

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

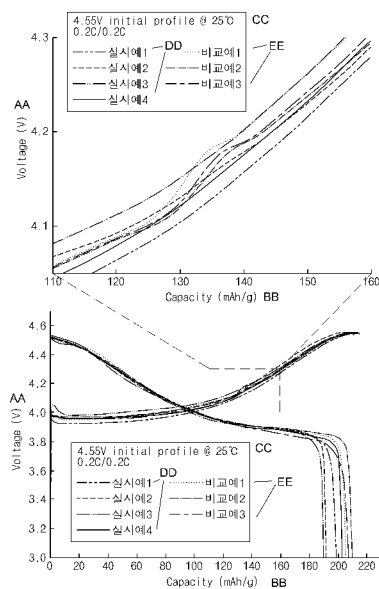
(43) 국제공개일
2019년 5월 16일 (16.05.2019) WIPO | PCT

WO 2019/093864 A2

- (51) 국제특허분류: H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 51/00 (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/013822
- (22) 국제출원일: 2018년 11월 13일 (13.11.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0150921 2017년 11월 13일 (13.11.2017)KR
10-2018-0138703 2018년 11월 13일 (13.11.2018)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 조치호 (JO, Chi Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 유민규 (YOU, Min Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박성빈 (PARK, Sung Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 허혁 (HUR, Hyuck); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 황진태 (HWANG, Jin Tae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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), 유

(54) Title: LITHIUM COBALT-BASED POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR PREPARING SAME, POSITIVE ELECTRODE COMPRISING SAME, AND SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 코발트계 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 양극 및 이차 전지



AA ... Voltage (V)
 BB ... Capacity (mAh/g)
 CC ... 4.55 V initial profile @ 25°C 0.2C/0.2C
 DD ... Example
 EE ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention relates to a lithium cobalt-based positive electrode active material, wherein the lithium cobalt-based positive electrode active material comprises: a core part containing a lithium cobalt-based oxide represented by chemical formula 1; and a shell part containing a lithium cobalt-based oxide represented by chemical formula 2. The lithium cobalt-based positive electrode active material contains, relative to the total weight thereof, doping element M at 2500 ppm or more, and preferably 3000 ppm or more. A lithium cobalt-based positive electrode active material, which shows no inflection point in a voltage profile measured by charging and discharging a secondary battery comprising the lithium cobalt-based positive electrode active material, is provided.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 코발트계 양극 활물질에 관한 것으로, 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부; 및 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셸부를 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 활물질 전체 중량에 대하여, 도핑 원소 M을 2500ppm 이상, 바람직하게는 3000ppm 이상으로 포함하고, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질을 포함하는 이차 전지를 충방전시켜 측정된 전압 프로파일에서 변곡점이 나타나지 않는 리튬 코발트계 양극 활물질을 제공한다.

WO 2019/093864 A2

럼 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

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

명세서

발명의 명칭: 리튬 코발트계 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 양극 및 이차 전지

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호인용]
- [2] 본 출원은 2017년 11월 13일에 출원된 한국특허출원 제10-2017-0150921호 및 2018년 11월 13일에 출원된 한국특허출원 제10-2018-0138703호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] [기술분야]
- [5] 본 발명은 리튬 코발트계 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 양극 및 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 출력 특성 및 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라, 4.45V 이상의 고전압 구동 시에도 가스 발생 및 코발트 용출이 억제되어 우수한 고온 저장성을 구현할 수 있는 리튬 코발트계 양극 활물질과, 그 제조방법 및 이를 포함하는 양극 및 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서는 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [8] 현재 활발하게 연구 개발되어 사용되고 있는 리튬 이차전지용 양극활물질 중 하나로 층상구조의 LiCoO_2 를 들 수 있다. LiCoO_2 는 합성이 용이하고, 수명 특성을 비롯한 전기 화학적 성능이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 낮아 전지의 고용량화 기술에 적용되기에는 한계가 있다.
- [9] 또한, 최근에는 전자 기기들이 소형화됨에 따라, 전자 기기에 적용되는 전지에 대해서도 소형화 및 고용량화가 요구되고 있다. 고용량의 전지를 구현하기 위해서는 전지 단위 부피당 에너지가 높아야 하며, 이를 위해서는 활물질의 충전 밀도(packing density)가 높아야 한다. 충전 밀도를 높이기 위해서는 입경이 큰 활물질이 유리하나, 대입경의 리튬 코발트계 산화물 입자의 경우, 표면적이 상대적으로 낮아 전해액과 접촉하는 활성 영역이 좁고, 2차원 층상 구조를 갖기 때문에 리튬 이동 속도가 느려 유효 특성과 초기 용량이 낮다는 문제점이 있었다.
- [10] 한국공개특허 제2016-0038893호에는 리튬 코발트계 산화물의 제조 시에 리튬과의 반응성이 높은 도펀트를 첨가하여 상기 도펀트가 표면부의 리튬과 반응하도록 함으로써, 리튬 코발트계 산화물의 표면에 리튬 결합부를 형성하는

기술이 개시되어 있다.

[11] 상기와 같이 표면에 리튬 결함부가 형성된 양극 활물질의 경우, 리튬 결함부의 결정 구조가 3차원적인 유사 스피넬 구조로 변환되어 리튬 이온의 이동 속도가 증가하게 되며, 이로 인해 출력 특성 및 율 특성이 향상되는 효과가 있다.

[12] 그러나, 본 발명자들의 연구에 따르면, 상기와 같은 리튬 결함부를 갖는 리튬 코발트계 양극 활물질은 4.45V 미만의 전압에서 구동되는 전지에 적용될 경우에는 별 문제가 없었으나, 4.45V 이상의 전압에서 구동되는 전지에 적용될 경우, 가스 및 코발트 용출이 급격히 발생하고, 이로 인해 수명 특성 및 고온 저장성이 현저하게 저하되어 4.45V 이상에서 구동되는 전지에는 적용이 불가능한 것으로 나타났다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 표면에 리튬 결함부를 가지면서도 4.45V 이상의 고전압에서 구동되는 경우에도 가스 발생 및 코발트 용출이 효과적으로 억제될 수 있는 리튬 코발트계 양극 활물질을 제공하고자 한다.

[15]

과제 해결 수단

[16] 일 측면에서, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부; 및 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셸부를 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 양극활물질 전체 중량에 대하여, 도핑 원소 M을 2500ppm 이상, 바람직하게는 3000ppm 이상으로 포함하고, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질을 포함하는 이차 전지를 충방전시켜 측정된 전압 프로파일에서 변곡점이 나타나지 않는 리튬 코발트계 양극 활물질을 제공한다.

[17] [화학식 1]

[18] $\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2$

[19] 상기 화학식 1에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $1 \leq a \leq 1.2$, $0.005 \leq b \leq 0.05$ 임.

[20] [화학식 2]

[21] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$

[22] 상기 화학식 2에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0.5 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0.01$ 임.

[23] 일 구현예에 따르면, 상기 도핑 원소 M은 Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[24] 다른 구현예에 따르면, 상기 도핑 원소 M이 Al 및 Mg 중에서 선택된 1종

이상일 수 있다.

[25] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 도핑 원소 M은 Al, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1 도핑 원소와, Ti, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제2도핑 원소를 포함할 수 있다.

[26] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물은 층상 결정구조를 가지며, 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물은 유사 스피넬 결정구조를 갖는다.

[27] 다른 측면에서, 본 발명은 제1코발트 원료 물질, 제1리튬 원료 물질 및 도핑 원소 원료 물질을 혼합한 후 1차 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부를 형성하는 제1단계; 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물에 제2코발트 원료 물질을 혼합하여 2차 열처리하여 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셀부를 형성하는 제2단계를 포함하며, 상기 도핑 원소 원료 물질이 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하고, 상기 도핑 원소 원료 물질을 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량에 대하여 2500ppm 이상의 함량으로 혼합하는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[28] 이때, 상기 제1단계에서, 상기 제1코발트 원료 물질, 제1리튬 원료 물질 및 도핑 원소(M) 원료 물질은 코어부의 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{M})$ 의 원자비율이 1 내지 1.2가 되도록 하는 양으로 혼합되는 것이 바람직하다.

[29] 또한, 상기 제2단계에서 제2 리튬 원료 물질을 추가로 혼합할 수 있으며, 이때, 상기 제2코발트 원료 물질과 제2리튬 원료 물질은 셀부의 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{M})$ 의 원자비율이 0.50 이상 1 미만인 되도록 하는 양으로 혼합되는 것이 바람직하다.

[30] 또 다른 측면에서, 본 발명은, 상기 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[31]

발명의 효과

[32] 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극활물질은 코어부에 도핑 원소를 고농도로 포함하여 높은 구조적 안정성이 가지며, 이에 따라 리튬 결함의 셀 부가 존재함에도 불구하고 충방전 시에 단사정계(monoclinic)으로의 상 전이가 발생하지 않으며, 4.45V 이상의 고전압 구동 시에도 가스 발생 및 코발트 용출이 억제되어 우수한 수명 특성 및 고온 저장성을 나타낸다.

[33] 또한, 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질은 표면에 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{M})$ 의 원자 비율이 1 미만인 리튬 결함의 셀 부가 존재하여 입자 표면에서의 리튬의 삽입 및 탈리가 우수하여 용량 특성, 율 특성 및 수명 특성이 우수하다.

[34]

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질의 표면부를 에칭하면서 측정된 Li/Co 원자 비율을 보여주는 그래프이다.

[36] 도 2는 실시예 1~4 및 비교예 1~3에 의해 제조된 리튬 코발트계 양극 활물질이 적용된 이차 전지의 전압 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[37]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[38] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[39] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[40] 본 발명에 따른 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부와, 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셸부를 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 활물질 전체 중량에 대하여, 도핑 원소 M을 2500ppm 이상, 바람직하게는 3000ppm 이상으로 포함한다.

[41] [화학식 1]

[42] $\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2$

[43] 상기 화학식 1에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $1 \leq a \leq 1.2$, $0.005 \leq b \leq 0.05$ 임.

[44] [화학식 2]

[45] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$

[46] 상기 화학식 2에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0.5 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0.01$ 임.

[47] 상기와 같은 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질을 포함하는 이차 전지를 상온에서 0.1C/0.1C의 조건으로 충방전시켜 측정된 전압 프로파일에는 단사정계의 상전을 의미하는 변곡점이 나타나지 않는다. 이때, 상기 이차 전지는 본 발명의 양극 활물질을 포함하는 양극과 리튬 금속 음극을 포함하는 코인셀일 수 있다.

[48]

[49] 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질은 표면에 3차원 구조를 갖는 리튬 결합의 셸부가 존재하여 리튬의 삽입 및 탈리가 우수하며, 코어부에 과량의 도핑 원소를 포함함으로써 구조 안정성이 향상되어 충방전 시에 단사정계(monoclinic)으로의 상 전이가 발생하지 않으며, 이로 인해 4.45V 이상의 고전압 구동 시에도 가스 발생 및 코발트 용출이 억제되어 우수한 수명 특성 및 고온 저장성을 나타낸다.

[50]

[51] 이하, 본 발명의 리튬 코발트계 양극 활물질에 대해, 보다 자세히 설명한다.

[52]

[53] 리튬 코발트계 양극 활물질

[54] 본 발명에 따른 양극 활물질은 코어부 및 셸부를 포함하는 코어-셸 구조를 갖는다. 이때, 상기 셸부는 양극 활물질의 입자의 표면에 인접한 영역을 의미하며, 상기 코어부는 양극 활물질 입자에서 셸부를 제외한 나머지 영역을 의미한다. 상기 코어부는 도핑 원소 M으로 도핑된 리튬 코발트계 산화물을 포함하며, 구체적으로는, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함한다.

[55] [화학식 1]



[57] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는, Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 더 바람직하게는, Al 및 Mg 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[58] 한편, 상기 도핑원소 M은 서로 다른 2종 이상의 원소를 포함할 수 있으며, 예를 들면, Al, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1도핑원소와, Ti, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제2도핑원소를 포함할 수 있다. 상기와 같은 제1도핑원소 및 제2도핑원소를 포함할 경우, 구조 안정성이 더욱 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[59] 상기 a는 화학식 1의 리튬 코발트계 산화물 내의 리튬 원자 비율을 나타내는 것으로, $1 \leq a \leq 1.2$, 바람직하게는 $1 \leq a \leq 1.1$ 일 수 있다.[60] 상기 b는 화학식 1의 리튬 코발트계 산화물 내의 도핑 원소 M의 원자 비율을 나타내는 것으로, $0.001 \leq b \leq 0.05$, 바람직하게는 $0.01 \leq b \leq 0.02$ 일 수 있다. 코어부를 형성하는 리튬 코발트계 산화물 내의 도핑 원소의 원자 비율이 상기 범위를 만족할 경우, 양극 활물질의 구조 안정성이 향상되어 충방전 시에 단사정계로의 상전이가 발생하지 않으며, 4.45V 이상의 고전압으로 구동하는 경우에도 가스 발생 및 코발트 용출이 억제된다.

[61]

[62] 한편, 상기 셸부는 Co 및 도핑원소 M의 원자수 합에 대한 리튬의 원자수 비율, 즉 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{M})$ 의 원자 비율이 1 미만인 리튬 결함의 리튬 코발트계 산화물을 포함하며, 구체적으로는 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함한다.

[63] [화학식 2]



[65] 상기 화학식 2에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는, Al, Mg, Ca, Sr, Ba,

Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 더 바람직하게는, Al 및 Mg 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[66] 한편, 상기 도핑원소 M은 서로 다른 2종 이상의 원소를 포함할 수 있으며, 예를 들면, Al, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1도핑원소와, Ti, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제2도핑원소를 포함할 수 있다. 상기와 같은 제1도핑원소 및 제2도핑원소를 포함할 경우, 구조 안정성이 더욱 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[67] 상기 x는 화학식 2의 리튬 코발트계 산화물 내의 리튬 원자 비율을 나타내는 것으로, $0.5 \leq x < 1$, 바람직하게는 $0.55 \leq x < 1$, 더 바람직하게는 $0.9 \leq x \leq 0.99$ 일 수 있다. 셀부의 리튬 코발트계 산화물 내의 리튬 원자 비율이 상기 범위를 만족할 경우, 셀부의 리튬 코발트계 산화물이 유사 스피넬 구조(spinel like structure)와 같이 3차원적인 결정 구조를 가지게 되며, 이로 인해 셀부에서 리튬 이온의 이동 속도가 빨라져 출력 특성 및 율 특성이 향상된다.

[68] 상기 y는 화학식 2의 리튬 코발트계 산화물 내의 도핑 원소의 원자 비율을 나타내는 것으로, $0 \leq y \leq 0.01$, 바람직하게는 $0 \leq y \leq 0.001$ 일 수 있다. 셀부를 형성하는 리튬 코발트계 산화물에는 코어부를 형성하는 리튬 코발트계 산화물에 비해 도핑 원소를 적게 함유하거나, 도핑 원소를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 셀부에 포함되는 도핑원소의 원자 비율이 상기 범위를 벗어나서 포함될 경우, 충방전과정에서 단사정계(monoclinic)로의 상전이가 발생하게 되며, 4.45V 이상의 고전압 구동 시에 가스 발생 및 코발트 용출 억제 효과가 미미하기 때문이다.

[69]

[70] 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질은 양극 활물질 전체 중량에 대하여, 도핑 원소 M을 2500ppm 이상, 바람직하게는 3000ppm 이상, 더 바람직하게는 3000ppm 내지 5000ppm으로 포함한다. 양극 활물질 내의 도핑원소의 함량이 2500ppm 미만인 경우에는 충방전 과정에서 단사정계(monoclinic)로의 상전이가 발생하며, 4.45V 이상의 고전압 구동 시에 가스 발생 및 코발트 용출 억제 효과가 미미하기 때문이다.

[71]

[72] 상기와 같이 코어부에 도핑원소를 특정 원자 비율 이상으로 포함하는 리튬 코발트계 산화물을 포함하고, 셀부에 Li/(Co+M) 원자 비율이 1 미만인 리튬 결합의 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질을 포함하는 이차 전지를 충방전시켜 측정한 전압 프로파일에서 변곡점이 나타나지 않는다. 일반적으로, 리튬 결합부를 갖는 리튬 코발트계 산화물을 적용한 전지의 경우, 초기 충방전 시에 4.1V~4.2V 영역에서 전압 프로파일이 꺾이는 변곡점이 나타나는데, 이는 충방전 시에 리튬 코발트계 산화물에서 단사정계로의 상 변이가 발생하였음을 의미한다. 그러나, 본 발명에 따른 양극 활물질의 경우, 충방전 전압 프로파일에서 이와 같은 변곡점이

관찰되지 않으며, 이는 단사정계로의 상변이 발생이 없음을 의미한다.

[73]

[74] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코어부의 반직경과 셸부의 두께의 비는, 예를 들면, 1: 0.01 내지 1:0.1 정도일 수 있다. 셸부의 두께가 너무 얇은 경우에는 리튬 이온의 이동도 증가 효과가 미미하게 되고, 셸부의 두께가 너무 두꺼울 경우에는 활물질 입자의 구조 안정성이 떨어질 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기한 코어부의 반직경과 셸부의 두께 비 조건 하에서 상기 셸부의 두께는 1 내지 500nm, 또는 10 내지 450nm 일 수 있다.

[75]

[76] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물은 층상 결정 구조(layered structure)를 가지며, 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물은 유사 스피넬 구조(spinel like structure)를 갖는 것일 수 있다. 코어부와 셸부의 리튬 코발트계 산화물이 상기와 같은 구조를 가질 때, 전기적 특성이 우수하면서도 구조 안정성이 우수한 양극 활물질을 구현할 수 있다. 상기 리튬 코발트계 양극 활물질의 결정 구조는, 통상적인 결정구조 확인 방법, 예를 들면, 투과전자 현미경, X-선 회절법 등을 이용하여 확인할 수 있다.

[77]

[78] 한편, 본 발명에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 코어부 및 셸부의 리튬 코발트계 산화물들은 각각 독립적으로 위치에 관계없이 일정한 농도로 리튬을 포함할 수도 있고, 활물질 입자의 표면에서부터 중심으로 갈수록 리튬의 농도가 점진적으로 증가하는 농도 구배를 가질 수도 있다. 코어부와 셸부 내에서 리튬이 농도 구배를 갖도록 분포되는 경우, 코어부와 셸부의 리튬의 농도구배 기울기는 동일하거나 상이할 수 있으며, 활물질 입자 중심에서부터 입자의 두께에 따라 변화하는 1차 함수 또는 2차 함수의 형태일 수 있다.

[79]

상기 양극 활물질의 코어부 및 셸부에서의 리튬의 농도는 당해 기술분야에 알려진 다양한 성분 분석 방법들, 예를 들면, X선 광전자 분석법(X-ray photoelectron Spectroscopy, XPS), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM), 에탁스(Energy Disperive x-ray spectroscopy, EDS), 유도결합 플라즈마-원자 방출 분과법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES), 비행 시간형 2차 이온 질량 분석기((Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) 등을 이용하여 측정할 수 있다.

[80]

상기 본 발명에 따른 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있다, 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 상기 범위를 만족할 때, 적절한 비표면적 및 양극 합재 밀도를 구현할 수 있다. 이때, 상기 양극활물질의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경을 의미하는 것으로, 예를 들면, 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로는, 양극 활물질 입자를 분산매 중에 분산시킨 후,

시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtra MT 3000)에 도입하고, 약 28Hz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 입경 분포의 50% 기준에서의 입경을 산출하는 방법으로 측정될 수 있다.

[81]

[82] 상기와 같은 본 발명에 따른 양극 활물질은 리튬 결합의 셀부에 의해 우수한 전기적 특성을 가지며, 고농도의 도핑원소를 포함하는 코어부에 의해 4.45V 이상의 고전압 구동 시에도 우수한 안정성을 갖는다. 따라서, 본 발명에 따른 양극 활물질은 4.45V 이상의 고전압에서 구동하는 이차 전지에 유용하게 적용될 수 있다.

[83]

[84] 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법

[85] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법에 대해 설명한다.

[86] 본 발명에 따른 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조방법은, (1) 제1코발트 원료 물질, 제1리튬 원료 물질 및 도핑 원소 원료 물질을 혼합한 후 1차 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부를 형성하는 제1단계 및 (2) 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물에 제2코발트 원료물질을 혼합하여 2차 열처리하여 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셀부를 형성하는 제2단계를 포함한다.

[87]

[88] 이하, 각 단계를 구체적으로 설명한다.

[89]

[90] **(1) 제1단계: 코어부 형성 단계**

[91] 먼저, 제1코발트 원료 물질, 제1리튬 원료물질 및 도핑원소 원료 물질을 혼합하고 1차 열처리를 수행하여 코어부를 형성한다.

[92] 상기 제1코발트 원료물질은, 예를 들면, 코발트 함유 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 Co(OH)_2 , Co_3O_4 , CoOOH , $\text{Co(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Co(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[93] 상기 제1리튬 원료물질은, 예를 들면, 리튬 함유 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화염, 질산염, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등일 수 있고, 보다 구체적으로는, Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[94] 상기 도핑원소 원료물질은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염 아세트산염, 옥살산염,

시트르산염 또는 황산염 동일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이 중에서도, Al 및 Mg 중 선택되는 1종 이상의 금속 또는 이를 포함하는 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등인 것이 특히 바람직하다.

[95]

[96] 한편, 상기 제1단계에서, 상기 제1코발트 원료 물질, 제1리튬 원료 물질 및 도핑 원소(M) 원료 물질은 코어부의 Li/(Co+M)의 원자 비율이 1 내지 1.2가 되도록 하는 양으로 혼합될 수 있으며, 바람직하게는, Li/(Co+M)의 원자 비율이 1 내지 1.1이 되도록 하는 양으로 혼합될 수 있다. 제1코발트 원료물질과 제1리튬 원료물질의 혼합비가 상기 범위를 만족할 때, 층상 구조를 갖는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부가 형성될 수 있다.

[97] 한편, 상기 제1코발트 원료물질과 제1리튬 원료물질은 한 번에 일괄로 투입될 수도 있고, 시간의 경과에 따라 Li/(Co+M) 원자 비율이 감소하도록 나누어서 투입될 수도 있다. 후자의 경우, 코어부 중심으로부터 표면으로 갈수록 리튬의 농도가 감소하는 농도 구배를 갖는 코어부를 형성할 수 있다.

[98] 한편, 상기 도핑원소 원료물질은 최종적으로 형성되는 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 2500ppm 이상, 바람직하게는 3000ppm 이상, 더 바람직하게는 3000ppm 내지 5000ppm의 함량으로 혼합된다. 이와 같이 코어부 형성 시에 과량의 도핑원소 원료물질을 투입할 경우, 양극 활물질의 구조 안정성이 향상되어, 충전 시에 단사정계로의 상 전이를 방지할 수 있고, 이에 따라, 4.45V 이상의 고전압에서도 우수한 수명 특성을 갖는 전지를 구현할 수 있다.

[99] 한편, 상기 원료물질들의 혼합물에 대한 1차 열처리는 950°C 내지 1100°C, 바람직하게는 1000 내지 1060°C의 온도범위에서 실시될 수 있다. 1차 열처리 온도가 상기 범위를 만족하는 경우, 미반응 원료물질 잔류 및 부반응물의 생성을 최소화할 수 있어, 방전 용량, 사이클 특성, 작동 전압 저하 등을 방지할 수 있다.

[100] 상기 1차 열처리는 대기 중에서 또는 산소 분위기에서 실시될 수 있으며, 1차 열처리 시간은 8 내지 25시간, 바람직하게는 12 내지 18시간일 수 있다. 1차 열처리 시간이 상기 범위를 만족할 때, 원료물질들간의 확산 반응이 충분히 이루어질 수 있다.

[101] 상기와 같은 과정을 통해, 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부가 형성된다. 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물의 구체적인 내용은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명은 생략한다.

[102]

[103] **(2) 제2단계: 셸부 형성 단계**

[104] 다음으로, 상기 제1단계를 통해 형성된 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물에 제2코발트 원료물질을 혼합하여 2차 열처리를 수행하여 셸부를

형성한다.

- [105] 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물에 제2코발트 원료물질을 혼합하여 2차 열처리를 수행할 경우, 열처리 과정에서 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물의 표면에 존재하는 리튬이 제2코발트 원료물질과 반응하면서, $\text{Li}/(\text{Co}+\text{M})$ 의 원자 비율이 1 미만인 리튬 결함의 리튬 코발트계 산화물을 형성하게 된다.
- [106] 이때, 상기 제2코발트 원료물질은, 예를 들면, 코발트 함유 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $\text{Co}(\text{OH})_2$, Co_3O_4 , CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 제2코발트 원료물질은 제1코발트 원료물질과 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [107] 한편, 본 단계에서는 필요에 따라, 제2리튬 원료물질을 추가로 혼합할 수도 있다. 제2코발트 원료물질과 제2리튬 원료물질을 함께 사용하는 경우에, 상기 제2코발트 원료물질과 제2리튬 원료물질은 상기 제2코발트 원료 물질과 제2리튬 원료 물질은 셀부의 $\text{Li}/(\text{Co}+\text{M})$ 의 원자 비율이 0.50 이상 1 미만이 되도록 하는 양으로 혼합될 수 있으며, 바람직하게는 0.55 이상 1 미만, 더 바람직하게는 0.90 내지 0.99이 되도록 하는 양으로 혼합될 수 있다.
- [108] 상기 제2리튬 원료물질은, 예를 들면, 리튬 함유 산화물, 수산화물, 옥시수산화물, 할로겐화물, 질산염, 탄산염, 아세트산염, 옥살산염, 시트르산염 또는 황산염 등일 수 있고, 보다 구체적으로는, Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 제2리튬 원료물질은 제1리튬 원료물질과 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.
- [109] 한편, 상기 제2코발트 원료물질과 제2리튬 원료물질은 한 번에 일괄로 투입될 수도 있고, 시간의 경과에 따라 Li/Co 원자 비율이 감소하도록 나누어서 투입될 수도 있다. 후자의 경우, 셀부 중심으로부터 표면으로 갈수록 리튬의 농도가 감소하는 농도 구배를 갖는 코어부를 형성할 수 있다.
- [110] 한편, 상기 2차 열처리는 500°C 내지 1050°C , 바람직하게는 750 내지 1000°C 의 온도범위에서 실시될 수 있다. 2차 열처리 온도가 상기 범위를 만족하는 경우, 셀부의 리튬 코발트계 산화물이 유사 스피넬 결정구조를 갖도록 형성될 수 있다. 구체적으로는 2차 열처리 온도가 500°C 미만인 경우에는 결정화가 충분히 이루어지지 않아 리튬 이온의 이동성 향상 효과가 미미할 수 있고, 2차 열처리 온도가 1050°C 를 초과하는 경우에는, 결정화가 과도하게 일어나거나, Li 증발이 발생하여 불안정한 구조를 형성할 수 있기 때문이다.
- [111] 상기 2차 열처리는 대기 중에서 또는 산소 분위기에서 실시될 수 있으며, 2차 열처리 시간은 5 내지 18시간, 바람직하게는 8 내지 12시간일 수 있다. 2차 열처리 시간이 상기 범위를 만족할 때, 셀부에 안정적인 유사 스피넬 결정구조가

형성될 수 있다.

[112] 상기와 같은 과정을 통해, 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셀부가 형성된다. 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물의 구체적인 내용은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명은 생략한다.

[113]

[114] 상기와 같은 방법으로 제조된 본 발명에 따른 양극활물질은 코어부에 도핑원소를 고농도로 포함하여 높은 구조적 안정성이 가지기 때문에 리튬 결합의 셀 부가 존재함에도 불구하고 충전 시에 단사정계(monoclinic)으로의 상 전이가 발생하지 않으며, 4.45V 이상의 고전압 구동 시에도 가스 발생 및 코발트 용출이 억제된다. 또한, 3차원 구조의 리튬 결합의 셀부를 포함하여 리튬 이온 이동 속도가 빨라 우수한 전기적 특성을 나타낼 수 있다.

[115]

[116] 양극 및 리튬 이차전지

[117] 다음으로, 본 발명에 따른 양극에 대해 설명한다.

[118] 본 발명에 따른 이차 전지용 양극 활물질은 이차 전지용 양극 제조에 유용하게 사용될 수 있다.

[119] 구체적으로는, 본 발명에 따른 이차 전지용 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 위에 형성되는 양극활물질층을 포함하며, 이때, 상기 양극활물질층은 본 발명에 따른 양극활물질을 포함한다.

[120]

[121] 상기 양극은 본 발명에 따른 양극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은 양극활물질층을 구성하는 성분들, 즉, 양극활물질과, 도전재 및/또는 바인더 등을 용매에 용해 또는 분산시켜 양극 합재를 제조하고, 상기 양극 합재를 양극집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압연시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 양극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[122] 이때, 상기 양극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[123] 상기 집전체의 적어도 일면에 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하며, 필요에 따라 도전재 및 바인더 중 적어도 1종을 선택적으로 더 포함하는 양극활물질층이 위치한다.

- [124] 이때, 상기 양극활물질은 본 발명에 따른 양극활물질이며, 양극활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [125] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [126] 또, 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 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, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [127] 한편, 양극 합제 제조에 사용되는 용매는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 예를 들면, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 단독 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율, 점도 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있다.
- [128] 다음으로, 본 발명에 따른 이차 전지에 대해 설명한다.
- [129] 본 발명에 따른 이차 전지는 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 이때, 상기 양극은 상술한 본 발명에 따른 양극이다.
- [130] 한편, 상기 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

- [131] 상기 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체의 적어도 일면에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.
- [132] 상기 음극은 당해 기술 분야에 일반적으로 알려져 있는 통상의 음극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 음극은 음극활물질층을 구성하는 성분들, 즉, 음극활물질과, 도전제 및/또는 바인더 등을 용매에 용해 또는 분산시켜 음극 합재를 제조하고, 상기 음극 합재를 음극집전체의 적어도 일면에 도포한 후, 건조, 압연시키는 방법으로 제조하거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [133] 상기 음극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [134] 상기 음극활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_v ($0 < v < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [135] 또, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [136] 한편, 상기 이차전지에 있어서, 설퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차전지에서 설퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[137] 한편, 상기 전해질로는 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 사용될 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

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

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

구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매;

시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene),

플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매;

디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC),

에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매;

에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; Ra-CN(Ra는 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; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이 중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을

높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[140] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF

6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다.

상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다.

리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

- [141] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로에틸렌 카보네이트 등과 같은 할로알킬렌 카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [142] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 이차전지는 우수한 전기적 특성 및 고온 저장성을 가져, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기자동차 분야 등에 유용하게 적용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 이차 전지는 4.45V 이상으로 높은 고전압 전지로 유용하게 사용될 수 있다.
- [143] 또한, 본 발명에 따른 이차전지는 전지모듈의 단위셀로 사용될 수 있으며, 상기 전지모듈은 전지팩에 적용될 수 있다. 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[144]

발명의 실시를 위한 형태

- [145] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[146]

[147] 실시예 1

- [148] Li_2CO_3 분말 46.93 중량부, Co_3O_4 분말 100 중량부, Al_2O_3 0.332 중량부를 혼합하고, 1050°C에서 15시간 동안 1차 열처리하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.994}\text{Al}_{0.006}\text{O}_2$ (코어부)을 제조하였다.

- [149] 상기와 같이 제조된 리튬 코발트계 산화물 100중량부에 대하여 Li_2CO_3 분말 3.2중량부 및 Co_3O_4 분말 7.4중량부를 혼합하여 900°C 에서 10시간 동안 2차 열처리를 실시하여 상기 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.994}\text{Al}_{0.006}\text{O}_2$ (코어부) 표면에 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 을 포함하는 셸부가 형성된 리튬 코발트계 양극 활물질 A를 제조하였다.
- [150]
- [151] **실시예 2**
- [152] 코어부 제조 시에 Al_2O_3 을 0.443중량부로 혼합하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.9932}\text{Al}_{0.0068}\text{O}_2$ (코어부)을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 코발트계 양극 활물질 B를 제조하였다.
- [153]
- [154] **실시예 3**
- [155] 코어부 제조 시에 Al_2O_3 을 0.553중량부로 혼합하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.9914}\text{Al}_{0.0086}\text{O}_2$ (코어부)을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 코발트계 양극 활물질 C를 제조하였다.
- [156]
- [157] **비교예 1**
- [158] 코어부 제조 시에 Al_2O_3 을 0.111중량부로 혼합하여 $\text{Li}_{1.02}\text{Co}_{0.9983}\text{Al}_{0.0017}\text{O}_2$ (코어부)을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 코발트계 양극 활물질 D를 제조하였다.
- [159]
- [160] **비교예 2**
- [161] 도핑원료물질 Al_2O_3 을 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 코발트계 양극 활물질 E를 제조하였다.
- [162]
- [163]
- [164] **실시예 4**
- [165] Li_2CO_3 분말 46.96중량부, Co_3O_4 분말 100중량부, Al_2O_3 0.443 중량부 및 MgO_2 0.21중량부를 혼합하고, 1050°C 에서 15시간 동안 1차 열처리하여 $\text{LiCo}_{0.9912}\text{Al}_{0.0068}\text{Mg}_{0.003}\text{O}_2$ (코어부)을 제조하였다.
- [166] 상기와 같이 제조된 리튬 코발트계 산화물 100중량부에 대하여 Li_2CO_3 분말 3.2중량부 및 Co_3O_4 분말 7.4중량부를 혼합하여 900°C 에서 10 시간 동안 2차 열처리를 실시하여 $\text{LiCo}_{0.9912}\text{Al}_{0.0068}\text{Mg}_{0.003}\text{O}_2$ (코어부) 표면에 $\text{Li}_{0.6}\text{CoO}_2$ 을 포함하는 셸부가 형성된 리튬 코발트계 양극 활물질 F를 제조하였다.
- [167]
- [168] **비교예 3**
- [169] Li_2CO_3 분말 46.96중량부, Co_3O_4 분말 100중량부를 혼합하고, 1050°C 에서 15 시간 동안 1차 열처리하여 LiCoO_2 (코어부)을 제조하였다.
- [170] 상기와 같이 제조된 리튬 코발트계 산화물 100중량부에 대하여 Li_2CO_3 분말

3.2중량부, Co_3O_4 분말 7.4중량부 및 Al_2O_3 0.332중량부를 혼합하여 900°C 에서 10시간 동안 2차 열처리를 실시하여 LiCoO_2 표면에 $\text{LiCo}_{0.9957}\text{Al}_{0.0043}\text{O}_2$ 를 포함하는 셀부가 형성된 리튬 코발트계 양극 활물질 G를 제조하였다.

[171]

[172] **실험 예 1: 도핑 원소 함량 측정**

[173] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 3에 의해 제조된 양극 활물질 A~G의 도핑 원소 함유량을 ICP 분석법을 이용하여 측정하였다. 이때, 상기 ICP 분석은 유도 결합 플라즈마 발광 분광분석기(ICP-OES; Optima 7300DV, PerkinElmer社)를 이용하여 진행하였다. 측정 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[174] [표1]

	도핑 원소 함량(ppm)
실시예 1	3000
실시예 2	4000
실시예 3	5000
실시예 4	8500
비교예 1	1000
비교예 2	0
비교예 3	3000

[175]

[176] **실험 예 2: 리튬 결함부 측정**

[177] 실시예 1 및 비교예 1에 의해 제조된 양극 활물질을 아르곤 가스로 에칭하면서, X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectronspectroscopy)를 이용하여 셀부의 Li/Co 원자 비율을 측정하였다.

[178] 측정 결과는 도 1에 도시하였다. 도 1을 통해, 실시예 1 및 비교예 1의 양극활물질 표면부에서의 Li/Co 원자 비율이 1 미만인 리튬 결함부가 존재함을 확인할 수 있다.

[179]

[180] **실험 예 3: 충방전 프로파일**

[181] 실시예 1 ~ 4 및 비교예 1 ~ 3에 의해 제조된 양극 활물질을 이용하여 코인셀(Li 금속 음극 사용)을 제조하고, 상온(25°C)에서 0.1C/0.1C의 조건으로 충방전을 실시하면서 전압 프로파일을 측정하였다. 측정 결과는 도 2에 나타내었다.

[182] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 ~ 4의 양극활물질을 이용한 전지의 경우, 단사정계로의 상전이를 나타내는 변곡점이 관찰되지 않는 반면, 비교예 1 ~ 3의 양극활물질을 이용한 전지에서는 4.15V 부근에서 변곡점이 관찰됨을 확인할 수 있다.

[183]

[184] **실험예 4: 코발트 용출량**

[185] 실시에 1~4 및 비교예 1~3에 의해 제조된 양극 활물질을 각각 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[186] 상세하게는, 상기 실시에 및 비교예에 의해 제조된 양극 활물질, 카본 블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에 90:5:5의 중량비로 혼합하여 양극 합제(점도: 5000mPa·s)를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[187] 또, 음극활물질로 인조흑연인 MCMB(mesocarbon microbead), 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에 85:10:5의 중량비로 혼합하여 음극 합제를 제조하고, 이를 구리 집전체에 도포한 후, 건조 및 압연하여 음극을 제조하였다.

[188] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부에 전해액을 주입하여 코인셀을 제조하였다. 이때, 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트를 3:4:3의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1.15M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트를 용해시켜 제조하였다.

[189]

[190] 상기와 같이 제조된 코인셀들을 4.5V로 충전하였다. 충전 후 양극을 분리하고, 디클로로메탄(DCM) 용액으로 세척한 후, 세척된 양극을 4mL의 전해액과 함께 날젠 보틀(bottle)에 넣었다. 전해액이 증발되는 것을 방지하기 위해 파라필름과 알루미늄 파우치로 날젠 보틀을 완전 실링한 후, 실링된 보틀을 60 °C 챔버에 각각 1주 및 3주씩 보관하였다. 그런 다음, 실링지 필터를 이용해 전해액 내에 부유물로 존재할 수 있는 양극 활물질을 완전히 제거하고 전해액을 추출하였으며, 전해액을 증발시켜 ICP 분석을 통해 전해액 내 존재하는 코발트 함량(즉, 코발트 용출량)을 측정하였다. ICP 분석은 유도 결합 플라즈마 발광 분광분석기(ICP-OES; Optima 7300DV, PerkinElmer社)를 이용하여 진행하였다.

[191] 측정 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

[192] [표2]

	1주(ppm)	3주(ppm)
실시예 1	520	1180
실시예 2	485	1150
실시예 3	445	1050
실시예 4	470	1120
비교예 1	755	2200
비교예 2	920	2450
비교예 3	735	2225

[193] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1 ~ 3의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지에 비해 실시예 1 ~ 4의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지의 코발트 용출량이 현저하게 적음을 확인할 수 있다. 또한, 고온 저장 기간이 길수록 실시예와 비교예의 코발트 용출량의 차이가 더욱 커짐을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부; 및 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셸부;를 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질이며, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 양극 활물질 전체 중량에 대하여, 도핑 원소 M을 2500ppm 이상 포함하고, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질을 포함하는 이차 전지를 충방전시켜 측정된 전압 프로파일에서 변곡점이 나타나지 않는 리튬 코발트계 양극 활물질:
- [화학식 1]

$$\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2$$
 상기 화학식 1에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $1 \leq a \leq 1.2$, $0.005 \leq b \leq 0.05$ 임.
- [화학식 2]

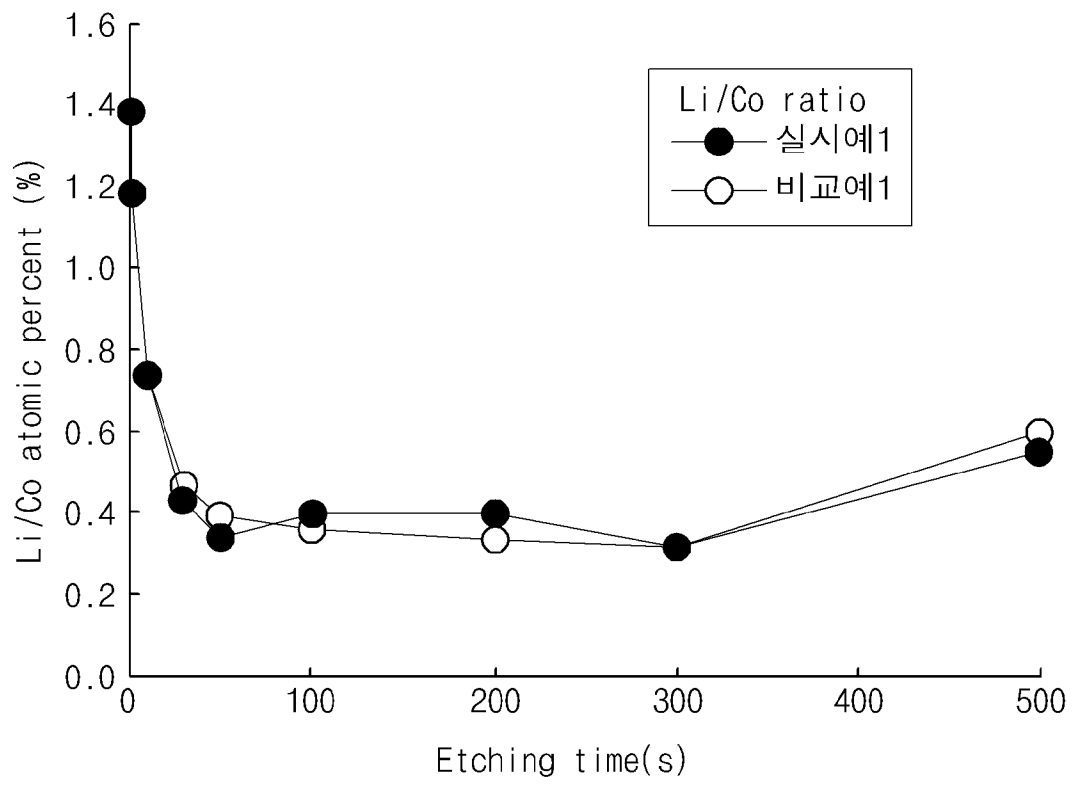
$$\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$$
 상기 화학식 2에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0.5 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0.01$ 임.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 도핑 원소 M은 Al, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti 및 Zr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 리튬 코발트계 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 도핑 원소 M은 Al, Mg, Ca, Sr, Ba 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제1도핑 원소와, Ti, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 제2도핑 원소를 포함하는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 도핑 원소 M이 Al 및 Mg 중에서 선택된 1종 이상인 리튬 코발트계 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물은 층상 결정구조를 가지며, 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물은 유사 스피넬 결정구조를 갖는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질은 활물질 전체 중량에 대하여, 도핑 원소 M을 3000ppm 이상 포함하는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질.

- [청구항 7] 제1코발트 원료 물질, 제1리튬 원료 물질 및 도핑 원소(M) 원료 물질을 혼합한 후 1차 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 코어부를 형성하는 제1단계;
 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 코발트계 산화물에 제2코발트 원료물질을 혼합하여 2차 열처리하여 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 코발트계 산화물을 포함하는 셸부를 형성하는 제2단계를 포함하는 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법이며,
 상기 도핑 원소 원료 물질은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하며, 상기 리튬 코발트계 양극 활물질 전체 중량에 대하여 2500ppm 이상의 함량으로 혼합되는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법:
 [화학식 1]

$$\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_2$$
 상기 화학식 1에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $1 \leq a \leq 1.2$, $0.005 \leq b \leq 0.05$ 임.
 [화학식 2]

$$\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$$
 상기 화학식 2에서, M은 Al, Mg, W, Mo, Zr, Ti, Fe, V, Cr, Ba, Ca, Sr 및 Nb로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, $0.5 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0.01$ 임.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 제1단계에서, 상기 제1코발트 원료 물질, 제1리튬 원료 물질 및 도핑 원소(M) 원료 물질은 코어부의 Li/(Co+M)의 원자 비율이 1 내지 1.2가 되도록 하는 양으로 혼합되는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
 상기 제2단계에서 제2 리튬 원료 물질을 추가로 혼합하는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 제2단계에서, 상기 제2코발트 원료 물질과 제2리튬 원료 물질은 셸부의 Li/(Co+M)의 원자 비율이 0.50 이상 1 미만인 되도록 하는 양으로 혼합되는 것인 리튬 코발트계 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 12] 청구항 11의 양극을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
 상기 리튬 이차 전지는 구동 전압이 4.45V 이상인 리튬 이차 전지.

[도 1]



[도2]

