



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0059781
(43) 공개일자 2016년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0161735
(22) 출원일자 2014년11월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
안기용
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
박성수
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

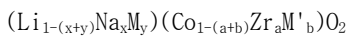
전체 청구항 수 : 총 6 항

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

(57) 요약

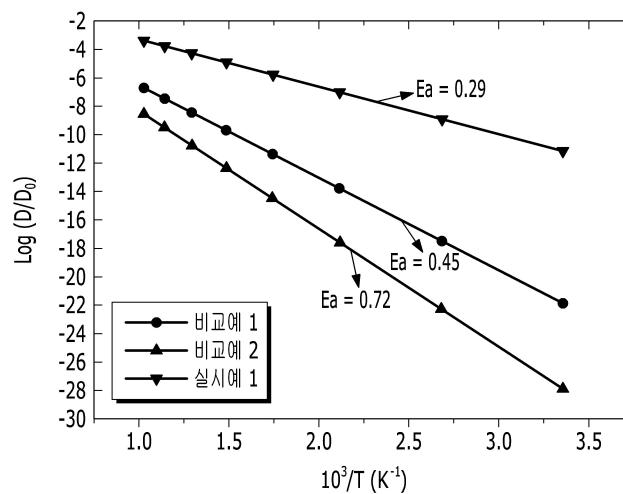
하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M, M', x, y, a 및 b는 각각 명세서에 정의된 바와 같다.)

대표도 - 도2



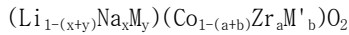
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

$0 < x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.1$, $0 < a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 및 $0 < a+b \leq 0.1$ 이고,

M은 K 원소이고,

M'은 Y, Nb, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca 및 Sr로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

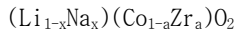
상기 리튬 금속 산화물은 상기 화학식 1에서 $0 < x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.05$, $0 < x+y \leq 0.05$, $0 < a \leq 0.05$, $0 \leq b \leq 0.05$ 및 $0 < a+b \leq 0.05$ 의 범위를 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, $0.001 < x \leq 0.05$ 및 $0.001 < a \leq 0.05$ 이다.)

청구항 4

제3항에 있어서,

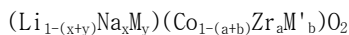
상기 리튬 금속 산화물은 리튬 코발트 산화물에서 Li 위치에 Na이 일부 치환되고 Co 위치에 Zr이 일부 치환된 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

Li 및 Li 원료 중 하나, Co 및 Co 원료 중 하나, Na 및 Na 원료 중 하나, 및 Zr 및 Zr 원료 중 하나와, 선택적으로 M으로 표시되는 금속 및 금속의 원료 중 하나와 M'으로 표시되는 금속 및 금속의 원료 중 하나를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및

상기 혼합물을 열처리하여 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물을 제조하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

$0 < x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.1$, $0 < a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 및 $0 < a+b \leq 0.1$ 이고,

M은 K 원소이고,

M'은 Y, Nb, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca 및 Sr로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.)

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지 분야에서 LiCoO₂는 현재 양극 활물질로 가장 광범위하게 사용되고 있다. 이 재료는 육방정계의 층상구조를 가짐에 따라, Li과 Co는 산소층에 의해 분리되어 있는 구조를 가진다. LiCoO₂는 전형적으로 z축 방향으로 최대 3% 정도의 격자 팽창을 가지고 있다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 금속 산화물을 LiCoO₂ 표면에 코팅하여 격자 팽창의 문제를 해결하고자 많은 노력을 기울이고 있다.

[0003] 이러한 격자 팽창은 격자 내 산소 공공을 형성시키므로 재료의 전자 구조와 Li의 탈리 후 CoO₆의 뒤틀림(ditortion)을 동반하여 성능을 저하 시킬 수 있다.

[0004] 또한 LiCoO₂는 일반적으로 높은 전류 속도에서 높은 분극 현상이 일어나므로 고출력 밀도를 기대하기 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 일 구현예는 LiCoO₂ 소재의 기본 물성을 유지하면서 안정성과 율 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하기 위한 것이다.

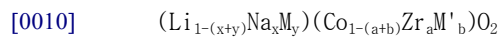
[0006] 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 또 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 일 구현예는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0011] (상기 화학식 1에서,

[0012] $0 < x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.1$, $0 < a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 및 $0 < a+b \leq 0.1$ 이고,

[0013] M은 K 원소이고,

[0014] M'은 Y, Nb, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca 및 Sr로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.)

[0015] 상기 리튬 금속 산화물은 상기 화학식 1에서 $0 < x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.05$, $0 < x+y \leq 0.05$, $0 < a \leq 0.05$, $0 \leq b \leq 0.05$ 및 $0 < a+b \leq 0.05$ 의 범위를 가질 수 있다.

[0016] 상기 리튬 금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

- [0017] [화학식 2]
- [0018] $(Li_{1-x}Na_x)(Co_{1-a}Zr_a)O_2$
- [0019] (상기 화학식 2에서, $0.001 < x \leq 0.05$ 및 $0.001 < a \leq 0.05$ 이다.)
- [0020] 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 코발트 산화물에서 Li 위치에 Na이 일부 치환되고 Co 위치에 Zr이 일부 치환된 것일 수 있다.
- [0021] 다른 일 구현예는 Li 및 Li 원료 중 하나, Co 및 Co 원료 중 하나, Na 및 Na 원료 중 하나, 및 Zr 및 Zr 원료 중 하나와, 선택적으로 M으로 표시되는 금속 및 금속의 원료 중 하나와 M'으로 표시되는 금속 및 금속의 원료 중 하나를 혼합하여 혼합물을 얻는 단계; 및 상기 혼합물을 열처리하여 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물을 제조하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0022] 또 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0023] 기타 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0024] 상기 양극 활물질을 제공함으로써 안정성과 율 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.
- 도 2는 실시예 1과 비교예 1 및 2에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한 Li의 이온전도도를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에 따른 리튬 이차 전지에 대해 고율 특성을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0027] 이하, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대해 설명한다.
- [0028] 본 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [0029] [화학식 1]
- [0030] $(Li_{1-(x+y)}Na_xM_y)(Co_{1-(a+b)}Zr_aM'_b)O_2$
- [0031] (상기 화학식 1에서,
- [0032] $0 < x \leq 0.1$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0 < x+y \leq 0.1$, $0 < a \leq 0.1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 및 $0 < a+b \leq 0.1$ 이고, 구체적으로는 $0 < x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.05$, $0 < x+y \leq 0.05$, $0 < a \leq 0.05$, $0 \leq b \leq 0.05$ 및 $0 < a+b \leq 0.05$ 이고, 더욱 구체적으로는 $0.001 < x \leq 0.05$, $0 \leq y \leq 0.05$, $0.001 < x+y \leq 0.05$, $0.001 < a \leq 0.05$, $0 \leq b \leq 0.05$ 및 $0.001 < a+b \leq 0.05$ 이고,
- [0033] M은 K 원소이고,
- [0034] M'은 Y, Nb, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Mg, Ca 및 Sr로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.)
- [0035] 상기 리튬 금속 산화물은 상기 화학식 1에서와 같이, 리튬 코발트 산화물인 $LiCoO_2$ 에서 Li 자리에 Na이 일부 치환되고 또한 선택적으로 상기 M으로 표시되는 원소가 일부 치환될 수 있으며, 이와 동시에 Co 자리에 Zr이 일부 치환되고 또한 선택적으로 상기 M'으로 표시되는 원소가 일부 치환될 수 있다. 이와 같이 Li 자리에 Na이 일부 치환됨으로써 높은 전류 속도에서도 양극 활물질의 분극 현상을 억제시킬 수 있으며, Co 자리에 Zr이 일부 치환됨으로써 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있으므로, 이러한 양극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지는 우수한 안정성 및 율 특성을 동시에 확보할 수 있다.

- [0036] 구체적으로, LiCoO₂는 충방전의 반복에 따라 Li 함량이 줄어드는데, Li 함량의 몰비가 1에서 0.6 이하로 줄어들 때 LiCoO₂의 구조는 급격히 변화하게 된다. 일 구현예에 따르면, Co 자리에 Zr이 일부 치환됨으로써 이러한 상변이에 따른 구조의 불안정성을 보완할 수 있으므로, 전지의 안정성을 개선할 수 있다.
- [0037] 또한 Na과 Li의 탈리 에너지를 비교하면, Li은 Na 보다 더 쉽게 빠져 나오려는 특성을 보이며, 이에 따라 Na이 내부의 축이 되어 다방향으로 Li의 이동을 유도함으로써 전체적으로 리튬의 속도가 향상될 수 있다. 이에 따라, Li 자리에 Na이 일부 치환됨으로써 전지의 율 특성이 향상될 수 있다.
- [0038] 상기 리튬 금속 산화물에서 Li 자리에 Na이 일부 치환된 구조와 Co 자리에 Zr이 일부 치환된 구조는 X-선 흡수 미세구조(X-ray absorption fine structure, XAFS) 분석법에 의해 확인 가능하며, 상기 분석법으로 원자 구조까지 파악할 수 있다.
- [0039] Co 자리에 Zr이 치환되는 양은 화학식 1에서 $0 < a \leq 0.1$ 의 범위와 같이 미량일 수 있다. Zr이 미량으로 치환되는 경우 Zr에 의해 Li의 이동이 용이해지도록 격자 사이즈가 증가하므로 충방전시 격자 팽창의 영향을 줄여 구조적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0040] 또한 Li 자리에 Na이 치환되는 양은 화학식 1에서 $0 < x \leq 0.1$ 의 범위와 같이 미량일 수 있다. Na이 미량으로 치환되는 경우 높은 Li 이온전도도를 가지며, 높은 이온전도도에 의해 충방전시 발생하는 분극 저항을 최소화할 수 있으므로 전지의 율 특성이 향상될 수 있다.
- [0041] 상기 리튬 금속 산화물에서 Na의 치환량과 Zr의 치환량은 고해상도 투과전자현미경(high resolution TEM)과 에너지 분산 분광분석기(energy dispersive spectroscopy, EDS)를 함께 사용하여 확인할 수 있다.
- [0042] 상기 리튬 금속 산화물의 구체적인 예는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.
- [0043] [화학식 2]
- [0044] $(Li_{1-x}Na_x)(Co_{1-a}Zr_a)O_2$
- [0045] (상기 화학식 2에서, $0.001 < x \leq 0.05$ 및 $0.001 < a \leq 0.05$ 이다.)
- [0046] 이하, 상기 양극 활물질의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0047] 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물은 고상법으로 제조될 수 있다. 구체적으로, Li 및 Li 원료 중 하나, Co 및 Co 원료 중 하나, Na 및 Na 원료 중 하나, 및 Zr 및 Zr 원료 중 하나와, 선택적으로 M으로 표시되는 금속 및 금속의 원료 중 하나와 M'으로 표시되는 금속 및 금속의 원료 중 하나를 혼합한 후 열처리하여 제조될 수 있다.
- [0048] 상기 Li, Co, Na, Zr, M 및 M'의 금속은 분말 형태로 사용될 수 있다. 상기 Li 원료, Co 원료, Na 원료, Zr 원료, M 원료 및 M' 원료는 각 금속을 함유하는 염, 각 금속에 유기 리간드가 배워진 착물 등의 형태로 사용될 수 있으며, 예를 들면 카보네이트, 하이드록사이드, 나이트레이트 등의 염 형태로 사용될 수 있다.
- [0049] 상기 혼합은 분쇄와 동시에 수행될 수 있으며, 아르곤 등과 같은 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 상기 분쇄는 볼밀 등과 같은 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 분쇄 및 혼합 방법이라면 모두 가능하다.
- [0050] 상기 열처리는 800℃ 내지 1100℃ 에서 3시간 내지 15시간 동안 건조된 공기를 흘려주면서 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않고 조건에 따라 적절히 선택될 수 있다.
- [0051] 상기 열처리된 리튬 금속 산화물은 노(furnace)에서 건조 냉각될 수 있다.
- [0052] 상기 리튬 금속 산화물은 전술한 고상법 외에, 졸겔(sol-gel)법, 자발착화 연소합성법, 초음파 분무 연소 합성법 등의 방법으로도 제조될 수 있다.
- [0053] 상기 졸겔(sol-gel)법은 알콕시드 등을 가수분해하여 얻어지는 졸에서 겔을 거쳐 무기 산화물 분체를 제조하는 방법으로서, 입자 크기를 제어할 수 있고, 균일하고 고순도의 리튬 금속 산화물을 얻을 수 있다.
- [0054] 상기 자발착화 연소합성법은 글리신 니트레이트 공정으로도 불리우며, 금속 질산염 만으로 수용액을 만들어 글리신 연료를 첨가하여 열을 가해 연소반응을 유도하여 분말을 제조하는 방법이다.
- [0055] 상기 초음파 분무 연소 합성법은 금속염 용액의 미세한 액적을 초음파 분무를 통해 고온 분위기로 유도하여 아

주 짧은 시간에 용매를 증발시키고, 염의 분해 및 각 성분들의 산화 반응에 의해 원하는 무기 산화물 원료 분체를 제조하는 방법이다.

- [0056] 이하, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지에 대하여 도 1을 참고하여 설명한다.
- [0057] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.
- [0058] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하는 음극(112), 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113), 그리고 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전극 조립체와, 상기 전극 조립체를 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.
- [0059] 상기 양극(114)은 집전체 및 상기 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0060] 상기 집전체로는 AI를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 양극 활물질로는 전술한 바와 같은 리튬 금속 산화물을 사용할 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물을 양극 활물질로 사용할 경우, 안정성과 율 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0062] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드 함유 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 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.
- [0064] 상기 음극(112)은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되어 있는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0065] 상기 집전체는 Cu를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0066] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0067] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 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/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 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, SiO_x(0 < x < 2), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, 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 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

- [0071] 상기 전이 금속 산화물로는 마나듐 산화물, 리튬 마나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드 함유 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.
- [0073] 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.
- [0074] 상기 음극(112) 및 상기 양극(114)은 각각 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 슬러리를 제조한 다음, 상기 슬러리를 각 집전체에 도포하여 제조한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있고, 상기 바인더로 수계 바인더를 사용하는 경우에는 물을 사용할 수도 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0075] 상기 전해액은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0076] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양성자성 용매에서 선택될 수 있다.
- [0077] 상기 카보네이트계 용매로는 예컨대 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC) 등이 사용될 수 있다.
- [0078] 특히, 사슬형 카보네이트 화합물 및 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 유전율을 높이는 동시에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있어서 좋다. 이 경우 환형 카보네이트 화합물 및 사슬형 카보네이트 화합물은 약 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 또한 상기 에스테르계 용매로는 예컨대 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르 용매로는 예컨대 디부틸에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있다.
- [0080] 상기 비수성 유기 용매는 단독 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [0081] 상기 비수성 전해액은 피로카보네이트 등의 과충전 방지제와 같은 첨가제를 더 포함할 수도 있다.
- [0082] 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.
- [0083] 상기 리튬염의 구체적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , 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), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0084] 상기 리튬염의 농도는 약 0.1M 내지 약 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적인

로 이동할 수 있다.

[0085] 상기 세퍼레이터(113)는 음극(112)과 양극(114)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 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.

[0086] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0087] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0088] **(양극 활물질 제조)**

[0089] **실시예 1**

[0090] 리튬 카보네이트, 소듐 하이드록사이드, 코발트 하이드록사이드 및 지르코늄 하이드록사이드를 최종 조성에 따른 몰비로 아르곤 분위기에서 분쇄 용기에 볼(ball)과 같이 넣고 3시간 동안 혼합 및 분쇄 하였다. 상기 분쇄된 혼합물을 노(furnace)에 넣고 건조 공기를 흘려주면서 850℃에서 12시간 동안 열처리한 후, 노에서 그대로 냉각시켜, $(Li_{0.95}Na_{0.05})(Co_{0.95}Zr_{0.05})O_2$ 의 양극 활물질을 제조하였다.

[0091] **실시예 2**

[0092] 실시예 1에서 리튬 카보네이트, 소듐 하이드록사이드, 코발트 하이드록사이드 및 지르코늄 하이드록사이드를 최종 조성에 따른 몰비로 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하여 $(Li_{0.966}Na_{0.033})(Co_{0.966}Zr_{0.033})O_2$ 의 양극 활물질을 제조하였다.

[0093] **비교예 1**

[0094] 리튬 카보네이트 및 코발트 하이드록사이드를 아르곤 분위기에서 분쇄 용기에 볼(ball)과 같이 넣고 3시간 동안 혼합 및 분쇄 하였다. 상기 분쇄된 혼합물을 노(furnace)에 넣고 건조 공기를 흘려주면서 850℃에서 12시간 동안 열처리한 후, 노에서 그대로 냉각시켜, $LiCoO_2$ 의 양극 활물질을 제조하였다.

[0095] **비교예 2**

[0096] 리튬 카보네이트, 코발트 하이드록사이드 및 지르코늄 하이드록사이드를 최종 조성에 따른 몰비로 아르곤 분위기에서 분쇄 용기에 볼(ball)과 같이 넣고 2시간 동안 혼합 및 분쇄 하였다. 상기 분쇄된 혼합물을 노(furnace)에 넣고 건조 공기를 흘려주면서 800℃에서 24시간 동안 열처리한 후, 노에서 그대로 냉각시켜, $Li_{1.1}(Co_{0.95}Zr_{0.05})O_2$ 의 양극 활물질을 제조하였다.

[0097] **비교예 3**

[0098] 리튬 카보네이트, 소듐 하이드록사이드 및 코발트 하이드록사이드를 최종 조성에 따른 몰비로 아르곤 분위기에서 분쇄 용기에 볼(ball)과 같이 넣고 6시간 동안 혼합 및 분쇄 하였다. 상기 분쇄된 혼합물을 노(furnace)에 넣고 건조 공기를 흘려주면서 950℃에서 12시간 동안 열처리한 후, 노에서 그대로 냉각시켜, $(Li_{0.95}Na_{0.05})CoO_2$ 의 양극 활물질을 제조하였다.

[0099] **(리튬 이차 전지 제작)**

[0100] 상기 실시예 1 및 2와 비교예 1 내지 3에서 각각 제조된 양극 활물질 85 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 7.5 중량% 및 아세틸렌 블랙 7.5 중량%를 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 다음, 알루미늄 호일 위에 상기 슬러리를 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0101] 상기 양극의 대극(counter electrode)으로는 금속 리튬을 사용하여 코인 타입의 반쪽 전지를 제작하였다. 이때

에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 및 디메틸카보네이트(DMC)(EC:EMC:DMC=3:3:4 부피비)의 용매에 1.15M LiPF₆ 이 용해된 전해액을 사용하였다.

[0102] **평가 1: Li 이온전도도**

[0103] 실시예 1과 비교예 1 및 2에서 제조된 양극 활물질에 대하여 Li의 이온전도도를 평가하여, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0104] 도 2는 실시예 1과 비교예 1 및 2에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한 Li의 이온전도도를 나타낸 그래프이다.

[0105] 도 2를 참고하면, Li 자리에 Na이 미량 치환되고 Co 자리에 Zr이 미량 치환된 실시예 1의 양극 활물질은 도핑되지 않은 비교예 1과 Co 자리에만 도핑된 비교예 2의 양극 활물질 보다 높은 이온전도도를 나타냄을 알 수 있다. 이로부터 일 구현예에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지는 율 특성이 개선됨을 기대할 수 있다.

[0106] **평가 2: 율 특성**

[0107] 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에서 제조된 리튬 이차 전지에 대해 다음과 같은 충방전 조건으로 율 특성을 평가하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0108] 25℃에서 0.1C의 전류로 전압이 4.6V에 이를 때까지 정전류 충전 후, 4.6V 유지하면서 전류가 0.05C로 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시의 전류밀도를 증가시키면서 전압이 2.0V에 이를 때까지 정전류 방전하였다. 상기 충방전 사이클을 반복하면서 방전시 전류밀도를 각각 0.1C, 0.2C, 0.5C 및 1C로 순차적으로 증가시켰다.

[0109] 도 3은 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에 따른 리튬 이차 전지에 대해 고율 특성을 보여주는 그래프이다.

[0110] 도 3을 참고하면, Li 자리에 Na이 미량 치환되고 Co 자리에 Zr이 미량 치환된 실시예 1 및 2의 양극 활물질을 사용한 경우, 도핑되지 않은 비교예 1과 Co 자리에만 도핑된 비교예 2의 양극 활물질을 사용한 경우 보다 고율 특성이 우수함을 알 수 있다.

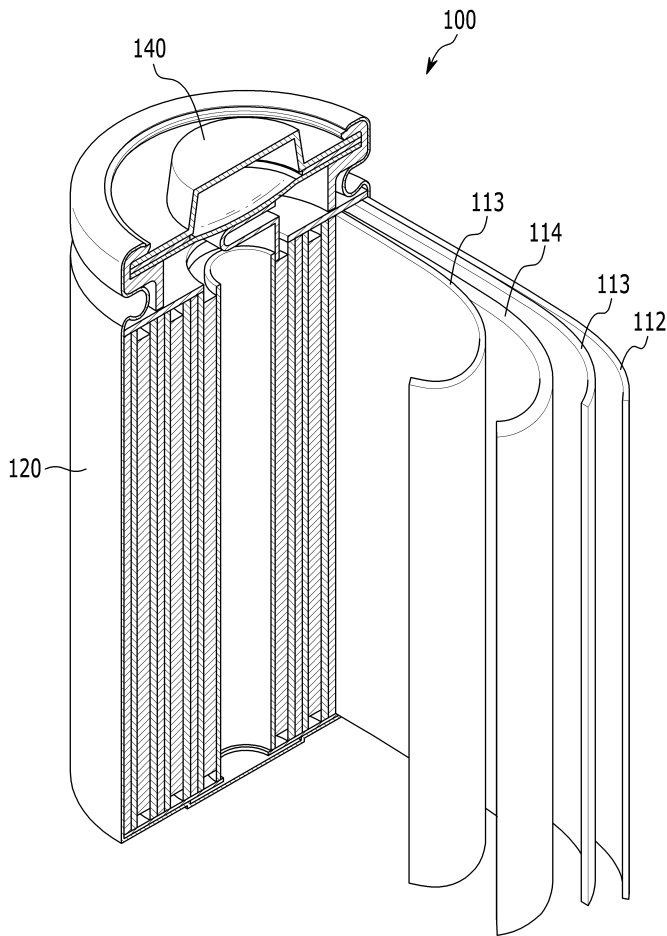
[0111] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

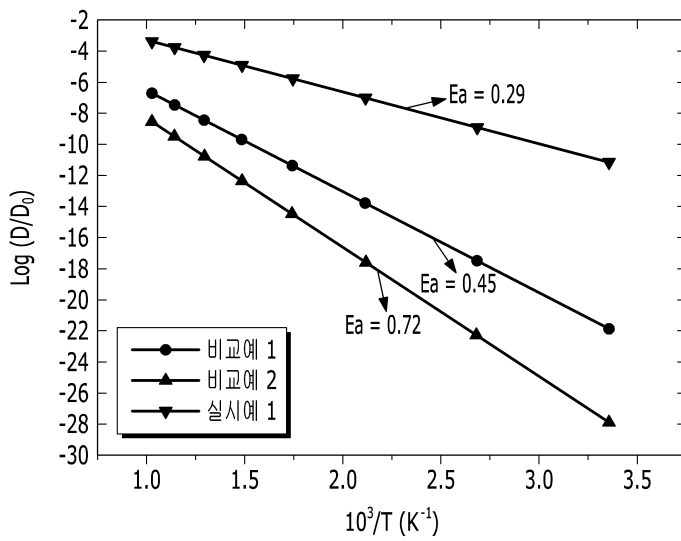
- [0112] 100: 리튬 이차 전지
- 112: 음극
- 113: 세퍼레이터
- 114: 양극
- 120: 전지 용기
- 140: 봉입 부재

도면

도면1



도면2



도면3

