



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2018년12월19일  
 (11) 등록번호 10-1930530  
 (24) 등록일자 2018년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
 H01M 4/505 (2010.01)  
 (52) CPC특허분류  
 H01M 4/525 (2013.01)  
 H01M 10/052 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2017-0142603  
 (22) 출원일자 2017년10월30일  
 심사청구일자 2017년10월30일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 W02002086993 A1\*  
 KR1020100063041 A\*  
 KR1020170075596 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 (주)엘 앤 에프  
 대구광역시 달서구 달서대로91길 120 (호산동)  
 (72) 발명자  
 오지우  
 대구광역시 달서구 달서대로91길 120  
 정희원  
 대구광역시 달서구 달서대로91길 120  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 6 항

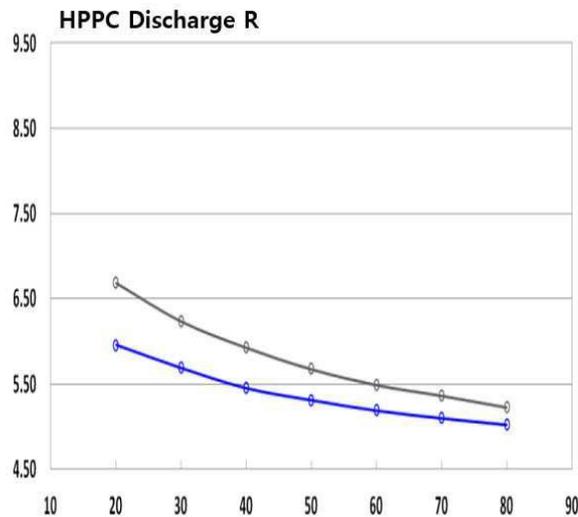
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

**(57) 요약**

본 발명은 저온에서 출력특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 리튬 산화물로 형성되는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 Ni, Co 및 Mn 중 어느 하나 또는 그 이상의 원소를 치환하는 도펀트(M)가 도핑되고, 상기 리튬 금속 산화물은 c축 격자상수 값이 14.20Å 이상이고, 14.30Å 이하인 것을 특징으로 합니다.

**대표도 - 도2**



(52) CPC특허분류

**H01M 4/505** (2013.01)

(72) 발명자

**신준호**

대구광역시 달서구 달서대로91길 120

**최수안**

대구광역시 달서구 달서대로91길 120

**전상훈**

대구광역시 달서구 달서대로91길 120

**안지선**

대구광역시 달서구 달서대로91길 120

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2483103

부처명 중소벤처기업부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 WC300 R&D

연구과제명 High BET를 기반으로 한 xEV 전지용 고효율 NCM 양극재 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)엘엔에프

연구기간 2017.03.01 ~ 2021.12.31

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 층상 구조의 리튬 금속 산화물로 이루어지고,

상기 리튬 금속 산화물은 하기의 [화학식 1]로 표시되며,

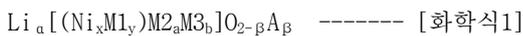
상기 리튬 금속 산화물은 Ni, Co 및 Mn 중 어느 하나 또는 그 이상의 원소를 치환하는 Ti, Zr, Mg, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 금속 중 어느 하나인 도펀트(M)가 도핑되고,

상기 도펀트(M)는 Ti이며,

상기 리튬 금속 산화물은 Li/Me 몰비가 1.00 이상이고, 1.15 이하이고,

상기 Ti의 도핑량은 리튬 금속 산화물의 중량을 기준으로 5,000ppm 이상이고, 10,000ppm 이하이며,

상기 리튬 금속 산화물은 c축 격자상수 값이 14.20Å 이상이고, 14.30Å 이하이며, 분체저항 값이 21,000Ω·cm 이상이고, 23,900Ω·cm 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.



여기서, M1 은 Co 및 Mn이고,

M2 는 Ti이며,

M3 는 Al, Mg, Zr, B, Ca, Nb, Mn, Co, Ge, Ba, V, Cr 에서 선택되는 하나 이상이고,

A는 P, F, S, B 에서 선택되는 하나 이상의 원소임

그리고,  $1.0 \leq a \leq 1.2$ ,  $0 \leq \beta \leq 1$ ,  $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0.0005 \leq a \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.05$ 를 만족함

또한, Me는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물 내 모든 금속(Li은 제외)을 의미함

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 Li/Me 몰비가 1.04 이상이고, 1.08 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 Li/Me 몰비가 1.06이고,

상기 리튬 금속 산화물은 c축 격자 상수값이 14.2101Å 이상이고, 14.2176Å 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 평균 입자 직경(D50)이 2 $\mu$ m 이상이고, 5 $\mu$ m 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 HB(High BET) 타입인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 9**

청구항 1, 청구항 5 내지 청구항 8 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 저온에서 출력특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 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 이차전지가 있다.

[0005] 상기 리튬 이차전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극 활물질과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0006] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있다. 예를 들어 LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0007] 양극 활물질 중  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 인 NCM계 양극 활물질은 상업적으로 가장 많이 사용되는  $\text{LiCoO}_2$ 인 LCO계 양극 활물질과 마찬가지로 층상 구조를 갖는데, LCO계 양극 활물질과 비교하여 부피당 용량 및 작동전압이 유사하면서 Co의 함량이 낮아 가격을 낮출 수 있기 때문에 최근 많이 사용되고 있다.

[0008] 한편, 리튬 이차전지의 성능 중 중요 인자로 상온 및 저온에서의 출력특성이 사용되는데, 본 출원인은 저온 출력특성에 대한 연구를 지속하였고, 그 결과 NCM계 양극 활물질에서 c축 격자상수와 구조에서 발현되는 내부저항이 저온 출력특성과 관계가 있음을 확인하였다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 c축 격자상수의 조절에 의해 저온에서의 출력특성이 향상된 NCM계의 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 Ni, Co 및 Mn 중 어느 하나 또는 그 이상의 원소를 치환하는 도펀트(M)가 도핑되고, 상기 리튬 금속 산화물의 c축 격자상수 값은 14.20Å 이상이고, 14.30Å 이하 인 것을 특징으로 한다.

[0013] 여기서, M은 Ti, Zr, Mg, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 금속 중 어느 하나이다.

[0014] 상기 리튬 금속 산화물은 분체저항 값이 21,000Ω·cm 이상이고, 23,900Ω·cm 이하인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 도펀트(M)는 Ti인 것이 바람직하다.

[0016] 상기 리튬 금속 산화물은 Li/Me 몰비가 1.00 이상이고, 1.15 이하이며, 상기 Ti의 도핑량은 리튬 금속 산화물의 중량을 기준으로 5,000ppm 이상이고, 10,000ppm 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 리튬 금속 산화물은 Li/Me 몰비가 1.04 이상이고, 1.08 이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0018] 특히, 상기 리튬 금속 산화물은 Li/Me 몰비가 1.06이고, 상기 리튬 금속 산화물은 c축 격자 상수값이 14.2101Å 이상이며, 14.2176Å 이하인 것이 바람직하다.

[0019] 상기 리튬 금속 산화물은 평균 입자 직경(D50)이 2μm 이상이고, 5μm 이하인 것이 바람직하다.

[0020] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 Ni, Co 및 Mn 중 어느 하나 또는 그 이상의 원소를 치환하는 도펀트(M)가 도핑되고, 상기 리튬 금속 산화물의 c축 격자상수 값은 14.20Å 이상이고, 14.30Å 이하인 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다.

**발명의 효과**

[0022] 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물 내 금속을 다른 금속으로 치환함으로써 리튬 금속 산화물은 c축 격자 상수를 증대시킬 수 있고, 또한 분체저항을 증대시켜서 저온에서의 출력특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 실시예와 비교예의 분체 저항값을 비교한 그래프이고,

도 2는 본 발명에 따른 실시예와 비교예의 저온에서의 저항값을 비교한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명

의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은 리튬 이차전지에 적용되는 양극을 형성하는 활물질로서, 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다. 여기서 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다.
- [0028] 리튬 금속 산화물은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 Ni을 포함할 수 있다. 그리고, Co 및 Mn을 더 포함할 수 있고, 이에 따라 형성되는 화합물 중 한 형태로 NCM(Ni 복합 산화물)계의 리튬 산화물로 이루어질 수 있다.
- [0029] 상기 리튬 금속 산화물을 형성하는 NCM계 리튬 산화물은 하기의 [화학식 1]에 따른 리튬 금속 복합 산화물일 수 있다.
- [0030]  $Li_a[(Ni_xM1_y)M2_aM3_b]O_{2-\beta}A_\beta$  ----- [화학식1]
- [0031] 여기서, M1 은 Co, Mn 에서 선택되는 하나 이상이고,
- [0032] M2 는 Ti이며,
- [0033] M3 는 Al, Mg, Zr, B, Ca, Nb, Mn, Co, Ge, Ba, V, Cr 에서 선택되는 하나 이상이고,
- [0034] A는 P, F, S, B 에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0035] 그리고,  $1.0 \leq a \leq 1.2$ ,  $0 \leq \beta \leq 1$ ,  $0 < x \leq 1.0$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0.0005 \leq a \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.05$ 를 만족한다.
- [0037] 한편, 상기 리튬 금속 산화물을 형성하는 원소 중 Ni, Co 및 Mn 중 어느 하나 또는 그 이상의 원소는 도펀트(M)로 치환되면서 도핑되어 리튬 금속 산화물의 c축 격자 상수가 증대된다.
- [0038] 이때 도펀트(M)은 Ti, Zr, Mg, V, Zn, Mo, Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된다. 예를 들어 도펀트(M)은 Ti를 선택하는 것이 바람직하다.
- [0039] 상기 리튬 금속 산화물은 c축 격자상수 값이 Li/Me의 몰 비율이 작을수록 증대되고, Li/Me의 몰 비율이 같은 조건에서는 도펀트(M)의 도핑량이 증가할수록 증대된다. 여기서, Me는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물 내 모든 금속을 의미한다.
- [0040] 부연하자면, Li/Me의 몰 비율이 작을수록 이미 포함되어 있는 Ni, Co, Mn 전이금속의 위치가 c축에 영향을 주는 구조내 3a site에 존재할 수 있는 확률이 높아짐으로써 c축 격자상수 값이 증대된다.
- [0041] 또한, Li/Me의 몰 비율이 동일 몰비인 경우에, 도펀트(M) 함량이 증대 될수록 전이금속층에 속한 산소와의 결합 거리 감소에 따른 c축 증대와 마찬가지로 도펀트(M)가 구조내 3a site에 존재할 수 있는 확률이 높아짐으로써 c축 격자상수 값이 증대된다.
- [0042] 상기 리튬 금속 산화물은 c축 격자상수 값이 저온 특성의 향상을 위하여 14.20Å 이상이고, 14.30Å 이하로 형성되도록 한다. 바람직하게는 상기 리튬 금속 산화물은 Li/Me 몰비를 1.00 이상이면서, 1.15 이하의 범위로 유지하고, 이때 도펀트의 도핑량을 리튬 금속 산화물의 중량을 기준으로 5,000ppm 이상이면서, 10,000ppm 이하만큼 도핑시킨다. 그래서, 리튬 금속 산화물은 c축 격자상수 값이 14.20Å 이상이면서, 14.30Å 이하가 되도록 한다.
- [0043] 도펀트는 같은 원소를 사용하더라도 NCM계 리튬 산화물에서 Ni의 함량에 따라 c축이 변화하는 기준점이 다르기 때문에 NCM계 리튬 산화물의 조성에 본 실시예에서 제안하는 도펀트를 사용하는 경우에 c축의 값이 14.20Å 이상, 14.30Å 이하의 범위가 포용가능 한 범위가 된다.
- [0044] 예를 들어 상기 리튬 금속 산화물의 Li/Me 몰비를 1.06로 유지시키고, 도펀트인 Ti를 5,000ppm 이상이면서 10,000ppm 이하만큼 도핑시킴으로써, 상기 리튬 금속 산화물의 c축 격자상수 값을 14.2101Å 이상이면서, 14.2176Å 이하로 형성할 수 있다. 물론 상기 리튬 금속 산화물은 c축 격자상수 값을 최적의 범위로 유지하기 위하여 제시된 리튬 금속 산화물의 Li/Me 몰비에 한정되는 것은 아니고, 설정된 범위 내에서 다양하게 변경하여 설정하면서 그에 따라 도펀트의 도핑량을 조절하여 최적의 c축 격자상수 값을 유지할 수 있을 것이다.
- [0045] 한편, 상기 리튬 금속 산화물은 Ni, Co 및 Mn 중 어느 하나 또는 그 이상의 원소가 도펀트(M)인 Ti로 치환되면

서 도핑됨에 따라 분체저항이 증대된다.

- [0046] 부연하자면, 도펀트 Ti이 리튬 금속 산화물에 도핑되면 Ti가 구조내에서 인접한 산소와의 결합력 세기가 증대하여 밴드갭이 증대되고, 이에 따라 전도도가 감소하여 분체저항이 상승하게 되는 것이다.
- [0047] 따라서, 본 발명에 따른 실시예에서는 c축 격자상수의 크기 증대와 더불어 분체저항 값을 증대시켜 저온 출력 향상을 기대할 수 있도록 도펀트의 도핑량은 리튬 금속 산화물의 중량을 기준으로 5,000ppm 이상이고, 10,000ppm 이하의 범위로 제안하여 c축 격자상수 값의 범위는 14.21Å 이상이면서, 14.30Å 이하, 바람직하게는 14.2101Å 이상이면서, 14.217Å 이하를 달성하고, 분체저항 값의 범위는 21,024Ω·cm 이상이면서, 23,900Ω·cm 이하를 달성한다.
- [0049] 한편, 상기 리튬 금속 산화물에 포함된 금속 원소 중 Ni의 함량이 50% 이하인 것이 바람직하다. 그 이유는 일반적으로 NCM계 리튬 산화물에서 Ni의 함량이 높을수록 구조적인 출력저하를 동반하기 때문에 고출력을 위하여 리튬 금속 산화물에 포함된 금속 원소 중 Ni의 함량을 50% 이하로 제한하는 것이 바람직하다.
- [0050] 또한, 상기 리튬 금속 산화물의 평균 입자 직경(D50)은 2μm 이상이고, 5μm 이하인 것이 바람직하다.
- [0051] 그리고, 상기 리튬 금속 산화물은 HB 타입(High BET type)인 것이 바람직하다.
- [0052] 여기서 HB 타입이란 일반적인 치밀구조의 입자에 비해 비표면적을 증가시킬 수 있는 구조를 포함하는 입자 도입을 말하며, 상기 입자의 예로는 내부 포어, 세공, 터널, 중공(Center hole) 등 입자의 외부 표면 외 전해액과의 접촉 면적이 추가되는 구조를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 이때 비표면적은 0.5m<sup>2</sup>/g 이상이고, 5.0m<sup>2</sup>/g 이하인 것이 바람직하다.
- [0054] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 리튬 이차전지의 양극으로 사용될 수 있다. 리튬 이차전지는 양극과 함께 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다.
- [0055] 상기 양극은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조한 다음, 전류 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 제조한다. 또는 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 전류 집전체 상에 라미네이션하여 제조가 가능하다.
- [0056] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 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, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0058] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 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 N메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 설명한다.
- [0063] <실험1> Li/Me 몰비 및 도핑량과 c축 격자상수 값의 관계 실험
- [0064] 리튬 금속 산화물의 Li/Me 몰비 및 도핑량에 따른 c축 격자상수의 변화를 알아보기 위하여 하기의 표 1과 같이 Li/Me 몰비 및 도핑량을 변경하면서 c축 격자상수 값을 측정하였다. 이때 Li소스는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>이며, Me 전구체는 Ni<sub>0.35</sub>Co<sub>0.37</sub>Mn<sub>0.28</sub>(OH)<sub>2</sub> 화합물이며, 도펀트(M)는 Ti을 도핑하기 위해 TiO<sub>2</sub>를 사용하였다. 그러나, 이러한 원소들의 원료는 본 실험과 같이 한정되는 것이 아니며 통상 당업자가 사용하는 다른 화합물의 형태라도 무방하다. 그리

고, 소성조건은 소성을 하는 소성로의 종류 및 환경에 따라 다르나 불순물이 포함되지 않고 레이어드 결정 구조를 이룰 수 있는 소성유지 온도 900 ~ 1000℃, 소성유지 시간 10 ~ 20시간의 조건이 바람직하다.

표 1

[0065]

구분	Li/Me 몰비	도핑량 (ppm)	c축 격자상수 값 (Å)
비교예 1	1.01	-	14.2247
비교예 2	1.04	-	14.2058
비교예 3	1.06	-	14.1985
비교예 4	1.08	-	14.1961
비교예 5	1.12	-	14.1921
비교예 6	1.06	200	14.2086
비교예 7	1.06	3,000	14.2098
실시예 1	1.06	5,000	14.2101
실시예 2	1.06	10,000	14.2176

[0066]

상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 상기 리튬 금속 산화물의 c축 격자상수 값은 Li/Me의 몰 비율이 작을수록 증대되고, Li/Me의 몰 비율이 같은 조건에서는 도펀트(M)의 도핑량이 증가할수록 증대되는 경향이 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 저온 특성의 향상을 위하여 한정된 c축 격자상수 값을 만족하기 위해서는 Li/Me의 몰 비율은 1.06을 유지하는 것이 바람직하고, Li/Me의 몰 비율에 따라 도펀트(M)의 도핑량은 200ppm 이상이면서, 10,000ppm 이하를 유지하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다. 더욱 바람직하게는 5,000ppm 이상이면서, 10,000ppm 이하를 유지하는 것이 좋다는 것을 확인할 수 있었다.

[0068]

<실험2> Li/Me 몰비 및 도핑량과 분체저항 값의 관계 실험

[0069]

리튬 금속 산화물의 Li/Me 몰비 및 도핑량에 따른 분체 저항의 변화를 알아보기 위하여 하기의 표 2와 같이 Li/Me 몰비 및 도핑량을 변경하면서 분체 저항값을 측정하였고, 그 결과를 표 2와 도 1에 나타내었다. 이때 도펀트(M)은 Ti를 사용하였다. 이때 도 1은 도펀트를 도핑하지 않은 비교예 9와 본 발명에 따른 실시예 5의 압력 별 분체저항값을 나타내었다.

표 2

[0070]

구분	Li/Me 몰비	도핑량 (ppm)	분체저항 값 (Ohm · cm)
비교예 3	1.06	-	9,225
비교예 7	1.06	3,000	17,450
실시예 1	1.06	5,000	21,024
실시예 2	1.06	10,000	23,900

[0071]

상기 표 2과 도 1에서 확인할 수 있듯이, 상기 리튬 금속 산화물의 분체저항 값은 Li/Me의 몰 비율이 일정한 조건에서 도펀트(M)의 도핑량이 증가할수록 증대되는 경향이 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 저온 특성의 향상을 위하여 한정된 분체저항 값을 만족하기 위해서는 Li/Me의 몰 비율은 1.06을 유지하는 것이 바람직하고, Li/Me의 몰 비율에 따라 도펀트(M)의 도핑량은 5,000ppm 이상이면서, 10,000ppm 이하를 유지하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0072]

따라서, 저온 특성의 향상을 위하여 한정된 c축 격자상수 값과 분체저항 값을 모두 만족하기 위해서는 Li/Me의 몰 비율은 1.06을 유지하는 것이 바람직하고, Li/Me의 몰 비율에 따라 도펀트(M)의 도핑량은 5,000ppm 이상이면서, 10,000ppm 이하를 유지하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0074]

<실험3> c축 격자상수 및 분체저항 상승의 복합효과에 따른 저온(-25℃)에서의 출력특성 관계 실험

[0075]

리튬 금속 산화물의 c축 격자상수에 따른 저온(-25℃)에서의 출력특성 변화를 알아보기 위하여 HPPC를 이용한 리튬 이차전지의 저항 측정을 실시하였다.

[0076]

HPPC(hybrid pulse power characterization) 시험을 수행하여 각 SOC에 따라 제조된 리튬 이차전지의 저항을

측정하였다.

[0077] 1 C(30 mA)로 4.15 V까지 SOC 10부터 완전 충전(SOC=100)까지 충전시키되, 전지를 각각의 1 시간 동안 안정화시킨 다음, HPPC 실험 방법에 따라 리튬 이차전지의 저항을 측정하는 한편, 전지를 SOC 100부터 10까지 방전시키고, 전지를 각각 1시간 동안 안정화시킨 후, 각 SOC 단계마다 HPPC 실험 방법에 의해 리튬 이차전지의 저항을 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 3 및 도 2에 나타내었다.

표 3

[0078]

Low temp. (-25℃)	Resistance [ohm]	SOC (%)	비교예 3 (ohm)	실시예 2 (ohm)	Δ [%]
	Charge R		80	4.75	4.88
		50	4.88	4.75	▼2.7
		20	4.73	4.62	▼2.3
Discharge R		80	5.22	5.02	▼3.8
		50	5.67	5.31	▼6.3
		20	6.69	5.96	▼10.9

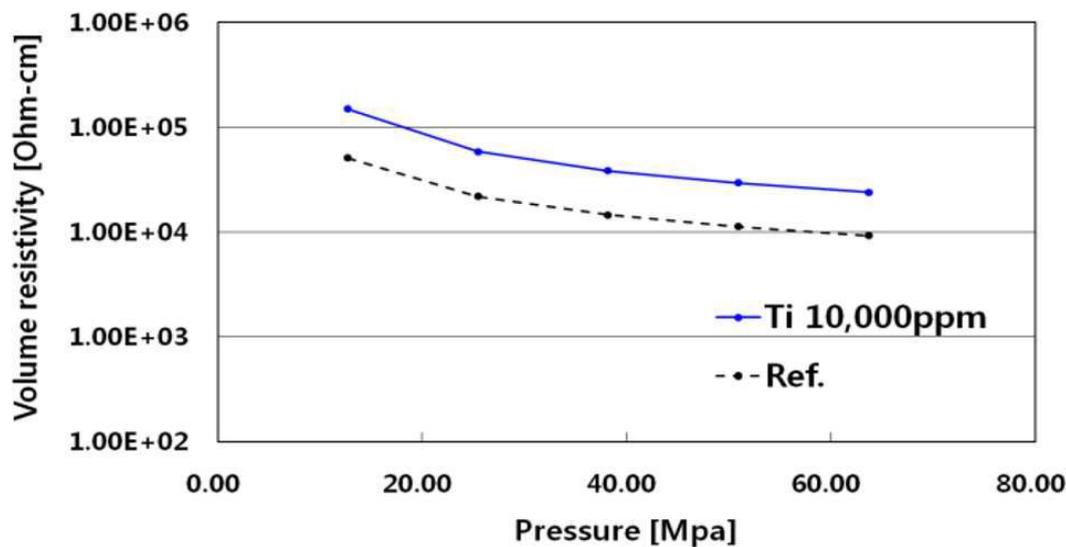
[0079] 상기 표 3과 도 2에서 확인할 수 있듯이, 저온(-25℃)에서의 충전시 SOC 80의 경우 비교예 3(검은색)에 비하여 실시예 2(파란색)에서 저항이 다소 증가하는 것이 확인되었지만, 저온(-25℃)에서의 SOC 나머지 구간에서 충전 및 방전 시 모두 비교예에 비하여 실시예에서 저항이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

[0080] 따라서 리튬 금속 산화물은 Li/Me의 몰 비율을 일정 조건으로 유지한 상태에서 도펀트(M)의 도핑을 통하여 c축 격자상수 값을 증대시킬 수 있고, 이에 따라 리튬 이차전지의 저온 출력특성을 향상시킬 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0082] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

도면1



도면2

