



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

(45) 공고일자 2010년10월26일  
(11) 등록번호 10-0990252  
(24) 등록일자 2010년10월20일

(51) Int. Cl.

*H01M 10/05* (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0045568  
(22) 출원일자 2005년05월30일  
심사청구일자 2008년02월26일  
(65) 공개번호 10-2006-0055301  
(43) 공개일자 2006년05월23일  
(30) 우선권주장 JP-P-2004-00332208 2004년11월16일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020040018154 A\*  
KR2019990034404 U\*  
US06927001 B1\*  
JP2003051308 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

산요덴키가부시키키가이사

일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2쵸메 5반 5고

(72) 발명자

기노시따, 아끼라

일본 651-2116 효고켄 고베시 니시꾸 미나미베후 1-21-1-202

후지모토, 히로유키

일본 653-0014 효고켄 고베시 나가따꾸 미꾸라도 오리 2-13-1-108

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

주성민, 장수길

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 조준배

**(54) 비수전해질 2차 전지**

**(57) 요약**

정극 활성 물질을 포함하는 정극, 부극 활성 물질을 포함하는 부극, 및 비수전해질을 구비하는 비수전해질 2차 전지에 있어서, 정극 활성 물질로서 LiCoO<sub>2</sub>에 적어도 Zr과 Mg 둘다를 함유시킨 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와, 층상 구조를 가지며 전이 금속으로서 적어도 Mn과 Ni 둘다를 함유하는 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용하고, 또한 비수전해질에 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰이 함유되어 있는 것을 특징으로 한다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**다카하시, 야스후미**

일본 651-2109 효고켄 고베시 니시꾸 쯤카이미나미  
마찌 2-4-2-102

**도데, 신고**

일본 652-0047 효고켄 고베시 효고꾸 시모사와도오  
리 6-1-29-405

**하세가와, 가즈히로**

일본 652-0047 효고켄 고베시 효고꾸 시모사와도오  
리 6-1-29-803

**후지타니, 신**

일본 651-2109 효고켄 고베시 니시꾸 쯤카이미나미  
마찌2-12-15-406

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

정극 활성 물질을 포함하는 정극, 부극 활성 물질을 포함하는 부극, 및 비수전해질을 구비하는 비수전해질 2차 전지에 있어서,

상기 정극 활성 물질로서  $\text{LiCoO}_2$ 에 적어도 Zr과 Mg 둘다를 함유시킨 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와, 층상 구조를 가지며 전이 금속으로서 적어도 Mn과 Ni 둘다를 함유하는 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용하고, 또한 상기 비수전해질에 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 비수전해질에 1,4-부탄디올디메탄술포네이트가 더 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 비닐렌카르보네이트의 함유량이 비수전해질 전체에 대해 0.5 내지 5 중량%인 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 디비닐술폰의 함유량이 비수전해질 전체에 대해 0.1 내지 1 중량%인 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 5**

제2항에 있어서, 상기 1,4-부탄디올디메탄술포네이트의 함유량이 비수전해질 전체에 대해 0.1 내지 1.5 중량%인 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 비수전해질의 용매가 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트의 혼합 용매이며, 혼합 용매 중의 환상 카르보네이트의 양이 20 내지 30부피%인 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 7**

제1항에 있어서, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물 A에 포함되는 Zr이, Zr 화합물로서 입자의 형태로 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 표면에 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물 B가 화학식  $\text{Li}_b\text{Mn}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{O}_2$ (여기서, b, s, t 및 u는  $0 \leq b \leq 1.2$ ,  $s+t+u=1$ ,  $0 < s \leq 0.5$ ,  $0 < t \leq 0.5$ ,  $u \geq 0$ 을 만족시킴)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물 B에 포함된 Mn의 양과 Ni의 양이 실질적으로 동일한 몰비인 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 10**

제1항에 있어서, 상기 정극 활성 물질 중에서 리튬 전이 금속 복합 산화물 A가 차지하는 비율이 51 내지 90 중량%인 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 11**

제1항에 있어서, 충전 중지 전압이 4.3 V인 경우의 부극 충전 용량/정극 충전 용량이 1.0 내지 1.2가 되도록 상

기 정극 활성 물질 및 상기 부극 활성 물질이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**청구항 12**

제1항에 있어서, 충전 중지 전압이 4.4 V인 경우의 부극 충전 용량/정극 충전 용량이 1.0 내지 1.2가 되도록 상기 정극 활성 물질 및 상기 부극 활성 물질이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해질 2차 전지.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**종래기술의 문헌 정보**

- [0005] [문헌 1] 일본 특허 제2561556호 공보
- [0006] [문헌 2] 일본 특허 제3244314호 공보
- [0007] [문헌 3] Journal of Power Sources 90(2000) 176-181
- [0008] [문헌 4] Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203(2001)
- [0009] [문헌 5] 일본 특허 공개 제2002-42813호 공보
- [0010] [문헌 6] 일본 특허 제2004-94475호

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- [0011] 본 발명은 리튬 2차 전지 등의 비수전해질 2차 전지에 관한 것이다.
- [0012] 최근, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 합금, 금속 리튬, 또는 탄소 재료 등을 부극 활성 물질로 하고, 화학식  $LiMO_2$ (여기서, M은 전이 금속)로 표시되는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 정극 활성 물질로 하는 비수전해질 2차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서 주목받고 있다.
- [0013] 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물의 예로서 리튬코발트 복합 산화물( $LiCoO_2$ )을 대표적으로 들 수 있으며, 이는 이미 비수전해질 2차 전지의 정극 활성 물질로서 실용화되어 있다.
- [0014] 코발트산리튬 등과 같은 리튬 전이 금속 복합 산화물을 정극 활성 물질로서 사용하고 탄소 재료 등을 부극 활성 물질로서 사용하는 비수전해질 2차 전지의 충전 중지 전압은 일반적으로 4.1 내지 4.2 V이다. 이러한 경우, 정극 활성 물질은, 그의 이론적인 용량에 대해 50 내지 60 %밖에 이용되지 않는다. 따라서, 충전 중지 전압을 높이면 정극의 용량(이용율)이 향상되어 용량 및 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0015] 그러나, 전지의 충전 중지 전압을 높이면  $LiCoO_2$ 의 구조 열화 및 정극 표면에서의 전해액 분해 등이 발생하기 쉽다. 따라서, 충방전 사이클에 의한 열화는 종래의 4.1 내지 4.2 V를 충전 중지 전압으로 하는 경우보다 현저하게 증가한다는 문제가 있었다.
- [0016] 한편,  $LiMO_2$ (여기서, M은 전이 금속)로 표시되는 리튬 전이 금속 복합 산화물 중 전이 금속으로서 Mn 및 Ni를 포함하는 것이 검토되어 있으며, 또한 Mn, Ni 및 Co 3종류의 전이 금속 원소를 모두 포함하는 재료계도 꾸준히 검토되어 왔다(예를 들면, 일본 특허 제2561556호 공보, 일본 특허 제3244314호 공보, 문헌[Journal of Power Sources 90(2000) 176-181] 등).
- [0017] Mn, Ni 및 Co를 포함하는 리튬 전이 금속 복합 산화물 중, Mn과 Ni의 조성이 동일한 화합물은 충전 상태(높은 산화 상태)에서도 특이하게 높은 열적 안정성을 나타낸다고 보고되어 있다(문헌[Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203(2001) 등]). 또한, Mn과 Ni가 실질적으로 등량인 복합 산화물은  $LiCoO_2$ 와 동등한 4 V 근방의 전압을 가지며, 또한 고용량으로 우수한 충방전 효율을 나타낸다고 보고되어 있다(일본 특허 공개 제2002-42813호 공보).
- [0018] 상기 Mn, Ni 및 Co를 포함하며, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 정극 활성 물질로서 사용하는

전지는, 전지의 충전 중지 전압을 높이고 정극의 충전 심도를 깊게 했을 경우에도 충전시의 높은 열적 안정성으로부터 전지의 신뢰성을 비약적으로 향상시킬 것으로 기대할 수 있다.

[0019] 그러나, Mn, Ni 및 Co를 포함하는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 정극 활성 물질로서 사용하는 전지에 대해 본 발명자들이 검토한 결과, 충전 중지 전압을 높이면 정극 활성 물질의 구조 열화 및 정극 표면에서의 전해액 분해 등이 발생하기 쉽고, 충방전 사이클에 의한 전지의 용량 저하가 종래의 4.1 내지 4.2 V를 충전 중지 전압으로 하는 경우보다 현저하게 증가한다는 것을 알 수 있었다.

[0020] 본 출원인은 상기 문제를 해결하기 위해, 아직 공개되지 않은 일본 특허 제2004-94475호에서, LiCoO<sub>2</sub>에 Zr과 Mg을 함유시킨 리튬 전이 금속 복합 산화물과, 층상 구조를 갖고 전이 금속으로서 적어도 Mn과 Ni을 함유하는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 혼합하여 이 혼합물을 정극 활성 물질로서 사용하는 것을 제안하고 있다.

[0021] 그러나, 보다 더 검토한 결과, 하기 참고 실험에서 설명한 바와 같이, 전지 용량을 높이기 위해 전지 내의 정극 활성 물질, 부극 활성 물질의 점유율을 올려 전지의 부피당 용량을 보다 증가시키면, 일본 특허 제2004-94475호 공보에 개시되어 있는 정극 활성 물질을 사용하더라도 충전 중지 전압이 4.3 V 이상인 경우에는 충방전 사이클에 의한 열화가 발생하기 쉽다는 것을 알 수 있었다.

[0022] 본 발명은, 상기 일본 출원 제2004-94475호 공보에 기재되어 있는 정극 활성 물질을 사용하고 충방전 중지 전압이 4.3 V 이상인 비수전해질 2차 전지에서, 전지의 부피당 방전 용량을 증가시킨 경우의 충방전 사이클 특성을 향상시키는 것에 관한 것이다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

[0023] 본 발명의 목적은 충방전 사이클 특성 및 열안정성의 저하를 수반하지 않으면서, 충전 중지 전압을 4.3 V 이상으로 할 수 있고, 이것에 의해 충방전 용량을 높일 수 있는 비수전해질 2차 전지를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

[0024] 본 발명은 정극 활성 물질을 포함하는 정극, 부극 활성 물질을 포함하는 부극, 및 비수전해질을 구비하는 비수전해질 2차 전지에 관한 것이며, 이는 정극 활성 물질로서 LiCoO<sub>2</sub>에 적어도 Zr과 Mg 둘다를 함유시킨 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와, 층상 구조를 가지며 전이 금속으로서 적어도 Mn과 Ni 둘다를 함유하는 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용하고, 또한 비수전해질에 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰이 함유되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0025] 본 발명에서는, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와 리튬 전이 금속 복합 산화물 B의 혼합물을 정극 활성 물질로서 사용하기 때문에, 충방전 사이클 특성 및 열안정성 저하를 수반하지 않으면서, 충전 중지 전압을 4.3 V 이상으로 할 수 있고, 이것에 의해 충방전 용량을 높일 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 비수전해질에 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰이 함유되어 있기 때문에 충방전 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0026] 비수전해질에 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰을 함유시킨 경우에 충방전 사이클 특성이 향상되는 이유는, 디비닐술폰 분해시 생성되는 피막에 의해 정극과 비수전해질의 반응이 억제됨과 동시에, 비닐렌카르보네이트 분해시 생성되는 피막이 부극 상에 형성되어 정극 및 부극 양쪽에서 부반응이 억제되기 때문인 것으로 생각된다.

[0027] 본 발명에 있어서, 비수전해질에 1,4-부탄디올디메탄술포네이트가 더 함유되어 있는 것이 바람직하다. 1,4-부탄디올디메탄술포네이트를 더 함유함으로써 충방전 사이클 특성이 더욱 향상된다. 그 이유는 자세하게 밝혀지지 않았지만, 1,4-부탄디올디메탄술포네이트와 디비닐술폰이 단계적으로 분해되어 정극 상에 피막을 형성함으로써, 유효를 함유하는 피막이 보다 치밀해지기 때문인 것으로 생각된다.

[0028] 본 발명에 있어서, 비닐렌카르보네이트의 함유량은 비수전해질 전체에 대해 0.5 내지 5 중량%인 것이 바람직하고, 1 내지 3 중량부인 것이 더욱 바람직하다. 비닐렌카르보네이트의 함유량이 지나치게 적으면, 충방전 사이클 특성을 향상시키는 본 발명의 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 비닐렌카르보네이트의 함유량이 지나치게 많으면, 부극 상에 형성되는 피막이 지나치게 두꺼워져 전지 성능에 악영향을 끼칠 우려가 있다.

[0029] 본 발명에 있어서, 디비닐술폰의 함유량은 비수전해질 전체에 대해 0.1 내지 1 중량%인 것이 바람직하다. 디비닐술폰의 함유량이 지나치게 적으면, 충방전 사이클 특성을 향상시키는 본 발명의 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 디비닐술폰의 함유량이 지나치게 많으면, 정극 표면 상에 형성되는 피막이 지나치게 두꺼워져

전지 성능에 악영향을 끼칠 우려가 있다.

- [0030] 본 발명에 있어서, 1,4-부탄디올디메탄술포네이트가 비수전해질에 포함되는 경우, 1,4-부탄디올디메탄술포네이트의 함유량은 비수전해질 전체에 대해 0.1 내지 1.5 중량%인 것이 바람직하다. 1,4-부탄디올디메탄술포네이트의 함유량이 지나치게 적을 경우, 이것을 첨가하여 충방전 사이클 특성을 향상시키는 효과가 충분히 얻어지지 않을 우려가 있다. 또한, 1,4-부탄디올디메탄술포네이트의 함유량이 지나치게 많을 경우, 정극 표면 상에 형성되는 피막이 지나치게 두꺼워져 전지 성능에 악영향을 끼칠 우려가 있다.
- [0031] 본 발명에서는, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와 리튬 전이 금속 복합 산화물 B의 혼합물을 정극 활성 물질로서 사용하고 있다. 이러한 혼합물을 정극 활성 물질로서 사용함으로써, 충방전 사이클 특성 및 열안정성 저하를 수반하지 않고, 충전 중지 전압을 4.3 V 이상으로 할 수 있다. 이하, 그 이유에 대해 설명한다.
- [0032] 종래의 LiCoO<sub>2</sub>를 정극 활성 물질로서 사용하고 충전 중지 전압을 4.3 V 이상으로 높인 경우에 충방전 사이클 특성이 저하되는 이유는, 자세하게 밝혀지지는 않았지만, 충전시에 산화 정도가 높아진 Co가 활성 물질 표면에서 촉매로 작용하여 발생하는 전해액의 분해나, LiCoO<sub>2</sub>의 결정 구조의 파괴 등이 원인인 것으로 추측된다. 본 발명의 리튬 전이 금속 복합 산화물 A는, LiCoO<sub>2</sub>에 Zr과 Mg을 함유시켜 Co의 산화 상태를 변화시킴으로써 전해액의 분해 또는 LiCoO<sub>2</sub> 결정 구조의 파괴를 감소시킬 것으로 생각된다.
- [0033] 리튬 전이 금속 복합 산화물 A는, 상술된 바와 같이, 충전 중지 전압을 높인 경우에도 양호한 충방전 사이클 특성을 나타낸다. 한편, 리튬 전이 금속 복합 산화물 B는 높은 열안정성을 나타낸다. 본 발명은, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용함으로써, 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 우수한 사이클 특성과 리튬 전이 금속 복합 산화물 B의 우수한 열안정성을 함께 갖는 정극 활성 물질을 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따라 충방전 사이클 특성 및 열안정성 저하를 수반하지 않으면서, 충전 중지 전압을 4.3 V 이상으로 할 수 있고, 이것에 의해 충방전 용량을 높일 수 있다.
- [0034] 본 발명에 있어서, Zr이 화합물로서 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 표면에 부착되어 있는 것이 바람직하다. 즉, Zr 화합물이 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 표면에 부착된 상태로 Zr이 리튬 전이 금속 복합 산화물 A에 포함되어 있는 것이 바람직하다. 또한, Zr의 화합물은 입자의 형태로 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 표면에 부착되어 있는 것이 바람직하다. Zr이 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 표면에 부착되어 있음으로써, 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 결정 구조 안정화에 기여하는 것은 아니지만, 충방전시 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 표면에서 리튬 이온 및 전자의 수용을 용이하게 하고, 열화반응인 전해액의 산화 분해를 억제할 수 있는 것으로 생각된다.
- [0035] 또한, Mg을 첨가하면, Zr을 포함하는 화합물과 리튬 전이 금속 복합 산화물 A 모두에 Mg이 확산될 뿐만 아니라, Zr을 포함하는 화합물과 리튬 전이 금속 복합 산화물 A가 견고하게 소결된다는 것이 확인되었다. 따라서, Mg의 첨가에 의해, Zr을 포함하는 화합물과 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 접합 상태가 강해지며, 전해액의 분해 억제 효과가 대폭 향상되는 것으로 생각된다.
- [0036] 리튬 전이 금속 복합 산화물 A로서, 예를 들면 Li<sub>a</sub>Co<sub>1-x-y-z</sub>Zr<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(여기서, M은 Al, Ti 및 Sn으로부터 선택되는 1개 이상의 원소이고, a, x, y 및 z는 0 ≤ a ≤ 1.1, x > 0, y > 0, z ≥ 0, 0 < x + y + z ≤ 0.03을 만족시킴)로 표시되는 것을 사용할 수 있다.
- [0037] 리튬 전이 금속 복합 산화물 B는 전이 금속으로서 Co를 포함하는 것이 바람직하고, 나아가 Mn의 양과 Ni의 양이 실질적으로 동일한 것이 바람직하다. 리튬 전이 금속 복합 산화물 B의 Mn의 양과 Ni의 양은, 용량은 작지만 충전시의 열안정성이 높은 Mn의 성질과 용량은 크지만 충전시의 열안정성이 낮은 Ni의 성질이 가장 잘 조화되기 때문에, 실질적으로 동일한 것이 바람직하다.
- [0038] 리튬 전이 금속 복합 산화물 B로서, 예를 들면 Li<sub>b</sub>Mn<sub>s</sub>Ni<sub>t</sub>Co<sub>u</sub>O<sub>2</sub>(여기서, b, s, t 및 u는 0 ≤ b ≤ 1.2, s + t + u = 1, 0 < s ≤ 0.5, 0 < t ≤ 0.5, u ≥ 0을 만족시킴)로 표시되는 것을 사용할 수 있다.
- [0039] 정극 활성 물질에 차지하는 리튬 전이 금속 복합 산화물 A의 비율은 51 내지 90 중량%의 범위 내인 것이 바람직하다. 따라서, 리튬 전이 금속 복합 산화물 B의 비율은 49 내지 10 중량%의 범위 내인 것이 바람직하다. 이 범위 내로 설정함으로써, 전지의 충방전 사이클 특성과 열안정성 모두를 얻을 수 있다.
- [0040] 본 발명에 있어서, 충전 중지 전압을 상승시켜 전지의 용량을 향상시키는 경우, 설계 기준이 되는 충전 중지 전압에서 정극과 부극의 대향하는 부분의 충전 용량비(부극 충전 용량/정극 충전 용량)는 1.0 내지 1.2의 범위인



것이 바람직하다. 이와 같이, 정극과 부극의 충전 용량비를 1.0 이상으로 설정함으로써, 부극의 표면 상에 금속 리튬이 석출되는 것을 방지할 수 있다. 즉, 충전 중지 전압을 4.3 V로 설계하는 경우, 또는 4.4 V로 설계하는 경우 중 어떤 경우에도 정극과 부극의 대향하는 부분의 충전 용량비(부극 충전 용량/정극 충전 용량)는 1.0 내지 1.2의 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 이러한 경우에 부극 활성 물질은 금속 리튬이 아닌 활성 물질이다. 또한, 충전 중지 전압이 4.4 V보다 높으면 전해액의 분해나 정극의 붕괴 억제 효과가 불충분해지기 때문에, 충전 중지 전압은 4.4 V 이하인 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명에서 사용되는 비수전해질에는 상술된 바와 같이 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰이 함유되어 있다. 비수전해질의 주성분이 되는 용매로서는 종래부터 리튬 2차 전지의 전해질 용매로 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트의 혼합 용매가 특히 바람직하게 사용된다. 환상 카르보네이트로는 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트 등이 있다. 쇄상 카르보네이트로는 디메틸카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등이 있다.

[0042] 본 발명에 따른 비수전해질 2차 전지의 전해액에 사용되는 용매는 쇄상 카르보네이트로서 디에틸카르보네이트를 함유하는 것이 바람직하다. 그 이유는 이러한 전해액을 사용하면 고충전 상태·고온하에서의 전해액 산화 분해 반응의 진행이 보다 어려워지기 때문이다. 또한, 특히 쇄상 카르보네이트로서 메틸에틸카르보네이트를 함유하는 경우에는 고충전 상태 및 고온하에서의 비수전해질 산화 분해 반응의 진행이 보다 쉬워지기 때문에, 메틸에틸카르보네이트가 비수전해질에 함유된 경우에는 본 발명에 따라 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰을 첨가한 효과가 현저하게 나타난다.

[0043] 또한, 일반적으로 환상 카르보네이트는 높은 전위에서 분해되기 쉽기 때문에, 4.3 V 이상의 높은 전압으로 전지를 충전하는 경우에는 전체 용매 중의 환상 카르보네이트의 비율이 10 내지 50 부피%인 것이 바람직하고, 20 내지 30 부피%인 것이 더욱 바람직하다.

[0044] 또한, 부극 활성 물질로서 흑연 재료를 사용하는 경우, 환상 카르보네이트로서 에틸렌카르보네이트를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나, 에틸렌카르보네이트는 높은 전위에서 분해되기 쉽기 때문에, 높은 전위에서의 분해를 억제하기 위해서 에틸렌카르보네이트 대신에 보다 산화 분해되기 어려운 프로필렌카르보네이트 및(또는) 부틸렌카르보네이트를 사용할 수도 있다.

[0045] 본 발명에 있어서, 리튬 2차 전지에서 일반적으로 용질로서 사용되는 리튬염을 비수전해질의 용질로 사용할 수 있다. 이러한 리튬염의 예로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$  등 및 이들의 혼합물이 있다. 그 중에서도,  $\text{LiPF}_6$ (hexafluorophosphate)이 바람직하게 사용된다. 높은 충전 전압으로 충전하는 경우에는 정극의 집전체인 알루미늄이 쉽게 용해되지만,  $\text{LiPF}_6$ 의 존재하에서는  $\text{LiPF}_6$ 이 분해되어 알루미늄 표면에 피막이 형성됨으로써 알루미늄의 용해가 억제될 수 있다. 따라서, 리튬염으로서  $\text{LiPF}_6$ 을 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] 또한, 본 발명에서는 정극에 도전체를 함유시킬 수 있다. 도전체로서 탄소 재료가 함유되는 경우, 상기 탄소 재료의 함유량은 정극 활성 물질, 도전체 및 결합제의 합계에 대해 5 중량% 이하인 것이 바람직하다. 이는 특히 높은 충전 중지 전압으로 충전시 탄소 재료의 표면 상에서 전해액이 분해되기 쉽기 때문이다.

[0047] 본 발명에서 사용되는 부극 활성 물질은 리튬 2차 전지의 부극 활성 물질로서 사용할 수 있는 것일 수 있으며, 예를 들면 흑연 등과 같은 탄소 재료, 리튬과 합금시키는 규소, 주석, 알루미늄 등과 같은 금속 재료가 있다. 본 발명에서는 특히 흑연 재료가 바람직하게 사용된다.

[0048] 본 발명에 따라,  $\text{LiCoO}_2$ 에 적어도 Zr과 Mg 둘다를 함유시킨 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와, 층상 구조를 가지며 전이 금속으로서 적어도 Mn과 Ni 둘다를 함유하는 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용함으로써, 충방전 사이클 특성 및 열안정성 저하를 수반하지 않으면서 충전 중지 전압을 4.3 V 이상으로 할 수 있고, 이것에 의해 비수전해질 2차 전지의 충방전 용량을 높일 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명에 따라 비수전해질에 비닐렌카르보네이트 및 디비닐술폰을 함유시킴으로써 충방전 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0050] <실시예>

[0051] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이하의 실시예로 어떤 식으로든 한정

되는 것은 아니며, 그 요지를 변경하지 않는 한에서 적절하게 변경하여 실시할 수 있는 것이다.

- [0052] <실험 1>
- [0053] (실시에 1)
- [0054] [ $\text{LiCo}_{0.993}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 의 제조]
- [0055]  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{MgO}$ 를 Li : Co : Zr : Mg의 몰비가 100 : 99.3 : 0.2 : 0.5가 되도록 이시카와(石川)식 분쇄 모르타르로 혼합한 후, 공기 분위기 중에 850 °C에서 24 시간 동안 열처리하고, 그 후에 분쇄함으로써 평균 입경이 약 14  $\mu\text{m}$ 인  $\text{LiCo}_{0.993}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 를 얻었다.
- [0056] [ $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 의 제조]
- [0057]  $\text{LiOH}$ 와  $\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}(\text{OH})_2$ 로 표시되는 공침수 산화물을 Li과 전이 금속 전체의 몰비가 1 : 1이 되도록 이시카와식 분쇄 모르타르로 혼합한 후, 공기 분위기 중에 1000 °C에서 20 시간 동안 열처리하고, 그 후에 분쇄함으로써 평균 입경이 약 5  $\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 를 얻었다.
- [0058] [정극의 제조]
- [0059] 상기한 바와 같이 수득한  $\text{LiCo}_{0.993}\text{Zr}_{0.002}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 와  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 를 중량비가 7 : 3이 되도록 이시카와식 분쇄 모르타르로 혼합하여 정극 활성 물질을 수득하였다. 이어서, 분산 매질로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 결합제로서의 폴리불화비닐리덴을 용해시키고, 추가로 정극 활성 물질과 도전제로서의 탄소를, 활성 물질, 도전제 및 결합제의 중량비가 90 : 5 : 5의 비율이 되도록 첨가한 후에 혼련하여 정극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체로서의 알루미늄박 상에 도포한 후, 건조하고, 그 후에 압연 롤러를 이용하여 압연하여 집전체를 부착시킴으로써 정극을 제조하였다.
- [0060] [부극의 제조]
- [0061] 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스를 물에 용해시킨 용액에, 부극 활성 물질로서의 인조 흑연과 결합제로서의 스티렌-부타디엔 고무, 활성 물질과 결합제와 증점제의 중량비가 95 : 3 : 2의 비율이 되도록 첨가한 후에 혼련하여 부극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체로서의 구리박 상에 도포한 후, 건조하고, 그 후에 압연 롤러를 이용하여 압연하여 집전체를 부착시킴으로써 부극을 제조하였다.
- [0062] [전해액의 제조]
- [0063] 에틸렌카르보네이트(EC), 메틸에틸카르보네이트(MEC) 및 디에틸카르보네이트(DEC)를 부피비가 2 : 5 : 3이 되도록 혼합한 용매에 헥사플루오로인산리튬을 1 몰/리터의 농도가 되도록 용해시켰다. 이 용액 97.7 중량부에 대해 비닐렌카르보네이트(VC)를 2.0 중량부, 디비닐술폰(VS) 0.3 중량부를 첨가하고 용해시켜 전해액을 제조하였다.
- [0064] [전지의 제조]
- [0065] 이와 같이 수득한 정극 및 부극을 격리막을 통해 대향하도록 권취(卷取)하여 권취체를 제조하고, Ar 분위기하의 글로브 상자 중에서 권취체를 전해액과 함께 알루미늄 적층에 봉입함으로써, 설계 용량이 820 mAh, 전지 규격 크기로서 두께 5.5 mm×폭 3.4 cm×길이 3.6 cm의 비수전해질 2차 전지 A1을 수득하였다. 또한, 전지의 부피당 설계 방전 용량은 122 Ah/리터였다.
- [0066] 여기서, 사용한 정극 활성 물질 및 부극 활성 물질의 양은 충전 중지 전압이 4.4 V인 경우에 대향하는 부분의 정극과 부극의 충전 용량비(부극의 충전 용량 / 정극의 충전 용량)가 1.05가 되도록 한다. 또한, 이 정극과 부극의 충전 용량비는 이하의 실시예 및 비교예에서도 동일하다.
- [0067] [충방전 사이클 특성의 평가]
- [0068] 실온에서, 비수전해질 2차 전지 A1을 820 mA의 정전류에서 전압이 4.38 V에 도달할 때까지 충전하고, 4.38 V의 정전압으로 전류값이 16 mA가 될 때까지 더 충전한 후, 820 mA의 정전류에서 전압이 3.0 V에 도달할 때까지 방전시켜 전지의 방전 용량(mAh)을 측정하였다. 이러한 충방전을 반복하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.



[0069] (실시예 2)

[0070] 전해액 제조에 있어서, 용액 96.7 중량부에 대해 VC 2.0 중량부, VS 0.3 중량부, 1,4-부탄디올디메탄술포네이트(BDDMS) 1.0 중량부를 첨가하여 용해시키는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 비수전해질 2차 전지 A2를 제조하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0071] (비교예 1)

[0072] 전해액 제조에 있어서, 용액 98 중량부에 대해 VC 2.0 중량부를 첨가하여 용해시키는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 비수전해질 2차 전지 X1을 제조하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다. 평가 결과를 표 1에 나타내었다.

[0073] 또한, 표 1에서 용량 유지율은 초기 방전 용량에 대한 용량의 비율을 나타낸다.

**표 1**

[0074]	전지	용매 중의 EC 함유량	전해액으로의 첨가제	250 사이클째의 용량 유지율	300 사이클째의 용량 유지율
실시예 1	A1	20 부피%	VC + VS	82.5 %	54.2 %
실시예 2	A2	20 부피%	VC+VS+BDDMS	85.2 %	82.0 %
비교예 1	X1	20 부피%	VC	55.3 %	시험 중지

[0075] 표 1에 나타난 결과로부터, 전해액 중에 VC만을 포함하는 비교예 1에 비해, VC 및 VS 모두를 포함하는 실시예 1 및 실시예 2에서 사이클 특성이 향상되었다는 것을 알 수 있었다. 또한, 전해액 중에 VC, VS 및 BDDMS를 포함하는 실시예 2에서, VC 및 VS를 포함하는 실시예 1에 비해 사이클 특성이 더욱 향상되었다는 것을 알 수 있었다.

[0076] <참고 실험>

[0077] (참고예 1)

[0078] [LiCo<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.005</sub>Mg<sub>0.005</sub>O<sub>2</sub>의 제조]

[0079] Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, ZrO<sub>2</sub> 및 MgO를, Li : Co : Zr : Mg의 몰비가 100 : 99 : 0.5 : 0.5가 되도록 이시카와식 분쇄 모르타르로 혼합한 후, 공기 분위기 중에 850 °C에서 24 시간 동안 열처리하고, 그 후에 분쇄함으로써 평균 입경이 약 14 μm인 LiCo<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.005</sub>Mg<sub>0.005</sub>O<sub>2</sub>를 수득하였다.

[0080] [LiMn<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.34</sub>O<sub>2</sub>의 제조]

[0081] LiOH와 Mn<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.34</sub>(OH)<sub>2</sub>로 표시되는 공침수 산화물을 Li과 전이 금속 전체의 몰비가 1 : 1이 되도록 이시카와식 분쇄 모르타르로 혼합한 후, 공기 분위기 중에 1000 °C에서 20 시간 동안 열처리하고, 그 후에 분쇄함으로써 평균 입경이 약 5 μm인 LiMn<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.34</sub>O<sub>2</sub>를 수득하였다.

[0082] [정극의 제조]

[0083] 이와 같이 수득된 LiCo<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.005</sub>Mg<sub>0.005</sub>O<sub>2</sub>와 LiMn<sub>0.33</sub>Ni<sub>0.33</sub>Co<sub>0.34</sub>O<sub>2</sub>를 중량비가 7 : 3이 되도록 이시카와식 분쇄 모르타르로 혼합하여 정극 활성 물질을 수득하였다. 이어서, 분산 매질로서의 N-메틸-2-피롤리돈에 결합제로서의 폴리불화비닐리덴을 용해시키고, 추가로 정극 활성 물질과 도전제로서의 탄소를, 활성 물질과 도전제와 결합제의 중량비가 90 : 5 : 5의 비율이 되도록 첨가한 후에 혼련하여 정극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체로서의 알루미늄박 상에 도포한 후, 건조하고, 그 후 압연 롤러를 이용하여 압연하여 집전체를 부착시킴으로써 정극을 제조하였다.

[0084] [부극의 제조]

[0085] 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스를 물에 용해시킨 수용액에, 부극 활성 물질로서 인조 흑연과 결합제로서의 스티렌-부타디엔 고무, 활성 물질, 결합제 및 증점제의 중량비가 95 : 3 : 2의 비율이 되도록 첨가한 후에 혼련

하여 부극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체로서의 구리박 상에 도포한 후, 건조하고, 그 후에 압연 롤러를 이용하여 압연하여 집전탭을 부착시킴으로써 부극을 제조하였다.

- [0086] [전해액의 제조]
- [0087] 에틸렌카르보네이트와 디에틸카르보네이트를 부피비 3 : 7로 혼합한 용매에 대해,  $\text{LiPF}_6$ 을 1 mol/리터의 농도가 되도록 용해시켜 전해액을 제조하였다.
- [0088] [전지의 제조]
- [0089] 이와 같이 수득한 정극 및 부극을 격리막을 통해 대향하도록 권취하여 권취체를 제조하고, Ar 분위기하의 글로브 박스 중에서 권취체를 전해액과 함께 알루미늄 적층에 봉입함으로써, 설계 용량이 650 mAh, 전지 규격 크기로서 두께 3.6 mm×폭 3.5 cm×길이 6.2 cm의 비수전해질 2차 전지 B1을 수득하였다. 또한, 전지의 부피당 설계 방전 용량은 83 Ah/리터였다. 본건 <실험 1>에 기재한 실시예 및 비교예에 기재된 전지에 비해 부피당 용량이 낮은 것은, 상기 <실험 1>에 기재한 전지와 비교하여 전극 내에서의 활성 물질의 점유율이 낮은 것이 요인이었다.
- [0090] 여기서, 사용한 정극 활성 물질 및 부극 활성 물질의 양은, 충전 중지 전압이 4.4 V인 경우에 대향하는 부분의 정극과 부극의 충전 용량비(부극의 충전 용량 / 정극의 충전 용량)가 1.15가 되도록 한다. 또한, 이 정극과 부극의 충전 용량비는 이하의 참고예 및 참고 비교예에서도 동일하다.
- [0091] [열안정성의 평가]
- [0092] 실온에서 비수전해질 2차 전지 B1을 650 mA의 정전류에서 전압이 4.45 V에 도달할 때까지 충전하고, 4.45 V의 정전압으로 전류값이 32 mA가 될 때까지 더 충전하였다. 그 후에 실온으로부터 설정 온도까지 매분 5 °C의 속도로 전지를 가열하고, 설정 온도로 2 시간 유지시켜 열안정성을 평가하였다.
- [0093] [충방전 사이클 특성의 평가]
- [0094] 실온에서 비수전해질 2차 전지 B1을 650 mA의 정전류에서 전압이 4.4 V에 도달할 때까지 충전하고, 4.4 V의 정전압에서 전류값이 32 mA가 될 때까지 더 충전한 후, 650 mA의 정전류에서 전압이 설정 전압에 도달할 때까지 방전시켜 전지의 방전 용량(mAh)을 측정하였다. 이 충방전을 반복하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다.
- [0095] (참고예 2)
- [0096] 정극 제조에 있어서,  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 와  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 를 중량비가 8 : 2가 되도록 혼합하는 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 비수전해질 2차 전지 B2를 제조하여 열안정성 및 충방전 사이클 특성을 평가하였다.
- [0097] (참고 비교예 1)
- [0098] 정극 제조에 있어서, 정극 활성 물질로서  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 만을 사용한 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 비수전해질 2차 전지 Y1을 제조하여 열안정성 및 충방전 사이클 특성을 평가하였다.
- [0099] (참고 비교예 2)
- [0100] 정극 제조에 있어서, 정극 활성 물질로서  $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 만을 사용한 것 이외에는 참고예 1과 동일하게 비수전해질 2차 전지 Y2를 제조하여 충방전 사이클 특성을 평가하였다.
- [0101] 상기한 바와 같이 제조한 참고예 1 및 2의 비수전해질 2차 전지 B1, B2 및 참고 비교예 1의 비수전해질 2차 전지 Y1의 열안정성 평가 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 또한, 참고예 1 및 2의 비수전해질 2차 전지 B1 및 B2, 참고 비교예 1 및 2의 비수전해질 2차 전지 Y1 및 Y2의 충방전 사이클 특성 평가 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 표 3에서 100 사이클째의 방전 용량 및 300 사이클째의 방전 용량의 란에 기재한 괄호에는 초기 방전 용량에 대한 용량 유지율이 기재되어 있다.

**표 2**

[0102]		전지	정극활성물질 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.34}\text{O}_2$ 혼합비	중의	열안정성
					160 °C    170 °C    180 °C

참고예 1	B1	30 %	---	이상없음	발한
참고예 2	B2	20 %	---	이상없음	발한
참고 비교예 1	Y1	0 %	이상없음	발한	---

표 3

[0103]

	전지	정극활성물질 중의 LiMn <sub>0.33</sub> Ni <sub>0.33</sub> Co <sub>0.34</sub> O <sub>2</sub> 혼 합비	방전 중지 전 압	초기 방전 용량 (mAh)	100 사이클째 방전 용량 (mAh)	300 사이클째 방전 용량 (mAh)
참고예 1	B1	30 %	3.1 V	658.0	616.4 (93.7 %)	585.5 (89.0 %)
참고예 2	B2	20 %	3.1 V	666.6	620.4 (93.1 %)	591.1 (88.7 %)
참고 비교예 1	Y1	0 %	2.75 V	678.9	639.1 (94.1 %)	619.8 (91.3 %)
참고 비교예 2	Y2	100 %	3.1 V	552.7	461.7 (83.5 %)	274.3 (49.6 %)

[0104]

표 2에 나타난 참고예 1 및 2와 참고 비교예 1의 비교에서 밝혀진 바와 같이, 4.45 V까지 충전시켰을 때 정극 활성 물질로서 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용하면, 리튬 전이 금속 복합 산화물 A만을 사용하는 경우보다 전지의 열안정성이 향상된다는 것을 알 수 있었다.

[0105]

또한, 표 3에 나타난 참고예 1 및 2와 참고 비교예 1 및 2의 비교에서 밝혀진 바와 같이, 4.4 V까지 충전시켰을 때 정극 활성 물질로서 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용하면, 리튬 전이 금속 복합 산화물 B만을 사용하는 경우보다 충방전 사이클 특성이 향상된다는 것을 알 수 있었다. 이로부터, 리튬 전이 금속 복합 산화물 A와 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 혼합하여 사용하면, 높은 열안정성과 높은 사이클 특성이 모두 얻어진다는 것을 알 수 있었다.

[0106]

또한, 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 사용하는 전지에서 방전 중지 전압을 3.1 V 이상으로 하는 이유는, 리튬 전이 금속 복합 산화물 B를 사용하는 경우에는 충전 중지 전압을 4.2 V로 하더라도 방전 중지 전압을 2.9 V보다 낮게 하면 사이클에 의한 열화가 증가하기 때문이다.

[0107]

여기서, 실험 1의 비교예 1과 참고 실험의 참고예 1의 비교에서 밝혀진 바와 같이, 전지 X1의 사이클 특성은 동일한 정극 활성 물질을 사용한 B1에 비해 현저하게 열악해져 있었다. 이는, 전지 X1에서 전지 내부의 활성 물질 점유율을 증가시키고 부피당 방전 용량을 전지 B1에 비해 대폭 증가시킨 결과 전지의 용량당 전해액의 양이 저하되었기 때문에, 충방전 반복시 발생하는 전해액의 분해가 충방전 사이클 열화에 끼치는 영향이 커졌기 때문이라고 추측할 수 있다.

[0108]

이로부터 본 발명은 전지의 부피당 용량을 증가시켰을 때 특히 그 효과가 높다고 생각된다.

[0109]

[전자 현미경에 의한 관찰]

[0110]

참고예 1에서 사용한 LiCo<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.005</sub>Mg<sub>0.005</sub>O<sub>2</sub>를 전자 현미경으로 관찰하였다.

[0111]

도 1은 참고예 1에서 사용한 LiCo<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.005</sub>Mg<sub>0.005</sub>O<sub>2</sub>의 SEM 반사 전자상이고, 도 2는 LiCo<sub>0.99</sub>Zr<sub>0.005</sub>Mg<sub>0.005</sub>O<sub>2</sub>의 TEM상이다. 도 1 및 도 2에 나타난 바와 같이 큰 입자의 표면에 작은 입자가 부착되어 있다.

[0112]

도 2에 나타난 TEM상에서의 함유 금속 원소의 정성(定性)을 EDS(에너지 분산 분광법)로 평가하였다. EDS 측정 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다. 도 3은 도 2의 제1 지점에서의 EDS 측정 결과를 나타내고, 도 4는 도 2의 제2 지점에서의 EDS 측정 결과를 나타낸다. 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 도 2의 TEM상의 제1 지점에서는 Co가 거의 검출되지 않고 Zr이 많이 검출되었다. 한편 제2 지점에서는 Zr이 전혀 검출되지 않고 Co가 많이 검출되었다. 이로부터 제1 지점에 부착된 입자는 Zr을 포함하는 화합물 입자이고, 제2 지점에 부착된 입자는 Zr

을 함유하지 않는  $\text{LiCoO}_2$  입자라는 것을 알 수 있었다. 즉,  $\text{LiCoO}_2$  입자의 표면 중 일부는 Zr의 화합물 입자가 부착된 상태가 되었으며, 또한  $\text{LiCoO}_2$ 의 입자 표면은 대부분(80 % 이상)이 노출된 상태라는 것을 알 수 있었다.

[0113] 또한, 도 3 및 도 4에 나타낸 바와 같이, Mg은 제1 지점 및 제2 지점 둘다에서 검출되었다. 따라서, Mg은 Zr의 화합물 입자와  $\text{LiCoO}_2$ 의 입자 모두에 확산되어 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.

### 발명의 효과

[0114] 본 발명에 따라, 충방전 사이클 특성 및 열안정성 저하를 수반하지 않으면서, 충전 중지 전압을 4.3 V 이상으로 할 수 있고, 이것에 의해 충방전 용량을 높일 수 있는 비수전해질 2차 전지를 수득하였다.

### 도면의 간단한 설명

[0001] 도 1은  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 의 SEM 반사 전자상을 나타내는 도(도면 중의 스케일은 1  $\mu\text{m}$ 를 나타냄)이다.

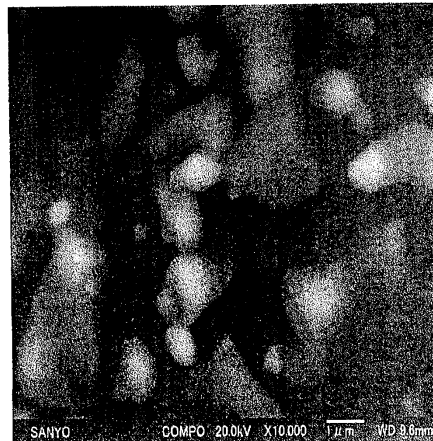
[0002] 도 2는  $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 의 TEM상을 나타내는 도(도면 중의 스케일은 0.1  $\mu\text{m}$ 를 나타냄)이다.

[0003] 도 3은 도 2의 제1 지점에서의 EDS 측정 결과를 나타내는 도이다.

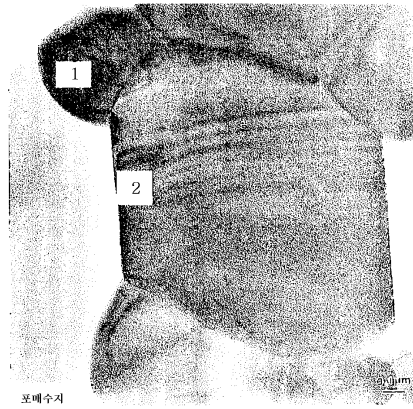
[0004] 도 4는 도 2의 제2 지점에서의 EDS 측정 결과를 나타내는 도이다.

### 도면

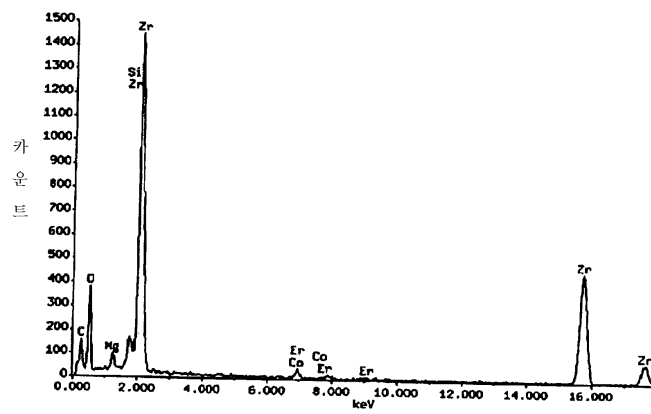
#### 도면1



도면2



도면3



도면4

