 2 ($\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{O}_4$)	-0.15	-0.12	0.50	1.04

[403] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5는 60 °C의 고온 저장에서의 누적 가스 발생량이 1 mL/g 이내로 비교예 1 및 2에 비하여 현저히 우수한 가스

저감 효과를 갖는 것으로 확인되었다.

[404] 실시예 6 내지 12를 참고하면, AI이 도입된 리튬 전이 금속 산화물의 경우 고온 저장에서의 가스 저감에 탁월한 효과를 보이는 것으로 확인되었다.

[405]

[406] 시험예 2

[407] 양극 활물질과 양극 첨가제를 혼합하여 적용한 실시예 13 및 비교예 3 내지 6의 리튬 이차 전지에 대하여 아래와 같은 방법으로 충방전 cycle 누적에 따른 용량 유지율(cycle retention) 및 누적 가스 발생량을 측정하였으며, 측정된 용량 유지율 및 누적 가스 발생량을 도 3 및 표 3에 나타내었다.

[408]

[409] (1) Formation(초기 충전) 용량 및 충방전 용량 측정

[410] 파우치 셀 형태의 리튬 이차 전지를 45 °C 온도 조건에서 0.1 C로 4.25 V 까지 정전류-정전압 충전 및 2.5 V까지 정전류 방전, 충방전 간 20 분 휴식하여 사이클을 수행한 후, formation 용량 및 100th cycle 까지의 충방전 용량을 측정하였다.

[411]

[412] (2) 충방전 누적에 따른 누적 가스 발생량 측정

[413] 상기 (1)의 충방전 조건으로 리튬 이차 전지를 작동시킨 후, 가스 발생량을 측정하고자 하는 시점에서의 파우치 셀을 방전 상태에서 잠시 회수하였다. 비중계(MATSUHAKU, TWD-150DM)를 이용하여, 상기 파우치 셀의 원래 무게와 물 속에서의 무게 차이를 측정하고 상기 파우치 셀 내의 부피의 변화를 계산하였으며, 부피의 변화량을 전극 활물질 무게로 나누어 무게당 가스 발생량을 계산하였다.

[414]

[415] (3) 고온 저장에 따른 누적 가스 발생량 측정

[416] 파우치 셀 형태의 리튬 이차 전지를 45 °C 온도 조건에서 0.1 C로 4.25 V 까지 정전류-정전압 충전한 후, 회수하여 formation 용량을 측정한 후 60 °C 챔버에 보관한다. 1 주일 간격으로 리튬 이차 전지를 챔버에서 꺼내어

비중계(MATSUHAKU, TWD-150DM)를 이용하여 상기 파우치 셀의 원래 무게와 물 속에서의 무게 차이를 측정하고 상기 파우치 셀 내의 부피의 변화를 계산하였으며, 부피의 변화량을 전극 활물질 무게로 나누어 무게당 가스 발생량을 계산하였다.

[417]

[418] 하기 표 3은 formation(0th 충방전) 용량, 이후 50th 및 100th 누적 사이클 후의 누적 가스 발생량 및 100th cycle 후의 방전 용량 유지율을 나타낸 것이다.

[419] [표3]

	Formation 용량 (mAh/g)		가스 발생량 (mL/g)		용량 유지율 @ 100th cycle
	충전용 량	방전용 량	50th	100th	
실시예 13 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.25} Al _{0.05} O ₄)	243.5	214.8	0.05	0.07	91.7
비교예 3 (NCMA+Li ₆ CoO ₄)	243.3	215.4	0.03	0.24	88.5
비교예 4 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.3} O ₄)	243.4	214.9	0.14	0.16	88.2
비교예 5 (NCMA+DN20)	242.2	214.5	0.02	0.11	86.3
비교예 6 (NCMA)	236.0	201.3	0.10	0.20	86.2

[420] 상기 표 3 및 도 3에 나타난 바와 같이, 실시예 13 및 비교예 3 내지 5의 방전용량은 양극 첨가제(희생 양극제)를 적용하지 않은 비교예 6에 비해 더 크게 나타났다. 이는 음극에서 SEI 층 형성에 소비되는 비가역 리튬을 희생 양극제가 보상해주는 것이라 볼 수 있다.

[421] 반면 비교예 6의 경우 비가역 리튬을 보상해 줄 희생 양극제가 없기 때문에 양극제에서의 리튬을 소비하게 되어 방전용량의 감소가 일어나 201.3 mAh/g의 방전용량을 나타냈다.

[422] 실시예 13의 100th cycle에서의 누적 가스발생량은 0.07 mL/g으로써, 비교예 3의 0.24 mL/g 및 비교예 4의 0.16 mL/g 보다 적었으며, 희생 양극제를 적용하지 않은 비교예 6의 0.20 mL/g 보다도 적은 수치이다. 이는 실시예 13에서 비교예 4의 Zn가 도입된 Li₆Co_{0.7}Zn_{0.3}O₄에 Al을 추가로 도입함으로써 Zn만 도입하였을 때보다 초기 충전 후 형성된 CoO₂를 더 효과적으로 안정화하여 전해질과의 부반응을 효과적으로 방지하고, 이로 인한 추가적인 가스 발생을 억제함에 따른 것으로 볼 수 있다.

[423] 비교예 5의 50th cycle에서의 누적 가스발생량은 0.02 mL/g로 가장 적으나, 50th cycle에서 100th cycle에서의 가스 발생 증가량이 0.09 mL/g로써, 이후 가스 발생이 지속적으로 증가할 가능성이 있다. 이는 비교예 3도 마찬가지이다. 반면 실시예 13의 경우 50th cycle부터 100th cycle까지의 가스 발생 증가량이 0.02 mL/g으로, 충방전 cycle이 지속될수록 가스 발생이 억제되고 있다고 볼 수 있다.

[424]

[425] Co계 희생 양극재가 적용된 실시예 13, 비교예 3, 및 비교예 4에서는 100th cycle에서의 용량 유지율이 88.2 % 이상으로 나타났다. Ni계 희생 양극재가 적용된 비교예 5와 희생 양극재를 적용하지 않은 비교예 6은 용량 유지율이 각각 86.3% 및 86.2%로 실시예 13에 비하여 현저히 낮게 나타났다. 특히 Al을 추가로 도입한 실시예 13의 경우 용량 유지율이 91.7%로 크게 개선됨을 확인하였다. 이는 앞서 누적 가스 발생량에서 보았듯이, Al의 추가 도입으로 초기 충전 이후의 결정상을 안정화함으로써 전해질과의 부반응을 방지하기 때문이라고 생각할 수 있다.

[426] 이로부터 Co계 희생 양극재, 특히 상기 화학식 1의 조성을 가지는 희생 양극재를 실제 양극재가 포함된 리튬 이차 전지에 적용하였을 때, 초기 방전 용량을 보전해주며, 전지 내에서의 가스 발생량이 억제될 뿐만 아니라, 100th cycle 이후 용량 유지율 또한 우수함을 확인할 수 있다.

[427]

[428] 하기 표 4는 formation(0th 충전) 후 72 °C에서 보관하여 1주, 2주, 3주 및 4주 후의 누적 가스 발생량을 나타낸 것이다.

[429] [표4]

	누적 가스 발생량 (mL/g)			
	1주	2주	3주	4주
실시예 13 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.25} Al _{0.05} O ₄)	0.09	0.12	0.12	0.15
비교예 3 (NCMA+Li ₆ CoO ₄)	1.07	1.38	1.78	2.01
비교예 4 (NCMA+Li ₆ Co _{0.7} Zn _{0.3} O ₄)	0.11	0.14	0.18	0.22
비교예 5 (NCMA+DN20)	0.54	0.65	0.80	0.82
비교예 6 (NCMA)	0.21	0.29	0.53	0.55

[430] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 13은 4주 후 누적 가스 발생량이 0.15 mL/g 로 가장 적었다. 이는 충방전 cycle 결과와 마찬가지로 Li₆CoO₄에 도입된 이종 원소가 초기 충전 후 형성된 CoO₂를 효과적으로 안정화하여 전해질과의 부반응을 방지하고, 이로 인한 추가적인 가스 발생을 억제하기 때문이라고 할 수 있다.

[431] 또한, 실시예 13은 희생 양극재를 적용하지 않은 비교예 6 보다도 가스가 더 적게 발생하였는데, 이는 실험 오차일 수 있으며, 혹은 리튬 이차 전지에 포함된

양극 첨가제가 가스 발생 억제 뿐만 아니라 발생한 가스를 흡수할 가능성이 있는 것으로 예상된다.

[432]

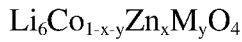
[433] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

- [청구항 1] 이종 원소를 포함한 리튬 코발트 산화물로서,
상기 이종 원소는, 4주기 전이 금속; 및 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소,
5주기 전이 금속, 및 6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종
이상을 포함하는,
리튬 전이 금속 산화물.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 4주기 전이 금속은 Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, 및 Zn으로
이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고,
상기 2족 원소는 Mg, Ca, Sr, 및 Ba로 이루어진 군에서 선택되는 1종
이상을 포함하고,
상기 13족 원소는 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을
포함하고,
상기 14족 원소는 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을
포함하고,
상기 5주기 전이 금속은 Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, 및 Cd로
이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하고,
상기 6주기 전이 금속은 Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, 및 Au로 이루어진
군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는,
리튬 전이 금속 산화물.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 이종 원소는, Zn; 및 Al, Mg, Ti, Zr, Nb, 및 W로 이루어진 군에서
선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬 전이 금속 산화물.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 이종 원소는 상기 리튬 전이 금속 산화물에서 리튬을 제외한 금속
원소 전체를 기준으로 5 몰% 내지 80 몰%로 포함되는, 리튬 전이 금속
산화물.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 이종 원소 중 4주기 전이 금속은 상기 리튬 전이 금속 산화물에서
리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 10 몰% 내지 70 몰%로
포함되고;
상기 이종 원소 중 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 및
6주기 전이 금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 원소는 상기
리튬 전이 금속 산화물에서 리튬을 제외한 금속 원소 전체를 기준으로 1
몰% 내지 20 몰%로 포함되는,
리튬 전이 금속 산화물.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,

상기 리튬 전이 금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는, 리튬 전이 금속 산화물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 2족 원소, 13족 원소, 14족 원소, 5주기 전이 금속, 또는 6주기 전이 금속이고,

x는 0.1 내지 0.7 이고,

y는 0.01 내지 0.2 이다.

[청구항 7]

제 6 항에 있어서,

상기 M은 Al, Mg, Ti, Zr, Nb, 및 W로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 리튬 전이 금속 산화물.

[청구항 8]

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 전이 금속 산화물은 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.25}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.6}\text{Zn}_{0.3}\text{Al}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.7}\text{Zn}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.72}\text{Zn}_{0.25}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Zr}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.77}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.76}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.75}\text{Zn}_{0.2}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.67}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.03}\text{O}_4$, $\text{Li}_6\text{Co}_{0.66}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.04}\text{O}_4$, 및 $\text{Li}_6\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.3}\text{W}_{0.05}\text{O}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함하는, 리튬 전이 금속 산화물.

[청구항 9]

리튬 산화물, 코발트 산화물 및 이종 원소 산화물을 고상 혼합하는 제1 단계; 및

상기 제1 단계에서 얻어진 혼합물을 불활성 분위기 및 550 °C 내지 750 °C의 온도 하에서 소성하여 제 1 항에 따른 리튬 전이 금속 산화물을 얻는 제2 단계

를 포함하는, 리튬 전이 금속 산화물의 제조 방법.

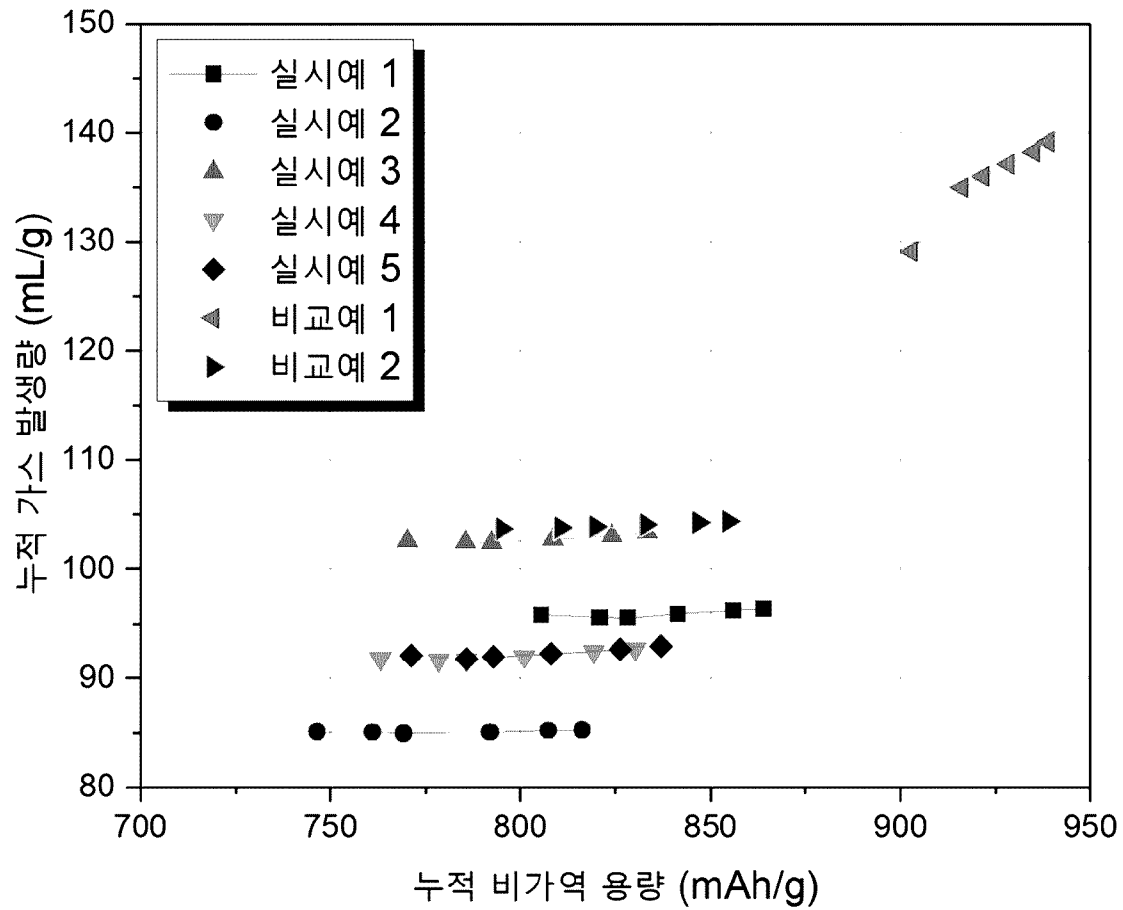
[청구항 10]

제 9 항에 있어서,

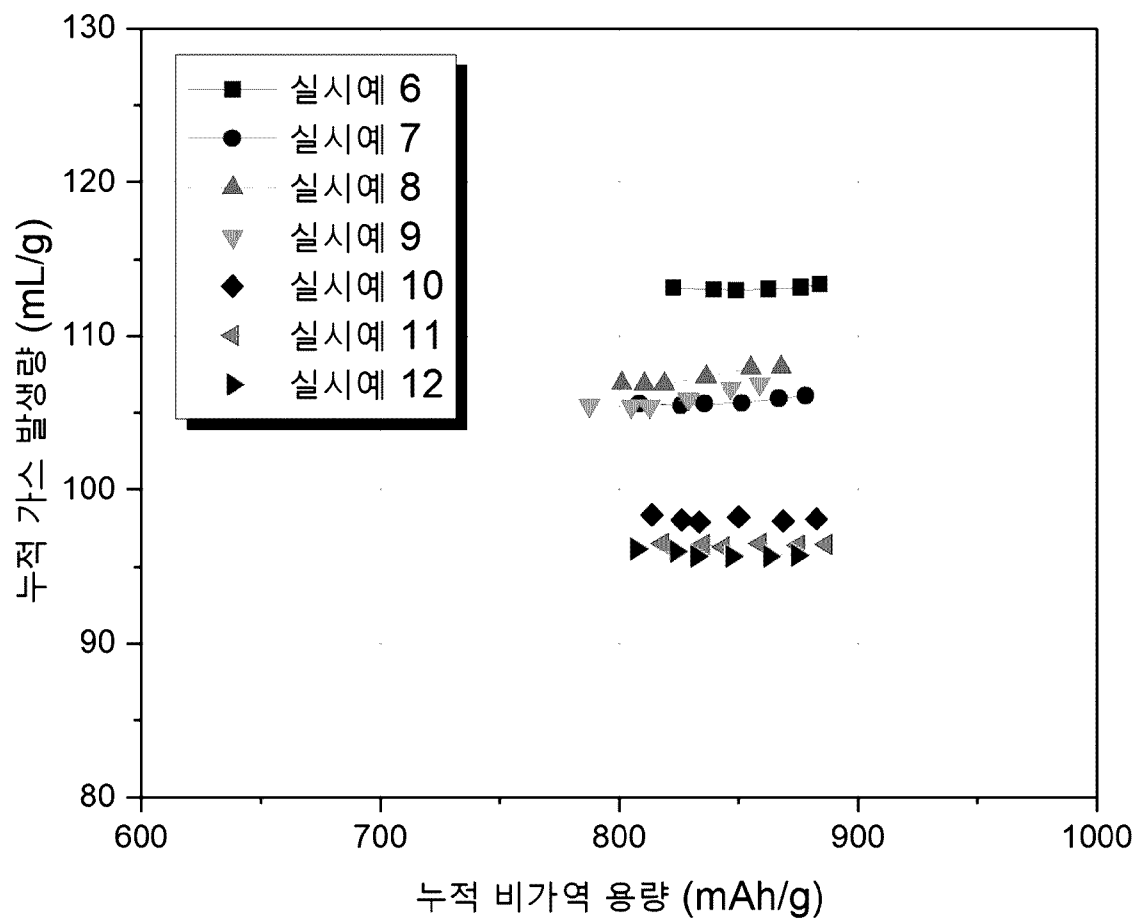
상기 제2 단계는, 상기 제1 단계에서 얻어진 혼합물을 불활성 분위기 하에서 1.4 °C/min 내지 2.0 °C/min의 승온 속도로 가열하여 550 °C 내지 750 °C의 온도 하에서 2 시간 내지 20 시간 동안 소성을 수행하는, 리튬 전이 금속 산화물의 제조 방법.

- [청구항 11] 제 1 항에 따른 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 첨가제.
- [청구항 12] 양극 활물질, 바인더, 도전재, 및 제 1 항에 따른 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 13] 양극 활물질, 바인더, 도전재, 및 제 11 항에 따른 리튬 이차 전지용 양극 첨가제를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 14] 제 12 항 또는 제 13 항에 따른 리튬 이차 전지용 양극; 음극; 분리막; 및 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지.
- [청구항 15] 제 14 항에 있어서,
상기 음극은 탄소질 물질 및 규소 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지.

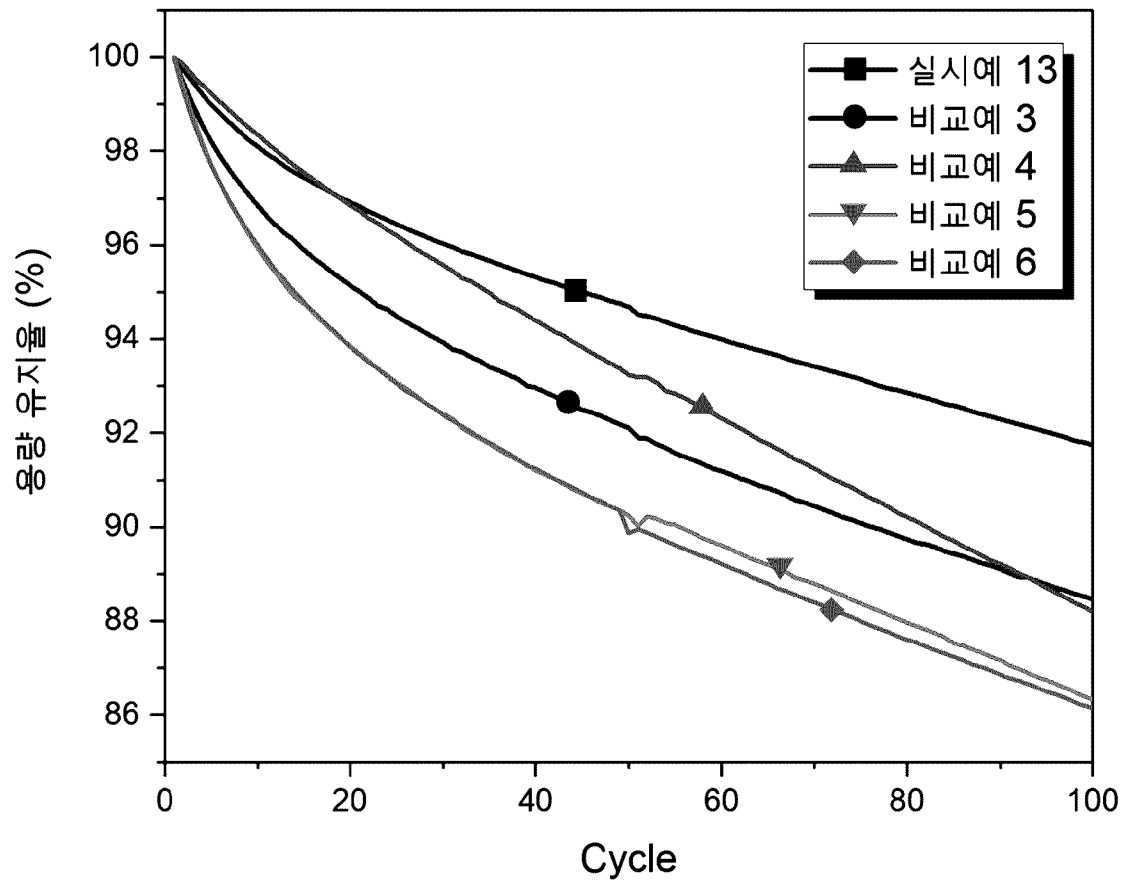
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/010896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **C01G 51/00**(2006.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/62(2006.01); C01G 3/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/131(2010.01);
H01M 4/48(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide), 이종원소(heterogeneous element), 전이
금속(transition elements), 양극 첨가제(positive electrode additive), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DX	KR 10-2013-0079109 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION et al.) 10 July 2013 (2013-07-10) See claims 1 and 6-10; and paragraphs [0085]-[0090], [0098]-[0099] and [0106].	1-5,9-15
A		6-8
X	JP 2003-068302 A (HITACHI LTD.) 07 March 2003 (2003-03-07) See claims 1 and 2; paragraphs [0021]-[0024], [0027]-[0029] and [0032]; and table 1.	1-4,12,14
A	KR 10-2019-0059115 A (LG CHEM, LTD.) 30 May 2019 (2019-05-30) See claims 1 and 2.	1-15
A	KR 10-2019-0064424 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2019 (2019-06-10) See entire document.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 December 2021

Date of mailing of the international search report

01 December 2021

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/010896

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0101181 A (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE et al.) 03 September 2015 (2015-09-03) See entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/010896

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2013-0079109	A	10 July 2013	None			
JP	2003-068302	A	07 March 2003	JP	3685109	B2	17 August 2005
KR	10-2019-0059115	A	30 May 2019	None			
KR	10-2019-0064424	A	10 June 2019	KR	10-2073951	B1	05 February 2020
				US	10403929	B2	03 September 2019
				US	2019-0165412	A1	30 May 2019
KR	10-2015-0101181	A	03 September 2015	KR	10-1588652	B1	28 January 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; C01G 51/00(2006.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/62(2006.01); C01G 3/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/48(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/58(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 코발트 산화물(lithium cobalt oxide), 이종원소 (heterogeneous element), 전이금속(transition elements), 양극 첨가제(positive electrode additive), 리튬 이차전지 (lithium secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DX A	KR 10-2013-0079109 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 등) 2013.07.10 청구항 1, 6-10; 단락 [0085]-[0090], [0098]-[0099], [0106]	1-5,9-15 6-8
X	JP 2003-068302 A (HITACHI LTD.) 2003.03.07 청구항 1, 2; 단락 [0021]-[0024], [0027]-[0029], [0032]; 표 1	1-4,12,14
A	KR 10-2019-0059115 A (주식회사 엘지화학) 2019.05.30 청구항 1, 2	1-15
A	KR 10-2019-0064424 A (주식회사 엘지화학) 2019.06.10 전문	1-15
A	KR 10-2015-0101181 A (전자부품연구원 등) 2015.09.03 전문	1-15
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년12월01일(01.12.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년12월01일(01.12.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2021/010896

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0079109 A	2013/07/10	없음	
JP 2003-068302 A	2003/03/07	JP 3685109 B2	2005/08/17
KR 10-2019-0059115 A	2019/05/30	없음	
KR 10-2019-0064424 A	2019/06/10	KR 10-2073951 B1	2020/02/05
		US 10403929 B2	2019/09/03
		US 2019-0165412 A1	2019/05/30
KR 10-2015-0101181 A	2015/09/03	KR 10-1588652 B1	2016/01/28