



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0067009
(43) 공개일자 2020년06월11일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 4/525 (2013.01) C01G 53/44 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0153838 (22) 출원일자 2018년12월03일 심사청구일자 없음</p>	<p>(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자 노은솔 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내</p> <p>정왕모 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인 특허법인태평양</p>
--	--

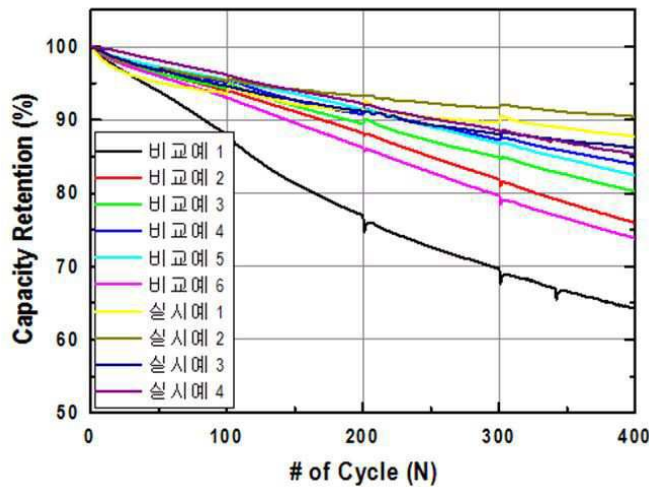
전체 청구항 수 : 총 16 항

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

(57) 요약

본 발명은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자이며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 상기 니켈(Ni)이 리튬을 제외한 전체 금속 중 60몰% 이상이고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑 원소가 도핑되고, 입자 강도가 210MPa 내지 290MPa인, 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

강민석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이상욱

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

백소라

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

왕문수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 리튬 복합 전이 금속 산화물 입자이며,

상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 상기 니켈(Ni)이 리튬을 제외한 전체 금속 중 60몰% 이상이고,

상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑 원소가 도핑되고,

입자 강도가 210MPa 내지 290MPa인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 도핑 원소는 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 6몰% 내지 10몰%로 도핑되는, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

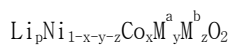
상기 도핑 원소는 P, B, Al, Si, W, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



화학식 1 중, $1.0 \leq p \leq 1.5$, $0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0.06 \leq z \leq 0.1$, $0 < x+y+z \leq 0.4$ 이고,

M^a 은 Mn 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고,

M^b 는 P, B, Al, Si, W, Zr 및 Ti으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

평균 입경(D_{50})이 8 μm 내지 30 μm 인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 도핑 원소는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 표면으로부터 중심까지 도핑 원소의 농도가 감소하도록 도핑되는, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 반직경에 대하여, 입자 중심으로부터 60% 내지 100%의 거리에 해당하는 영역에 상기 도핑 원소가 전체 도핑 원소 몰수의 70몰% 이상으로 도핑되는, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 분석한 입자 표면과 입자 중심의 도핑 원소 농도를 하기 수학적 식 1에 대입하여 얻은 값이 0.7 내지 1인, 이차전지용 양극 활물질:

[수학적 식 1]

$$(H_s - H_c) / H_s$$

수학적 식 1 중, H_s 는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 EDS로 분석하였을 때 입자 표면의 도핑 원소 농도이고, H_c 는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 EDS로 분석하였을 때 입자 중심의 도핑 원소 농도이다.

청구항 9

니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하며, 전체 금속 중 상기 니켈(Ni)이 60몰% 이상인 전이금속 수산화물 및 리튬 화합물을 혼합하고 1차 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 제조하는 단계; 및

상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자와, 상기 도핑 원소를 포함하는 도핑 소스를 혼합하고 2차 소성하여 상기 도핑 원소를 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑시키는 단계를 포함하는, 청구항 1에 따른 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 도핑 소스는 P, B, Al, Si, W, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 도핑 원소를 포함하는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 1차 소성은 10 내지 25시간 동안 수행되는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 1차 소성은 750 내지 1,000℃에서 수행되는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서,

상기 2차 소성은 3 내지 12시간 동안 수행되는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

청구항 9에 있어서,

상기 2차 소성은 700 내지 900℃에서 수행되는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

양극 집전체; 및

상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하고,

상기 양극 활물질층은 청구항 1에 따른 이차전지용 양극 활물질을 포함하는, 이차전지용 양극.

청구항 16

청구항 15에 따른 이차전지용 양극;

상기 이차전지용 양극과 대향하는 음극;

상기 이차전지용 양극과 음극 사이에 개재되는 설퍼레이터; 및

전해질을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량 이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로써 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능 향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물과, 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용도 고려되고 있다.

- [0005] 최근에는 니켈의 일부를 망간, 코발트 등의 다른 전이 금속으로 치환한 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물이 제안되고 있다. 특히, 니켈을 고함량으로 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물의 경우 상대적으로 용량 특성이 우수하다는 장점이 있다.
- [0006] 그러나 상술한 양극 활물질의 경우 전극 제조에서의 압연 공정 수행에 의한 입자 크랙이 발생하거나, 리튬의 삽입/탈리가 반복됨에 따른 구조 붕괴가 발생할 수 있다. 이러한 양극 활물질의 입자 크랙, 구조 붕괴 등은 셀 성능 악화의 원인이 되므로, 이러한 문제의 해결이 시급한 실정이다.
- [0007] 한국공개특허 제10-2016-0053849호는 양극 활물질 및 이를 포함하는 이차 전지를 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2016-0053849호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 일 과제는 양극 활물질의 입자 크랙이 방지되고, 구조적 안정성을 향상시킬 수 있는 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 과제는 고온에서의 수명 성능이 현저하게 개선된 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명의 또 다른 과제는 전술한 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명의 또 다른 과제는 전술한 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자이며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 상기 니켈(Ni)이 리튬을 제외한 전체 금속 중 60몰% 이상이고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑 원소가 도핑되고, 입자 강도가 210MPa 내지 290MPa인, 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하며, 전체 금속 중 상기 니켈(Ni)이 60몰% 이상인 전이금속 수산화물 및 리튬 화합물을 혼합하고 1차 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 제조하는 단계; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자와, 상기 도핑 원소를 포함하는 도핑 소스를 혼합하고 2차 소성하여 상기 도핑 원소를 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑시키는 단계를 포함하는, 전술한 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 전술한 이차전지용 양극 활물질을 포함하는, 이차전지용 양극을 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 전술한 이차전지용 양극; 상기 이차전지용 양극과 대향하는 음극; 상기 이차전지용 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및 전해질을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 도핑 원소가 도핑되고, 특정 입자 강도 범위를 가진다. 이에 따라 상기 양극 활물질은 입자의 구조적 안정성이 현저하게 개선되며, 입자의 크랙 문제가 방지될 수 있다.
- [0018] 또한, 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 구조적 안정성이 우수하고 입자 강도가 특정 범위로 조절되어, 전술한 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지는 고온에서의 수명 특성이 현저하게 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6의 이차전지용 양극 활물질을 각각 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 초기 방전 용량에 대한 각 충방전 사이클에 따른 방전 용량의 비율인 용량 유지율(capacity retention)을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 실시예 1의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 3은 실시예 2의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 4는 실시예 3의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 5는 실시예 4의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 6은 비교예 1의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 7은 비교예 2의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 8은 비교예 3의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 9는 비교예 4의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 10은 비교예 5의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 11은 비교예 6의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 확인하기 위한 주사전과현미경(SEM) 사진이다.
- 도 12는 실시예 1의 이차전지용 양극 활물질에 있어서, 위치에 따른 도핑 원소 분포 및 함량을 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 통해 분석한 그래프이다.
- 도 13은 비교예 4의 이차전지용 양극 활물질에 있어서, 위치에 따른 도핑 원소 분포 및 함량을 EDS를 통해 분석한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니며, 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.
- [0021] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0022] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0023] 본 명세서에서 평균 입경(D₅₀)은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 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.

- [0024] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0026] <이차전지용 양극 활물질>
- [0027] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 구체적으로는 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자이며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 상기 니켈(Ni)이 리튬을 제외한 전체 금속 중 60몰% 이상이고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑 원소가 도핑되고, 입자 강도가 210MPa 내지 290MPa이다.
- [0029] 상기 이차전지용 양극 활물질은 니켈이 고함량으로 함유된 리튬 복합 전이금속 산화물 입자가 도핑 원소로 도핑되어 있으며, 특정 입자 강도 범위를 갖는다. 이에 따라 상기 이차전지용 양극 활물질은 높은 수준의 입자 강도를 가지며, 높은 구조적 안정성을 가질 수 있다. 이에 따라 상기 이차전지용 양극 활물질은 전극의 압연 시 크랙(crack) 또는 입자 깨짐 현상이 현저히 방지될 수 있다. 또한, 상기 이차전지용 양극 활물질은 향상된 입자 강도 및 구조적 안정성을 가짐에 따라 고온에서의 수명 특성이 현저히 향상될 수 있다.
- [0030] 상기 이차전지용 양극 활물질은 입자 강도가 210MPa 내지 290MPa이다. 상기 이차전지용 양극 활물질은 전술한 입자 강도 범위를 가짐으로써, 압연 시의 입자 깨짐 현상을 효과적으로 방지할 수 있으며, 전지의 충방전에 따른 리튬의 삽입/탈리로 인한 입자의 구조 붕괴를 방지하며 입자에 우수한 내구성을 부여할 수 있다.
- [0031] 상기 이차전지용 양극 활물질의 입자 강도가 210MPa 미만이면 전술한 입자 깨짐 방지, 입자의 내구성 향상 효과 구현이 어려우며, 290MPa 초과이면 전지의 출력을 저해할 우려가 있고, 입자가 강도가 지나치게 높아짐에 따라 입자의 압연이 어려울 수 있으며, 심한 경우 전극이 손상될 수 있어 수명 특성 측면에서 바람직하지 않다.
- [0032] 상기 이차전지용 양극 활물질의 입자 강도는 입자의 내구성, 구조적 안정성, 수명 특성을 더욱 향상시키는 측면에서 바람직하게는 215MPa 내지 275MPa, 보다 바람직하게는 223MPa 내지 250MPa, 보다 더 바람직하게는 232MPa 내지 245MPa일 수 있다.
- [0033] 전술한 입자 강도는 입자강도 측정기를 통해 플레이트 위에 양극활물질 입자를 적하하고, 측정기를 통해 서서히 압력을 가하여 입자가 부서지는 지점의 힘을 수치화하여 측정할 수 있다.
- [0034] 상기 이차전지용 양극 활물질의 입자 강도 범위는 도핑 원소의 종류, 도핑 원소 함량의 조절, 도핑 원소의 입자 내 분포 정도 조절, 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀) 조절 등에 의해 구현될 수 있다.
- [0035] 상기 이차전지용 양극 활물질은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자이다.
- [0036] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함한다.
- [0037] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 이에 함유된 상기 니켈(Ni)이 리튬을 제외한 전체 금속 중 60몰% 이상인 고함량 니켈(High-Ni)의 리튬 복합 전이금속 산화물 입자일 수 있다. 바람직하게는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 이에 함유된 상기 니켈(Ni)이 리튬을 제외한 전체 금속 중 61몰% 이상일 수 있다. 본 발명과 같이 전체 금속 중 니켈(Ni)의 함량이 상술한 범위인 고함량 니켈(High-Ni)의 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 사용하면 보다 더 고용량 확보가 가능할 수 있다.
- [0038] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬(Li)의 몰수의 비율(Li/Me)이 1 이상인 리튬 복합 전이금속 산화물일 수 있으며, 이에 따라 전지의 용량 특성, 출력 특성을 개선할 수 있다.
- [0039] 구체적으로 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속의 몰수에 대한 리튬(Li)의 몰수의 비율(Li/Me)이 1 내지 1.3, 구체적으로는 1.01 내지 1.25, 보다 구체적으로는 1.02 내지 1.2일 수 있다. 상기(Li/Me)이 상술한 범위에 있을 때 전지의 우수한 용량 및 출력 특성 발현 측면에서 좋다.
- [0040] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 도핑 원소가 도핑된 것일 수 있다. 상기 도핑 원소는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 내에 도핑될 수 있다.

- [0041] 상기 도핑 원소는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑되어, 리튬 복합 전이금속 산화물 입자, 특히 니켈을 고함량으로 함유하는 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 구조적 안정성 및 입자 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0042] 상기 도핑 원소는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자 중 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 6몰% 내지 10몰%, 바람직하게는 6.5몰% 내지 9.8몰%, 보다 바람직하게는 7.5몰% 내지 9.5몰%로 도핑될 수 있으며, 상술한 범위에 있을 때 입자 강도 향상에 따른 압연 시 입자 크랙의 방지 효과, 구조적 안정성 향상에 따른 구조 붕괴 방지, 상온 및 고온에서의 수명 성능 개선 효과가 더욱 바람직하게 구현될 수 있다.
- [0043] 상기 도핑 원소는 P, B, Al, Si, W, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 바람직하게는 B, W, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 W 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 보다 바람직하게는 W를 포함할 수 있다. 상기 도핑 원소는 입자 강도 및 구조적 안정성 향상 측면에서 더욱 바람직한 효과를 구현할 수 있는 성분이며, 리튬의 이동 채널을 적절한 수준으로 확장시킬 수 있어 저항 감소 및 출력 특성 측면에서 바람직하다.
- [0044] 상기 도핑 원소는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 표면으로부터 중심까지 도핑 원소의 함량이 감소되도록 도핑될 수 있다. 즉, 입자의 중심부에서 표면부로 갈수록 도핑 원소가 고함량으로 함유될 수 있으며, 이에 따라 입자의 강도 및 구조적 안정성 향상이 더 바람직하게 구현될 수 있다. 이러한 경향의 입자 내에서의 도핑 원소 분포는 예를 들면 양극 활물질 제조 시 전이금속 수산화물, 리튬 화합물 및 도핑 소스를 한번에 소성시키는 방법 대신, 전이금속 수산화물 및 리튬 화합물을 1차 소성하여 1차 소성물을 제조한 후, 상기 1차 소성물과 도핑 소스를 2차 소성하여 표면부에 도핑 원소를 더 도핑시키는 방법으로 구현될 수 있다.
- [0045] 상기 도핑 원소는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 반직경에 대하여, 입자 중심으로부터 60% 내지 100%의 거리에 해당하는 영역에 전체 도핑 원소 몰수의 70몰% 이상, 바람직하게는 85몰% 이상으로 도핑될 수 있다. 상술한 범위에 있을 때, 입자의 중심보다 표면에 가까운 영역에 도핑 원소가 더 많이 도핑됨으로써, 전술한 입자 강도 향상 및 구조 붕괴 방지 효과가 더 바람직하게 구현될 수 있다.
- [0046] 상술한 도핑 원소의 도핑 함량 분포 경향은 양극 활물질의 입자 단면을 EDS(Energy Dispersive Spectrometer) 분석하여 간접적으로 평가될 수 있다. 구체적으로 양극 활물질 입자의 중심으로부터 표면까지의 각 영역에 대한 EDS 분석을 통하여 도핑 원소의 도핑 정도를 예측할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 분석한 입자 표면과 입자 중심의 도핑 원소 농도를 하기 수학적 1에 대입하여 얻은 값이 0.7 내지 1일 수 있다.
- [0048] [수학적 1]
- [0049] $(H_s - H_c) / H_s$
- [0050] 수학적 1 중, H_s 는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 EDS로 분석하였을 때 입자 표면의 도핑 원소 농도이고 H_c 는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 EDS로 분석하였을 때 입자 중심의 도핑 원소 농도이다.
- [0051] 상기 수학적 1로 얻은 값이 0.7 내지 1을 만족할 경우에는 양극 활물질 표면부에 도핑 원소가 집중될 수 있어, 입자의 강도가 더욱 향상되고 이에 따라 내구성 및 수명 특성 향상이 더욱 우수한 수준으로 향상될 수 있다.
- [0052] 바람직하게는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 EDS 분석한 입자 표면과 입자 중심의 도핑 원소 농도를 하기 수학적 1에 대입하여 얻은 값이 0.9 내지 1일 수 있으며, 상기 범위일 때 전술한 효과가 더욱 바람직하게 구현될 수 있다.
- [0053] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0054] [화학식 1]
- [0055] $Li_p Ni_{1-x-y-z} Co_x M_y^a M_z^b O_2$
- [0056] 화학식 1 중, $1.0 \leq p \leq 1.5$, $0 < x \leq 0.2$, $0 < y \leq 0.2$, $0.06 \leq z \leq 0.1$, $0 < x+y+z \leq 0.4$ 이고, M^a 는 Mn 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고, M^b 는 P, B, Al, Si, W, Zr 및 Ti으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0057] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서, Li는 p에 해당하는 함량일 수 있고, $1 \leq p \leq 1.5$, 구체적으로는 1.01

$p \leq 1.25$, 보다 구체적으로는 $1.02 \leq p \leq 1.2$ 일 수 있다. 상술한 범위일 때 전지의 출력 및 용량 특성 개선이 현저한 수준으로 향상될 수 있다.

[0058] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서, Ni은 $1-(x+y+z)$ 에 해당하는 함량, 예를 들어, $0.6 \leq 1-(x+y+z) < 1$, 구체적으로 $0.61 \leq 1-(x+y+z) < 1$ 로 포함될 수 있으며, 이에 따라 전지의 고용량 확보가 가능하다.

[0059] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 x에 해당하는 함량, 즉 $0 < x \leq 0.2$ 으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 x가 0.2를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다.

[0060] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서, M^a 은 활물질의 안정성을 향상시키고, 그 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있는 성분으로서 Mn 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종일 수 있다. 수명 특성 개선 효과를 고려할 때, 상기 M^a 은 y에 해당하는 함량, 즉 $0 < y \leq 0.2$ 의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 y이 0.2를 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있다.

[0061] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 있어서, M^b 은 상기 도핑 원소이며, P, B, Al, Si, W, Zr 및 Ti으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다. 상기 M^b 은 z에 해당하는 함량 $0.06 \leq z \leq 0.1$, 바람직하게는 $0.065 \leq z \leq 0.098$, 보다 바람직하게는 $0.075 \leq z \leq 0.095$ 로 포함될 수 있다.

[0062] 상기 이차전지용 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $8\mu m$ 내지 $30\mu m$, 바람직하게는 $10\mu m$ 내지 $20\mu m$ 일 수 있다. 상술한 범위에 있을 때, 압연이 원활하게 이루어질 수 있고, 구조적 안정성이 향상될 수 있으며, 전술한 출력 특성 및 수명 특성 향상 효과가 우수한 수준으로 구현될 수 있어 바람직하다.

[0064] <이차전지용 양극 활물질의 제조방법>

[0065] 또한, 본 발명은 전술한 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0066] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하며, 전체 금속 중 상기 니켈(Ni)이 60몰% 이상인 전이금속 수산화물 및 리튬 화합물을 혼합하고 1차 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 제조하는 단계; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자와, 상기 도핑 원소를 포함하는 도핑 소스를 혼합하고 2차 소성하여 상기 도핑 원소를 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑시키는 단계를 포함한다.

[0067] 상기 제조방법에 따라 전술한 이차전지용 양극 활물질이 제조될 수 있으며, 보다 구체적으로 210MPa 내지 290MPa의 입자 강도를 가지는 양극 활물질의 제조가 가능하다.

[0068] 또한, 본 발명의 제조방법은 전이금속 수산화물, 리튬 화합물 및 도핑 소스를 한번에 소성시켜 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하는 것이 아니라, 전이금속 수산화물 및 리튬 화합물의 1차 소성에 의한 1차 소성물(리튬 복합 전이금속 산화물)을 먼저 제조하고, 상기 1차 소성물과 도핑 소스를 2차 소성하여 이차전지용 양극 활물질을 제조한다. 이에 따라, 도핑 소스에 의한 도핑 원소가 입자의 표면부에서 중심으로 갈수록 도핑 원소의 함량이 감소하도록 도핑될 수 있으며, 이에 따라 양극 활물질의 입자 강도를 더욱 향상시킬 수 있어 압연 시 또는 충방전 공정에서의 입자의 내구성 향상 및 크랙 방지 효과가 더욱 바람직하게 구현될 수 있다. 또한, 상기 방법에 의해 도핑 원소가 입자의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있으므로, 리튬의 삽입/탈리에 의한 구조 붕괴 및 수명 특성 저하를 효과적으로 방지할 수 있다.

[0069] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함하는 전이금속 수산화물 및 리튬 화합물을 혼합하고 1차 소성하여 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 제조하는 단계를 포함한다.

[0070] 상기 전이금속 수산화물은 이차전지용 양극 활물질의 전구체가 되는 성분으로서 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하고, 망간(Mn) 및 알루미늄(Al) 중 적어도 1종 이상을 포함한다.

[0071] 상기 전이금속 수산화물은 전이금속 수산화물에 함유된 전체 금속 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 고탍량 니켈(High-Ni)의 전이금속 수산화물일 수 있다. 보다 바람직하게는 전체 금속 중 니켈(Ni)의 함량이 61몰% 이상일 수 있다. 본 발명과 같이 전체 금속 중 니켈(Ni)의 함량이 상술한 범위로 조절될 때에는 제조된 양극 활물질의 고용량 확보가 가능할 수 있다.

- [0072] 상기 전이금속 수산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0073] [화학식 2]
- [0074] $Ni_{1-x_1-y_1}Co_{x_1}M^{al}_{y_1}(OH)_2$
- [0075] 화학식 2 중, $0 < x_1 \leq 0.2$, $0 < y_1 \leq 0.2$, $0 < x_1 + y_1 \leq 0.4$ 이고, M^{al} 은 Mn 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [0076] 상기 화학식 2 중, x_1 및 y_1 은 각각 상기 화학식 1에서 설명한 x 및 y 와 동일할 수 있다.
- [0077] 상기 리튬 화합물은 상기 전이금속 수산화물과 함께 이차전지용 양극 활물질의 전구체이다.
- [0078] 상기 리튬 화합물은 리튬 함유 탄산염(예를 들어, Li_2CO_3 등), 수화물(예를 들어 수산화리튬 I 수화물($LiOH \cdot H_2O$) 등), 수산화물(예를 들어 수산화리튬 등), 질산염(예를 들어, 질산리튬($LiNO_3$) 등), 염화물(예를 들어, 염화리튬($LiCl$) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0079] 상기 1차 소성은 750℃ 내지 1,000℃, 바람직하게는 800℃ 내지 900℃에서 수행될 수 있으며, 상기 범위일 때 구조적으로 안정한 층상 구조(layered)의 양극 활물질이 형성될 수 있어 바람직하다.
- [0080] 상기 1차 소성은 10 내지 25시간, 바람직하게는 13 내지 18시간 동안 수행될 수 있으며, 상기 범위일 때 구조적으로 안정한 층상 구조의 양극 활물질이 형성될 수 있어 바람직하다.
- [0081] 상기 1차 소성은 리튬 불순물의 과도한 생성을 방지하고, 결정립 발달이 우수한 1차 소성물을 생성하는 측면에서 산소 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0082] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자와, 상기 도핑 원소를 포함하는 도핑 소스를 혼합하고 2차 소성하여 상기 도핑 원소를 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자에 도핑시키는 단계를 포함한다.
- [0083] 상기 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자와 도핑 소스와의 2차 소성을 통해 본 발명의 이차전지용 양극 활물질이 제조될 수 있다.
- [0084] 상기 도핑 소스는 양극 활물질에 도핑되는 도핑 원소를 공급하는 물질로서, 도핑 원소를 포함한다.
- [0085] 상기 도핑 소스는 P, B, Al, Si, W, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 B, W, Zr 및 Ti로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 보다 바람직하게는 W 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 보다 바람직하게는 W의 도핑 원소를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 도핑 소스는 상술한 도핑 원소의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 도핑 소스의 투입량은 양극 활물질 내 도핑 원소의 함량(몰%) 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있다.
- [0087] 상기 2차 소성은 700℃ 내지 900℃, 바람직하게는 750℃ 내지 880℃에서 수행될 수 있으며, 상기 범위일 때 양극 활물질에서의 도핑 원소의 분포가 입자 중심보다 표면에 더 집중될 수 있어 전술한 입자의 강도 범위 달성에 바람직하다.
- [0088] 상기 2차 소성은 3 내지 12시간, 바람직하게는 5 내지 8시간 동안 수행될 수 있으며, 상기 범위일 때 양극 활물질에서의 도핑 원소의 분포가 입자 중심보다 표면에 더 집중될 수 있어 전술한 입자의 강도 범위 달성에 바람직하다.
- [0089] 상기 2차 소성은 도핑을 원활하게 수행하기 위한 측면에서 산소 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0091] <이차전지용 양극 및 이차전지>
- [0092] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극을 제공한다.
- [0093] 구체적으로, 상기 이차전지용 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며 상기 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [0094] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아

이며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0095] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 이차전지용 양극 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0097] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0098] 상기 이차전지용 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [0099] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [0100] 또, 다른 방법으로, 상기 이차전지용 양극은 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0102] 또한, 본 발명은 상기 이차전지용 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 이차전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0103] 상기 이차전지는 구체적으로 전술한 이차전지용 양극; 상기 이차전지용 양극과 대향하는 음극; 상기 이차전지용 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및 전해질을 포함한다. 또한, 상기 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0105] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0106] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0107] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_{β} ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 마나듐 산화물, 리튬 마나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 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 소성 탄소가 대표적이다.
- [0108] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [0109] 한편, 상기 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 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 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 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.
- [0110] 또, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 이차전지 제조 시 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.
- [0111] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0112] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0113] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될

수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0114] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0115] 상기와 같이 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[0116] 이에 따라, 본 발명은 상기 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다.

[0117] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0119] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0121] **실시예**

[0122] **실시예 1: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0123] 전이금속 수산화물 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 및 리튬 수산화물 LiOH 를 혼합하였다. 이때, 전이금속 수산화물의 전이금속의 총 몰 수에 대한 리튬(Li)의 몰수의 비율 Li/Me 는 1.03으로 조절되도록 전이금속 수산화물과 리튬 수산화물을 혼합하였다.

[0124] 상기 혼합물을 850°C에서 15시간 동안 산소 분위기에서 1차 소성시켰으며, 1차 소성물 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 을 제조하였다.

[0125] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스로서 WO_3 를 혼합하였다. 이때, 도핑 소스 내 포함된 도핑 원소 W가 제조된 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 7몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합하였다. 상기 혼합물을 800°C에서 7시간 동안 산소 분위기에서 2차 소성시켜, 도핑 원소 W가 상기 리튬 복합 전이금속 산화물에 도핑된 양극 활물질 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.63}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{W}_{0.07}\text{O}_2$ (평균 입경(D_{50}) 11 μm)을 제조하였다.

[0127] **실시예 2: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0128] 도핑 소스 내 포함된 도핑 원소 W가 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 9몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 이차전지용 양극 활물질 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{W}_{0.09}\text{O}_2$ (평균 입경(D_{50}) 11 μm)을 제조하였다.

[0130] **실시예 3: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0131] 도핑 소스로서 ZrO_2 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3의 이차전지용 양극 활물질 $Li_{1.03}Ni_{0.63}Co_{0.1}Mn_{0.2}Zr_{0.07}O_2$ (평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)를 제조하였다.

[0133] **실시예 4: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0134] 도핑 소스 내 포함된 도핑 원소 W가 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 10몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4의 이차전지용 양극 활물질 $Li_{1.03}Ni_{0.6}Co_{0.1}Mn_{0.2}W_{0.1}O_2$ (평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)을 제조하였다.

[0136] **비교예 1: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0137] 실시예 1에서 제조된 1차 소성물 $Li_{1.03}Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}O_2$ (평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)을 비교예 1의 이차전지용 양극 활물질(평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)로 사용하였다.

[0139] **비교예 2: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0140] 도핑 소스로서 ZrO_2 를 사용하고, 도핑 원소 Zr이 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 1몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 이차전지용 양극 활물질 $Li_{1.03}Ni_{0.69}Co_{0.1}Mn_{0.2}Zr_{0.01}O_2$ (평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)을 제조하였다.

[0142] **비교예 3: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0143] 도핑 소스로서 WO_3 을 사용하고, 도핑 원소 W이 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 1몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 3의 이차전지용 양극 활물질 $Li_{1.03}Ni_{0.69}Co_{0.1}Mn_{0.2}W_{0.01}O_2$ (평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)을 제조하였다.

[0145] **비교예 4: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0146] 전이금속 수산화물 $Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}(OH)_2$ 및 리튬 수산화물 $LiOH$ 및 도핑 소스로서 WO_3 을 혼합하였다.

[0147] 이때, 전이금속 수산화물의 전이금속의 총 몰 수에 대한 리튬(Li)의 몰수의 비율 Li/Me 는 1.03으로 조절되도록 전이금속 수산화물과 리튬 산화물을 혼합하였다. 도핑 소스 내 포함된 도핑 원소 W이 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 7몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합하였다.

[0148] 상기 혼합물을 $850^\circ C$ 에서 15시간 동안 산소 분위기에서 소성하여, 도핑 원소 W가 상기 리튬 복합 전이금속 산화물에 도핑된 양극 활물질로서, 평균 입경(D_{50}) $11\mu m$ 인 $Li_{1.03}Ni_{0.63}Co_{0.1}Mn_{0.2}W_{0.07}O_2$ (평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)을 제조하였다.

[0150] **비교예 5: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0151] 도핑 소스로서 WO_3 을 사용하고, 도핑 원소 W이 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 5몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 5의 이차전지용 양극 활물질 $Li_{1.03}Ni_{0.65}Co_{0.1}Mn_{0.2}W_{0.05}O_2$ (평균 입경(D_{50}) $11\mu m$)을 제조하였다.

[0153] **비교예 6: 이차전지용 양극 활물질의 제조**

[0154] 전이금속 수산화물 $Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}(OH)_2$ 및 리튬 수산화물 LiOH를 혼합하였다. 이때, 전이금속 수산화물의 전이금속의 총 몰 수에 대한 리튬(Li)의 몰수의 비율 Li/Me는 1.03으로 조절되도록 전이금속 수산화물과 리튬 수산화물을 혼합하였다.

[0155] 상기 혼합물을 950℃에서 20시간 동안 산소 분위기에서 1차 소성시켰으며, 1차 소성물 $Li_{1.03}Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}O_2$ 을 제조하였다.

[0156] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스로서 WO_3 를 혼합하였다. 이때, 도핑 소스 내 포함된 도핑 원소 W가 제조된 양극 활물질 내 리튬을 제외한 전체 금속에 대하여 20몰%로 도핑되도록 상기 리튬 복합 전이금속 산화물과 도핑 소스를 혼합하였다. 상기 혼합물을 900℃에서 10시간 동안 산소 분위기에서 2차 소성시켜, 도핑 원소 W가 상기 리튬 복합 전이금속 산화물에 도핑된 양극 활물질 $Li_{1.03}Ni_{0.5}Co_{0.1}Mn_{0.2}W_{0.2}O_2$ (평균 입경(D₅₀) 11 μ m)을 제조하였다.

[0158] **실험예**

[0159] **실험예 1: 입자 강도 측정**

[0160] 실시예 1-4 및 비교예 1-6의 양극 활물질의 입자 강도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0161] <입자 강도 측정>

[0162] 실시예 1 양극 활물질의 입자 강도는 입자강도 측정기(micro compression testing machine, 기기명: MCT-W500, Shimadzu사 제조)를 통해 플레이트 위에 실시예 1의 양극활물질 입자를 적하하고, 측정기를 통해 서서히 압력을 가하여 입자가 부서지는 지점의 힘을 수치화하여 측정되었다.

[0163] 또한, 실시예 2 내지 4, 비교예 1 내지 6의 양극 활물질의 입자 강도를 위 방법과 동일한 방법으로 측정하였다.

[0164] 각 실시예 및 비교예마다 총 10번의 실험을 반복하여 그 평균값을 실시예 및 비교예의 입자 강도로 하였으며, 그 값을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예				비교예					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
입자 강도(MPa)	226.2	237.3	218.5	253.4	114.7	171.7	182.2	190.1	183.2	298.2

[0167] **실험예 2: 고온 수명 특성 평가**

[0168] 실시예 1-4 및 비교예 1-6의 양극 활물질의 고온 수명 특성을 평가하여 하기 도 1 및 표 2에 나타내었다.

[0170] **<리튬 이차전지의 제조>**

[0171] 실시예 1의 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 PVdF바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 96.5:1.5:2의 중량비로 혼합하여 양극슬러리를 제작하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후 130℃에서 건조 후 공극률 25%로 압연하여 이차전지용 양극을 제조하였다.

[0172] 다음으로, 음극 활물질로서 인조흑연과 천연흑연이 5:5로 혼합된 혼합물, 도전재로서 superC, 바인더로서 SBR/CMC를 96:1:3의 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제작하고 이를 구리 집전체의 일면에 도포한 후 130℃에서 건조 후 공극률 30%로 압연하여 음극을 제조하였다.

[0173] 상기에서 제조된 이차전지용 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체의 케이스 내부에 위치시킨 후 케이스 내부로 전해액을 주입하여 실시예 1의 리튬 이

차전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:4:3의 부피비로 혼합한 유기용매에 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 농도 1M이 되도록 용해하여 제조되었다.

[0174] 또한, 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 6의 이차전지용 양극 활물질 각각을 실시예 1의 이차전지용 양극 활물질 대신 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2 내지 4 및 비교예 1 내지 6의 리튬 이차전지를 각각 제조하였다.

[0176] <고온 수명 특성 평가 방법>

[0177] 상기와 같이 제조된 실시예 및 비교예들의 리튬 이차전지에 대해 고온(45℃)의 온도에서 3.0 내지 4.25V 구동전압 범위 내에서 1C/1C의 조건으로 충/방전을 실시하였다.

[0178] 각 실시예 및 비교예들에 있어서, 초기 용량에 대한 각 충방전 사이클에 따른 방전 용량의 비율인 용량 유지율(capacity retention)을 측정하여 도 1에 나타내었고, 충방전 400회 실시 후의 초기 용량에 대한 400 사이클째의 방전용량의 비율인 400회 사이클 용량유지율을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0180]	45℃에서의 400회 사이클 용량유지율(%)
실시예 1	87.7
실시예 2	90.4
실시예 3	86.2
실시예 4	85.3
비교예 1	64.2
비교예 2	75.9
비교예 3	80.2
비교예 4	83.9
비교예 5	82.4
비교예 6	73.8

[0181] 도 1 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 입자 강도를 만족하는 실시예들의 양극 활물질로 제조된 리튬 이차전지는 비교예들의 경우에 비해 고온에서 우수한 용량 유지율을 보임을 확인할 수 있으며, 이에 따라 고온 수명 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0183] 실험예 3: 입자 깨짐 여부 관찰

[0184] 실험예 2의 조건으로 고온(45℃)에서 충방전 400회 실시한 이후의 양극 활물질 입자 깨짐 여부를 주사전과현미경(SEM)을 통해 관찰하였다.

[0185] 실시예 1 내지 4의 SEM 사진은 도 2 내지 5에, 비교예 1 내지 6의 SEM 사진은 도 5 내지 도 11에 나타내었다.

[0187] 도 2 내지 도 11을 참조하면, 본 발명의 입자 강도를 만족하는 실시예들의 양극 활물질은 입자 깨짐이 거의 관찰되지 않았다. 그러나, 비교예들은 충방전 사이클 수행 후 입자 깨짐이 많이 발생하는 것을 알 수 있어, 이에 따라 구조적 안정성, 내구성이 좋지 않으며, 이에 따라 수명 특성이 좋지 않을 것임을 확인할 수 있다.

[0189] 실험예 4: EDS 관찰

[0190] 실시예 1 및 비교예 4의 도핑 원소 분포 및 함량을 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 통해 분석하였다(기기명: FE-SEM, Bruker사 제조).

[0191] EDS 분석으로서 실시예 1 및 비교예 4의 입자 단면을 SEM으로 형상 분석한 후, EMAX 프로그램을 이용하여 입자의 특정 영역의 도핑 원소 함량을 정량 분석하였다.

[0192] 실시예 1 및 비교예 4의 표면으로부터 중심까지의 도핑 원소 W 함량을 각각 도 12 및 도 13에 나타낸다. 상기도 12 및 도 13에 따르면, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자의 반직경에 대하여, 입자 중심으로부터 60% 내지 100%의 거리에 해당하는 영역에 있어서, 전체 도핑량에 대한 해당 영역 도핑량은 실시예 1은 약 99중량%이고, 비교예 4는 약 40중량%인 것으로 평가되었다.

[0193] 또한, 실시예 1의 양극 활물질의 입자 단면을 EDS 분석하였을 때, 입자 표면과 입자 중심의 도핑 원소 농도를 하기 수학적 1에 대입하여 얻은 값이 1이었다. 또한, 비교예 1의 양극 활물질의 입자 단면을 EDS 분석하였을 때, 입자 표면과 입자 중심의 도핑 원소 농도를 하기 수학적 1에 대입하여 얻은 값이 0.25였다.

[0195] [수학적 1]

[0196] $(H_s - H_c) / H_s$

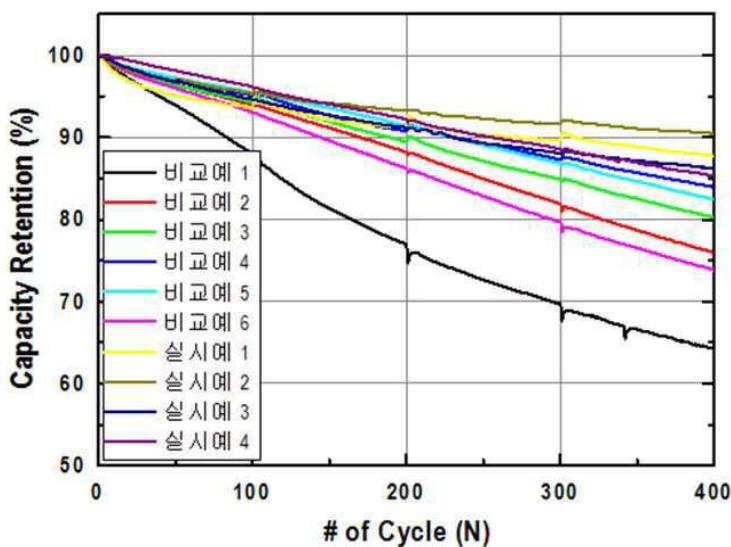
[0197] (수학적 1 중, H_s 는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 EDS로 분석하였을 때 입자 표면의 도핑 원소 농도이고 H_c 는 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 입자를 EDS로 분석하였을 때 입자 중심의 도핑 원소 농도임).

[0199] 상기 결과를 검토하면, 실시예 1의 양극 활물질은 표면에 도핑 원소가 다수 분포되도록 형성되었으므로, 입자 강도가 높고, 실험예 2, 3에서 나타낸 바와 같이 우수한 내구성, 입자 깨짐 방지 및 수명 특성 향상 효과가 구현되는 것을 알 수 있다.

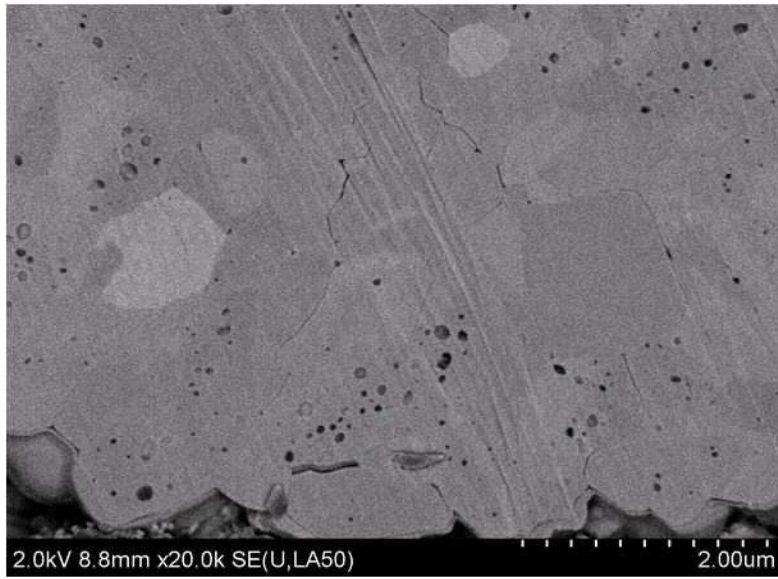
[0200] 그러나, 비교예 4의 양극 활물질은 도핑 원소가 활물질 입자에 대체적으로 고루 분포된 것이므로, 요구되는 입자 강도 만족이 어렵고, 내구성, 수명 특성 측면에서 좋지 않은 효과를 보임을 알 수 있다.

도면

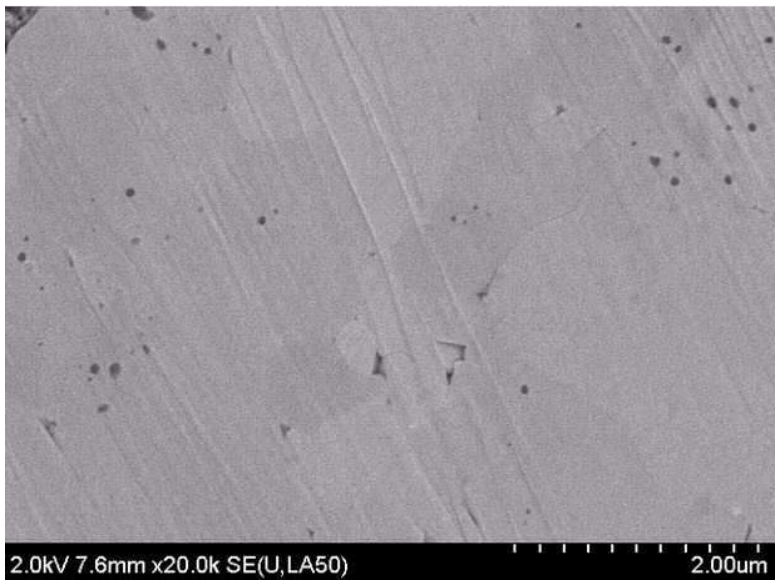
도면1



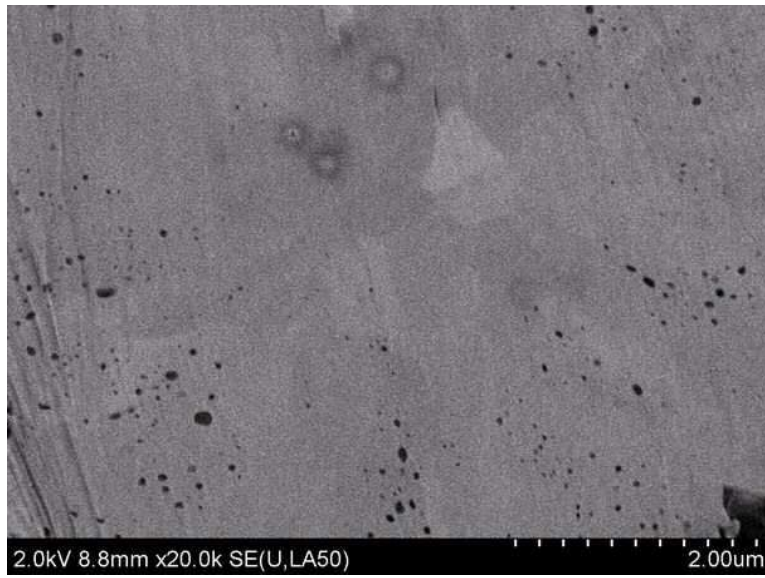
도면2



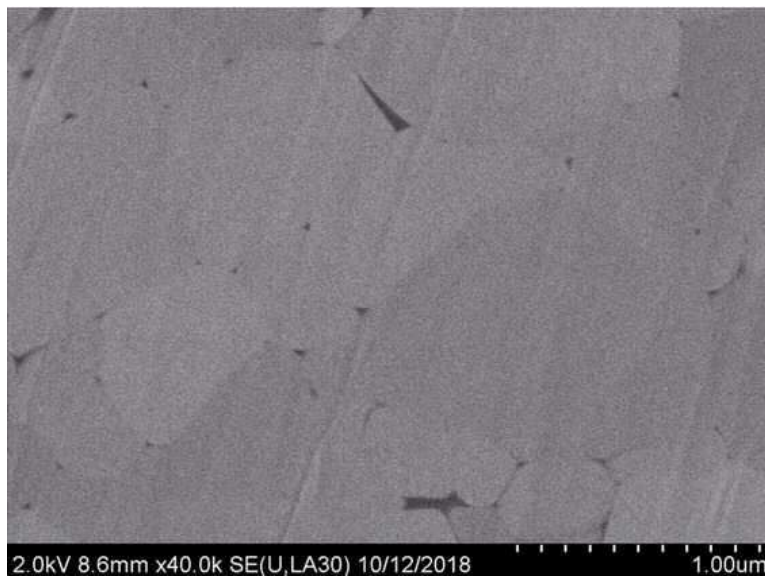
도면3



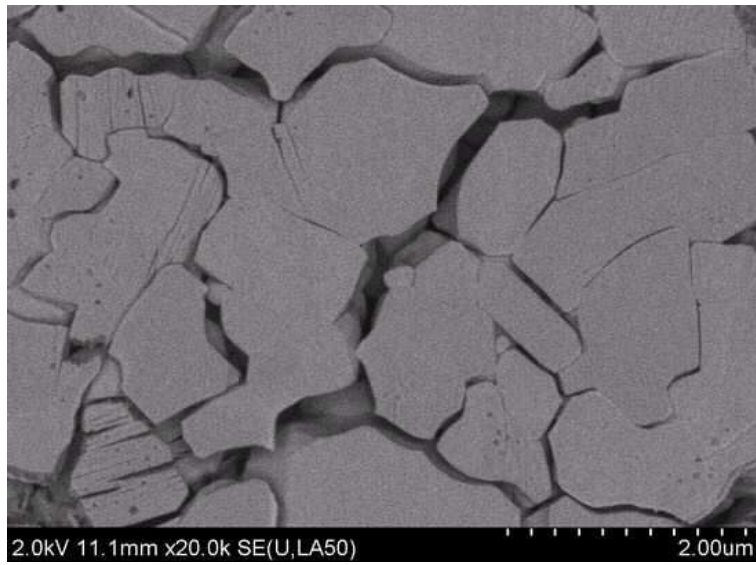
도면4



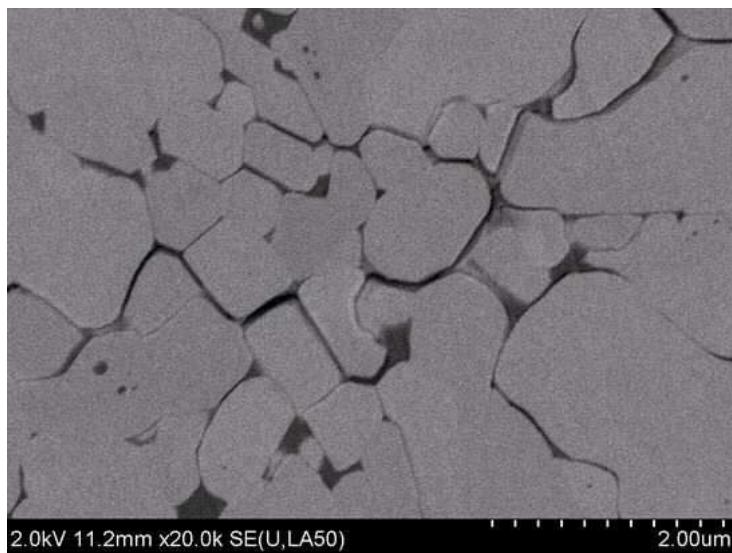
도면5



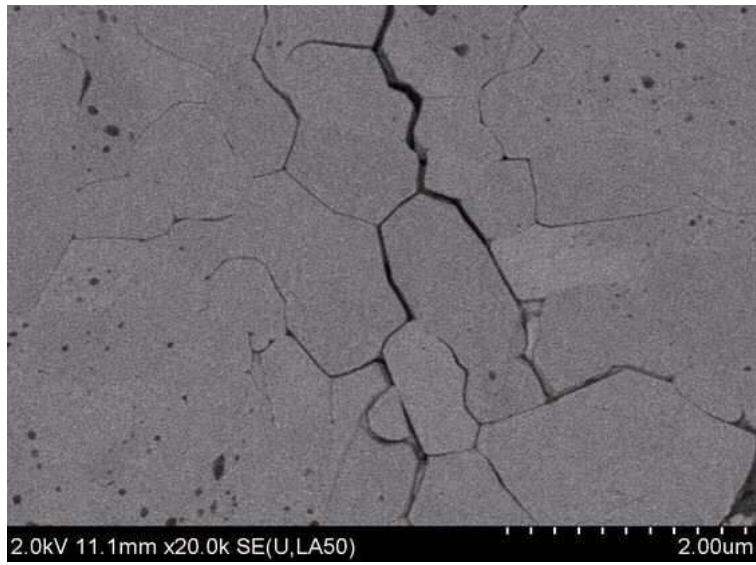
도면6



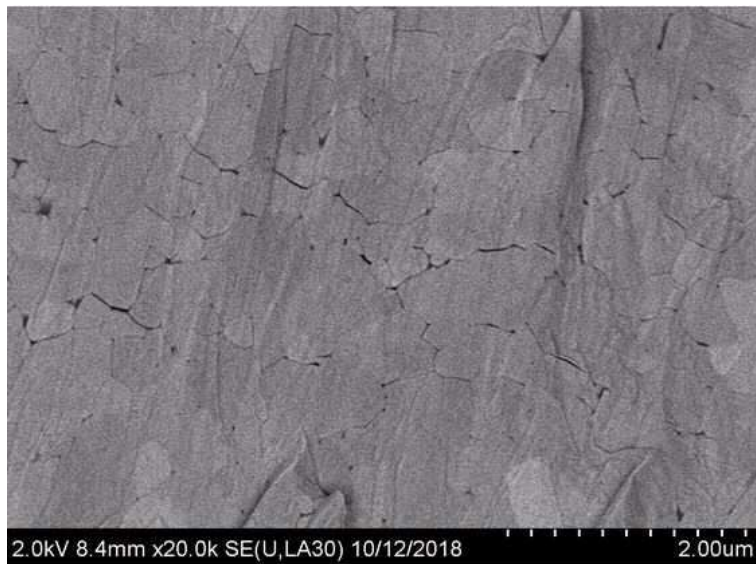
도면7



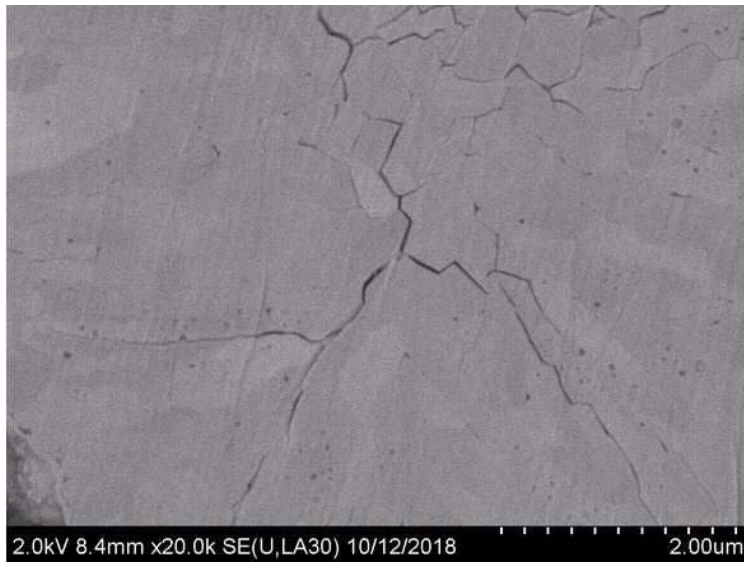
도면8



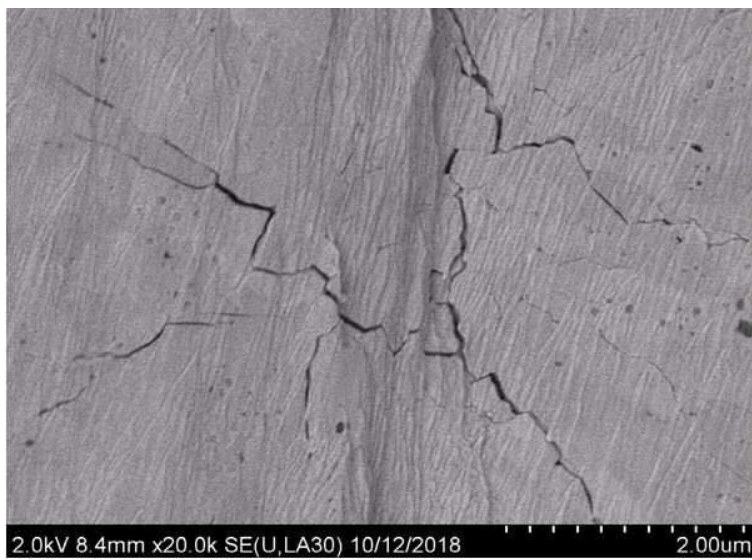
도면9



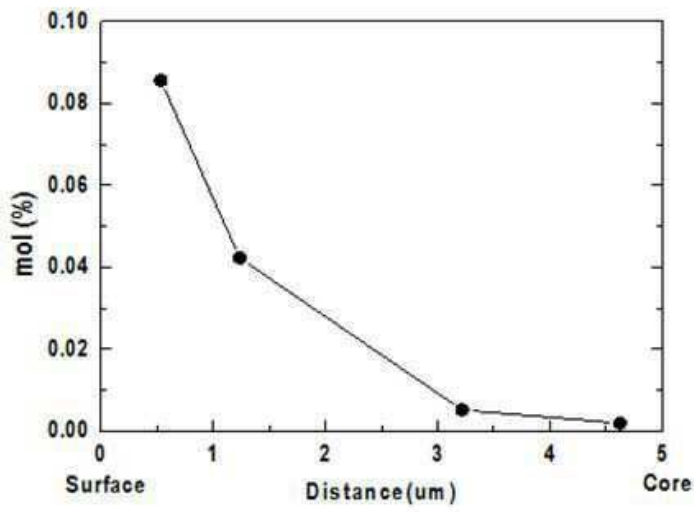
도면10



도면11



도면12



도면13

