



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0106810  
(43) 공개일자 2017년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/505 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/525 (2013.01)  
C01G 53/44 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0030423  
(22) 출원일자 2016년03월14일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘 앤 에프  
대구광역시 달서구 달서대로91길 120 (호산동)  
(72) 발명자  
최수안  
대구광역시 달서구 달서대로 91길 120  
전상훈  
대구광역시 달서구 달서대로 91길 120  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

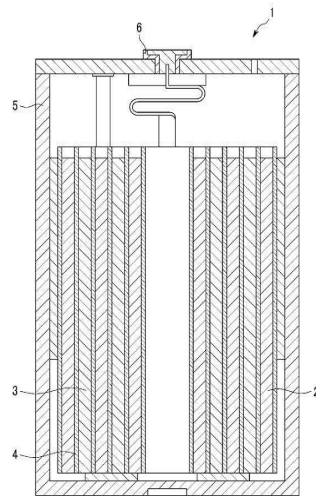
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물;을 포함하고, 상기 화합물은 Al을 포함하고, 상기 화합물은 M1 및 M2로 도핑되어 있는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 금속 중 적어도 어느 하나이고, M1 및 M2는 서로 상이하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C01G 53/50** (2013.01)  
**H01M 10/0525** (2013.01)  
**H01M 4/131** (2013.01)  
**H01M 4/366** (2013.01)  
**H01M 4/505** (2013.01)  
**Y02E 60/122** (2013.01)

(72) 발명자

**권수연**

대구광역시 달서구 달서대로 91길 120

**윤미혜**

대구광역시 달서구 달서대로 91길 120

**손유진**

대구광역시 달서구 달서대로 91길 120

**안지선**

대구광역시 달서구 달서대로 91길 120

**정봉준**

대구광역시 달서구 달서대로 91길 120

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037921

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제 기술혁신사업

연구과제명 고에너지 이차전지용 전극(양극, 음극)소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 주식회사 엘앤에프

연구기간 2010.09.01~2019.03.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물;을 포함하고,

상기 화합물은 Al을 포함하고,

상기 화합물은 M1 및 M2로 도핑되어 있는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질;

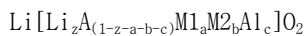
상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 금속 중 적어도 어느 하나이고, M1 및 M2는 서로 상이하다.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A =  $\text{Ni}_a\text{Co}_\beta\text{Mn}_\gamma$ 이고, 상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이고,  $-0.05 \leq z \leq 0.1$  및  $0.001 \leq a+b+c \leq 0.03$  이고,  $0.5 \leq a \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq \beta \leq 0.2$  및  $0.01 \leq \gamma \leq 0.3$  이다.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 M은 Zr, Ti 또는 이들의 조합인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 화합물에서 Al은 도핑 원소인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 화합물의 Al은 양극 활물질 내부 및 표면에 존재 하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 화합물은 Al 및/또는 B를 포함하는 코팅층을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항 7

제 6 항에 있어서,

전체 양극 활물질의 총 중량에 대하여,

상기 코팅층은 0.05 내지 0.5 중량% 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항 8

리튬 공급 물질, 전이 금속 전구체, M 공급 물질, 및 Al 공급 물질을 건식 혼합하여 제1혼합물 제조 후, 이를 소성하여 리튬 복합 화합물을 형성하는 단계;

상기 리튬 복합 화합물과, Al 공급 물질, 및/또는 B 공급 물질을 혼합하여 제2혼합물을 제조 후, 상기 리튬 복합 화합물의 표면에 상기 제2혼합물을 부착하는 단계;

상기 제2혼합물이 부착된 화합물을 열처리하는 단계; 및

M 및 Al으로 도핑된 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, Al 및/또는 B를 포함하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;

를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

(상기 M은 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이다.)

#### 청구항 9

제 8 항에 있어서,

리튬 공급 물질, 전이 금속 전구체, M 공급 물질, 및 Al 공급 물질을 건식 혼합하여 제1혼합물 제조 후, 이를 소성하여 리튬 복합 화합물을 형성하는 단계;에서,

소성 온도는 700 내지 1,050℃ 인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 제2혼합물이 부착된 화합물을 열처리하는 단계;에서,

상기 열처리 온도는 300 내지 500℃ 인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질

을 포함하는, 리튬 이차 전지.

#### 발명의 설명

## 기술 분야

[0001] 본 발명의 일 구현예는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0003] 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.
- [0004] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션(intercalation)-디인터칼레이션(deintercalation) 될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.
- [0005] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션-디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.
- [0006] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.
- [0007] 상기 양극 활물질 중  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 과충전 시 다른 활물질에 비하여 열적 안정성이 가장 우수하고, 환경에 대한 오염이 낮아 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 적다는 단점을 가지고 있다.
- [0008]  $\text{LiCoO}_2$ 는 양호한 전기 전도도와 약 3.7V 정도의 높은 전지 전압을 가지며, 사이클 수명 특성, 안정성 또한 방전 용량 역시 우수하므로, 현재 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이다. 그러나,  $\text{LiCoO}_2$ 는 가격이 비싸기 때문에 전지 가격의 30% 이상을 차지하므로 가격 경쟁력이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0009] 또한,  $\text{LiCoO}_2$ 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 합성하기 어려운 단점이 있다. 또한, 니켈의 높은 산화상태는 전지 및 전극 수명 저하의 원인이 되며, 자기 방전이 심하고 가역성이 떨어지는 문제가 있다. 아울러, 안정성 확보가 완전하지 않아서 상용화에 어려움을 겪고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 구현예는 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 구현예는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물;을 포함하고, 상기 화합물은 M1 및 M2로 도핑되어 있고, Al을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0014] (상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 금속 중 적어도 어느 하나이고, M1 및 M2는 서로 상이하다.)
- [0015] 상기 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질일 수 있다.
- [0016] [화학식 1]

- [0017]  $\text{Li}[\text{Li}_z\text{A}_{(1-z-a-b-c)}\text{M1}_a\text{M2}_b\text{Al}_c]\text{O}_2$
- [0018] 상기 화학식 1에서,
- [0019]  $\text{A} = \text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c$ 이고, 상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이고,  $-0.05 \leq z \leq 0.1$  및  $0.001 \leq a+b+c \leq 0.03$  이고,  $0.7 \leq a \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq b \leq 0.2$  및  $0.01 \leq c \leq 0.15$  이다.
- [0020] 이 때, 상기 M은 Zr, Ti 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 화합물에서 Al은 도핑 되는 것 일 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 화합물의 Al은 양극 활물질 내부 및 표면에 존재 하는 것 일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기 화합물은 Al 및/또는 B를 포함하는 코팅층을 더 포함하는 것 일 수 있다.
- [0024] 또한, 총 중량에 대하여 상기 코팅층의 중량비가 0.05 내지 0.5 일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 구현예는 리튬 공급 물질, 전이 금속 전구체, 및 M 공급 물질, Al 공급물질을 건식 혼합한 후, 제1혼합물을 소성하여 리튬 복합 화합물을 형성하는 단계; 상기 리튬 복합 화합물과, Al 공급 물질, 또는 B 공급 물질을 혼합하여, 상기 리튬 복합 화합물의 표면에 제2혼합물을 부착하는 단계; 상기 제2혼합물이 부착된 화합물을 열처리하는 단계; 및 M 및 Al으로 도핑된 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, Al 또는 B를 포함하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0026] (상기 M은 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이다.)
- [0027] 이 때, 제1혼합물을 소성하여 리튬 복합 화합물을 형성하는 단계에서, 소성 온도는 700 내지 1,050℃ 일 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 제2혼합물이 부착된 화합물을 열처리하는 단계에서, 상기 열처리 온도는 300 내지 500℃ 일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 구현예는 전술한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 우수한 전지 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 리튬 이차 전지의 개략도이다.
- 도 2는 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [0036] 먼저, 본 발명의 일 구현예에서는, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물;을 포함하고, 상기 화합물은 M1 및 M2로 도핑되어 있고, Al을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

- [0037] (상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 금

속 중 적어도 어느 하나이고, M1 및 M2는 서로 상이하다.)

- [0038] 보다 상세하게, 상기 양극 활물질은 리튬 이차 전지의 전지적 특성을 향상시킬 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 복합 도핑을 포함하는 양극 활물질은 도핑을 포함하지 않는 양극 활물질 보다 향상된 수명 특성을 가지는 양극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0039] 상기 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질일 수 있다.
- [0040] [화학식 1]
- [0041] 
$$\text{Li}[\text{Li}_z\text{A}_{(1-z-a-b-c)}\text{M1}_a\text{M2}_b\text{Al}_c]\text{O}_2$$
- [0042] 상기 화학식 1에서,
- [0043]  $\text{A} = \text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c$ 이고, 상기 M1 및 M2는 서로 독립적으로 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소이고,  $-0.05 \leq z \leq 0.1$  및  $0.005 \leq a+b+c \leq 0.05$  이고,  $0.7 \leq a \leq 0.9$ ,  $0.05 \leq b \leq 0.2$  및  $0.01 \leq c \leq 0.15$  이다.
- [0044] 먼저, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물은 M 으로 도핑된 것이되, 상기 M은 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합인 금속일 수 있다.
- [0045] 일례로, 상기 M은 Zr, Ti 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 양극 활물질은 Ni 함량이 높은 Ni-rich 조성으로 고용량을 구현 할 수 있다. 그에 비해 수명 열화 현상이 있는 단점이 있다. 그에 따라 도핑에 의해 구조를 개선 하여 수명 특성을 개선 할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 화합물에서 Al은 도핑 되는 것 일 수 있다.
- [0048] 상기 양극 활물질은 Al을 포함하고, Al은 도핑이 되는 양극 활물질 일 수 있다. Al 도핑을 통해 Ni-rich의 단점인 상전이를 억제하고 내부와 표면부에 도핑 되어 NiO를 억제한다.
- [0049] 또한, 상기 화합물의 Al은 양극 활물질 내부 및 표면에 존재 하는 것 일 수 있다.
- [0050] 상기 Al은 양극 활물질 내부 및 표면에 존재하므로 내부에서의 구조 강화 뿐 아니라 표면에서 Al이 분포하게 되어 전해액과의 부반응을 억제하여 전지 특성을 향상 시킬 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 화합물은 Al 및/또는 B를 포함하는 코팅층을 더 포함하는 것 일 수 있다.
- [0052] 추가적으로 표면부 강화를 위하여 상기의 코팅층을 더 포함하여 전지 특성을 더 향상 시킬 수 있다.
- [0053] 또한, 총 중량에 대하여 상기 코팅층의 중량비가 0.05 내지 0.5 일 수 있다.
- [0054] 한편, 본 발명의 다른 구현예에서는, 리튬 공급 물질, 전이 금속 전구체, 및 M 공급 물질, Al 공급물질을 건식 혼합한 후, 제1혼합물을 소성하여 리튬 복합 화합물을 형성하는 단계; 상기 리튬 복합 화합물과, Al 공급 물질, 또는 B 공급 물질을 혼합하여, 상기 리튬 복합 화합물의 표면에 제2혼합물을 부착하는 단계; 상기 제2혼합물이 부착된 화합물을 열처리하는 단계; 및 M 및 Al으로 도핑된 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치 하고, Al 또는 B를 포함하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0055] 여기에서 상기 M은 Zr, Ti, Mg, Ca, V, Zn, Mo, Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0056] 이 때, 상기 제1혼합물을 소성하여 리튬 복합 화합물을 형성하기 위한 효과적인 소성 온도는 700 내지 1,050 °C 일 수 있다.
- [0057] 여기에서, 소성 온도가 700°C 미만인 경우에는 상온 및 고온에서의 전지특성의 급격한 저하가 나타날 수 있다. 그리고, 소성 온도가 1,050°C 초과인 경우에는 용량 및 용량 유지율의 급격한 저하가 일어날 수 있다.
- [0058] 또한, 상기 제2혼합물이 부착된 화합물을 열처리하기 위한 효과적인 소성 온도는 300 내지 500 일 수 있다.
- [0059] 여기에서, 소성 온도가 300°C 미만인 경우에는 코팅재와 양극 활물질 간의 반응성이 떨어져 코팅재의 유리(遊離) 등 코팅의 효과를 기대하기 어렵다. 또한, 소성 온도가 500°C 초과인 경우에는 Al 및 B 공급 물질이 상기 화합물에 과도하게 부착됨으로써 전지의 초기 용량의 감소와 함께 상온, 고온 및 저온에서의 수명 특성 저

하가 일어날 수 있다.

- [0060] 제조된 양극 활물질에 대한 설명은 앞서 설명된 본 발명의 일 구현예와 동일하므로 구체적인 설명은 생략하도록 한다.
- [0061] 본 발명의 또 다른 구현예에서는, 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 형성된 양극 활물질 층을 포함하고, 상기 양극 활물질 층은 전술한 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0062] 상기 양극 활물질과 관련된 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예와 동일하므로 생략하도록 한다.
- [0063] 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0064] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0066] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0067] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0068] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0069] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0070] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si,  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x < 2$ ), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn,  $\text{SnO}_2$ , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와  $\text{SiO}_2$ 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0071] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0073] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티

렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0075] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0076] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0079] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0080] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 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 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

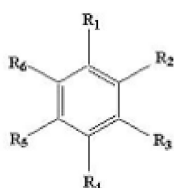
[0081] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0082] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 구현예에 따른 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0084] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0085] [화학식 2]



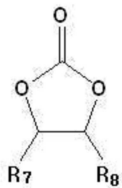
[0086]

[0087] (상기 화학식 2에서,  $R_1$  내지  $R_6$ 는 각각 수소, 할로젠, C1 내지 C10 알킬기, 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.)

[0088] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0089] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 3의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0090] [화학식 3]



[0091]

[0092] (상기 화학식 3에서,  $R_7$  및  $R_8$ 는 각각 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기( $\text{NO}_2$ ) 또는 C1 내지 C5 플루오로알킬기이고, 상기  $R_7$ 과  $R_8$  중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기( $\text{NO}_2$ ) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이다.)

[0093] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0094] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (여기서, x 및 y는 자연수임),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  및  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (리튬 비스옥살레이트 보레이트 (lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0095] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 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.

[0096] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략하도록 한다.

[0097] 도 1에 본 발명의 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타내었다. 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전

해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

[0099] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 일 실시예 일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0101] **실시예**

[0102] **실시예 1**

[0103] 믹서에 NCM 복합 전이 금속수산화물(몰비는  $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 80:10:10$ )과 분산된  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말 및  $\text{Al}(\text{OH})_3$  을 각각 100:0.2:0.3:0.15의 중량비로 건식 혼합한 후 소성하여,  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말 및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 복합 전이 금속 수산화물의 입자 표면에 균일하게 부착되도록 한 후, 상기  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말 및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 표면에 균 일하게 부착된 복합 전이 금속 수산화물 1몰에 대하여  $\text{LiOH}$ 이 1.025몰이 되는 비율( $\text{Li}/\text{Metal}=1.025$ )로  $\text{LiOH}$ 을 넣고 건식 혼합하였다. 그리고, 건식 혼합된 분말을 750℃에서 10시간 동안 열처리하여 리튬 복합 화합물을 제 조하였다.

[0105] **실시예 2**

[0106] 믹서에 NCM 복합 전이 금속수산화물(몰비는  $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 80:10:10$ )과 분산된  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말 및  $\text{Al}(\text{OH})_3$  을 각각 100:0.2:0.3:0.15의 중량비로 건식 혼합한 후 소성하여,  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말 및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 복합 전이 금속 수산화물의 입자 표면에 균일하게 부착되도록 한 후, 상기  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말 및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이 표면에 균 일하게 부착된 복합 전이 금속 수산화물 1몰에 대하여  $\text{LiOH}$ 이 1.025몰이 되는 비율( $\text{Li}/\text{Metal}=1.025$ )로  $\text{LiOH}$ 을 넣고 건식 혼합하였다. 그리고, 건식 혼합된 분말을 750℃에서 10시간 동안 열처리하여 리튬 복합 화합물을 제 조하였다.

[0107] 상기 제조된 리튬 복합 화합물을 상기 리튬 복합 화합물:  $\text{B}_2\text{O}_3$  분말 = 100:0.2의 중량비율로 건식 혼합한 후 소 성하여, 분산된  $\text{B}_2\text{O}_3$  분말이 상기 리튬 복합 화합물 표면에 균일하게 부착되도록 하였다. 그리고, 건식 혼합된 분말을 400 ℃에서 6시간 동안 열처리하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0110] **비교예 1**

[0111] 믹서에 NCM 복합 전이 금속수산화물(몰비는  $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 80:10:10$ ) 1몰에 대하여  $\text{LiOH}$ 이 1.025몰이 되는 비율 ( $\text{Li}/\text{Metal}=1.025$ )로  $\text{LiOH}$ 을 넣고 건식 혼합하였다. 그리고, 건식 혼합된 분말을 750℃에서 10시간 동안 열처리 하여 리튬 복합 화합물을 제조하였다.

[0113] **비교예 2**

[0114] 믹서에 NCM 복합 전이 금속수산화물(몰비는  $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 80:10:10$ )과 분산된  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말을 각각 100:0.2:0.3의 중량비로 건식 혼합한 후 소성하여,  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말이 복합 전이 금속 수산화물의 입자 표 면에 균일하게 부착되도록 한 후, 상기  $\text{ZrO}_2$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말이 표면에 균일하게 부착된 복합 전이 금속 수산화 물 1몰에 대하여  $\text{LiOH}$ 이 1.025몰이 되는 비율( $\text{Li}/\text{Metal}=1.025$ )로  $\text{LiOH}$ 을 넣고 건식 혼합하였다. 그리고, 건식 혼합된 분말을 750℃에서 10시간 동안 열처리하여 리튬 복합 화합물을 제조하였다.

[0116] **코인셀의 제조**

- [0117] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극 활물질 95중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 2.5중량%, 및 결합제로 PVDF 2.5중량%를 용제(솔벤트)인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 5.0중량%에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다.
- [0118] 상기 양극 슬러리를 두께 20 내지 40 $\mu$ m의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 진공 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [0119] 음극으로는 Li-금속을 이용하였다.
- [0120] 이와 같이 제조된 양극과 Li-금속을 대극으로, 전해액으로는 1.15M LiPF<sub>6</sub>EC:DMC(1:1vol%)을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

[0122] **실험예**

[0123] **실험예 1: 전지 특성 평가**

- [0124] 하기 [표 1]은 상기의 실시예 및 비교예의 23℃, 4.3V 초기 Formation, 45℃, 4.5V 1cycle, 20cycle, 30cycle 용량 및 수명특성 데이터이다.

**표 1**

|      | 방전용량<br>(mAh/g) | 효율    | 1CY<br>방전용량 | 20CY<br>방전용량 | 30CY<br>방전용량 | 수명특성<br>(20CY/<br>1CY, %) | 수명특성<br>(30CY/<br>1CY, %) |
|------|-----------------|-------|-------------|--------------|--------------|---------------------------|---------------------------|
| 실시예1 | 202.46          | 88.86 | 216.27      | 195.06       | 177.54       | 90.2                      | 82.1                      |
| 실시예2 | 202.75          | 89.22 | 216.34      | 195.12       | 178.10       | 90.2                      | 82.3                      |
| 비교예1 | 204.12          | 88.42 | 218.02      | 188.21       | 160.24       | 86.3                      | 73.5                      |
| 비교예2 | 203.55          | 89.14 | 217.91      | 194.04       | 174.16       | 89.0                      | 79.9                      |

- [0128] 상기 [표 1]에서 알 수 있듯이, M1 및 M2로 도핑되어 있고, Al을 포함하는 실시예 1 내지 2는 비교예 1 내지 2에 비하여 수명특성에서 우수한 전지특성을 나타낸다.
- [0129] 보다 상세하게, Al을 포함하는 실시예는 M1 및 M2로 도핑되어 있는 비교예 2에 비하여 고온 및 고전압에서 우수한 수명 특성이 확인된다.
- [0130] 또한, 코팅층을 더 포함하는 실시예 2에서 더 뛰어난 전지 특성이 확인 된다.

[0132] **실험예 2: 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS) 분석**

- [0133] 하기 도2 및 도 3은 상기의 실시예1과 비교예 2의 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS) 분석 결과이다. Cycle이 진행 될수록 M1 및 M2로 도핑되어 있고 Al을 포함하는 실시예1에 비하여 비교예 2는 저항 값이 높음이 확인 된다.

[0135] **실험예 3: 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피(EIS) 분석**

- [0136] 하기 표2 는 상기의 실시예 1 및 비교예2의 X선 회절 분석 (XRD) 스펙트럼 분석 데이터이다. XRD 측정은 X선 회절법(UltimaIV, Rigaku 사)에 의하여 상온 25℃, CuK $\alpha$ , 전압 40kV, 전류 3mA, 10 ~ 90 deg, 스텝폭 0.01 deg, 스텝 스캔(step scan)으로 측정하였다.

**표 2**

|      | a축     | c축      |
|------|--------|---------|
| 실시예1 | 2.8716 | 14.2112 |
| 비교예2 | 2.8724 | 14.2092 |

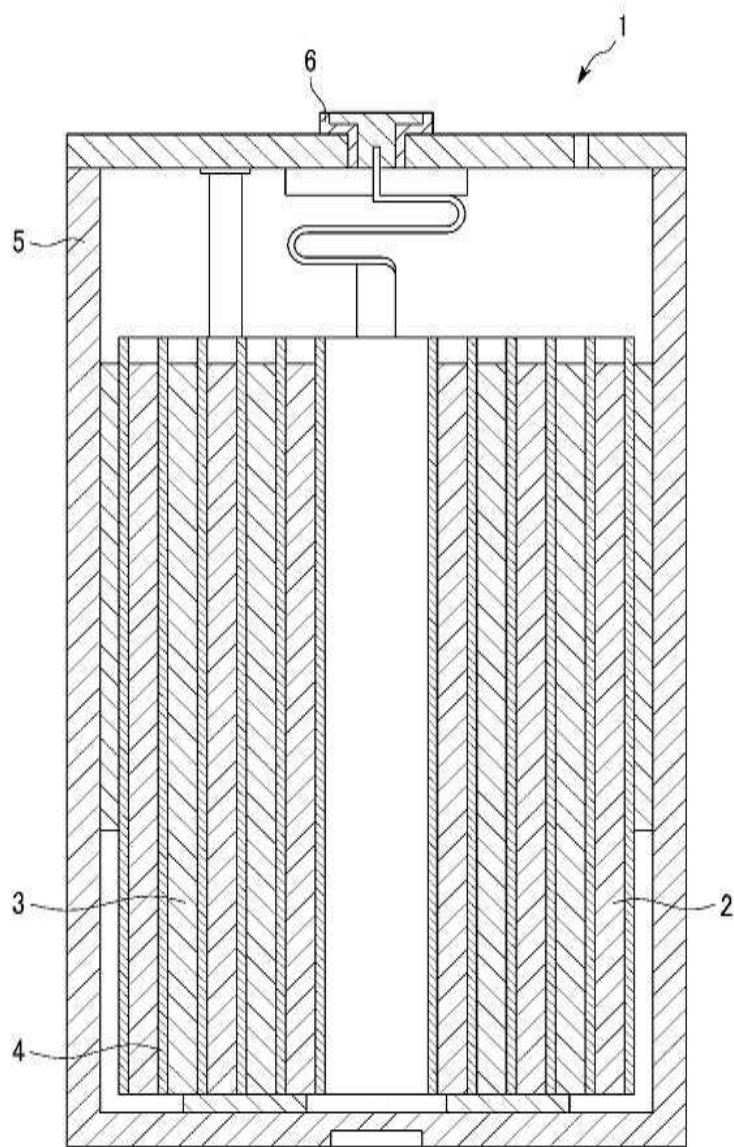
- [0139] 상기 표 2에서 비교예 2와 실시예 1을 비교해보면 a축은 감소하고, c축은 증가함이 확인 된다. 이는 AI이 도핑에 의해 발생한 결과 이다.
- [0140] 그에 따라 구조 안정화 및 Li 이동의 용이성이 증가 된다.
- [0142] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

### 부호의 설명

- [0144]
- |             |          |
|-------------|----------|
| 1: 리튬 이차 전지 | 2: 음극    |
| 3: 양극       | 4: 세퍼레이터 |
| 5: 전지 용기    | 6: 봉입 부재 |

도면

도면1



도면2

