



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0074424
(43) 공개일자 2025년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 25/45 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01B 25/45 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0161429

(22) 출원일자 2023년11월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

박태호

경기도 화성시 남양읍 역골로 23-5, 602호

반성호

경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 신세기

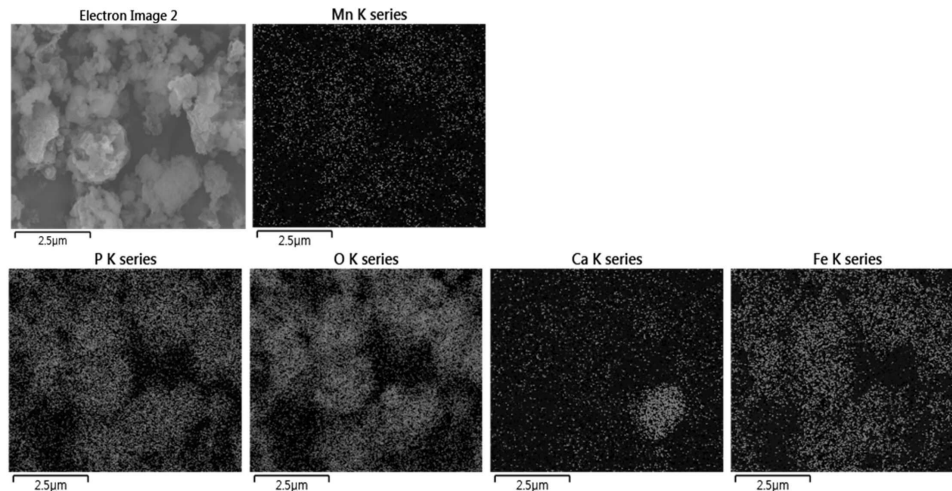
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 재료 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하이드록시아파타이트가 첨가제가 표면에 위치하고, 이러한 하이드록시아파타이트가 리튬 이차전지의 낮은 전기전도도와 낮은 수명의 원인 되는 불산(HF)을 제거하여, 높은 전기전도도, 높은 수명특성 및 높은 고온 수명특성을 달성하는 양극 재료 및 그에 대한 제조방법에 관한 발명이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 4/628 (2013.01)

C01P 2002/74 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

이상훈

경기도 파주시 조리읍 능안로 37, 106동 704호

송창훈

서울특별시 성동구 금호로 173, 101동 801호

이용주

대전광역시 유성구 문지로 300, 110동 502호

이기강

경기도 화성시 동탄중앙로 189, 334동 1503호

오승민

인천광역시 연수구 인천타워대로231번길 97, 2001동 503호

김승태

경기도 용인시 수지구 푸른솔로 56, 522동 801호

조창흠

서울특별시 강남구 압구정로8길 12

유준호

서울특별시 광진구 독섬로62길 15

김희재

경기도 성남시 분당구 양현로166번길 20

조만재

서울특별시 광진구 능동로28길 23

명세서

청구범위

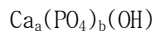
청구항 1

리튬을 포함하는 양극 활물질; 및

양극 활물질 표면에 배치된 첨가제;를 포함하고,

첨가제는 화학식 1로 표현되는 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

[화학식 1]



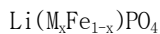
$1.5 \leq b/a \leq 1.67$ 이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

양극 활물질은 화학식 2로 표현되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

[화학식 2]



$0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고,

M은 망간(Mn)을 포함하는 전이금속군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

전체 양극 재료 100 wt% 기준으로, 첨가제의 함량은 1 ~ 3 wt% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석시 32 ~ 33도 지점에서 하이드록시아파타이트에 의한 피크가 존재하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

첨가제는 양극 활물질의 표면 상에 위치하여 층상(layered) 구조로 형성되어, 아일랜드(island) 형태로 배치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

양극 활물질과 하이드록시아파타이트는 분말 상태에서 100 ~ 300 rpm의 밀링을 통해 하이드록시아파타이트가 양극 활물질의 표면에 위치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

양극 활물질과 하이드록시아파타이트는 분말 상태에서 20 ~ 40분의 밀링을 통해 하이드록시아파타이트가 양극 활물질의 표면에 위치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

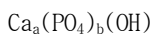
첨가제는 입도가 3 μm 이하(단, 0 μm 은 제외)인 입자인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료.

청구항 9

양극 활물질을 준비하는 단계; 및

화학식 1로 표현되는 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)를 포함하는 첨가제를 양극 활물질 표면에 배치시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법.

[화학식 1]



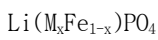
$1.5 \leq b/a \leq 1.67$ 이다.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

양극 활물질은 화학식 2로 표현되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법.

[화학식 2]



$0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고,

M은 망간(Mn)을 포함하는 전이금속군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

양극 활물질의 표면에 위치시키는 단계에서

전체 양극 재료 100 wt% 기준, 하이드록시아파타이트의 함량이 1 ~ 3 wt%가 되도록 하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

양극 활물질의 표면에 위치시키는 단계에서

양극 활물질과 하이드록시아파타이트를 분말 상태에서 물리적으로 혼합시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

100 ~ 300 rpm의 밀링을 통해 물리적으로 혼합시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

20 ~ 40분의 밀링을 통해 물리적으로 혼합시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법.

청구항 15

청구항 9에 있어서,

첨가제는 입도가 3 μm 이하(단, 0 μm 은 제외)인 입자인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이드록시아파타이트가 표면에 위치하고, 이러한 하이드록시아파타이트가 리튬 이차전지의 낮은 전기전도도와 낮은 수명의 원인 되는 불산(HF)을 제거하여, 높은 전기전도도와 높은 수명특성을 달성하는 양극 재료 및 그에 대한 제조방법에 관한 발명이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차전지는 방전 뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 리튬 이차전지에 사용되는 양극 재료를 이루는 양극 활물질에는 층상계 양극 활물질과 인산계 양극 활물질이 있다.

[0004] 기존 리튬이차전지의 양극재료로 일반적으로 적용되어온 층상계 양극 활물질의 경우 인산계 양극 활물질 대비 우수한 성능을 가져 리튬이차전지의 양극재료로 사용되었다. 하지만, 최근 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 와 같은 층상계 양극 활물질의 원료단가의 상승으로 상대적으로 저가인 인산형 양극활물질의 필요성 부각되었다.

[0006] 상기의 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-1623451 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 양극 활물질 표면에 위치하는 하이드록시아파타이트($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)가 리튬 이차전지의 낮은 전기전도도와 낮은 수명의 원인이 되는 불산(HF)을 제거하여, 높은 전기전도도와 높은 수명특성을 달성하는 리튬 이차전지용 양극 재료 및 제조방법을 제공하고자 함이다.

[0011] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 재료는 리튬을 포함하는 양극

활물질; 및 양극 활물질 표면에 배치된 첨가제;를 포함하고, 첨가제는 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] [화학식 1]

[0015] $\text{Ca}_a(\text{PO}_4)_b(\text{OH})$, $1.5 \leq b/a \leq 1.67$ 이다.

[0016] 예를 들어, 양극 활물질은 화학식 2로 표현되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] [화학식 2]

[0018] $\text{Li}(\text{M}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고, M은 망간(Mn)을 포함하는 전이금속군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

[0019] 예를 들어, 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로, 첨가제의 중량은 1 ~ 3 wt% 인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 예를 들어, Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석시 32 ~ 33도 지점에서 하이드록시아파타이트에 의한 피크가 존재하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 예를 들어, 양극 활물질과 하이드록시아파타이트는 분말 상태에서 물리적으로 혼합됨으로써 하이드록시아파타이트가 양극 활물질의 표면에 위치된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 예를 들어, 양극 활물질과 하이드록시아파타이트는 분말 상태에서 100 ~ 300 rpm의 밀링을 통해 하이드록시아파타이트가 양극 활물질의 표면에 위치된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 예를 들어, 양극 활물질과 하이드록시아파타이트는 분말 상태에서 20 ~ 40분의 밀링을 통해 하이드록시아파타이트가 양극 활물질의 표면에 위치된 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 예를 들어, 첨가제는 입도가 3 μm 이하(단, 0 μm 은 제외)인 입자인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재료 제조방법은 양극 활물질을 준비하는 단계; 및

[0026] 화학식 1로 표현되는 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)를 포함하는 첨가제를 양극 활물질 표면에 배치시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0027] [화학식 1]

[0028] $\text{Ca}_x(\text{PO}_4)_y(\text{OH})$, $1.5 \leq b/a \leq 1.67$ 이다.

[0029] 예를 들어, 양극 활물질은 화학식 2로 표현되는 물질을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0030] [화학식 2]

[0031] $\text{Li}(\text{M}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$, $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고, M은 망간(Mn)을 포함하는 전이금속군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

[0032] 예를 들어, 양극 활물질의 표면에 위치시키는 단계에서, 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로 하이드록시아파타이트의 중량은 1 ~ 3wt%인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0033] 예를 들어, 양극 활물질의 표면에 위치시키는 단계는 양극 활물질과 하이드록시아파타이트를 분말 상태에서 물리적으로 혼합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0034] 예를 들어, 100 ~ 300 rpm의 밀링을 통해 물리적으로 혼합시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0035] 예를 들어, 20 ~ 40분의 밀링을 통해 물리적으로 혼합시키는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0036] 예를 들어, 첨가제는 입도가 3 μm 이하(단, 0 μm 은 제외)인 입자인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 리튬 이차전지 양극 재료 및 제조방법에 따르면, 양극 활물질 표면에 위치하는 하이드록시아파타이트($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)가 리튬 이차전지의 낮은 전기전도도와 낮은 수명의 원인이 되는 불산(HF)을 제거하여, 리튬 이차

전지의 높은 전기전도도와 높은 수명특성을 달성할 수 있다.

[0040] 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 하이드록시아파타이트와 불산(HF)이 반응하여 불화물로 상이 전이되는 과정을 나타낸 도면이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예인 리튬 이차전지용 양극 재료의 표면의 EELS 이미지를 나타낸 도면이다.
 도 3은 하이드록시아파타이트의 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석 이미지를 나타낸 도면이다.
 도 4는 본 발명 리튬 이차전지용 양극재료의 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석 이미지를 나타낸 도면이다.
 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법을 나타낸 도면이다.
 도 6은 실시예와 비교예들의 전지의 초기충전용량과 초기방전용량과 ICE(Initial Coulombic Efficiency)를 비교한 그래프이다.
 도 7은 실시예와 비교예들의 전지의 C-rate에 따른 용량 특성을 비교한 그래프이다.
 도 8은 실시예들과 비교예를 이용한 전지의 상온수명특성을 비교한 그래프이다.
 도 9는 실시예들과 비교예를 이용한 전지의 고온수명특성을 비교한 그래프이다.
 도 10은 실시예들과 비교예를 이용한 전지의 고율수명특성을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0044] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0045] 본 명세서에서 "X 내지 Y"에 대한 범위를 기재한 경우에는, X와 Y 사이의 모든 수 또한 함께 기재된 것으로 해석되어야 한다. 일 예로서, 1 내지 10의 범위가 기재되어 있는 경우, 1과 10뿐 아니라 그 사이에 있는 수 즉, 정수 및 소수가 모두 기재된 것으로 해석해야 할 것이다.

[0046] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0048] 본 발명의 리튬 이차전지 양극 재료 및 제조방법에 따르면, 양극 활물질 표면에 위치하는 하이드록시아파타이트가 리튬 이차전지의 낮은 전기전도도와 낮은 수명의 원인이 되는 불산(HF)을 제거하여, 리튬 이차전지의 높은 전기전도도와 높은 수명특성을 달성할 수 있다.

- [0050] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료를 설명하기 위해 리튬 이차전지를 이루는 양극, 음극, 전해질, 분리막을 설명한다. 또한 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재료를 이용한 리튬 이차전지를 통해 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료를 설명한다.
- [0052] <양극>
- [0053] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료는 양극 활물질 및 양극 활물질 표면에 배치된 첨가제를 포함한다.
- [0054] 양극 활물질은 LiFePO_4 또는 하기 화학식 1로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0056] [화학식 1]
- [0057] $\text{Li}(\text{M}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$ $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고, 이때, 인산리튬철에서 철(Fe)의 일부분을 치환하는데 이용되는 전이금속(M)은 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn, 또는 Mn 을 포함하는 전이금속군으로부터 선택되는 적어도 하나의 원소일 수 있다.
- [0059] 예를 들어 LiFePO_4 에서 Fe 일부분을 Mn으로 치환한 올리빈 구조의 $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)를 이용할 수 있다.
- [0061] 이 경우, 3.4V의 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ Redox 반응 일부분을 4.1V의 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ Redox 반응으로 바꿀 수 있고, 이는 리튬 이차전지의 작동전압을 높이고 에너지밀도를 증가시킬 수 있다.
- [0062] 하지만, 이와 같이 작동전압이 증가하는 경우, 높아진 작동전압으로 인해 전해질 부반응이 쉽게 일어날 수 있다. 이러한 전해질 부반응을 통해 불산(HF)이 생성될 수 있다. 불산(HF)은 아래의 화학식 1과 같이 수산화리튬과 반응해 불화리튬(LiF)을 형성하고, 이러한 불화리튬(LiF)은 리튬 이차전지의 전극에 침전되어 SEI(Solid Electrolyte Interphase)를 형성할 수 있다.
- [0064] [화학식 2]
- [0065] $\text{LiOH} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF}(\text{침전}) + \text{H}_2\text{O}$
- [0067] 이때 SEI는 리튬 이차전지를 충전할때 리튬이온이 양극에서 음극으로 이동하는 과정에서, 전해액 내의 첨가물과 화학적 부반응을 일으켜 양극 또는 음극에 만들어진 얇은 고체 막을 의미한다. 이렇게 생성된 SEI는 굉장히 높은 전기 저항을 가진다. 전극의 표면에 형성된 SEI(Solid Electrolyte Interphase)는 리튬 이차전지 전극의 산화 환원 반응을 방해할 수 있고, SEI는 리튬 이차전지 열화현상, 낮은 전기전도도 및 낮은 수명의 원인이 될 수 있다.
- [0068] 따라서 이러한 불산성분이 제거될 수 있다면, SEI의 형성이 예방될 수 있고, 리튬 이차전지의 열화현상, 낮은 전기전도도 및 낮은 수명 등의 문제점이 효과적으로 완화될 수 있다.
- [0070] 이러한 리튬 이차전지 내 불산(HF)을 제거하기 위해서, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료는 양극 활물질 및 양극 활물질 표면의 첨가제가 배치되고, 첨가제는 화학식 3으로 표현되는 하이드록시아파타이트(hydroxyapatite)를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0072] [화학식 3]

- [0073] $\text{Ca}_a(\text{PO}_4)_b(\text{OH})$, $1.5 \leq b/a \leq 1.67$ 이다.
- [0075] 하이드록시아파타이트는 칼슘과 인으로 구성된 화학적 및 구조적으로 상당히 안정한 소재이며, 열적 안정성이 우수한 소재이다. 이러한 특성으로 인해 리튬 이차전지내에서 고온과 극한의 환경에 노출되더라도 안정적으로 존재할 수 있다.
- [0077] 도 1은 하이드록시아파타이트와 불산(HF)이 반응하여 불화물로 상이 전이되는 과정을 나타내는 것이다. 이를 참조하여 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료를 계속 설명한다.
- [0078] 하이드록시아파타이트는 리튬 이차전지내의 불산과 여러 반응 단계를 거쳐 불화물로 상이 전이된다. 이러한 과정을 통해 리튬 이차전지내의 불산 성분을 제거할 수 있다. 여러 반응 단계의 자세한 반응식은 아래의 화학식 4와 같다.
- [0080] [화학식 4]
- [0081] $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + \text{HF} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ (하이드록시아파타이트가 전해질 열화 생성물인 불산의 반응)
- [0082] $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} + 9\text{HF} \rightarrow 5\text{CaF}_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$ (최종산물 CaF_2 형성)
- [0083] $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} + 10\text{HF} \rightarrow 5\text{CaF}_2 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$ (최종 반응 결과)
- [0085] 이러한 과정들을 통해 하이드록시아파타이트는 효과적으로 리튬 이차전지 내의 불산성분을 제거할 수 있다. 이를 통해 SEI의 형성을 억제할 수 있으며, 리튬 이차전지의 충방전에 따른 낮은 전기전도도 문제와 낮은 수명문제 또한 효과적으로 해결할 수 있다. 또한 하이드록시아파타이트는 화학적 및 구조적으로 상당히 안정한 소재이며, 열적 안정성이 우수한 소재이므로 리튬 이차전지의 지속적인 사용에서도 안정적으로 존재하여 불산을 제거할 수 있다.
- [0087] 도 2은 본 발명의 본 발명의 일 실시예인 리튬 이차전지용 양극 재료의 표면의 EELS 이미지를 나타낸 것이다. 도 2를 참조하여 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료의 표면 구조에 대해 설명한다.
- [0088] 도 2의 EELS 이미지를 참고하면, 본 발명의 하이드록시아파타이트를 포함하는 첨가제는 양극 활물질 표면에 위치하며 공극 부분에 주로 위치하는 것일 수 있다.
- [0089] 이와 같이 양극 활물질 표면에 하이드록시아파타이트가 노출됨으로써, 하이드록시아파타이트는 리튬 이차전지내 전해질에 존재하는 불산성분과 효과적으로 반응하여, 양극 활물질 표면에 SEI가 형성되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0090] 양극 활물질과 하이드록시아파타이트는 분말 상태에서 물리적으로 혼합됨으로써 하이드록시아파타이트가 양극 활물질의 표면에 위치된 것을 특징으로 할 수 있다. 이때 양극 활물질의 표면에 위치시키기 위하여 하이드록시아파타이트를 양극 활물질을 물리적으로 혼합시킬 수 있다. 이때 물리적으로 혼합시키는 방법 중 하나는 저장도 밀링을 통한 혼합일 수 있다.
- [0091] 이때 양극 활물질의 표면에 위치하는 하이드록시아파타이트는 양극 활물질의 표면 상에 위치하여 층상(layered) 구조로 형성할 수 있으며, 아일랜드(island) 형태로 배치될 수 있다. 여기서, 아일랜드 형태란 소정의 부피를 갖는 반구형, 비구형, 또는 비정형의 형상이 불연속적으로 위치하는 형태를 의미하는 것일 수 있다.
- [0092] 또한 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로, 첨가제의 함량은 1 ~ 5 wt%, 바람직하게는 1 ~ 3 wt% 포함될 수 있다.
- [0093] 하이드록시아파타이트를 포함하는 첨가제의 중량이 지나치게 과량인 경우, 리튬 이차전지 양극소재의 단위 질량당 양극 활물질의 중량이 감소하고, 전극의 단위 부피당 활성 리튬의 양이 감소하여, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 용량 저하가 발생할 수 있다.

- [0094] 하지만, 하이드록시아파타이트를 포함하는 첨가제의 중량이 지나치게 소량인 경우, 불산 성분을 제거하는 첨가제의 효과가 미미할 수 있다. 따라서, 하이드록시아파타이트는 주어진 중량 범위를 만족하는 것 일 수 있다.
- [0095] 또한 하이드록시아파타이트를 포함하는 첨가제의 입도가 3 μm 이하(단, 0 μm 제외)인 입자일 수 있다.
- [0096] 첨가제의 입도가 3 μm 이하인 경우 양극 활물질의 표면에 효과적으로 위치할 수 있으며, 공극에 위치하기 용이해진다.
- [0097] 따라서 위와 같은 범위를 만족하는 것 일 수 있다.
- [0099] 도 3은 하이드록시아파타이트의 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석 이미지를 나타낸 것이고, 도 4는 본 발명 리튬 이차전지용 양극재료의 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석 이미지를 나타낸 것이다.
- [0100] 이를 참고하여 본 발명의 양극 활물질의 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석 결과를 설명한다.
- [0101] 도 3에 따르면, 하이드록시아파타이트는 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석시 32-33도 부근에 피크가 관찰된다.
- [0102] 도 4에 따르면, Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석시 하이드록시아파타이트가 첨가되지 않은 리튬 이차전지용 양극재료(Bare, HAP 0wt%)는 32-33도 부근에서 피크가 관찰되지 않는다. 하지만 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재료(HAP 3wt%)는 Cu K α 선을 이용한 X선 회절 각도(2θ)의 분석시 32-33도 부근에서 피크가 관찰되며, 이는 본 발명의 양극 활물질 표면에 위치하는 하이드록시아파타이트를 포함하는 첨가제에 의한 것임을 알 수 있다.
- [0103] 이러한 실험결과를 통해 본 발명의 리튬 이차전지 양극재료 표면에 하이드록시아파타이트를 포함하는 첨가제가 위치하는 것을 알 수 있다.
- [0105] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법을 나타낸 도면이다. 이를 참고하여 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료 제조방법을 설명한다.
- [0106] 우선, 양극 활물질을 준비하는 단계를 수행할 수 있다(S110).
- [0107] 합성원료로 LiH₂PO₄, Mn nitrate, Fe nitrate, citric acid, sucrose, ammonia solution를 준비할 수 있다. 금속 원료인 LiH₂PO₄와 전이금속 원료 및 citric acid와 sucrose를 1 : 0.2 : 0.1의 몰 비로 탈 이온수에 투입하여 교반할 수 있다.
- [0108] 이때, 용액에 ammonia solution을 투입하여 용액의 pH 2로 조절할 수 있다.
- [0109] 이러한 용액을 1000 rpm, 95도 (실험실 교반기 표시온도 : 250도)의 조건으로 교반하여 졸을 제작할 수 있다.
- [0110] 이후 점도가 높은 겔이 형성될 때까지 건조 후, 200도로 가열된 박스 퍼니스에 투입하여 완전 건조 시킬 수 있다.
- [0111] 다음으로, 건조된 분말이 담긴 통을 탭 (tap)하여 분말을 모은 후, 퍼니스를 400도로 가열하여 전처리 진행할 수 있다.
- [0112] 다음으로, 전처리된 분말과 피치카본 (pitch carbon) 및 도전제 (denka black)를 에탄올에 투입하여 한시간 동안 300 rpm으로 밀링을 진행할 수 있다. 밀링된 분말은 200도 컨벡션 오븐에서 건조할 수 있다.
- [0113] 다음으로, 아르곤/수소 4% 환경에서 680도 10시간 동안 건조된 분말의 열처리 진행하고, 열처리가 완료된 분말에 에탄올을 투입할 수 있으며, 한 시간 동안 300rpm으로 밀링하여 분쇄를 진행할 수 있다.
- [0115] 그 다음으로 하이드록시아파타이트를 포함하는 첨가제를 양극 활물질 표면에 위치시키는 단계를 수행할 수 있다 (S120).
- [0116] 하이드록시아파타이트 분말을 사용하기 전에 24시간 120도의 진공상태로 건조를 실시할 수 있다.
- [0117] 이때, 하이드록시아파타이트 분말은 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로, 첨가제의 함량이 1 ~ 5 wt%, 바람직하게

는 1 ~ 3 wt%가 되도록 정량할 수 있다.

- [0118] 이전의 양극 활물질을 준비하는 단계(S110)를 통해 제조된 양극 활물질 분말에 하이드록시아파타이트 분말을 첨가하여, 두 분말을 물리적으로 혼합시키는 방법으로 첨가제를 양극 활물질의 표면에 배치시킬 수 있다.
- [0119] 이때 밀링을 통해 두 분말을 물리적으로 혼합시킬 수 있으며, 밀링은 100~200RPM의 속도로 20~40분의 동안 수행될 수 있다. 바람직하게는 150RPM의 속도로 30분 동안 혼합시키는 것이 적절할 수 있다.
- [0120] 이후, 혼합된 결과물을 12시간 120도 진공상태로 건조를 실시할 수 있다.
- [0122] 이때, 상기의 제시된 방법들은 하나의 예시에 불과하며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0124] 이와 같은 방법 등을 통해 양극 활물질 표면에 하이드록시아파타이트가 위치하는 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0126] 이러한 양극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불 화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0127] 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 동일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0129] <음극>
- [0130] 음극활물질은 리튬 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료를 사용하여 형성할 수도 있다.
- [0131] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.
- [0132] 음극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 동일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0134] <전해질>
- [0135] 전해질은 리튬염일 수 있다. 리튬염은 리튬퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬테트라플루오르보레이트(LiBF₄), 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF₆), 리튬트리플루오르메탄설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF₆), 리튬트리플루오르메탄설포닐이미드(Li(CF₃SO₂)₂N), 또는 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 이들

중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용할 수 있다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로 메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡 시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸 란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세 토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸 -2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포시드, 1,3-프로판술포톤 등의 황 함유 화합물; 또는 상기 한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다. 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오 르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질 일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수 전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한 편, 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있 다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전 해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0137] <세퍼레이터>

[0138] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리 올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형 태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진 다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.

[0140] 이하, 본 발명의 일 실시예를 실시하기 위한 이차전지 실험예의 제조방법을 설명한다. 제시된 방법들은 하나의 예시에 불과하며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0142] <리튬 이차전지의 제조방법>

[0143] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수 납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 이차전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0145] [전극 제작 예]

[0146] 2% PVDF가 포함된 NMP 10g 과 본 발명의 리튬 이차전지 양극 재료 4.8g (활물질 : 도전제 : 바인더 = 90 : 6 : 4)을 2000 rpm 20분 3회 반복하여 교반하여 슬러리를 제작한다.

[0147] 알루미늄 호일에 슬러리를 도포하여 닥터 블레이드로 캐스팅 한다. 이때 두께는 호일 제외 150 μm 이다.

[0148] 이후, 120 $^{\circ}\text{C}$ 컨백션 오븐에서 건조 한다. 그 다음 2톤의 압력을 갖는 프레스로 30 μm 까지 순차적으로 압착하 고 100 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 하루 건조한다.

[0150] [전지 제작 예]

[0151] 전해질 (1M LiPF₆ in EC:DEC 7:3), 리튬금속, 분리막 (alumina coated PP) 을 준비하고, 상기 전극 제작 예에 따라 제작한 양극을 준비한다.

[0152] 우선, 전지의 바닥부분 (bottom)을 아래에 두고 양극을 올려둔다. 전해질을 20 μL 투입 후, 분리막 올린다. 가 스켓으로 분리막을 고정된 후, 전해질을 80 μL 투입 한다. 리튬금속이 부착된 집전체를 올려두고 스프링을 올

린 후, 캡을 덮고 셀을 결착시킨다.

[0153] 이후, 제작된 전지의 안정화를 위해 만나질 상온에 보관하여 코인전지 안전화 과정을 거친다.

[0155] [실시예]

[0156] 실시예 1

[0157] 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로, 하이드록시아파타이트가 1wt%가 되도록 정량하여 제조한 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료를 이용하여 코인전지를 제조한다.

[0159] 실시예 2

[0160] 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로, 하이드록시아파타이트가 3wt%가 되도록 정량하여 제조한 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료를 이용하여 코인전지를 제조한다.

[0162] 실시예 3

[0163] 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로, 하이드록시아파타이트가 5wt%가 되도록 정량하여 제조한 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 재료를 이용하여 코인전지를 제조한다.

[0165] [비교예]

[0166] 비교예 1

[0167] 하이드록시아파타이트를 첨가하지 않은 리튬 이차전지용 양극 재료(Bare, HAP 0wt%)를 이용하여 코인전지를 제조한다.

[0169] 이하는 실시예들과 비교예를 이용한 전지들을 비교한 실험데이터들이다.

[0170] 이때, 용량 유지율(Capacity retention)은 초기 충전용량으로 특정 횟수의 충방전사이클 반복 후 측정된 충전용량을 나눈 값을 의미한다.

[0172] <초기 용량/ ICE(Initial Coulombic Efficiency)>

[0173] 도 6은 실시예와 비교예들의 전지의 초기충전용량과 초기방전용량과 ICE(Initial Coulombic Efficiency)를 비교한 그래프이다.

[0174] 초기방전시에 초기방전용량과 그때의 전지의 전압을 측정하여 충방전 곡선을 나타낸 것으로, 이때 실험조건은 C-rate는 0.1C이며, 온도는 25°C 이다.

[0175] 도 6을 참조하면, 실시예들을 이용한 전지와 비교예를 이용한 전지의 ICE(Initial Coulombic Efficiency)의 차이는 크지 않았다.

[0176] 이를 통해 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재료가, 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로 첨가제의 중량 1 ~ 5 wt% 범위에서 우수한 초기 용량과 ICE(Initial Coulombic Efficiency)를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

표 1

	초기충전용량	초기방전용량	ICE
BARE(비교예 1)	171.79mAh/g	159.92mAh/g	93.09%
HAP 1%(실시예 1)	172.28mAh/g	157.38mAh/g	91.34%
HAP 3%(실시예 2)	168.58mAh/g	156.36mAh/g	92.74%
HAP 5%(실시예 3)	167.34mAh/g	153.08mAh/g	91.47%

[0179] 표 1은 실시예와 비교예들의 전지들의 초기충전용량, 초기방전용량, ICE(Initial Coulombic Efficiency)를 나타낸 표이다.

[0180] ICE(Initial Coulombic Efficiency)는 아래의 수학적 식 1을 통해 계산하였다.

[0181] [수학적 식 1]

[0182] ICE(Initial Coulombic Efficiency)

[0183]
$$=[\text{초기충전용량}/\text{초기방전용량}] \times 100(\%)$$

[0185] <율속 특성 (0.1 - 2C, 25 °C)>

[0186] 도 7은 실시예 1, 2 또는 3을 이용한 전지와 비교예를 이용한 전지의 C-rate에 따른 용량 특성을 비교한 그래프이다.

[0187] 충방전 사이클 진행에 따른 전지의 용량을 측정한 것으로, 이때 실험조건은 C-rate는 0.1C 에서 2.0C 이며, 온도는 25℃이다.

[0188] 도 7과 표 2를 참조하면, 실시예들을 이용한 전지는 비교예를 이용한 전지와 유사한 충방전 사이클 진행에 따른 용량 유지율(Capacity retention)을 보인다.

[0189] 이를 통해 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재료가, 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로 첨가제의 중량 1 ~ 5 wt% 범위에서 우수한 용량 유지율(Capacity retention)을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

표 2

[0190]

	0.1C	0.2C	0.5C	1.0C	2.0C	0.1C(회복)
BARE (비교예 1)	159.92mAh/g	154.65mAh/g	148.64mAh/g	144.72mAh/g	141.13mAh/g	158.85mAh/g
HAP 1% (실시예 1)	157.38mAh/g	151.40mAh/g	142.99mAh/g	139.61mAh/g	136.36mAh/g	153.56mAh/g
HAP 3% (실시예 2)	156.36mAh/g	151.38mAh/g	145.05mAh/g	141.21mAh/g	138.21mAh/g	154.96mAh/g
HAP 5% (실시예 3)	153.08mAh/g	147.87mAh/g	140.52mAh/g	135.35mAh/g	131.85mAh/g	150.25mAh/g

[0191] 표 2는 실시예와 비교예의 전지들의 C-rate에 따른 전지의 용량을 나타낸 표이다.

[0192] 0.1C(회복)은 방전 후 0.1C로 다시 충전했을 때의 충전 용량을 나타낸 것이다.

[0194] <상온수명특성 (0.5C, 25 °C)>

[0195] 도 8은 실시예 1 또는 2를 이용한 전지와 비교예를 이용한 전지의 상온 25℃ 에서의 용량 특성을 비교한 그래프이다.

[0196] 상온에서의 충방전 사이클 진행에 따른 전지의 용량을 측정한 것으로, 이때, 상온(25℃)에서 0.5C 의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li+/Li)에 이를 때 까지 정전류 충전 후, 정전압 모드에서 0.01V(vs. Li+/Li)를 유지하면서 0.01C의 전류에서 cut off 하여 정전압 충전하였다. 전압이 1.5V (vs. Li+/Li)에 이를 때까지 0.5C의 정전류로 방전하는 사이클을 100회 반복하였다.

[0197] 도 8에 따르면 실시예들을 이용한 전지는 비교예를 이용한 전지와 유사한 충방전 사이클 진행에 따른 용량 유지율(Capacity retention)을 보인다.

[0198] 이를 통해 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재료가, 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로 첨가제의 중량 1 ~ 5 wt% 범위에서 우수한 상온(25℃) 용량 유지율(Capacity retention)을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

표 3

	용량 유지율(Capacity Retention)
BARE 0% (비교예 1)	96.1%
HAP 1% (실시예 1)	96.1%
HAP 3% (실시예 2)	96.6%

[0200] 표 3은 실시예와 비교예들의 전지의 충방전사이클 100회 진행 후 용량유지율을 나타낸 표이다.

[0201] 용량유지율은 아래의 수학적식 2를 통해 계산하였다.

[0202] [수학적식 2]

[0203] 용량유지율

[0204]
$$= [100\text{번째 사이클에서 방전용량} / 1\text{번째 사이클에서의 방전용량}] \times 100(\%)$$

[0206] <고온수명특성 (0.5C)>

[0207] 도 9는 실시예 1 또는 2를 이용한 전지와 비교예를 이용한 전지의 고온 45℃에서의 용량 특성을 비교한 그래프이다.

[0208] 고온에서의 충방전 사이클 진행에 따른 전지의 용량을 측정한 것으로, 이때, 고온(45℃)에서 0.5C의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li+/Li)에 이를 때 까지 정전류 충전 후, 정전압 모드에서 0.01V(vs. Li+/Li)를 유지하면서 0.01C의 전류에서 cut off 하여 정전압 충전하였다. 전압이 1.5V (vs. Li+/Li)에 이를 때까지 0.5C의 정전류로 방전하는 사이클을 100회 반복하였다.

[0209] 도 9에 따르면 실시예 들을 이용한 전지는 비교예를 이용한 전지 보다 충방전 사이클 진행에 따른 더 높은 용량 유지율(Capacity retention)을 가진다.

[0210] 이를 통해 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재료가, 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로 첨가제의 중량 1 ~ 3 wt% 범위에서 우수한 고온(45℃) 용량 유지율(Capacity retention)을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0211] 하이드록시아파타이트로 인해 리튬 이차전지의 고온에서의 수명 특성이 향상된 것임을 확인할 수 있다.

표 4

	용량 유지율(Capacity Retention)
BARE (비교예 1)	90.2%
HAP 1% (실시예 1)	89.9%
HAP 3% (실시예 2)	94.0%

[0213] 표 4는 실시예와 비교예들의 전지의 충방전사이클 100회 진행 후 용량유지율을 나타낸 표이다.

[0214] 용량유지율은 아래의 수학적식 3를 통해 계산하였다.

[0215] [수학적식 3]

[0216] 용량유지율

[0217]
$$= [100\text{번째 사이클에서 방전용량} / 1\text{번째 사이클에서의 방전용량}] \times 100(\%)$$

[0219] <고율수명특성 (2.0C, 25 °C)>

[0220] 도 10은 실시예들과 비교예를 이용한 전지의 고율수명특성을 비교한 그래프이다.

- [0221] 고율에서의 충방전 사이클 진행에 따른 전지의 용량을 측정된 것으로 실험조건은 C-rate는 2.0C 이며, 온도는 25℃ 이다.
- [0222] 도 10에 따르면 실시예의 전지가 비교예의 전지 보다 더 높은 충방전 사이클 진행에 따른 용량 유지율(Capacity retention)을 보인다.
- [0223] 하이드록시아파타이트로 인해 리튬 이차전지의 높은 C-rate에서의 수명 특성이 향상된 것임을 확인할 수 있다.
- [0224] 이를 통해 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재료가, 전체 양극 재료 100 wt% 기준으로 첨가제의 중량 1 ~ 3 wt% 범위에서 우수한 고율수명특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

표 5

	용량 유지율(Capacity Retention)
BARE (비교예 1)	89.9%
HAP 1% (실시예 1)	90.4%
HAP 3% (실시예 2)	93.3%

[0226] 표 5는 실시예와 비교예들의 전지의 충방전사이클 100회 진행 후 용량유지율을 나타낸 표이다.

[0227] 용량유지율은 아래의 수학식 4를 통해 계산하였다.

[0228] [수학식 4]

[0229] 용량유지율

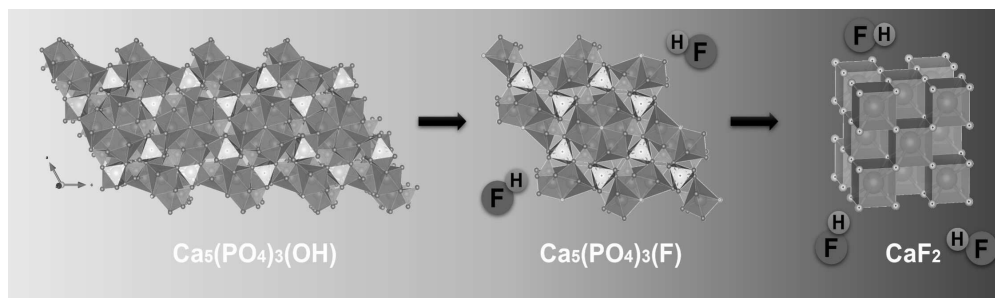
[0230]
$$=[100\text{번째 사이클에서 방전용량}/1\text{번째 사이클에서의 방전용량}]\times 100(\%)$$

[0232] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극 활물질의 표면 상에 위치하는 하이드로아파타이트가 전해질 부반응으로 형성된 불산을 제거할 수 있고, 전극의 표면에 SEI가 형성되는 것을 방지하여, 높은 전기전도도와 높은 수명특성을 가질 수 있고, 하이드록시아파타이트 첨가제가 첨가되어 양극 활물질의 중량이 감소하여도 리튬 이차전지의 용량감소는 거의 없거나 작으며, 또한 하이드록시아파타이트 첨가제의 화학적 및 구조적으로 상당히 안정하며, 열적 안정성이 우수한 특성으로 고온과 높은 C-rate에서도 높은 전기전도도와 높은 수명특성을 가질 수 있다.

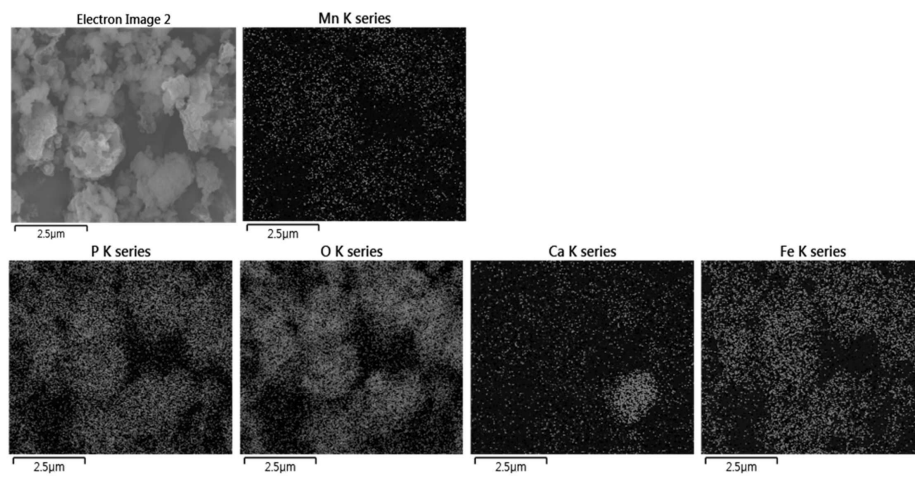
[0234] 상기의 상세한 설명은 모든 면에서 제한적으로 해석되어서는 아니되고 예시적인 것으로 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구항의 합리적 해석에 의해 결정되어야 하고, 본 발명의 등가적 범위 내에서의 모든 변경은 본 발명의 범위에 포함된다.

도면

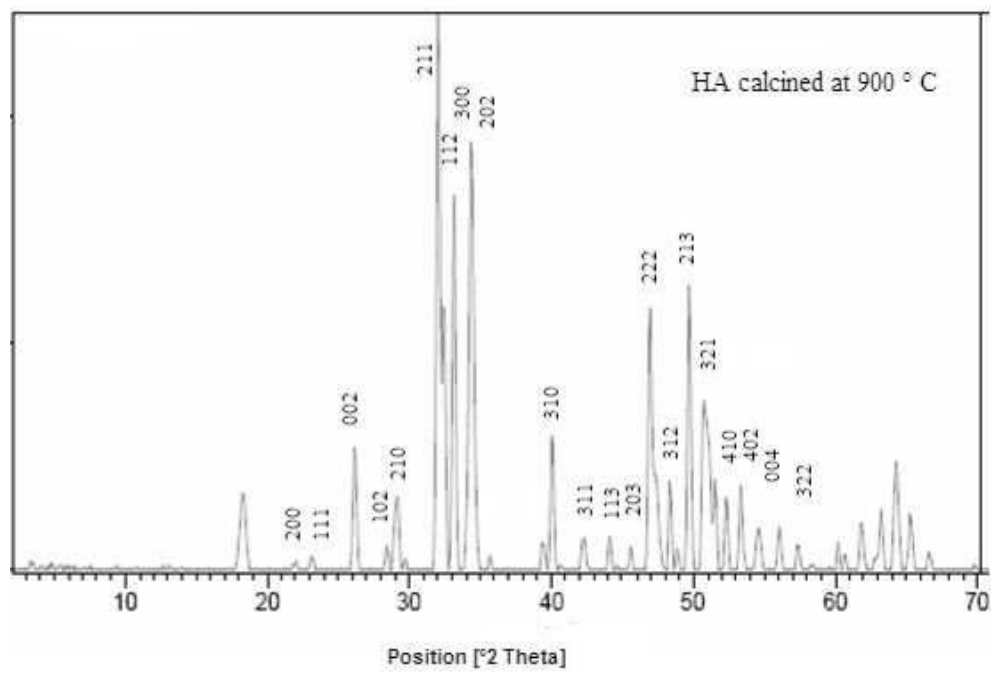
도면1



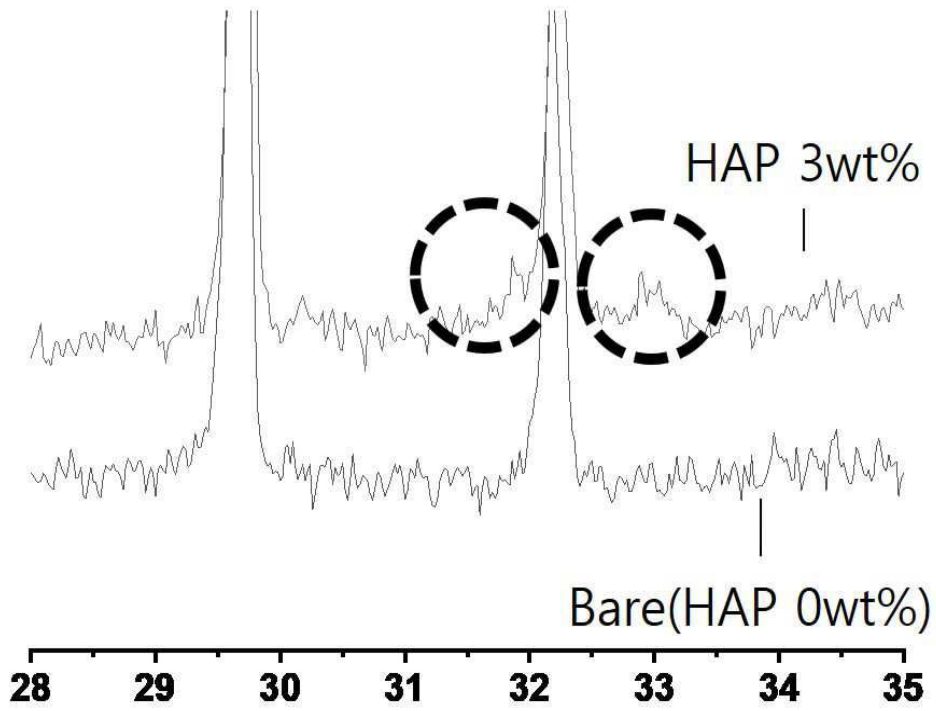
도면2



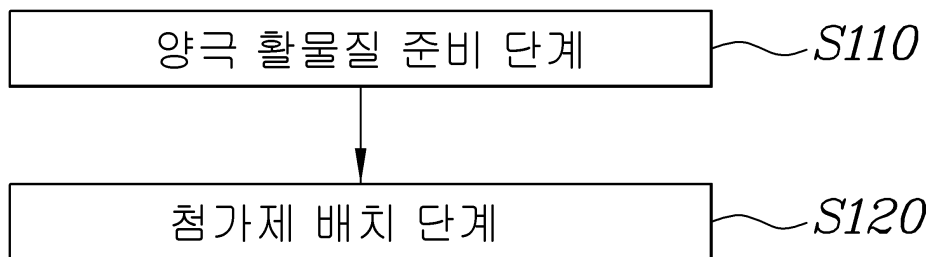
도면3



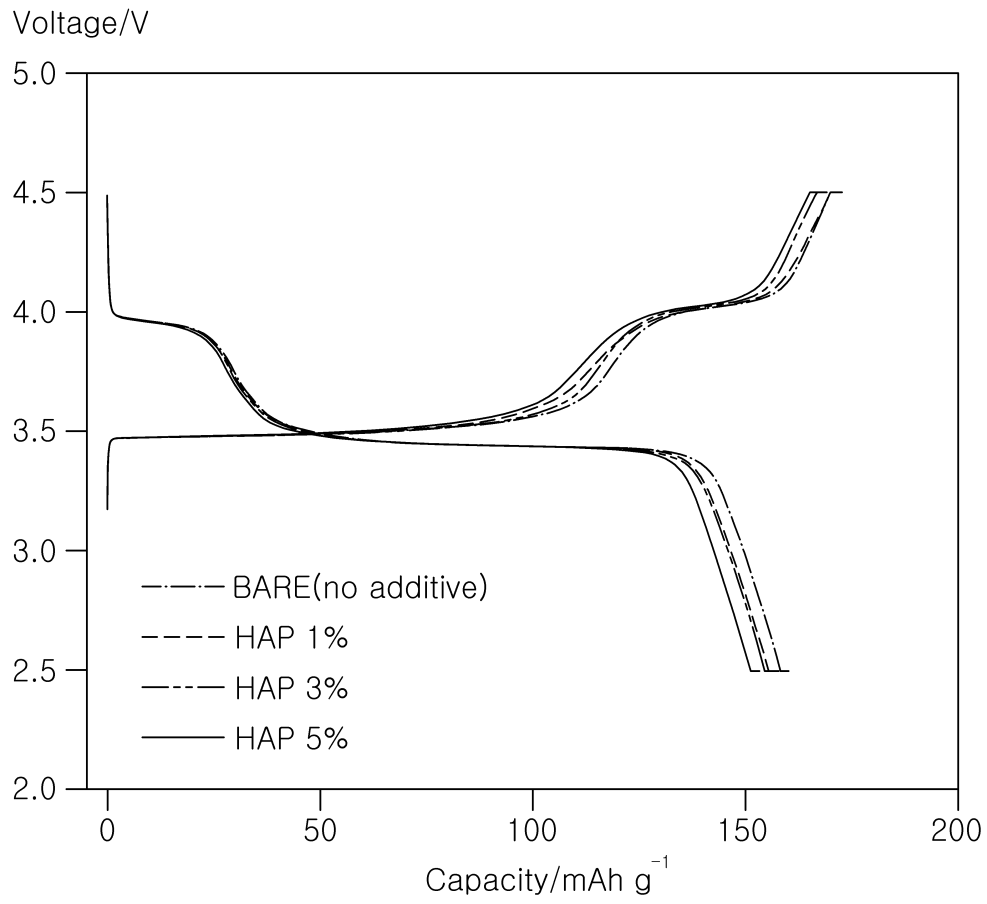
도면4



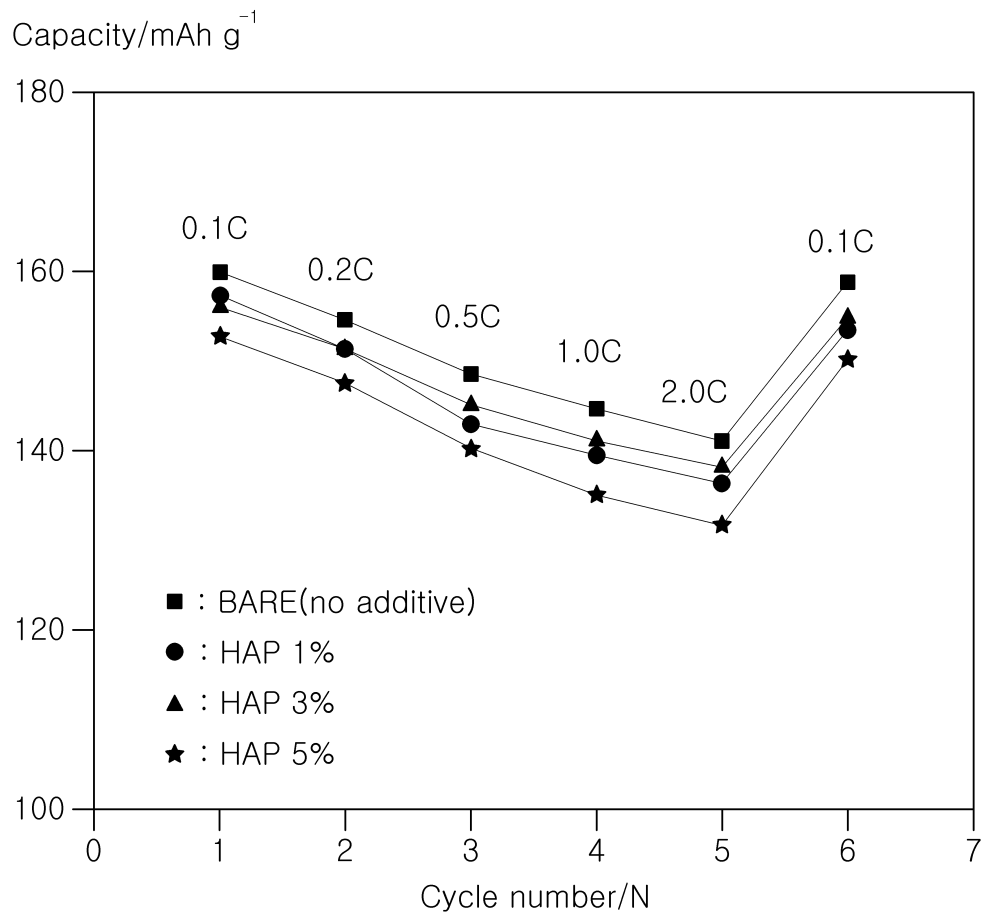
도면5



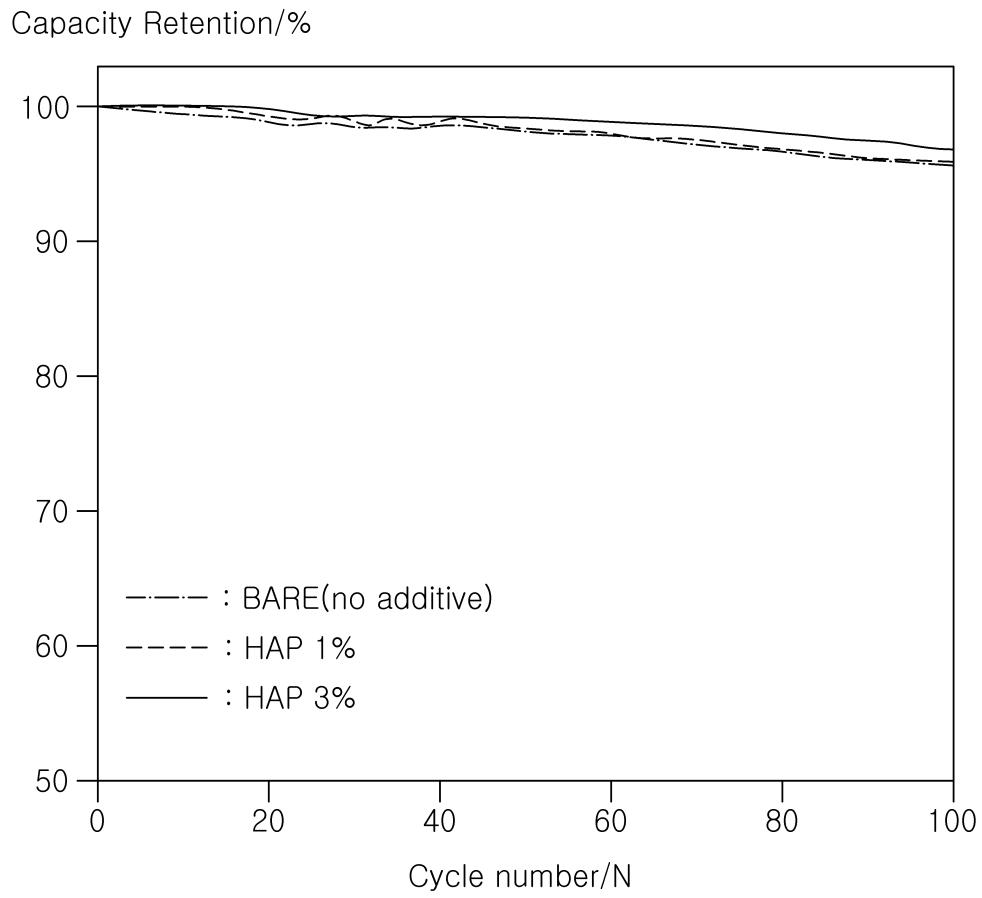
도면6



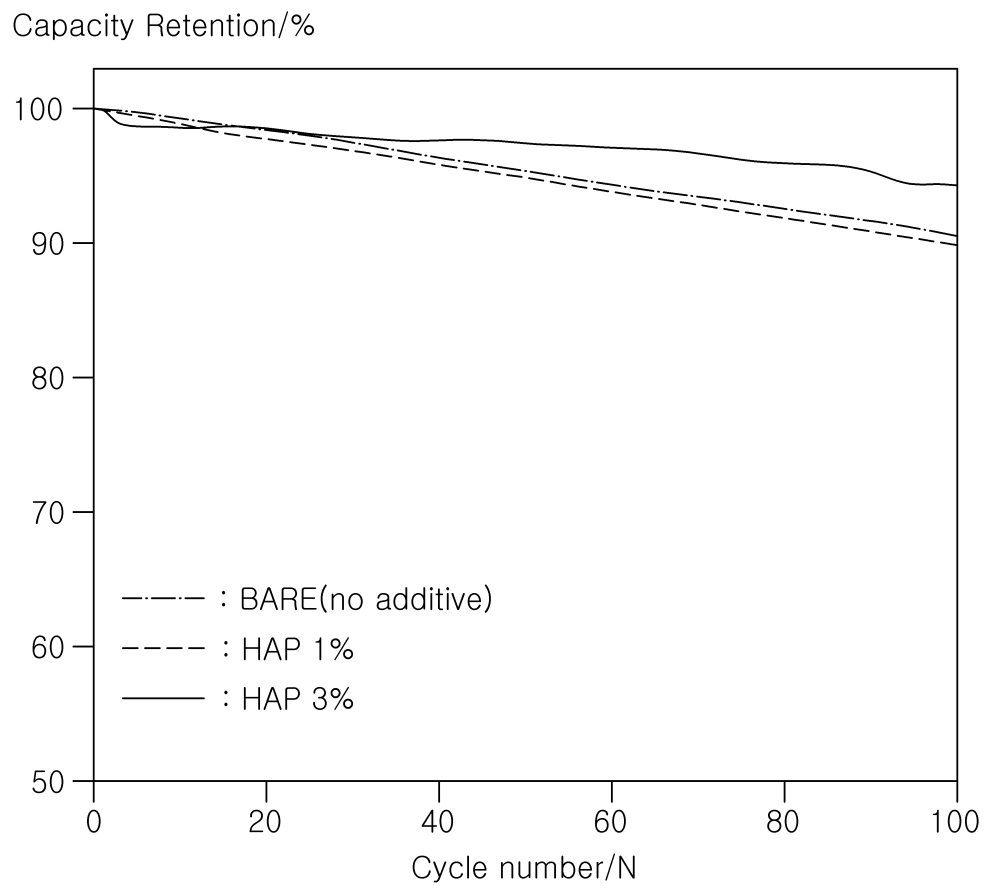
도면7



도면8



도면9



도면10

