



공개:

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

본 발명은 리튬 전이금속 산화물 입자; 및 복합 입자를 포함하고, 상기 복합 입자는 YSZ(yttria stabilized zirconia), GDC(gadolinia-doped ceria), LSGM(lanthanum strontium gallate magnesite), LSM(lanthanum strontium manganite) 및 Ni-YSZ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2 종 이상의 혼합물을 포함하며, 상기 양극 활물질은 X-레이 회절 (X-Ray Diffraction; XRD) 분석 측정시 단일상 피크의 복합 입자를 갖는 것을 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 이차전지의 용량 감소나 출력 감소를 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 발명은 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

[3] 리튬 이차전지는 소형, 경량, 대용량 전지로서 1991년에 등장한 이래, 휴대기기의 전원으로 널리 사용되었다. 최근 들어 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등이 출현하여 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 이들 휴대용 전자정보통신기기들을 구동할 동력원으로 리튬 이차전지에 대한 수요가 나날이 증가하고 있다.

[4] 리튬 이차전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있다. 특히, 고온에서는 이러한 문제가 더욱 심각하다. 이러한 이유는 전지내부의 수분이나 기타 다른 영향으로 인해 전해질이 분해 되거나 활물질이 열화되고, 또한 전지의 내부저항이 증가되어 생기는 현상 때문이다.

[5] 이에 따라 현재 활발하게 연구 개발되고 있는 리튬 이차전지용 양극활물질로서 LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$ 를 들 수 있다. 그러나 LiNiO_2 의 경우는 합성이 어려울 뿐만 아니라, 열적 안정성에 문제가 있어 상품화가 어려우며, LiMn_2O_4 의 경우 저가격 제품에 일부 상품화가 되어 있으나, Mn^{3+} 로 인한 구조변형(Jahn-Teller distortion)때문에 수명특성이 좋지 않다. 또한, LiFePO_4 는 낮은 가격과 안전성이 우수하여 현재 하이브리드 자동차(HEV; hybrid electric vehicle) 용으로 많은 연구가 이루어지고 있으나, 낮은 전도도로 인해 다른 분야에 적용은 어려운 실정이다.

[6] 따라서, LiCoO_2 의 대체 양극 활물질로 최근 가장 각광받고 있는 물질이 $\text{Li}(\text{NixCoyMnz})\text{O}_2$ 이다. 이 재료는 LiCoO_2 보다 저가격이며 고용량 및 고전압에 사용될 수 있는 장점이 있으나, 율특성(rate capability) 및 고온에서의 수명특성이 안 좋은 단점을 갖고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 전도성이 좋은 금속을 양극활물질 표면에 코팅(coating)하는 방법, 또는 내부에 Al, Mg, Ti, Zr, Sn, Ca, Ag 및 Zn 등의 물질을 도핑(doping)하는 방법 등으로 연구가 많이 진행되어 왔으며, 코팅의 경우는 습식법을 이용하나 현실적으로 양산에서 가격이 높아지는 큰 문제점을 갖고 있으며, 현재는 상기의 금속을 건식 도핑을 통해서 그 특성을 증가시키는 보고가 증가하고 있는 추세이다.

[7]

[8] 예를 들어, 대한민국 등록특허공보 제10-277796호에는 양극 활물질의 표면에

Mg, Al, Co, K, Na 또는 Ca 등의 금속을 코팅하여 산화성 분위기에서 열처리하여 금속산화물을 코팅하는 기술이 공지되어 있다.

- [9] 그러나 아직까지 양극 활물질의 깨짐 현상(crack), 이차전지의 용량 감소나 출력 감소 등의 문제를 해결하기 어려운 실정이다. 따라서, 충방전시 전해액과 활물질의 부가 반응을 감소시키고 이차전지의 용량 감소나 출력 감소를 최소화하고 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질이 요구되고 있다.

[10]

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] 대한민국 등록특허공보 제10-277796호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는 용량 감소나 출력 감소를 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 양극 활물질의 깨짐 현상(crack)을 현저히 감소시킴으로써 수명 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [15] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 열처리 온도 및 복합 입자(표면 개질제)의 함량 조절에 따라 복합 입자를 입자의 외부, 내부, 또는 외부 및 내부에 포함하는 양극 활물질을 용이하게 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.
- [16] 본 발명의 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.
- [17] 본 발명의 해결하고자 하는 제4 기술적 과제는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 리튬 전이금속 산화물 입자; 및 복합 입자를 포함하고, 상기 복합 입자는 YSZ(yttria stabilized zirconia), GDC(gadolinia-doped ceria), LSGM(lanthanum strontium gallate magnesite), LSM(lanthanum strontium manganite), CSZ(Ca doped zirconia, CaO-stabilized zirconia), SSZ(Sc doped zirconia) 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하며, 상기 복합 입자는 X-레이 회절(X-Ray Diffraction; XRD) 분석 측정시 단일상 피크를 갖는 특징으로 하는 양극 활물질을 제공한다.

[19]

- [20] 또한, 본 발명은 리튬 전이금속 산화물 입자 및 복합 입자를 혼합하고 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 복합 입자는 YSZ(yttria stabilized zirconia), GDC(gadolinia-doped ceria), LSGM(lanthanum strontium gallate magnesite), LSM(lanthanum strontium manganite), CSZ(Ca doped zirconia, Calca stabilized zirconia), SSZ(Sc doped zirconia) 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는

어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[21] 아울러, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[22] 나아가, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[23] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 입자 및 단일상을 갖는 특정 복합 입자를 포함함으로써 이차전지의 용량 감소나 출력 감소를 최소화할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 복합 입자의 구조적 특징으로 인해 양극 공정, 특히 프레스 공정시 충격 흡수 효과를 가져 양극 활물질의 깨짐 현상이 최소화될 수 있으며, 이로써 이차전지에 적용할 경우 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[24] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

[25] 도 1은 DFT(Discrete Fourier transformation)의 구조 최적화를 통해 최적화된 복합 입자 YSZ(yttria stabilized zirconia)에서의 리튬의 이동통로 예상 모델을 나타낸 것이다.

[26] 도 2는 DFT(Discrete Fourier transformation)의 구조 최적화를 통해 최적화된 복합 입자 YSZ(yttria stabilized zirconia)에서의 산소 결핍에 따른 이온전도도를 분석한 그래프이다.

[27] 도 3은 본 발명의 실시예 5 내지 7, 및 비교예 6에서 제조된 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[28] 도 4는 본 발명의 실시예 5 및 비교예 7에서 제조된 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[29] 도 5는 본 발명의 실시예 1과 3, 및 비교예 1의 양극 활물질의 입자 강도를 측정된 압축파괴강도 그래프이다.

[30] 도 6은 본 발명의 실시예 8 및 비교예 9에서 제조된 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[31] 도 7은 비교예 8 및 10에서 제조된 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[32] 도 8은 본 발명의 양극 활물질에 포함된 복합 입자 YSZ(yttria stabilized zirconia) 및 ZrO_2 의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[33] 도 9는 본 발명의 실시예 4의 양극 활물질의 XRD 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [35] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 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.
- [36]
- [37] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 입자; 및 복합 입자를 포함하고, 상기 복합 입자는 YSZ(yttria stabilized zirconia), GDC(gadolinia-doped ceria), LSGM(lanthanum strontium gallate magnesite), LSM(lanthanum strontium manganite), CSZ(Ca doped zirconia, CaO-stabilized zirconia), SSZ(Sc doped zirconia) 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하며, 상기 복합 입자는 X-레이 회절 (X-Ray Diffraction; XRD) 분석 측정시 단일상 피크를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [38] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 입자 및 단일상을 갖는 특정 복합 입자를 포함함으로써, 이차전지의 용량 감소나 출력 감소를 최소화할 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 복합 입자의 구조적 특징으로 인해 양극 공정, 특히 프레스 공정시 충격 흡수 효과를 가져 양극 활물질의 깨짐 현상이 최소화될 수 있으며, 이로써 이차전지에 적용할 경우 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [39]
- [40] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자 중 YSZ는 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia)로서, 산화지르코늄(지르코니아)에 산화이트륨(이트리아)을 첨가하여 상온에서도 안정하도록 만든 세라믹 재료이다. 상기 YSZ는 지르코니아에 이트리아가 첨가됨으로써 Zr^{4+} 이온 중 일부가 Y^{3+} 로 대체될 수 있다. 이에 따라 4개의 O^{2-} 이온 대신 3개의 O^{2-} 이온으로 대체되며 결과적으로 산소 결핍(oxygen vacancy)이 만들어질 수 있다. 이렇게 생성된 산소 결핍 때문에 YSZ는 O^{2-} 이온 전도성을 갖게 되며 온도가 높을수록 전도도가 좋아진다. 이러한 특징은 고온에서 동작하는 고체산화물 연료전지(SOFC)에서 유용하게 쓰일 수 있다.
- [41] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자 중 LSGM은 란타넘-스트론튬-갈륨-마그네슘 산화물(LaSrGaMg)로서 높은 이온 전도도를 가지므로, 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮출 수 있는 물질이다.
- [42] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자 중 GDC는 가돌리늄(Gd)이 도핑된 세리아로서, 예를 들어 $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ 를 들 수 있고, LSGM과 마찬가지로 높은 이온 전도도를 갖는다.
- [43] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자 중

LSM은 망간계 페로브스카이트(Perovskite) 구조로서, 예를 들어 LaSrMnO 또는 $\text{La}_{(1-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($0.01 \leq x \leq 0.30$) 페로브스카이트 구조를 가지며, 이온전도성은 거의 없고, 전자전도성은 뛰어나다. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 1$) ($0.95 \leq y \leq 1.15$) (δ 는 완전 화학량(perfect stoichiometry)으로부터 작은 편차를 의미하는 수치로써 규정된다)일 수 있다.

[44] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자 중 SSZ는 $(\text{ZrO}_2)_{1-2x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{ZrO}_2)_{1-2x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{x-z}(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$ 또는 $(\text{ZrO}_2)_{1-2x-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_z$ ($0 < x \leq 0.25$) ($0 < z \leq 0.1$)일 수 있다.

[45] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자 중 CSZ는 칼슘 도핑된 지르코니아 또는 칼시아 안정화 지르코니아 (CaO- stabilized zirconia)일 수 있으며, 칼시아를 첨가함으로써 지르코니아의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다. 상기 CSZ는 큐빅 결정 구조 및 테트라고날(tetragonal) 결정 구조가 혼재된 상태이다. 테트라고날 결정 구조는 온도가 상승하면 큐빅 결정 구조로 바뀌고, 온도가 낮아지면 다시 테트라고날 결정 구조로 변하는데, 이와 같이 결정 구조가 바뀌는 과정에서 부피의 팽창 및 수축이 반복될 수 있다.

[46]

[47] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자인 YSZ, GDC, LSGM, LSM, CSZ, SSZ 및 Ni-YSZ는 단일상을 갖는 것을 특징으로 한다.

[48] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자는 지르코니아 계인, YSZ, CSZ 및 SSZ로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 바람직할 수 있다.

[49] 특히, 상기 YSZ는 $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$, $0.01 \leq x \leq 0.30$ 일 수 있고, 바람직하게는 $0.03 \leq x \leq 0.20$ 일 수 있다.

[50] 또한, SSZ는 바람직하게는 $(\text{ZrO}_2)_{1-2x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, $(\text{ZrO}_2)_{1-2x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{x-z}(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$ 또는 $(\text{ZrO}_2)_{1-2x-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_z$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$) ($0.01 \leq z \leq 0.1$)일 수 있다.

[51] 또한, CSZ는 CaO 함량이 CSZ 전체 중량에 대해 2 중량% 내지 17 중량%인 것이 바람직하다.

[52]

[53] 본 발명의 제1 실시예에 따른 양극 활물질은, 리튬 전이금속 산화물 입자 및 복합 입자를 포함하며, 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면에 코팅되어 코팅층을 형성할 수 있다.

[54] 구체적으로 살펴보면, 예를 들어 상기 복합 입자가 YSZ이고, YSZ를 상기 리튬 전이금속 산화물의 외부 표면에 포함하는 경우, Y이 Zr 사이트에 들어가서 단일상을 먼저 형성할 수 있으며, 양극 활물질 구조가 슈퍼스터럭처(superstructure)를 가짐으로써, 구조 내부에 산소 결핍이 발생하여 양극 활물질 표면에 빈 공간이 많이 생길 수 있다.

[55] 도 1 및 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 포함된 YSZ(yttria stabilized zirconia)를 DFT(Discrete Fourier transformation)의 구조 최적화를 통해

최적화된 복합 입자 YSZ(yttria stabilized zirconia)에서의 리튬의 이동통로 예상 모델링 및 리튬이온의 이온전도도를 비교 분석한 것이다.

- [56] 도 1을 살펴본 바와 같이, 상기 최적화된 YSZ에서 리튬의 이동통로를 살펴보면, 상기 YSZ의 구조 내부의 산소 결핍으로 인한 빈공간으로 인해 양극 활물질 표면에 Li이 빠져 나갈 수 있는 공간이 많이 생김을 알 수 있다.
- [57] 또한, 도 2와 같이 DFT를 통해 YSZ에서 리튬 이온이 통과할 수 있는 경로를 찾아서 리튬이온의 이온 전도도를 분석한 결과, 산소 결핍이 있는 도 2의 Path 2-3-4 구간에서 약 1.0eV의 에너지 차이를 보임을 확인할 수 있다.
- [58] 이를 통해, 산소 결핍이 있는 경로가 연결되면 리튬 이온 전도도가 매우 높을 수 있으며, 이러한 산소 결핍으로 복합 입자 YSZ를 포함하는 양극 활물질을 이차전지에 적용할 경우 용량 감소 또는 출력 감소가 최소화될 수 있다.
- [59] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 YSZ는 Y 원소의 양에 비례하여 산소 결핍(oxygen vacancy)이 존재하며, 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 YSZ가 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면에 코팅되는 경우 산소 결핍량은 양극 활물질 전체에 대해 0.25ppm 내지 4500ppm 범위일 수 있다.
- [60]
- [61] 또한, 상기 구조적으로 빈공간 형성으로 인해 양극 공정시, 특히 프레스(press) 공정시, 충격 흡수 효과를 가져 양극 활물질의 깨짐 현상이 최소화될 수 있다.
- [62] 예를 들어, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 0.5 내지 10mN의 압력 하에서 압축 강도가 80 내지 500 MPa, 바람직하게는 100 내지 200 MPa일 수 있다.
- [63] 상기 압력은 예를 들어 Micro compression tester(전자부품연구원 장비)를 이용하여 양극 활물질을 0.5 내지 10 mN의 힘으로 압력을 주어 입자가 크랙(crack)이 발생하는 시점을 측정하여 압력단위(MPa)로 환산한 값일 수 있다.
- [64] 본 발명의 제1 실시예에 다른 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면으로부터 1 내지 5000 nm의 두께 범위로 코팅될 수 있다.
- [65]
- [66] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 따른 양극 활물질은, 리튬 전이금속 산화물 입자 및 복합 입자를 포함하며, 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 포함될 수 있다.
- [67] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 입자 내부에 복합 입자가 포함되어 상기 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 복합체를 형성함으로써, 양극 활물질의 구조적 결정 붕괴를 방지하여 구조적 안정성 및 전기 화학적 특성을 개선시킬 수 있다.
- [68]
- [69] 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가지며,

리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 복합화되어 복합체를 형성할 수 있다.

[70] 예를 들어, 본 발명의 양극 활물질에 있어서, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 벌크에서의 함량이 내부 벌크에서의 함량에 비해 적어도 20% 이상 더 높을 수 있으며, 상기 내부 벌크는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 그 주변 영역으로서, 입자 전체의 전이금속 원자 수의 50%를 포함하고 있는 영역을 의미할 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 YSZ가 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 코팅되는 경우 산소 결핍량은 구체적으로는 0.25 내지 4500ppm 범위일 수 있다.

[72] 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부 방향으로 1 내지 5000 nm의 두께 범위로 포함될 수 있다.

[73]

[74] 또한, 본 발명의 제3 실시예에 따른 양극 활물질은, 리튬 전이금속 산화물 입자 및 복합 입자를 포함하며, 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면에 코팅되어 코팅층을 형성하고, 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 상기 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 포함할 수 있다.

[75] 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가지며, 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 복합화되어 복합체를 형성할 수 있다.

[76] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 YSZ가 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부 및 외부 모두에 포함되는 경우 양극 활물질 전체에 대해 50 내지 30000ppm 범위일 수 있다.

[77]

[78] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합 입자는 양극 활물질 전체에 대해 50ppm 내지 30000ppm의 양, 구체적으로는 100 ppm 내지 20000ppm의 양으로 포함될 수 있다.

[79]

[80] 상기 양극 활물질의 평균 입경은 $3\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인 것이 좋다.

[81] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 상기 코팅층에 Ca, Nb, W, Mg, Ti, B, Mo 및 Zr 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물을 더 포함할 수 있다.

[82] 상기 Ca, Nb, W, Mg, Ti, B, Mo 및 Zr 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물은 상기 코팅층에 50ppm 내지 30000ppm의 양으로 포함될 수 있다.

[83]

[84] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물 입자는 하기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다:

[85] <화학식 1>

[86] $\text{Li}_{(1+a)}\text{Ni}_{(1-b-c)}\text{Mn}_{(b)}\text{Co}_{(c)}\text{M}'_{(s)}\text{M}''_{(v)}\text{O}_2$

[87] 상기 식에서, M'는 Y, Zr, La, Sr, Ga, Mg, Mn, Ca, Sc 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 원소를 포함하며,

- [88] M"는 Ca, Nb, W, Mg, Ti, B, Mo, Sc 및 Zr 중 하나 이상의 원소이고,
- [89] $0 \leq a < 0.2$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq s \leq 0.2$, $0 \leq v \leq 0.2$ 이다.
- [90] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에 있어서, $0 \leq a < 0.2$ 이고, M'는 Zr, Y, Ca, Sc 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 원소를 포함하는 것이 바람직하며, 상기 s 및 v는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가질 수 있다.
- [91] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서 구체적으로는 $0 \leq a \leq 0.09$, 더욱 구체적으로는 $a=0$ 일 수 있다.
- [92] 상기 화학식 1에서 a가 0.09 초과, 특히 a가 0.2 이상인 경우, 리튬 전이금속 입자에 복합 입자(예를 들어 YSZ)를 코팅하는 효과가 다른 산화물(예를 들어 ZrO_2) 코팅한 경우에 비해 수명 특성 효과 차이가 약 10% 이내로 현저하지 않을 수 있다. 반면, 상기 화학식 1에서 a가 0.09 이하, 특히 a가 0인 경우, 리튬 전이금속 입자에 상기 복합 입자를 코팅하는 효과는 다른 산화물을 코팅한 경우에 비해 수명 특성 효과가 30% 내지 70%까지의 현저한 차이를 나타낼 수 있다.
- [93] 한편, 본 발명은 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [94] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 리튬 전이금속 산화물 입자 및 복합 입자를 혼합하고 열처리하는 단계를 포함하고, 상기 복합 입자는 YSZ(yttria stabilized zirconia), GDC(gadolinia-doped ceria), LSGM(LaSrGaMg), LSM($La_{1-x}Sr_xMnO_3$), CSZ, SSZ 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 복합 입자는 YSZ, CSZ 및 SSZ로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [96] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 열처리는 100 °C 내지 1200 °C의 온도 범위에서 4 시간 내지 24 시간 동안 수행될 수 있다.
- [97] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 코팅층 형성 또는 리튬 전이금속 산화물 입자 내부에 상기 복합 입자를 포함하여 리튬 전이금속 산화물 입자와 복합체를 형성하는 것은 양극 활물질과 복합 입자를 혼합한 후 열처리시, 열처리 온도 및 시간에 영향을 미칠 수 있다.
- [98] 본 발명의 일 실시예에 따라, 예를 들어, 100 °C 내지 600 °C의 온도 범위에서 열처리를 수행하는 경우, 상기 열처리에 의해 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면에 코팅층을 형성할 수 있다.
- [99] 즉, 100 °C 내지 600 °C의 온도 범위에서 열처리를 수행하는 경우, 리튬 전이금속 산화물 입자 표면에 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층은 YSZ, GDC, LSGM, LSM, CSZ, SSZ 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하며, 상기 XRD 측정시 단일상 피크를

갖는 복합입자를 포함하는 양극 활물질을 얻을 수 있다.

- [100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 100 °C 내지 600 °C의 온도 범위에서의 열처리에서도 복합 입자의 일부가 상기 리튬 전이금속 산화물의 내부에 포함될 수 있으며, 이 경우, 상기 복합입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가지며, 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면 및 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 포함되어 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 복합화되어 복합체를 형성할 수 있다. 이 경우, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 예를 들어 약 500 nm 정도까지 존재할 수 있다.
- [101] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라, 예를 들어, 600 °C 내지 1200 °C의 온도 범위에서 열처리를 수행하는 경우, 상기 열처리에 의해 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 복합 입자를 포함하는 양극 활물질을 얻을 수 있고, 이때, 상기 복합 입자는 상술한 바와 같이 YSZ, GDC, LSGM, LSM, CSZ, SSZ 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [102] 이때, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가지며, 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 복합화되어 복합체를 형성할 수 있다. 이 경우, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 예를 들어 약 500 nm 이상까지 존재할 수 있다.
- [103] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 600 °C 내지 1200 °C의 온도 범위에서의 열처리를 수행하는 경우에도 상기 리튬 전이금속 산화물의 외부 표면에 복합 입자가 존재할 수 있다.
- [104]
- [105] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 상기 전이금속 산화물 입자는 하기 화학식 1의 리튬 전이금속 복합 산화물 입자를 포함하고, 하기 s 및 v는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가질 수 있다:
- [106] <화학식 1>
- [107] $\text{Li}_{(1+a)}\text{Ni}_{(1-b-c)}\text{Mn}_{(b)}\text{Co}_{(c)}\text{M}'_{(s)}\text{M}''_{(v)}\text{O}_2$
- [108] 상기 식에서, M', M'', a, b, c, s 및 v는 상술한 바와 같다.
- [109] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 표면 개질제로 사용되는 상기 복합 입자의 평균 입경(D₅₀)은 5 nm 내지 500 nm, 바람직하게는 20 nm 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 30 nm 내지 100 nm인 것이 바람직하다.
- [110] 본 발명에 있어서, 복합 입자의 평균 입경(D₅₀)은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 입자의 평균 입경(D₅₀)은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수

있다.

[111] 예를 들어, 상기 YSZ의 평균 입경(D_{50})의 측정 방법은, YSZ를 용액에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[112]

[113] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 개질제(복합 입자)는 50 ppm 내지 30000 ppm의 양으로 사용될 수 있다.

[114] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 상기 혼합을 위해 건식 혼합법 또는 습식 혼합법을 이용할 수 있다.

[115] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 있어서, 상기 건식 혼합법은 웨이커에 의한 혼합법, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)법 및 기계적 밀링법을 이용한 혼합법을 이용하여 수행할 수 있으며, 바람직하게는 기계적 밀링법을 이용하는 것이 균일한 코팅층 형성에 있어서 바람직할 수 있다.

[116] 구체적으로 살펴보면, 상기 웨이커에 의한 혼합법은 리튬 전이금속 산화물 입자와 복합 입자를 핸드 믹싱하여 수회 흔들어 혼합하여 수행될 수 있다.

[117] 또한, 몰타르 그라인더 혼합법은 리튬 전이금속 산화물 입자와 복합 입자를 몰타르를 이용하여 균일하게 혼합하는 방법이다.

[118] 또한, 상기 기계적 밀링법은 예를 들어, 롤밀(roll-mill), 볼밀(ball-mill), 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill), 진동밀(vibrating mill) 또는 제트 밀(jet-mill)을 이용하여, 리튬 전이금속 산화물 입자와 복합 입자를 기계적 마찰에 의해 혼합을 수행할 수 있으며, 예를 들어 회전수 100rpm 내지 1000rpm으로 회전시켜 기계적으로 압축응력을 가할 수 있다.

[119]

[120] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.

[121] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[122] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[123] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더,

도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

- [124] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [125] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [126] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.
- [127]
- [128] 또한, 본 발명은 상기 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [129] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극에 사용되는 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 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.
- [130]
- [131] 또한, 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[132] 음극에 사용되는 바인더 및 도전재는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.

[133] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 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 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[134] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[135] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[136] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[137] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[138] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[139]

발명의 실시를 위한 형태

[140] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로

변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[141]

[142] 실시예

[143] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[144]

[145] <리튬 전이금속 산화물의 제조>

[146] 제조예 1

[147] LiOH(H₂O) 55.84g, 평균 입경이 12 μm인 Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}(OH)₂ 123.61g을 넣고 실험용 믹서의 중심부 rpm이 18000의 속도로, 1분 동안 혼합을 수행하였다.

[148] 상기 얻은 전구체를 500 cc 알루미늄 도가니에 넣고, 약 900 °C에서 6시간 동안 대기(Air) 분위기에서 소성을 수행하였다. 소성 후 얻은 케이크(cake)를 분쇄한 후, 400 메쉬 체(sieve) [미국의 타일러(Tlyer) 표준스크린 스케일]를 이용하여 분급을 실시하여 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂를 얻었다.

[149]

[150] <양극 활물질의 제조>

[151] 실시예 1

[152] LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 118.4g과 50 nm YSZ(Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}) 1.6g을 건식 혼합기(레디게 믹서, 가부시끼가이샤 마쯔보 제조, FM-130D형)에 넣고, 1분간 혼합한 후, 소성로에서 900 °C에서 6시간 동안 열처리를 진행한 후, 유발 및 체질하여 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 내부에 YSZ를 포함하는 양극 활물질을 얻었다.

[153]

[154] 실시예 2

[155] 상기 실시예 1에서 YSZ(Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}) 1.6g 대신 YSZ(Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}) 3.16g을 넣은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 양극 활물질을 얻었다.

[156]

[157] 실시예 3

[158] 상기 열처리를 500 °C에서 6시간 동안 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂의 외부 표면에 YSZ가 코팅된 양극 활물질을 얻었다.

[159]

[160] 실시예 4

[161] 상기 실시예 1에서 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ 대신 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂를 사용하고, 열처리를 550 °C에서 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂의 외부 표면 및 내부에 YSZ를 포함하는 양극

활물질을 얻었다.

[162]

[163] **비교예 1**

[164] 상기 제조예 1을 양극 활물질로 사용하였다.

[165]

[166] **비교예 2**

[167] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (Li/M = 1) 대신 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1.2)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 양극 활물질을 얻었다.

[168]

[169] **비교예 3**

[170] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (Li/M = 1) 대신 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1.2)을 사용하고, YSZ 대신 ZrO_2 1.6g을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하여 양극 활물질을 얻었다.

[171]

[172] **비교예 4**

[173] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (Li/M = 1) 대신 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1)을 사용하고, YSZ 대신 ZrO_2 3.16g을 사용하고, 열처리를 550°C 에서 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하여 양극 활물질을 얻었다.

[174]

[175] **비교예 5**

[176] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (Li/M = 1) 대신 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1.2)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 수행하여 양극 활물질을 얻었다.

[177]

[178] <리튬 이차전지의 제조>

[179] **실시예 5**

[180] 양극 제조

[181] 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질 94 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 $20\mu\text{m}$ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[182]

[183] 음극 제조

[184] 음극 활물질로 탄소 분말 96.3 중량%, 도전제로 super-p 1.0 중량% 및 바인더로 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 1.5 중량%와

1.2 중량%를 혼합하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[185]

[186] 비수성 전해액 제조

[187] 한편, 전해질로서 에틸렌카보네이트 및 디에틸카보네이트를 30:70의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 LiPF₆를 첨가하여 1M의 LiPF₆ 비수성 전해액을 제조하였다.

[188]

[189] 리튬 이차전지 제조

[190] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 혼합 세퍼레이터를 개재시킨 후 통상적인 방법으로 폴리머형 전지 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[191]

[192] **실시예 6 내지 8**

[193] 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[194]

[195] **비교예 6 내지 10**

[196] 상기 비교예 1 내지 5에서 제조된 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[197]

[198] 상기 실시예 및 비교예의 조성을 정리하면 다음과 같다:

[199] 표 1

[Table 1]

양극활물질/이차전지	조성	복합 입자/산화물
실시예 1(실시예 5)	내부 복합화(622 Li/M=1)	YSZ (1.6g)
실시예 2(실시예 6)	내부 복합화(622 Li/M=1)	YSZ (3.16g)
실시예 3(실시예 7)	외부 코팅(622 Li/M=1)	YSZ (1.6g)
실시예 4(실시예 8)	외부 코팅 및 내부 복합화(811 Li/M=1)	YSZ (1.6g)
비교예 1(비교예 6)	BARE	
비교예 2(비교예 7)	내부 복합화(811 Li/M=1.2)	YSZ (1.6g)
비교예 3(비교예 8)	외부 코팅 및 내부 복합화 (811 Li/M=1.2)	YSZ (1.6g)
비교예 4(비교예 9)	외부 코팅 및 내부 복합화 (811 Li/M=1)	ZrO ₂
비교예 5(비교예 10)	외부 코팅 및 내부 복합화 (811 Li/M=1.2)	ZrO ₂

[200] 실험예 1 : 전기화학 실험 1

[201] <사이클 특성 평가 실험>

[202] 실시예 5 내지 7, 및 비교예 6과 7에서 얻은 리튬 이차전지에 대하여 사이클 수에 따른 상대 효율을 알아보기 위해 다음과 같이 전기화학 평가 실험을 수행하였다.

[203] 구체적으로, 실시예 5 내지 7, 및 비교예 6과 7에서 얻은 리튬 이차전지를 45 °C에서 1C의 정전류(CC) 4.35V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.35V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.05mAh가 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 2C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다(cut-off는 0.05C로 진행하였다). 이를 1 내지 29 회 및 1회 내지 49 회의 사이클로 반복 실시하였다. 그 결과를 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[204]

[205] 구체적으로 살펴보면, 도 3은 실시예 5 내지 7 및 비교예 6의 리튬 이차전지의 수명 특성 그래프를 나타낸 것이다.

[206] 도 3에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 5 내지 7의 리튬 이차전지의 경우 1 내지 29 회의 사이클까지의 상대 효율에 대한 기울기가 비교예 6에 비해 완만함을 확인할 수 있다. 실시예 또한, 실시예 5와 6과 같이 양극 활물질 제조시 YSZ의 사용량에 따라서도 수명 특성에 영향을 받음을 알 수 있었다.

[207] 즉, YSZ의 사용량을 약 2배로 늘린 경우, 사이클 수가 증가함에 따라 상대 용량(%)는 감소함을 확인할 수 있다. 구체적으로 사이클 수가 10회 까지는

실시에 5와 실시예 6은 유사한 상대 용량을 나타내었으나, 10회 이후 실시예 6은 실시예 5에 비해 약간 더 감소함을 확인하였다.

- [208] 반면, 실시예 5와 6의 경우, 비교예 6에 비해 수명 특성이 약 3% 이상 향상되었음을 알 수 있다.
- [209] 한편 열처리 온도를 낮추어 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ 외부 표면에 YSZ가 코팅된 양극 활물질을 사용한 실시예 7의 리튬 이차전지의 경우, 수명특성이 가장 우수함을 알 수 있다.
- [210] 이에 반해, YSZ를 내부 또는 외부에 포함하지 않은 비교예 6의 경우, 3 회의 사이클부터 기울기가 급격히 떨어지며, 29회의 사이클에서는 4% 이상 감소함을 확인하였다.
- [211] 따라서, 본 발명의 실시예에 따라 리튬 전이금속 산화물 입자 및 복합 입자를 포함함으로써, 이차전지의 사이클 퇴화를 완화시켜 장기간 동안 안정적인 사이클 특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[212]

- [213] 한편, 도 4는 리튬 전이금속 산화물 입자의 리튬 양에 따른 수명특성을 비교하기 위하여, YSZ를 포함하는 실시예 5 및 비교예 7의 수명 특성 그래프 결과를 나타낸 것이다. 도 3과 동일한 방법으로 충방전을 진행하였으나, 1 내지 49 회의 사이클로 반복 실시하였다.

- [214] 도 4를 살펴보면, 양극 활물질에 YSZ를 포함하고, Li/전이금속(M)이 1인 양극 활물질을 사용한 실시예 5의 리튬 이차전지는 YSZ를 포함하고, Li/전이금속(M)이 1.2로 리튬 과량인 양극 활물질을 사용한 비교예 7의 리튬 이차전지에 비해 수명 특성이 현저히 우수함을 알 수 있다.

- [215] 즉, 약 10회째 사이클까지는 실시예 5와 비교예 7의 기울기가 비슷하였으나, 10회째 사이클 이후, 비교예 7의 리튬 이차전지의 수명 특성이 현저히 떨어짐을 알 수 있으며, 약 49회째 사이클에서는 실시예 5의 리튬 이차전지가 비교예 7의 리튬 이차전지에 비해 약 10% 이상 정도 증가함을 알 수 있다.

[216]

[217] **실험예 2 : 압축 파괴강도 실험**

- [218] 실시예 1과 3, 및 비교예 1의 양극 활물질의 입자의 강도를 측정하기 위하여, Micro compression tester(전자부품연구원 장비)로 평가하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

- [219] 상기 압력 측정은 실시예 1과 3, 및 비교예 1의 양극 활물질 샘플을 이용하여 0.5 내지 10mN의 힘으로 압력을 주어 입자가 크랙(crack)이 발생하는 시점을 측정하여 압력단위(MPa)로 환산하였다.

[220]

- [221] 도 5를 살펴보면, 리튬 전이금속 산화물 입자 내부 및 외부에 YSZ를 포함한 실시예 1과 3의 경우, YSZ를 포함하지 않은 양극 활물질인 비교예 1에 비해 약 1.5 배 내지 2배 정도 압축 파괴강도(MPa)가 상승함을 알 수 있다.

- [222] 구체적으로 살펴보면, 리튬 전이금속 산화물 입자 외부에 YSZ를 포함한 실시예 3의 경우 압축과괴강도(MPa)가 120MPa였고, 리튬 전이금속 산화물 입자 내부에 YSZ를 포함한 실시예 1의 경우 압축과괴강도(MPa)가 118MPa였다.
- [223] 이에 반해, 비교예 1과 같이 YSZ를 포함하지 않은 리튬 전이금속 산화물 입자의 경우 실시예 1과 3의 약 50% 감소한 압축과괴강도(MPa)가 60MPa에 불과하였다.
- [224] 이는, 본 발명의 양극 활물질이 YSZ를 포함함으로써, 산소결핍(oxygen vacancy)의 존재로 인해 충격 흡수 효과가 더욱 우수한 것임을 예측할 수 있다.
- [225] 도 5로부터 YSZ를 포함함으로써, 프레스 공정시 충격 흡수 효과를 가져 양극 활물질의 깨짐 현상이 최소화될 수 있음을 알 수 있다.
- [226]
- [227] **실험예 3 : 전기화학 실험 2**
- [228] <리튬양 및 코팅층의 성분에 따른 사이클 특성 평가 실험>
- [229] 실시예 8, 및 비교예 8 내지 10에서 얻은 리튬 이차전지에 대하여 리튬양 및 코팅층의 성분에 따른 상대 효율을 알아보기 위해 다음과 같이 전기화학 평가 실험을 수행하였다.
- [230] 구체적으로, 실시예 8, 및 비교예 8 내지 10에서 얻은 리튬 이차전지를 45°C에서 1C의 정전류(CC) 4.2V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.2V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.05mAh가 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 1C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다(cut-off는 0.05C로 진행하였다). 이를 1 내지 200 회의 사이클로 반복 실시하였다. 그 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.
- [231]
- [232] 구체적으로 살펴보면, 도 6은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1)인 경우의 이차전지의 수명 특성을 비교한 것이고, 도 7은 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1.2)인 경우의 이차전지의 수명 특성(상대 용량%)을 비교한 것이다.
- [233] 도 6과 같이, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1)인 경우, YSZ를 양극 활물질의 내부 및 외부에 포함하는 양극 활물질을 사용한 이차전지(실시예 8)의 수명특성을 ZrO_2 을 포함하는 양극 활물질을 사용한 이차전지(비교예 9)의 수명 특성과 비교할 때, 초기 1 회 사이클부터 200회 사이클까지 50% 이상의 현저한 상대 용량(%) 수치 차이를 보였다.
- [234] 이에 반해, 도 7과 같이 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (Li/M = 1.2)인 경우, YSZ를 양극 활물질의 내부 및 외부에 포함하는 양극 활물질을 사용한 이차전지(비교예 10)의 수명특성을 ZrO_2 을 포함하는 양극 활물질을 사용한 이차전지(비교예 8)의 수명 특성과 비교할 때, 초기 1 회 사이클부터 200회 사이클까지 유사한 상대 용량(%) 수치를 나타내었다.
- [235] 상기 결과로부터, 본 발명의 실시예에 따라 YSZ 등의 복합입자를 사용하는 경우 리튬 전이금속 산화물 입자에서 Li/M=1인 경우 리튬 과량인 Li/M = 1.2

경우에 비해 ZrO_2 을 포함하는 이차전지와 비교할 때 현저한 차이를 나타냄으로써, 수명 특성에 더 영향을 미침을 알 수 있다.

[236]

[237] 실험예 4: X-레이 회절(X-Ray Diffraction; XRD) 분석 측정

[238] 본 발명의 양극 활물질에 포함된 YSZ 및 ZrO_2 의 XRD 상을 비교분석하기 위하여, YSZ 및 ZrO_2 에 대하여 $Cu(K\alpha$ -선)을 이용한 XRD 회절 측정을 하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[239] - 타겟: $Cu(K\alpha$ -선) 흑연 단색화 장치

[240] - 슬릿(slit): 발산 슬릿 = 0.5도, 수신 슬릿 = 9.55mm, 산란 슬릿 = 5.89도

[241] - 측정 구역 및 스텝 각도/측정 시간:

[242] - 10.0 도 < 2 θ < 90도, 0.5초, 0.024도, 여기서 2 θ 는 회절 각도를 나타낸다.

[243]

[244] 도 8을 살펴보면, YSZ는 입방정계 결정구조(Cubic Crystal structure)인 반면, ZrO_2 은 단사정계 결정구조(Monoclinic Crystal structure)임을 확인 할 수 있으며, YSZ는 주 피크(main peak)가 2 θ 가 29~31 도에 존재하는 단일상 피크를 가짐을 알 수 있으며, YSZ 피크는 단일상으로 존재하지 않은 ZrO_2 피크와 명확히 구분됨을 확인 할 수 있다. 특히, ZrO_2 의 주 피크는 27.5~28.5도 사이에 존재하고 2차 피크도 31.1~31.8도 사이에 존재한다. 주 피크의 위치가 현저히 틀리기 때문에 YSZ와 ZrO_2 는 근본적으로 다른 상이며 결정성이 가지고 있는 특징도 전혀 다른 물질이라고 볼 수 있다.

[245]

[246] 도 9는 실시예 4의 YSZ를 포함하는 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (Li/M = 1)를 상기 동일한 XRD 측정 조건 하에서 분석한 결과 그래프이다.

[247] 도 9에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 4의 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (Li/M = 1)에 도 8에서 관찰된 YSZ 피크가 2 θ 가 27.5~28.5 도에서 나타남을 확인할 수 있다.

[248] 즉, YSZ의 복합상이 양극 활물질 외부 표면에 존재하고, 복합체 형태로 표면 내부쪽에 존재하는 것을 나타낸다. 상기 양극 활물질에 포함되는 YSZ의 경우는 2차 상이 나타나지 않고 층상계가 가지고 있는 단일상으로 나타난다. 즉, 단일상의 YSZ가 복합체 형태로 양극 활물질의 내부 및 외부에 존재하는 결과로 볼 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬 전이금속 산화물 입자; 및 복합 입자를 포함하고, 상기 복합 입자는 YSZ(yttria stabilized zirconia), GDC(gadolinia-doped ceria), LSGM(lanthanum strontium gallate magnesite), LSM(lanthanum strontium manganite), CSZ(Ca doped zirconia or Calcia stabilized zirconia), SSZ(Sc doped zirconia) 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하며, 상기 복합 입자는 X-레이 회절 (X-Ray Diffraction; XRD) 분석 측정시 단일상 피크를 갖는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면에 코팅되어 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 포함되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가지며, 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 복합화되어 복합체를 형성되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 벌크에서의 함량이 내부 벌크에서의 함량에 비해 적어도 20% 이상 더 높으며, 상기 내부 벌크는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 중심과 그 주변 영역으로서, 입자 전체의 전이금속 원자 수의 50%를 포함하고 있는 영역인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 6] 제 4 항에 있어서, 상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면으로부터 내부 방향으로 1 내지 5000 nm의 두께 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 7] 제 2 항에 있어서, 상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면으로부터 1 내지 5000 nm의 두께 범위로 코팅되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,

상기 복합 입자는 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 외부 표면에 코팅되어 코팅층을 형성하고, 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 상기 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 포함되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 9]

제 8 항에 있어서,
상기 복합 입자는 양극 활물질 전체에 대해 50ppm 내지 30000ppm의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 10]

제 8 항에 있어서,
상기 복합 입자는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 가지며, 리튬 전이금속 산화물 입자와 함께 복합화되어 복합체를 형성되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 11]

제 1 항에 있어서,
상기 복합 입자는 YSZ, CSZ 및 SSZ로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 12]

제 11 항에 있어서,
상기 YSZ는 Y 원소의 양에 비례하여 산소 결핍(oxygen vacancy)이 존재하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 13]

제 12 항에 있어서,
상기 YSZ는 $Zr_{(1-x)}Y_xO_{2-x/2}$ ($0.01 \leq x \leq 0.30$)인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 14]

제 12 항에 있어서,
상기 산소 결핍량은 양극 활물질 전체에 대해 0.25ppm 내지 4500ppm 범위인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 15]

제 11 항에 있어서,
상기 SSZ는 $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_x$, $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_{x-z}(Y_2O_3)_z$ 또는 $(ZrO_2)_{1-2x-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_z$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$)($0.01 \leq z \leq 0.1$)이고, 상기 CSZ는 CaO 함량이 CSZ 전체 중량에 대해 2 중량% 내지 17 중량%인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 16]

제 13 항에 있어서,
상기 x는 0.03 내지 0.20인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 17]

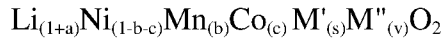
제 2 항에 있어서,
상기 코팅층은 Ca, Nb, W, Mg, Ti, B, Mo, Sc 및 Zr 중 하나 이상의 원소를 포함하는 산화물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 18]

제 1 항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물 입자는 하기 화학식 1의 화합물을

포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:

<화학식 1>



상기 식에서, M'는 Y, Zr, La, Sr, Ga, Mg, Mn, Ca, Sc 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 원소를 포함하며,

M''는 Ca, Nb, W, Mg, Ti, B, Mo, Sc 및 Zr 중 하나 이상의 원소이고, $0 \leq a < 0.2$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq s \leq 0.2$, $0 \leq v \leq 0.2$ 이다.

[청구항 19]

제 18 항에 있어서,

상기 화학식 1에 있어서, M'는 Y, Zr, Ca, Sc 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 원소를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 20]

제 18 항에 있어서,

상기 s 및 v는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 갖는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 21]

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질의 평균 입경은 $3\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 22]

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 0.5 내지 10mN의 압력 하에서 압축 강도가 80 내지 500 MPa인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[청구항 23]

리튬 전이금속 산화물 입자 및 복합 입자를 혼합하고 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 복합 입자는 YSZ(yttria stabilized zirconia),

GDC(gadolinia-doped ceria), LSGM(lanthanum strontium gallate magnesite), LSM(lanthanum strontium manganite), CSZ(Ca doped zirconia, Calcia stabilized zirconia), SSZ(Sc doped zirconia) 및

Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중

2종 이상의 혼합물을 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 24]

제 23 항에 있어서,

상기 복합 입자는 YSZ, CSZ 및 SSZ로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 25]

제 24 항에 있어서,

상기 YSZ는 $\text{Zr}_{(1-x)}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ ($0.01 \leq x \leq 0.30$)인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 26]

제 24 항에 있어서,

상기 SSZ는 $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_x$, $(ZrO_2)_{1-2x}(Sc_2O_3)_{x-z}(Y_2O_3)_z$ 또는 $(ZrO_2)_{1-2x-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_z$ ($0.01 \leq x \leq 0.2$)($0.01 \leq z \leq 0.1$)이고, 상기 CSZ는 CaO 함량이 CSZ 전체 중량에 대해 2 중량% 내지 17 중량%인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 27]

제 23 항에 있어서,
상기 열처리는 100 °C 내지 1200 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 28]

제 27 항에 있어서,
상기 열처리는 100 °C 내지 600 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 29]

제 28 항에 있어서,
상기 열처리에 의해 리튬 전이금속 산화물 입자 표면에 코팅층이 형성되고, 상기 코팅층은 YSZ, GDC, LSGM, LSM, CSZ, SSZ 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하며,
상기 양극 활물질은 X-레이 회절 (X-Ray Diffraction; XRD) 분석 측정시 단일상 피크의 복합 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 30]

제 27 항에 있어서,
상기 열처리는 600 °C 내지 1200 °C의 온도 범위에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

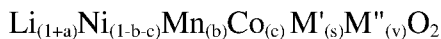
[청구항 31]

제 30 항에 있어서,
상기 열처리에 의해 리튬 전이금속 산화물 입자의 내부에 복합 입자를 포함하고,
상기 복합 입자는 YSZ, GDC, LSGM, LSM, CSZ, SSZ 및 Ni-YSZ로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 32]

제 23 항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물 입자는 하기 화학식 1로 표시되고,
하기 화학식 1에서 s 및 v는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서 내부로 갈수록 감소하는 농도구배를 갖는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법:

<화학식 1>



상기 식에서, M'는 Y, Zr, La, Sr, Ga, Mg, Mn, Ca, Sc 및 Ni로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 원소를 포함하며,

M''는 Ca, Nb, W, Mg, Ti, B, Mo, Sc 및 Zr 중 하나 이상의 원소이고,

$0 \leq a < 0.2$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $0 \leq s \leq 0.2$, $0 \leq v \leq 0.2$ 이다.

[청구항 33]

제 23 항에 있어서,

상기 복합 입자의 평균 입경(D_{50})은 5 nm 내지 500 nm인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 34]

제 23 항에 있어서,

상기 복합 입자는 50ppm 내지 30000ppm의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

[청구항 35]

제 23 항에 있어서,

상기 혼합은 건식 혼합 또는 습식 혼합인 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조방법.

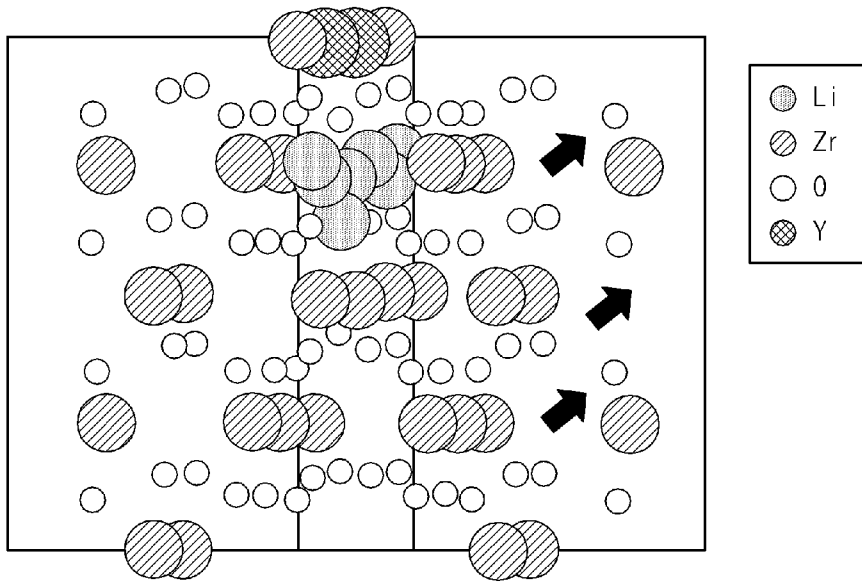
[청구항 36]

제 1 항의 양극 활물질을 포함하는 양극.

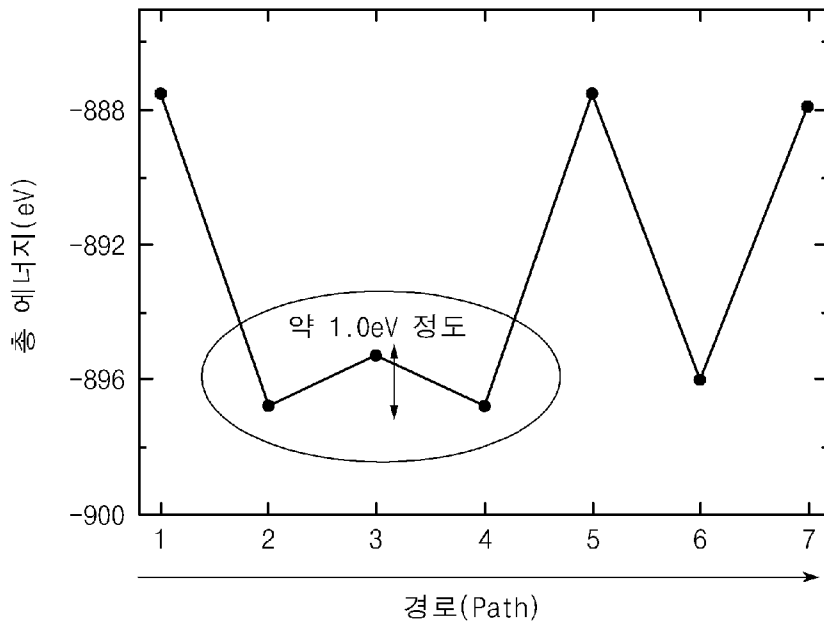
[청구항 37]

제 36 항의 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

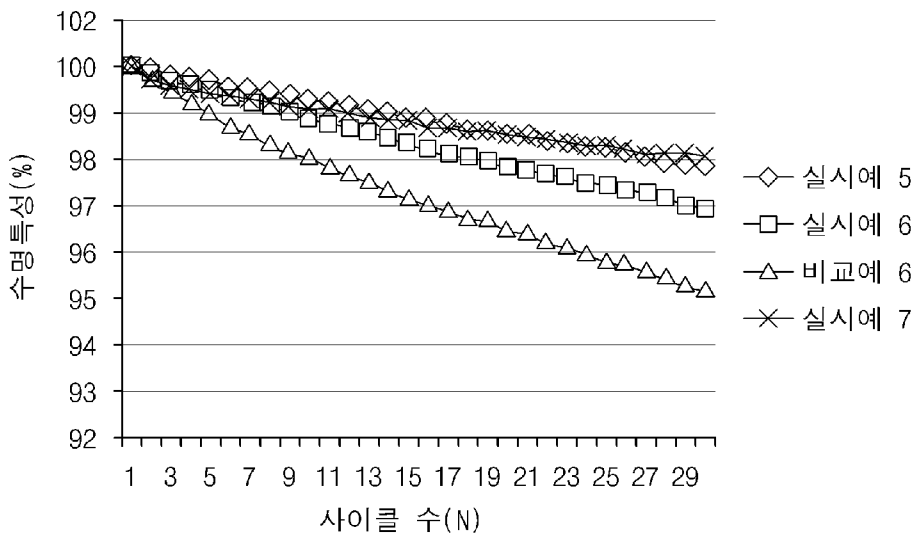
[Fig. 1]



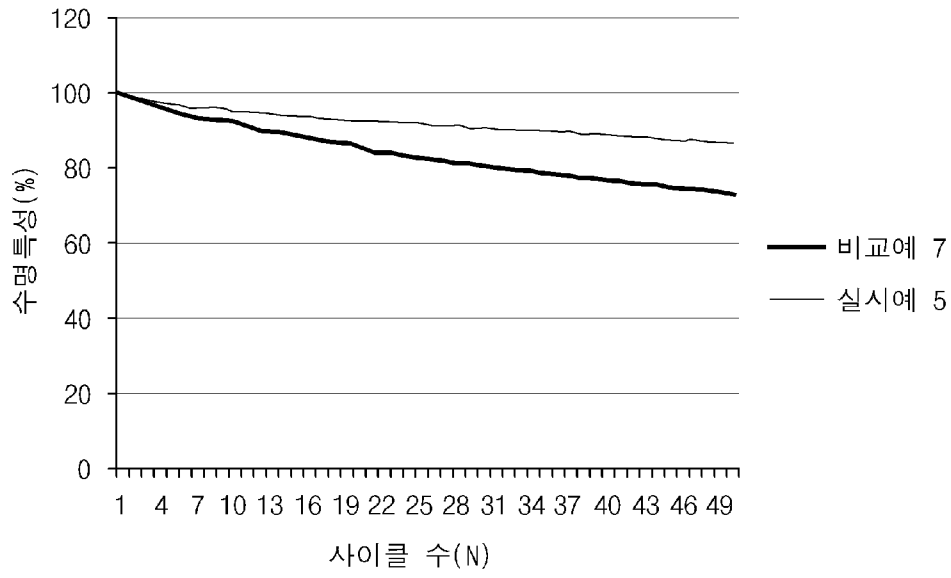
[Fig. 2]



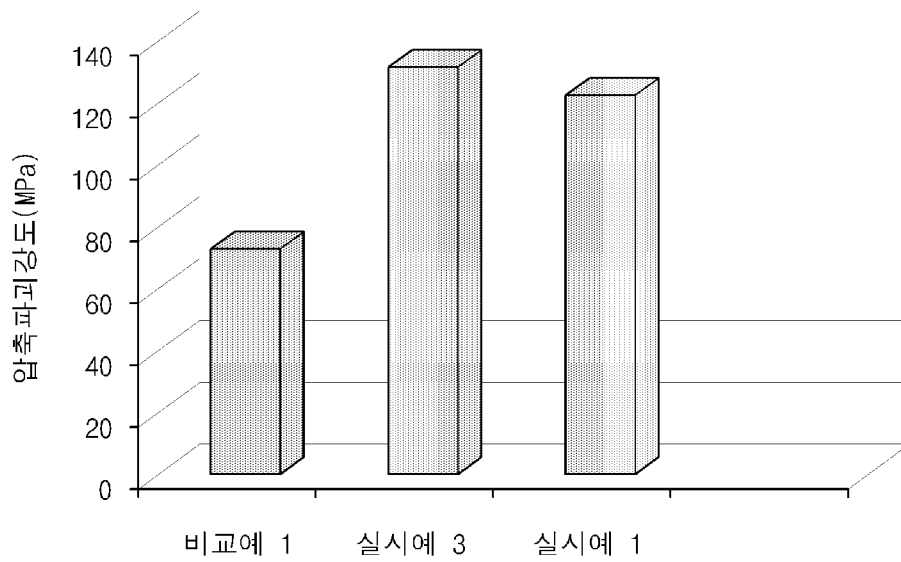
[Fig. 3]



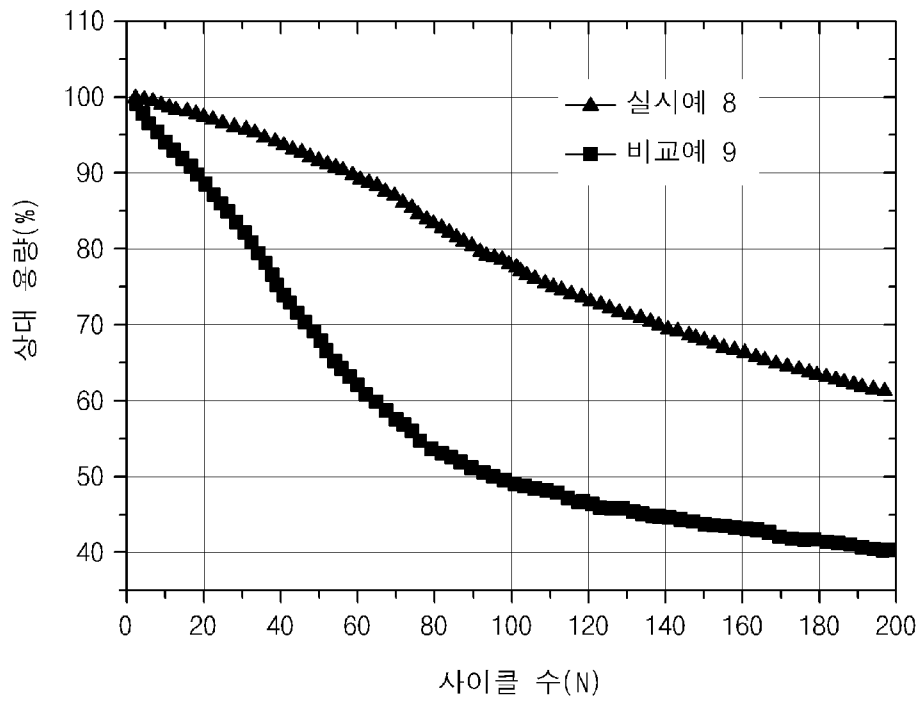
[Fig. 4]



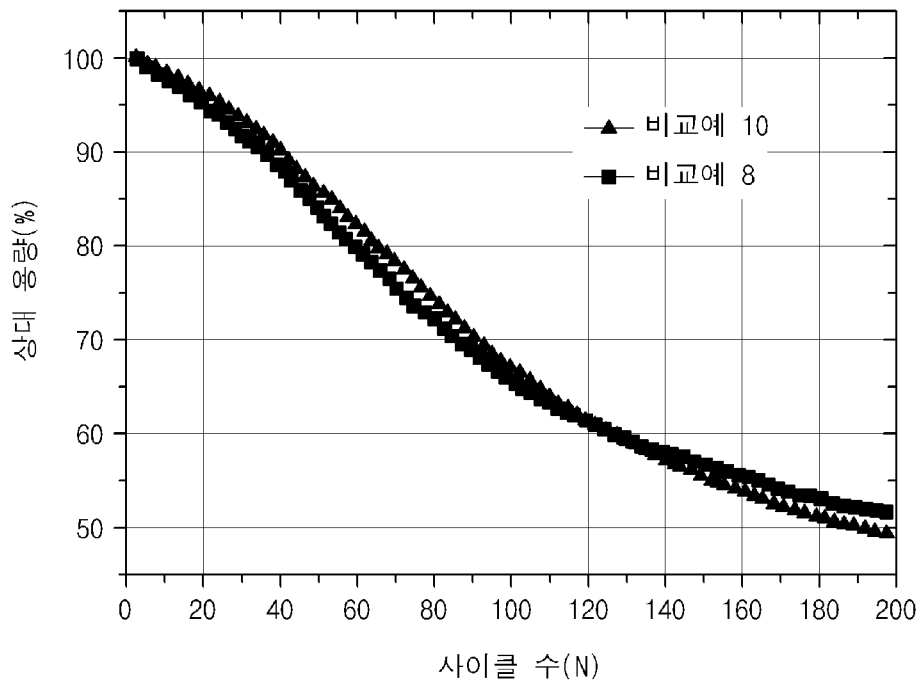
[Fig. 5]



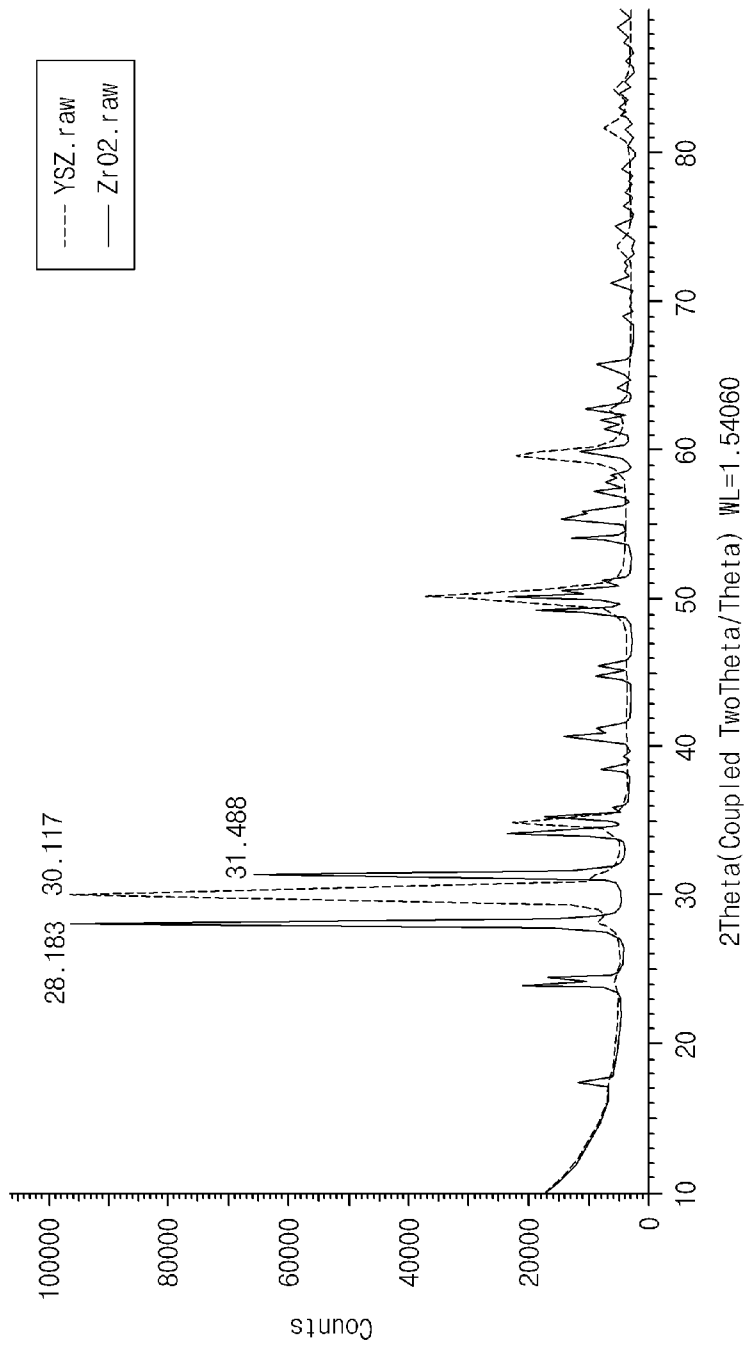
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

