



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0116222
(43) 공개일자 2015년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0041178

(22) 출원일자 2014년04월07일

심사청구일자 2014년04월07일

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조재필

울산광역시 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)

김혜정

울산광역시 중구 구루미5길 13 (다운동)

(74) 대리인

유미특허법인

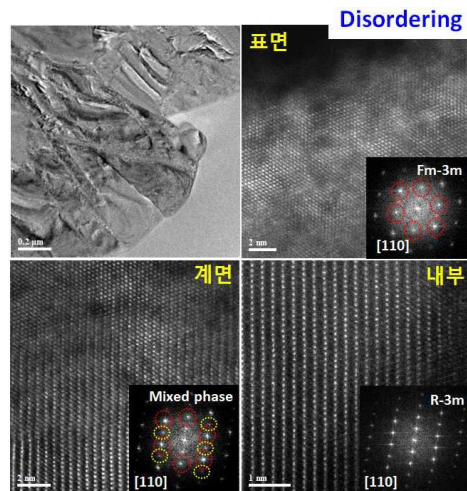
전체 청구항 수 : 총 27 항

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

(57) 요약

리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 개시된다. 본 발명의 일 구현예는, Ni를 포함하고, 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 표면층;을 포함하고, 상기 표면층의 상기 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128851

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 2014년 대학 IT 연구센터 육성·지원 사업

연구과제명 휴대전자기기용 리튬이차전지 소재기술연구

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01~2014.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

Ni를 포함하고, 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어; 및
상기 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 표면층;을 포함하고,
상기 표면층의 상기 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \leq a \leq 1.5$, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.01 \leq y \leq 0.35$ 이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
상기 제2 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0.5 \leq z \leq 1.0$ 이다.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 표면층 내의 Li 및/또는 Co는 농도 구배를 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 표면층 내의 Li 및/또는 Co 농도가 상기 코어 측에서 낮고, 표면 측에서 높은 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경이 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 표면층의 두께 비율은 0.06 내지 0.10%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 양이온 혼합층은 Ni 및/또는 Mn의 농도 구배를 갖는 영역을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 양이온 혼합층은, 상기 Ni이 상기 Li과 결합된 양이온 혼합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 양이온 혼합물은 상기 Ni이 상기 Li 사이에 인입된 형태인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 양이온 혼합층의 두께 비율은 0.01 내지 0.02%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 12

Ni을 포함하는 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 준비하는 단계;

리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질을 포함하는 표면층 조성물을 준비하는 단계;

상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계; 및

상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 제2 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 표면층의 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계;는,

분무 건조(spray drying) 방법; 졸겔(sol-gel) 방법; 또는 고상 방법을 이용하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계;는,

60℃ 내지 80℃에서 수행되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;는,

700℃ 내지 850℃에서 수행되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;는,

4시간 내지 6시간 수행하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, M^1 은 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \leq a \leq 1.5$, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.01 \leq y \leq 0.35$ 이다.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 제2 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0.5 \leq z \leq 1.0$ 이다.

청구항 19

제 18 항에 있어서,

상기 표면층 내의 Li 및/또는 Co는 농도 구배를 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

상기 표면층 내의 Li 및/또는 Co 농도가 상기 코어 측에서 낮고, 표면 측에서 높은 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경이 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 표면층의 두께 비율은 0.06 내지 0.10%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 양이온 혼합층은 Ni 및/또는 Mn의 농도 구배를 갖는 영역을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 양이온 혼합층은, 상기 Ni이 상기 제2 리튬 금속 복합 산화물 내의 Li과 결합된 양이온 혼합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 양이온 혼합물은 상기 Ni이 상기 제2 리튬 금속 복합 산화물 내의 Li 사이에 인입된 형태인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 양이온 혼합층의 두께 비율은 0.01 내지 0.02%인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 27

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극; 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.

[0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0004] 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.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0006] 그 중, 리튬 니켈계 산화물은 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.3 V로 충전되었을 때 높은 방전 용량을 나타내는 바, 도핑된 리튬 니켈계 산화물의 가역 용량은 LiCoO_2 의 용량(약 165 mAh/g)을 초과하는 약 200 mAh/g에 근접한다. 따라서, 리튬 니켈계 양극 활물질은 약간 낮은 방전 전압과 체적 밀도(volumetric density)에도 불구하고 개선된 에너지 밀도를 가짐으로써 고용량 전지에 상용화되고 있다.

[0007] 특히, 최근에는 고용량 전지를 개발하기 위하여 니켈 리치계 양극 활물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0008] 그런데 니켈 리치계 양극 활물질들의 가장 큰 문제점은 고온 구조 안정성과 합성 시 표면에 잔류하게 되는 Li_2CO_3 와 LiOH 와 같은 리튬 불순물의 존재이다. 표면에 잔류하는 리튬 불순물들은 공기 중의 CO_2 나 H_2O 와 반응하여 Li_2CO_3 를 형성하게 된다. 또한, Ni^{3+} 이온은 CO_2 의 분압이 높아지거나 장기간 공기 중에 노출되거나 또는 전기 화학 반응중에 Ni^{2+} 이온으로 환원되고 이는 용량 감소로 직결된다.

[0009] 뿐만 아니라, 리튬 불순물들은 활물질의 pH를 결정하는 요소로, pH가 높은 활물질은 전극 슬러리 제조시 겔화(gelation)를 유발하여 극판의 균일도를 떨어뜨리므로 상용화에 적합하지 않다. 또한, Li_2CO_3 는 초기 비가역 용량을 형성하고, 표면의 리튬 이온 이동을 방해하는 등의 문제를 야기할 뿐 아니라 전기화학 반응 중에 분해 반응에 의해 가스 발생의 주범이 되기도 한다.

[0010] 이에, 니켈계 양극 활물질의 구조안정성 확보 및 표면의 부반응 억제를 위하여 많은 표면 처리 연구가 진행되었다. 표면 안정성 확보를 위한 표면 처리 물질에는 대표적으로 Ag 등의 다양한 금속과, Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 등의 금속 산화물, 금속 인산화물, ZrF_2 , AlF_3 , SrF_2 등의 금속 불화물과 탄소 화합물 등이 있다.

[0011] 그러나, 기존의 표면 처리물질은 절연체로 작용해 전지 전도성 및 리튬 이온 전도성 측면에서는 불리한 면이 있어, 초기 용량 저하나 초기 저항 증가 등을 유발하였다. 그리고 코팅으로 해결할 수 없는 표면에 잔류하는 리튬 불순물을 제거하기 위하여 재 열처리나 워싱(washing) 등을 진행하였으나, 재 열처리 시에는 리튬 불순물이 냉각 중 표면에 재 결정화 되며, 대량으로 워싱할 때에는 수분 조절의 문제점이 발생하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명의 일 구현예는 표면에 잔류하는 리튬 화합물과 반응 가능한 화합물을 이용하여 표면 처리함으로써, 리튬 화합물을 제거하여 전극 슬러리 겔화를 방지하고 전지 구동시 가스 발생을 억제할 수 있고, 이 화합물이 표면에 안정한 표면층으로 존재하여 전극과 전해액의 부반응을 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 또한, 본 발명의 다른 구현예는 안전성과 고용특성, 수명특성 등이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 구현예는, Ni을 포함하고, 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 표면층;을 포함하고, 상기 표면층의 상기 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0015] 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0016] [화학식 1]

[0017] $Li_aNi_xMn_yM_{1-x-y}O_2$

[0018] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \leq a \leq 1.5$, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.01 \leq y \leq 0.35$ 이다.

[0019] 상기 표면층은 하기 화학식 2로 표시되는 제2 리튬 금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.

[0020] [화학식 2]

[0021] $Li_bCo_zO_2$

[0022] 상기 화학식 2에서, $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0.5 \leq z \leq 1.0$ 이다.

[0023] 상기 표면층 내 Li 및/또는 Co는 농도 구배를 가지는 것일 수 있다.

[0024] 상기 표면층 내의 Li 및/또는 Co 농도가 상기 코어 측에서 낮고, 표면 측에서 높을 수 있다.

[0025] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 $5\mu m$ 내지 $20\mu m$ 일 수 있다.

[0026] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 표면층의 두께 비율은 0.06 내지 0.10%일 수 있다.

[0027] 상기 양이온 혼합층은 Ni 및/또는 Mn의 농도 구배를 갖는 영역을 포함할 수 있다.

[0028] 상기 양이온 혼합층은, 상기 Ni이 상기 Li과 결합된 양이온 혼합물을 포함할 수 있다.

[0029] 상기 양이온 혼합물은 상기 Ni이 상기 Li 사이에 인입된 형태일 수 있다.

[0030] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 양이온 혼합층의 두께 비율은 0.01 내지 0.02%일 수

있다.

- [0031] 본 발명의 다른 구현예는, Ni을 포함하는 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 준비하는 단계; 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질을 포함하는 표면층 조성물을 준비하는 단계; 상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제2 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 표면층의 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0032] 상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계;는, 분무 건조(spray drying) 방법; 졸겔(sol-gel) 방법; 또는 고상 방법을 이용하는 것일 수 있다.
- [0033] 상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계;는, 60℃ 내지 80℃에서 수행될 수 있다.
- [0034] 상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;는, 700℃ 내지 850℃에서 수행될 수 있다.
- [0035] 상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;는, 4시간 내지 6시간 수행할 수 있다.
- [0036] 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0037] [화학식 1]
- [0038]
$$\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}^{1}_{1-x-y}\text{O}_2$$
- [0039] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \leq a \leq 1.5$, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.01 \leq y \leq 0.35$ 이다.
- [0040] 상기 표면층은 하기 화학식 2로 표시되는 제2 리튬 금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0041] [화학식 2]
- [0042]
$$\text{Li}_b\text{Co}_z\text{O}_2$$
- [0043] 상기 화학식 2에서, $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0.5 \leq z \leq 1.0$ 이다.
- [0044] 상기 표면층 내 Li 및/또는 Co는 농도 구배를 가지는 것일 수 있다.
- [0045] 상기 표면층 내의 Li 및/또는 Co 농도가 상기 코어 측에서 낮고, 표면 측에서 높을 수 있다.
- [0046] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0047] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 표면층의 두께 비율은 0.06 내지 0.10%일 수 있다.
- [0048] 상기 양이온 혼합층은 Ni 및/또는 Mn의 농도 구배를 갖는 영역을 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 양이온 혼합층은, 상기 Ni이 상기 Li과 결합된 양이온 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 양이온 혼합물은 상기 Ni이 상기 Li 사이에 인입된 형태일 수 있다.
- [0051] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 양이온 혼합층의 두께 비율은 0.01 내지 0.02%일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 구현예는, 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0053] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법은, 표면에 잔류하는 리튬 화합물과 반응 가능한 화합물을 이용하여 표면 처리하여 양이온 혼합층을 형성함으로써, 전극 슬러리 겔화를 방지하고 전지 구동 시 가스 발생을 억제할 수 있다.
- [0054] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법을 통하여 생성된 양이온 혼합층은 고온 수명 특성에서 코어 물질에 비해 향상된 안정성을 부여하며, 안정한 상기 양이온 혼합층은 구조적 안정성 부여 및 전극과 전해액의 부반응을 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬 이차전지는 고온 안전성과 고율특성, 수명특성 등을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1은 실시예 1에 따른 표면 처리 후의 양극 활물질을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2는 실시예 1에 따른 표면 처리 후의 양극 활물질을 나타낸 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 3은 도 1에서 표면 처리 후 생성된 표면층을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 4는 도 3의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 데이터를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 표면 처리 전의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 6은 표면 처리 전의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 양극 활물질의 투과전자현미경(TEM) 사진이다.
- 도 7은 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전지의 고율 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전지의 고온(60℃) 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전지에서 충전된 상태의 양극 활물질을 전해액 존재 하에 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0057] 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.
- [0058] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 코어; 및 표면층;을 포함하고, 상기 표면층의 상기 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0059] 니켈을 함유하는 양극 활물질의 경우 표면에 Li_2CO_3 , LiOH 등 리튬 불순물이 존재하는데, 이러한 리튬 불순물은 전극 슬러리 제조시 겔화를 유발하여 극판을 균일도를 떨어트린다. 또한, 리튬 불순물은 초기 비가역 용량을 형성하고 리튬 이온 이동을 방해할 뿐 아니라 전지 구동 중 가스를 발생시키는 문제가 있다.
- [0060] 이에, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 코어 표면에 잔류하는 리튬 화합물과 반응 가능한 화합물을 이용하여 표면 처리를 하여 코어와 표면층 사이에 양이온 혼합층을 형성함으로써, 전극 슬러리 겔화를 방지하고 전지 구동 시 가스 발생을 억제할 수 있으며, 안정한 상기 양이온 혼합층을 통하여 전극과 전해액의 부반응을 억제할 수 있도록 안출되었다.
- [0061] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 구성을 보다 상세히 설명하도록 한다.
- [0062] 먼저, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 상기 코어는 Ni를 포함하는 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 포함한다.
- [0063] 이때, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 금속 총량에 대하여 니켈을 60 mol% 이상, 구체적으로 65 mol% 이상, 70 mol% 이상, 75 mol% 이상, 80 mol% 이상 포함할 수 있다.
- [0064] 즉, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 니켈 리치계 산화물일 수 있다. 이 경우, 상기 양극 활물질은 저비용으

로 고용량을 구현할 수 있다.

[0065] 니켈 리치계 산화물을 이용하는 경우 니켈의 함량이 많을 수록 잔류 리튬의 문제가 심각해지는 문제가 있는데, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 니켈 함량이 많더라도 잔류 리튬을 제거할 수 있고, 따라서 잔류 리튬에 따른 문제점들을 극복할 수 있다.

[0066] 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 구체적으로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0067] [화학식 1]

[0068] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}^{1}_{1-x-y}\text{O}_2$

[0069] 상기 화학식 1에서, M^1 은 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \leq a \leq 1.5$, $0.6 \leq x \leq 0.9$, $0.01 \leq y \leq 0.35$ 이다.

[0070] 여기에서, 상기 화학식 1은 층상구조의 리튬니켈망간 복합 산화물로, 리튬, 니켈, 망간 이외에 선택적으로 M^1 을 더 포함할 수 있다.

[0071] 상기 M^1 은 일 예로 Co 일 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 상기 표면층은 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 포함한다.

[0073] 이때, 상기 제2 리튬 금속 복합 산화물은 구체적으로 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0074] [화학식 2]

[0075] $\text{Li}_b\text{Co}_z\text{O}_2$

[0076] 상기 화학식 2에서, $0.2 \leq b \leq 1.0$, $0.5 \leq z \leq 1.0$ 이다.

[0077] 한편, 상기 표면층은 전체 활물질 100 중량%에 대해 1 내지 10 중량% 포함될 수 있다. 구체적으로, 1 내지 9 중량%, 1 내지 8 중량%, 2 내지 10 중량%, 3 내지 10 중량% 포함될 수 있다. 이 경우, 상기 양극 활물질은 우수한 안정성과 출력특성을 나타낼 수 있다.

[0078] 상기 표면층 내 Li 및/또는 Co는 농도 구배를 가지는 것일 수 있다.

[0079] 일례로, 상기 표면층 내의 Li 및/또는 Co 농도가 상기 코어 측에서 낮고, 표면 측에서 높은 양이온 무질서(cation disordering)층을 형성할 수 있다.

[0080] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 구체적으로 $5\mu\text{m}$ 내지 $19\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ 내지 $18\mu\text{m}$, $6\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $7\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $8\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $9\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다.

[0081] 이때, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 표면층의 두께 비율은 0.06 내지 0.10% 일 수 있다.

[0082] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 상기 양이온 혼합층은, 전술한 바와 같이, 상기 표면층의 상기 코어 측에 형성된다.

[0083] 이때, 상기 양이온 혼합층은 Ni 및/또는 Mn의 농도 구배를 갖는 영역을 부분적으로 포함할 수 있다.

[0084] 양이온 혼합층은, 전술한 코어의 표면에 잔류하는 Ni이 전술한 표면층의 형성을 위해 부가된 Li과 결합된 양이온 혼합물을 포함할 수 있다.

[0085] 일례로, 상기 양이온 혼합물은 상기 Ni이 상기 Li 사이에 인입된 형태일 수 있다. 이러한 경계부의 형상은 투사전자현미경(TEM) 등을 통하여 확인할 수 있으며, 이는 실시예 및 도면을 참조하여 후술하도록 한다.

[0086] 여기에서, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 양이온 혼합층의 두께 비율은 0.01 내지 0.02% 일 수 있다.

[0087] 본 발명의 다른 구현예는, Ni를 포함하는 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 준비하는 단계; 리튬 원료

물질 및 코발트 원료 물질을 포함하는 표면층 조성물을 준비하는 단계; 상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;를 포함하고, 상기 제2 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 표면층의 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0088] 상기 제조 방법을 통하여 전술한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있다. 상기 Ni을 포함하는 리튬 금속 복합 산화물의 표면에는 리튬 불순물이 존재하게 되는데, 상기의 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 따르면 리튬 불순물이 제거된 양극 활물질을 수득할 수 있다.

[0089] 보다 구체적으로, 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 잔류하는 리튬 화합물과 반응 가능한 화합물을 이용하여 표면 처리함으로써, 리튬 불순물이 제거된 양극 활물질을 수득할 수 있다.

[0090] 먼저, Ni을 포함하는 층상구조의 제1 리튬 금속 복합 산화물을 준비하는 단계;는 보다 구체적으로, 공침법으로 니켈을 포함하는 금속 수산화물을 제조하는 단계; 상기 니켈을 포함하는 금속 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하는 단계; 및 상기 단계의 혼합물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0091] 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물은 구체적으로 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있는데, 상기 화학식 1의 정의와 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0092] 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질을 포함하는 표면층 조성물을 준비하는 단계;에서 상기 원료 물질의 형태는 아세테이트(acetate)이거나 황산염, 질산염 등의 형태일 수 있다.

[0093] 상기 표면층 조성물 및 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 교반하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물 표면에 상기 표면층 조성물을 도포하는 단계;는, 분무 건조(spray drying) 방법; 졸겔(sol-gel) 방법; 또는 고상 방법을 사용하여, 60℃ 내지 80℃에서 수행될 수 있다.

[0094] 이때, 이러한 분무 건조나 졸겔 방법, 고상 방법은 당업계에 잘 알려져 있기에 구체적인 설명은 생략하도록 한다.

[0095] 그리고, 형성된 상기 제2 리튬 금속 복합 산화물은 산화물을 100℃ 내지 200℃에서 1시간 내지 2시간 건조하는 단계를 수행한 후, 열처리 하게 된다.

[0096] 상기 표면층 조성물이 도포된 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물을 열처리하여, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 형성하는 단계;는, 700℃ 내지 850℃에서 4시간 내지 6시간 수행될 수 있다. 이 경우, 안정된 표면층이 형성될 수 있고, 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물의 표면에 잔류하던 리튬 불순물이 효과적으로 제거될 수 있다.

[0097] 상기의 과정에 따라 형성된 표면층은 상기 제1 리튬 금속 복합 산화물로 구성된 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 제2 리튬 금속 복합 산화물을 포함한다.

[0098] 그리고, 상기 표면층의 상기 코어 측에는 양이온 혼합층이 형성된다.

[0099] 상기 제2 리튬 금속 복합 산화물은 구체적으로 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있는데, 상기 화학식 2의 정의와 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0100] 한편, 상기 표면층은 전체 활물질 100 중량%에 대해 1 내지 10 중량% 포함될 수 있다. 구체적으로, 1 내지 9 중량%, 1 내지 8 중량%, 2 내지 10 중량%, 3 내지 10 중량% 포함될 수 있다. 이 경우, 상기 양극 활물질은 우수한 안정성과 출력특성을 나타낼 수 있다.

[0101] 여기에서, 상기 표면층 내 Li 및/또는 Co는 농도 구배를 가지는 것일 수 있다.

[0102] 일례로, 상기 표면층 내의 농도 구배는 코어 측의 농도가 낮고, 표면층의 표면 측으로 진행될수록 농도가 높은 양이온 무질서(cation disordering)층을 형성할 수 있다.

[0103] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 5 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 구체적으로 5 μ m 내지 19 μ m, 5 μ m 내지 18 μ m, 6 μ m 내지 20 μ m, 7 μ m 내지 20 μ m, 8 μ m 내지 20 μ m, 9 μ m 내지 20 μ m, 10 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다.

[0104] 이때, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 표면층의 두께 비율은 0.06 내지 0.10% 일 수

있다.

- [0105] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 상기 양이온 혼합층은, 전술한 바와 같이, 상기 표면층의 상기 코어 측에 형성된다.
- [0106] 이때, 상기 양이온 혼합층은 Ni 및/또는 Mn의 농도 구배를 갖는 영역을 부분적으로 포함할 수 있다.
- [0107] 양이온 혼합층은, 전술한 코어의 표면에 잔류하는 Ni이 전술한 표면층의 형성을 위해 부가된 Li과 결합된 양이온 혼합물을 포함할 수 있다. 일례로, 상기 양이온 혼합물은 상기 Ni이 상기 Li 사이에 인입된 형태일 수 있다.
- [0108] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 입경 대비 상기 양이온 혼합층의 두께 비율은 0.01 내지 0.02% 일 수 있다.
- [0109] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 리튬 이차 전지의 양극에 유용하게 사용될 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 양극과 함께 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함한다.
- [0110] 상기 리튬 이차 전지는 전극 슬러리 겔화와 가스 발생 등이 억제되고, 고율특성, 수명특성 등이 향상되는 이점이 있다.
- [0111] 상기 양극은 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질과, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조한 다음, 알루미늄 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 제조한다. 또는 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 제조가 가능하다.
- [0112] 이때, 도전재는 카본 블랙, 흑연, 금속 분말 등을 사용 가능하며, 결합제는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물이 가능하다. 또한 용매는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 데칸 등을 사용한다. 이때, 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준으로 사용된다.
- [0113] 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극 활물질, 결합제 및 용매를 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조한다. 이때, 음극 활물질 조성물에는 필요한 경우에는 도전재를 더욱 함유하기도 한다.
- [0114] 상기 음극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고, 예컨대, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유 등을 사용한다. 또한 도전재, 결합제 및 용매는 전술한 양극의 경우와 동일하게 사용된다.
- [0115] 상기 세퍼레이터는 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 일례로 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.
- [0116] 상기 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하며, 리튬 염이 용해된 것을 사용한다.
- [0117] 상기 비수성 전해질의 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇠상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로퓨란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있다. 이들을 단독또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 환상 카보네이트와 쇠상 카보네이트와의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0118] 또한 전해질로서, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함유한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li₃N 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.
- [0119] 이때, 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiSbF₆, LiAlO₄,

LiAlCl₄, LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[0120] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0121] **실시예**

[0122] **실시예 1: 양극 활물질의 제조**

[0123] 리튬 아세테이트, 코발트 아세테이트를 일정 몰비로 에탄올에 투입하여 혼합한다. 제조된 금속염 용액에 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂파우더를 넣고 교반하면서 서서히 반응시킨다(sol-gel법). 이때의 반응 온도는 60~80℃이며, 코팅 함량은 2 중량%이다.

[0124] 이후, 150℃에서 1시간 동안 건조한 후, 800℃에서 4시간 동안 소성하여 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 표면에 농도 구배를 갖는 Li_bCo₂O₂를 형성하여 양극 활물질을 제조한다.

[0125] 여기에서, Li_bCo₂O₂는 기본 층상구조의 조성에서 Co의 농도 구배를 갖는 무질서층(disordering)으로 형성된다.

[0126] **실시예 2: 리튬 이차 전지의 제조**

[0127] 상기 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 도전재로 슈퍼-P, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 각각 8:1:1의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15μm 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120℃의 온도에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

[0128] 상기 제조된 양극과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 그리고 디메틸카보네이트를 3:4:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF₆가 1.0M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0129] **비교예 1: 리튬 이차 전지의 제조**

[0130] LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂를 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0131] **평가**

[0132] **실시예 1 및 Bare NCM (LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.6}O₂)에 대한 평가**

[0133] (1) 물성 평가

[0134] [표 1]은 실시예 1과, 비교예 1에서 사용된 양극 활물질인 Bare NCM (LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.6}O₂)의 수분, 잔류 리튬의 함량, pH를 나타낸 것이다.

[0135] · 수분 측정: 물질에 열을 가해 증발하는 수분에 의한 무게 변화량을 측정함으로써 소재 표면에 존재하는 수분의 양을 확인하였다(Karl Fischer Coulometer 기기 사용).

[0136] · 잔류 리튬 함량 측정: 양극소재 표면의 잔존 리튬 함량을 확인하기 위한 것으로, Li₂CO₃의 농도를 적정하며 측정한다. CO₃²⁻, HCO₃³⁻를 각각 측정하여 Li₂CO₃와 LiOH의 양을 계산하였다(Karl Fischer Coulometer 기기 사용). 또한, 이와 동시에 pH를 측정하였다.

표 1

	수분(ppm)	Li ₂ CO ₃ (wt%)	LiOH(wt%)	pH
실시예 1	95	0.041	0.015	11.36 (-0.41)
Bare NCM (LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.6} O ₂)	409	0.074	0.015	11.77

(2) 외관 평가

도 1 및 도 2는 각각 실시예 1에 따른 표면 처리 후의 양극 활물질을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진과 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 1을 참조하면, 표면 처리 시 잔류 리튬이 원료로 사용됨으로써 불순물이 제거되었음을 알 수 있다.

도 2를 참조하면, 표면 처리 후 코어 내부와 표면층 사이에 Ni 이온들이 Li 층으로 삽입된 양이온 혼합층이 형성되었음을 알 수 있다.

도 3은 도 1에서 표면 처리 후 생성된 표면층을 나타낸 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 도 4는 도 3의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 데이터를 나타낸 그래프이다.

본 발명의 일 실시예에 따라 생성된 표면층 내의 Li 및/또는 Co는 농도 구배를 가지게 된다.

도 4를 참조하면, 표면층의 표면부로부터 거리가 멀어질수록, 즉, 코어 측으로 진행될수록 Co의 농도가 낮고, 표면부에 가까울수록 Co의 농도가 높게 형성됨을 알 수 있다.

이와 반대로, 표면층의 표면부로부터 거리가 멀어질수록, 즉, 코어 측으로 진행될수록 Mn 또는/및 Ni의 농도는 높아지고, 표면부에 가까울수록 Mn 또는/및 Ni의 농도가 낮아지게 형성됨을 알 수 있다.

도 5 및 도 6은 각각 표면 처리 전의 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.6}O₂ 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 사진과 투과전자현미경(TEM) 사진이다.

도 5를 참조하면 활물질 입자 표면의 잔류 리튬과 같은 불순물이 존재함을 알 수 있으며, 이에 따라 도 6에서와 같이 코어 내부와 표면 사이의 계면에서 경계가 뚜렷하게 나타나게 된다.

실험예 1: 전지 특성 데이터

도 7은 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전지의 고율 특성을 나타낸 그래프이다. 상기의 전기화학적 평가는 3.0~4.3V의 범위 내에서 시행하였으며, 도 7 내의 식별은 사용한 활물질의 번호를 이용하였다.

실시예 2에 따른 양극 활물질을 이용한 코인-셀의 율별 수명 특성이 개선된 것을 알 수 있다.

도 8은 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전지의 고온(60℃) 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 상기의 전기화학적 평가는 3.0~4.3V의 범위 내에서 시행하였다.

실시예 2에 따른 양극 활물질을 이용한 코인-셀의 고온 수명 특성이 개선된 것을 알 수 있다.

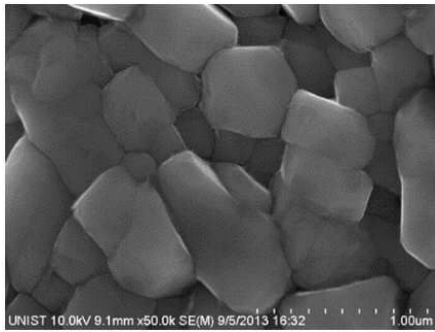
도 9는 실시예 2 및 비교예 1에 따른 전지에서 충전된 상태의 양극 활물질을 전해액 존재 하에 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 측정한 결과이다.

실시예 2에 따른 양극 활물질을 이용한 코인-셀이 비교예 1에 따른 양극 활물질을 이용한 코인-셀에 비해 더 높은 온도에서 더 높은 수치의 피크값이 나타남을 알 수 있다.

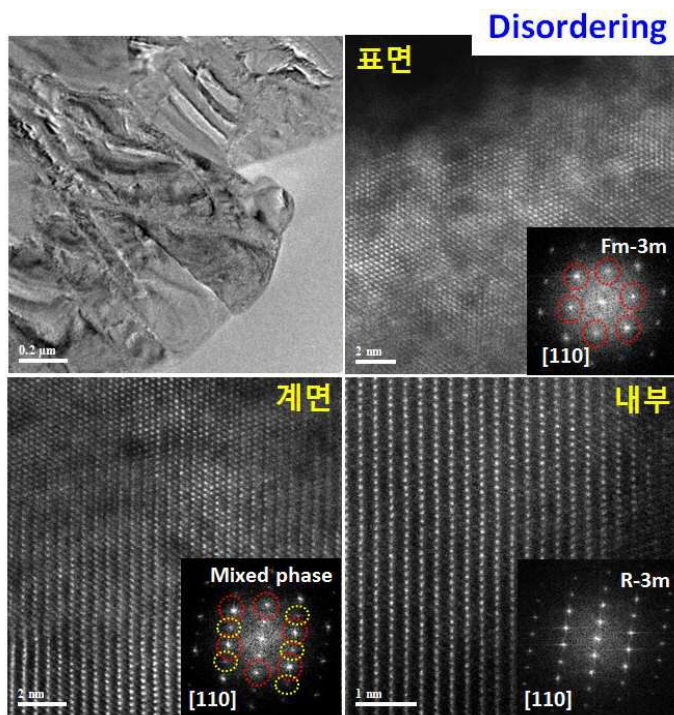
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

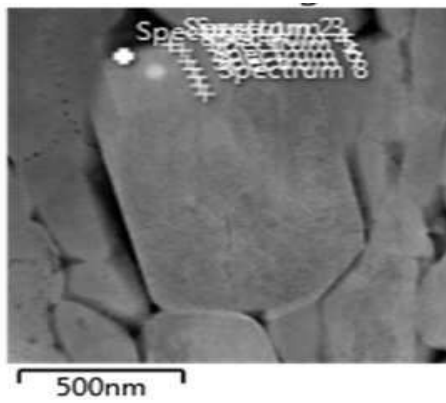
도면1



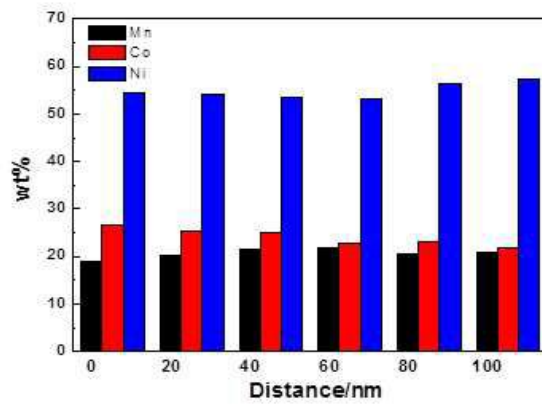
도면2



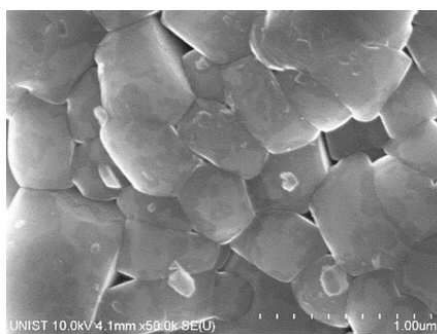
도면3



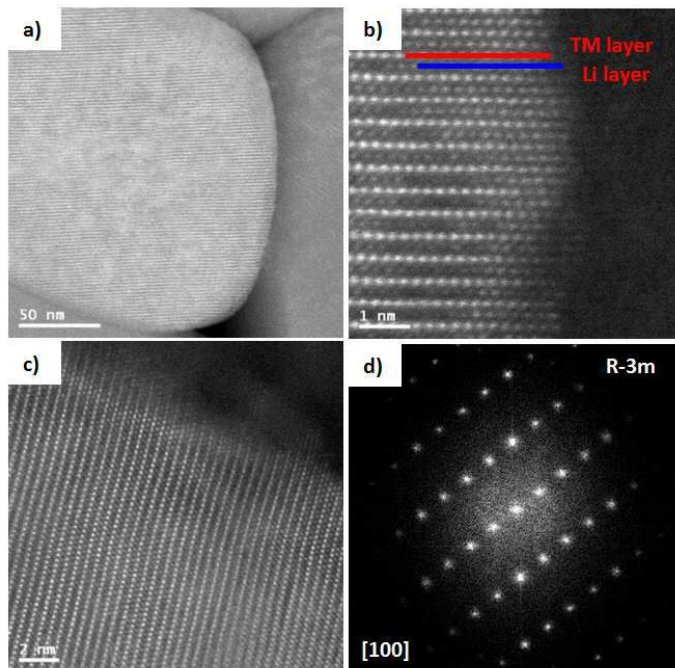
도면4



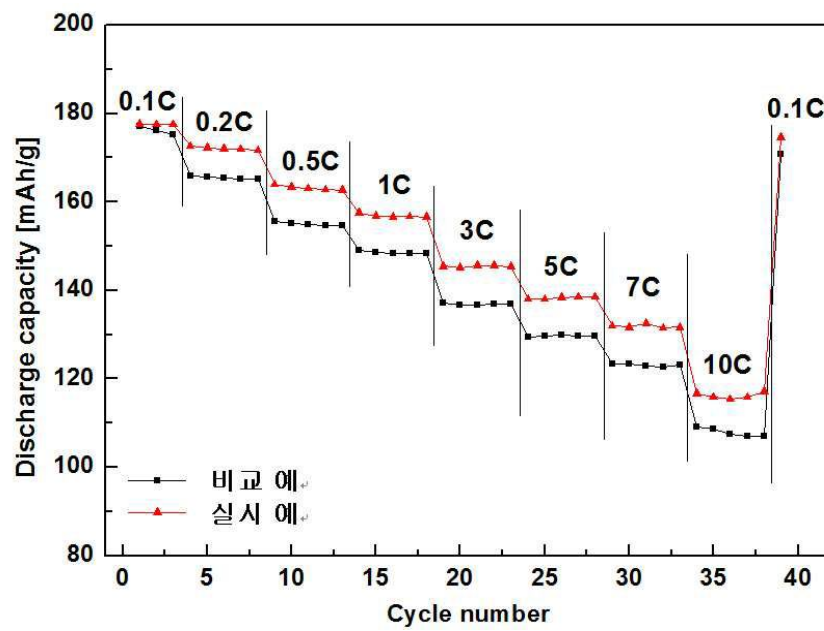
도면5



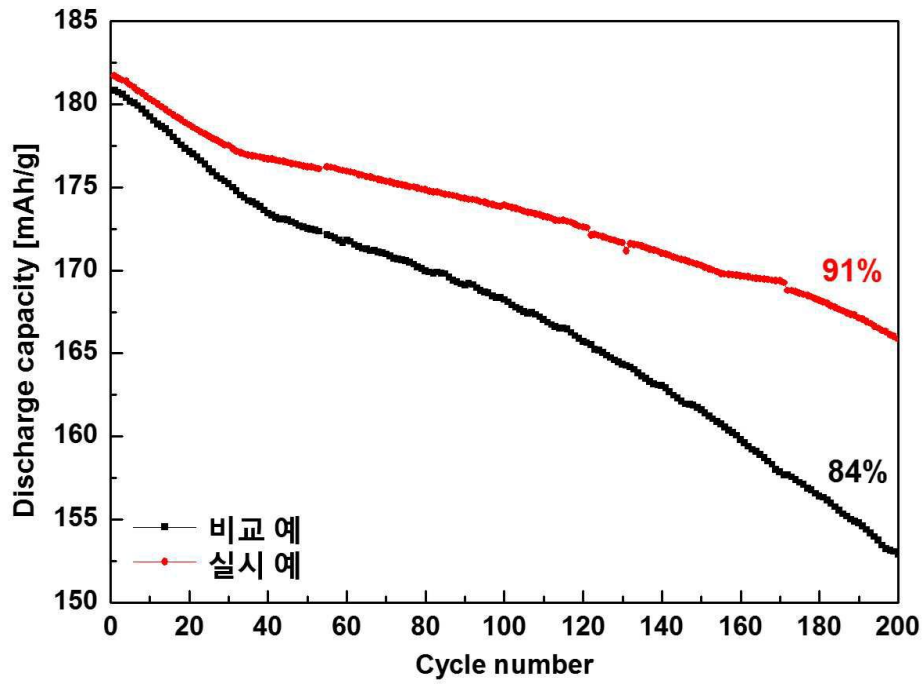
도면6



도면7



도면8



도면9

