(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0157187
(43) 공개일자 2024년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0053662
(22) 출원일자 2023년04월25일
심사청구일자 2023년04월25일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
송승완
세종특별자치시 다솜로 290, 304동 401호 (어진동, 한뜰마을3단지)
박성준
대전광역시 서구 탄방로 52, 301호 (탄방동)
안기훈
대전광역시 유성구 문화원로47번길 41, 302호 (궁동)
(74) 대리인
특허법인오암

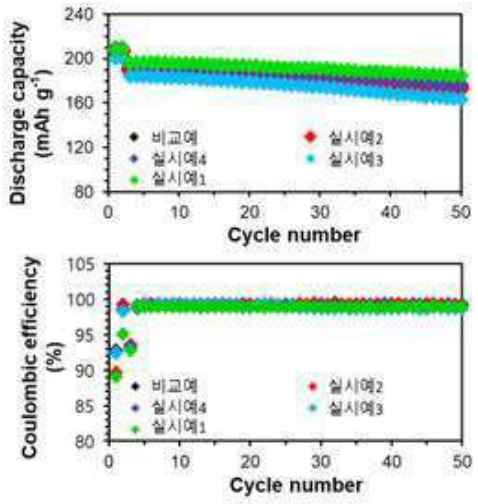
전체 청구항 수 : 총 31 항

(54) 발명의 명칭 **고속 충전 성능이 향상된 이차전지용 양극활물질과 이를 포함하는 리튬 이차전지 및 그 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 고함량 니켈을 포함하고 고속충전이 가능한 양극활물질, 이러한 고속충전용 양극활물질의 제조를 위한 저온공정이 포함된 제조방법, 이렇게 제조된 양극활물질을 포함하는 양극으로 구성된 고용량 고속충전용 리튬이차전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
H01M 2300/0017 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711157224
과제번호	2019R1A2C1084024
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구사업
연구과제명	안전한 에너지저장장치용 불연성 유기계 전해액 시스템 개발 및 계면반응기작 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2019.09.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 리튬복합산화물을 포함하고, 층상(layered) 구조를 갖는 고속 충전 리튬 이차전지용 양극활물질

[화학식 1]

$Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$

(상기 화학식 1에서 $0.8<a<1.1$, $0.5\leq b<0.7$, $0.1<c\leq 0.3$, $0.1<d\leq 0.3$ 및 $b+c+d=1$)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 결정에 대하여 a축 격자상수는 2.857 내지 2.861Å이고, c축 격자상수는 14.170 내지 14.210 Å인 양극활물질

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 결정에 대하여 육방정계 단위셀(hexagonal unit cell)의 셀부피(cell volume)는 100.30 내지 100.70$Å^3$ 인 양극활물질

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 결정에 대하여 층간거리(Å)는 4.730 내지 4.790인 양극활물질

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 직경은 6㎛ 내지 12㎛인 양극활물질

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 표면에 있는 니켈 이온은 Ni^{3+}가 70% 내지 80%, Ni^{2+}가 20% 내지 30%로 구성되며, 망간 이온은 Mn^{4+}가 85% 내지 100%인 양극활물질

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 XRD 회절패턴에서 $(I_{102}+I_{006})/I_{101}$ 값이 0.53 내지 0.56인 양극활물질

청구항 8

상기 제1항의 화학식1로 표시되는 고속 충전용 양극활물질을 제조하는 방법에 있어서, 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 리튬금속산화물을 유기용매에 담지한 뒤 저온처리하여 양극활물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 양극활물질 제조방법

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기용매는 알코올계 용매, 케톤계 용매, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 저온처리는 1 내지 120 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 저온처리는 0 내지 -40℃에서 수행하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법

청구항 12

제1항 및 제7항 중 어느 한 항의 양극활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 함께 사용 가능한 음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막; 및

전해질을 포함하는 리튬 이차전지

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속, 탄소재 및 금속화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 탄소재는 연화탄소, 경화탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 키시 흑연, 열분해 탄소, 탄소 미소구체, 액정피치, 액정피치계 탄소섬유 및 석유와 석탄계 코크스, 탄소나노튜브, 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 금속화합물은 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, Ba과 이들의 산화물로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 분리막은 다공성 고분자 필름 및 부직포 중에서 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 다공성 고분자 필름은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 부직포는 고융점의 유리 섬유 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유로 형성된 부직포인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 전해질은 고분자계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 비수 전해액으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 고분자계 고체 전해질은 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질 및 유기용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 고체 고분자 전해질에 포함되는 고분자 수지는 폴리에테르계, 폴리카보네이트계, 아크릴레이트계, 폴리실록산계, 포스파젠계, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신, 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 고분자 겔 전해질에 포함되는 고분자 수지는 PVC(Polyvinyl chloride)계, PMMA(Poly(methyl methacrylate))계, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리불화비닐리덴-육불화프로필렌(polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene : PVdF-HFP)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 23

제20항에 있어서,

상기 리튬염의 음이온으로 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $B(C_2O_4)_2^-$, $F_2BC_2O_4^-$, $PF_4(C_2O_4)^-$, $PF_2(C_2O_4)_2^-$, $P(C_2O_4)_3^-$, $PO_2F_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $F_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 24

제19항에 있어서,

상기 황화물계 고체 전해질은 결정성 고체 전해질, 유리질 고체 전해질, 유리 세라믹 고체 전해질 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 25

제19항에 있어서,

상기 산화물계 고체 전해질은 LLZO계, LLT계, LISICON계, LATP계, 인산염계로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 26

제19항에 있어서,

상기 비수 전해액은 리튬염, 유기용매 및 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CxF_2x+1SO_2)(CyF2y+1SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$,$LiP(C_2O_4)_3$ 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 28

제26항에 있어서,

상기 리튬염은 0.1M 내지 60M의 농도로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 29

제26항에 있어서,

상기 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 무수물(안하이드라이드)계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 아미드계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 30

제26항에 있어서,

상기 첨가제는 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로판 설톤(PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate, ES), 리튬플루오르포스페이트 (LiPO2F2),리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

청구항 31

제12항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 리튬 이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 이차전지, 리튬 금속 폴리머 이차전지, 리튬 금속 이차전지, 리튬이온 전고체전지 또는 리튬 금속 전고체전지 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 상세하게는 리튬 금속 산화물 계열의 양극활물질, 이의제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 전기 자동차, 중대형 에너지 저장 시스템, 및 고에너지밀도가 요구되는 휴대 기기의 등장으로 리튬 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있으며, 특히 전기 자동차 보급과 시장이 확대되면서 전기차를 빠르게 충전하기

위한 기술, 즉 이차전지의 고속충전 성능 향상에 초점이 맞추어지고 있다.

[0003] 하이 니켈 양극 소재는 에너지 밀도도 높고 가격 경쟁력도 우수하지만, 소재 안정성이 높지 않아 합성이 까다롭고, 수명이 짧다는 문제가 존재한다. 따라서 양극활물질 중 우수한 가역용량은 유지하면서 동시에 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로, 니켈의 일부를 코발트, 망간으로 치환한 니켈-코발트-망간계 리튬 복합 전이금속 산화물이 개발되었다.

[0004] 고에너지밀도 리튬 이차전지에 사용되는 양극활물질의 특성을 향상시키기 위해 다양한 연구가 진행되고 있는데, 예를 들어, 대한민국 특허공개공보 10-2017-0060515에는 양극활물질 입자 표면에 나노 입자를 코팅하여 양극활물질과 전해액 사이에서 발생할 수 있는 부반응을 억제함으로써 이차전지의 수명 및 효율 특성을 개선시키는 기술이 개시되어 있다. 또한, 대한민국 특허공개공보 10-2406774에서는 양극활물질의 표면을 이종원소로 도핑하여 표면부의 결정구조를 내부와 다르게 함으로써 고안정성과 충/방전 횟수에 따른 수명 저하를 지연시키는 기술이 개시되어 있다.

[0005] 이에 더하여 통상적인 이차전지의 효율성 및 최적화를 유지하며, 고속충전에 적합한 이차전지 양극용 하이니켈 양극활물질 소재의 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 10-2017-0060515

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 10-2406774

(특허문헌 0003) 미국 공개특허공보 2022-0359870 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 새로운 방법을 이용하여 고함량 니켈을 포함하는 양극활물질의 결정구조를 다르게 제조함으로써, 용량특성과 함께 빠른 충전 속도 및 충/방전 횟수에 따른 수명 저하를 최소화시킬 수 있는 양극활물질과 그 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬복합산화물을 포함하고, 층상(layered) 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질이다.

[0009] [화학식 1]

[0010] $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$

[0011] (상기 화학식 1에서 $0.8<a<1.1$, $0.5\leq b<0.7$, $0.1<c\leq 0.3$, $0.1<d\leq 0.3$ 및 $b+c+d=1$)

[0012] 본 발명의 양극활물질은 *a*축 격자상수가 2.857 내지 2.861Å이고, *c*축 격자상수는 14.170 내지 14.210Å이다.

[0013] 본 발명의 양극활물질의 결정에 대하여 육방정계 단위셀(hexagonal unit cell)의 셀부피(cell volume)는 100.30 내지 100.70$Å^3$ 이고, 층간거리(Å)는 4.730 내지 4.790이며, 직경은 6㎛ 내지 12㎛인 것을 특징으로 한다.

[0014] 본 발명의 양극활물질은 XRD 회절패턴에서 $(I_{102}+I_{006})/I_{101}$ 값이 0.53 내지 0.56의 범위를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0015] 본 발명의 양극활물질의 표면에 있는 니켈 이온은 Ni^{3+}가 70% 내지 80%, Ni^{2+}가 20% 내지 30%로 구성되며, 망간 이온은 Mn^{4+}가 85% 내지 100%인 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 양극활물질은 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 리튬금속산화물을 유기용매에 담지한 뒤 저온처리하는 방법으로 제조한다.

[0017] 제조방법에서 사용하는 유기용매는 알코올계 용매, 케톤계 용매, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0018] 저온처리는 1 내지 120 시간 동안, 0 내지 -40℃에서 수행할 수 있다.

[0019] 본 발명의 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 양극과 음극, 분리막 및 전해질로 구성된다.

[0020] 본 발명의 이차전지에서 음극은 리튬 금속, 탄소재 및 금속 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0021] 탄소재는 연화탄소, 경화탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 키시 흑연, 열분해 탄소, 탄소 미소구체, 액정피치, 액정피치계 탄소섬유 및 석유와 석탄계 코크스로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 금속화합물은 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, Ba로 이루어진 군에서 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0022] 리튬 이차전지의 분리막은 다공성 고분자 필름 및 부직포 중에서 어느 하나를 포함한다. 다공성 고분자 필름은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조할 수 있고, 부직포는 고융점의 유리 섬유 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유로 형성된 부직포인 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명의 리튬 이차전지에 사용하는 전해질은 고분자계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 비수 전해액 중에서 선택할 수 있다.

[0024] 고분자계 고체 전해질은 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질 또는 유기용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질 중에서 선택할 수 있는데, 고체 고분자 전해질에 포함되는 고분자 수지로는 폴리에테르계, 폴리카보네이트계, 아크릴레이트계, 폴리실록산계, 포스파젠계, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신, 폴리 에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등을 예로 들 수 있다.

[0025] 고분자 겔 전해질에 포함되는 고분자 수지로는 PVC(Polyvinyl chloride)계, PMMA(Poly(methyl methacrylate))계, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리불화비닐리덴-육불화프로필렌(polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene : PVdF-HFP) 중에서 선택할 수 있다.

[0026] 고체 전해질을 구성하는 리튬염의 음이온으로 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $B(C_2O_4)_2^-$, $F_2BC_2O_4^-$, $PF_4(C_2O_4)^-$, $PF_2(C_2O_4)_2^-$, $P(C_2O_4)_3^-$, $PO_2F_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $F_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^-, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택할 수 있다.

[0027] 고체 전해질 중 상기 황화물계 고체 전해질은 결정성 고체 전해질, 유리질 고체 전해질, 유리 세라믹 고체 전해질 중 하나를 선택할 수 있고, 산화물계 고체 전해질은 LLZO계, LLT계, LISICON계, LATP계, 인산염계로 이루어진 군에서 선택할 수 있다.

[0028] 본 발명의 리튬 이차전지에 사용되는 비수 전해액은 리튬염, 유기용매 및 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 한다. 비수 전해액에 포함되는 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(CxF_2x+1SO_2)(CyF2y+1SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, $LiPO_2F_2$,$LiP(C_2O_4)_3$ 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있고, 리튬염은 0.1M 내지 60M의 농도로 포함되는 것을 특징으로 한다.

[0029] 비수 전해액의 유기용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 무수물(안하이드라이드)계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 아미드계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되

는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0030] 전해액에 포함되는 첨가제는 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐렌 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로판 설톤(PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate, ES), 리튬플루오르포스페이트 (LiPO2F2), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나 이에 한정하지 않는다.

[0031] 이렇게 제조된 리튬 이차전지는 리튬 이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 이차전지, 리튬 금속 폴리머 이차전지, 리튬 금속 이차전지, 리튬이온 전고체전지 또는 리튬 금속 전고체전지 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은 고함량 니켈을 포함하여 용량특성을 개선할 수 있고, 격자상수 및 단위부피의 변화에 의해 내부 구조가 안정화되어 이를 포함하는 전지의 충방전에 따른 수명 특성이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 저온공정 용매 조건에 따른 충방전 테스트 결과이다.

도 2는 저온공정 온도 조건에 따른 충방전 테스트 결과이다.

도 3은 전해액 조건에 따른 충방전 테스트 결과이다.

도 4는 충방전 속도에 따른 테스트 결과이다.

도 5은 저온공정 전후의 양극활물질을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다.

도 6은 X-선 광전자 분광법(XPS)을 이용하여 표면 전이금속의 전자 상태를 조사한 결과이다.

도 7는 저온공정에 의한 구조변화를 관찰하기 위한 XRD 패턴이다.

도 8은 저온공정 전후 양극활물질의 고분해능 투과현미경(HRTEM)으로 관찰한 결과이다.

도 9은 저온공정 전후 양극활물질의 Galvanostatic intermittent tirtration technique (GITT) 곡선을 나타낸 결과이다.

도 10은 충/방전 사이클 수명 특성 평가를 나타낸 결과이다.

도 11는 임피던스 분광법으로 계면저항 변화를 분석한 결과이다.

도 12는 300회 사이클 후 양극활물질의 입자 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다.

도 13은 300회 사이클 후 구조 변화를 관찰하기 위한 XRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하, 예시적인 구현예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질, 그 제조방법 및 이를 포함한 리튬이차전지에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0035] 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.

[0036] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0037] 일 구현예에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0038] [화학식 1]

[0039] $Li_aNi_bCo_cMn_dO_2$

[0040] 화학식 1에서 $0.8<a<1.1$, $0.5\leq b<0.7$, $0.1<c\leq 0.3$, $0.1<d\leq 0.3$ 및 $b+c+d=1$이다. 상기 제1 양극활물질은 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 삼원계 양극활물질로서, 니켈 함량이 높은 양극활물질인 것이다.

[0041] 니켈은 리튬 이차전지의 용량과 연관된 금속이고, 코발트(Co)는 리튬 이차전지의 전도성 또는 저항과 연관된 금속이며, 망간(Mn)은 리튬 이차전지의 기계적, 전기적 안정성과 관련된 금속이다.

[0042] 니켈의 함량이 높을수록 리튬 이차전지의 용량 및 출력이 향상될 수 있으나, 니켈의 함량이 지나치게 증가하는 경우 외부 물체에 의한 관통 발생 시 발화, 단락 등의 불량이 충분히 억제되지 않아 안정성 측면에서 불리할 수 있다. 이러한 불안정성을 보완하기 위해 망간(Mn)을 함께 입자 내에 전체적으로 분포시켜 리튬 이차전지의 수명을 증가시킬 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물 입자는 니켈, 코발트, 및 망간을 주성분으로 함으로서, 출력, 용량, 수명 및 안정성에 있어서 균형 잡힌 특성을 나타낼 수 있다.

[0043] 니켈 몰분율의 하한이 0.5 미만인 경우, 용량 및 출력이 저하될 수 있고, 상한은 높을수록, 수명 저하, 기계적 불안정이 초래될 수 있으므로 0.5 내지 0.7이 바람직하다.

[0045] **1. 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법**

[0046] 먼저, 상기 화학식 1을 가지는 리튬 금속 산화물 양극활물질을 준비한다. 양극활물질은 졸겔법, 공침법, 고상법, 수열합성법 등 다양한 제조 공정을 통해 제조할 수 있고 이에 제한되지 않는다. 상기 리튬 금속 산화물 양극활물질을 유기용매에 담지한 뒤 저온처리하고 건조하여 신규 양극활물질을 제조한다. 리튬 금속 산화물을 담지하는 유기용매로는 알코올계, 케톤계, 선형 카보네이트계, 선형 에스테르계, 선형 에테르계로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 특히 EMC(Ethyl methyl carbonate)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0047] 저온처리의 온도는 0 내지 -40도의 온도에서 수행한다. 0도 이상의 온도에서는 초기 쿨롱효율이 감소하고 -40도 이하의 온도에서는 용량유지율이 더이상 증가하지 않는다.

[0048] 저온처리 시간은 1시간 내지 120시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 1시간 미만으로 처리하는 경우 양극활물질의 구조적 변화가 나타나지 않고, 120시간 이상 처리 시 용량유지율이 오히려 감소한다. 구체적으로는 36시간 내지 60시간 동안 처리하는 것이 가장 바람직하다.

[0050] **2. 리튬 이차전지의 제조 방법**

[0051] 상기 방법에 의하여 제조된 신규 양극활물질을 전자전도 통로인 도전재 및 구성요소들에 대하여 결합력을 제공하는 바인더와 일정한 비율로 혼합한 후 유기용매인 NMP(N-methyl pyrollidone)를 사용하여 슬러리를 제조하는 습식 공정을 사용한다. 제조된 슬러리를 전기가 모이는 집전체에 코팅한 후 압축 및 건조하면 리튬 이차전지의 양극을 얻을 수 있다. 건식 공정의 경우 NMP 기반 슬러리를 제조할 필요가 없다.

[0052] 양극 제조에 사용되는 도전재는 전기화학소자에서 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 물질이면 특별한 제한이 없다. 카본블랙(carbon black), 흑연, 탄소섬유, 그래핀, 탄소나노튜브 등과 같은 탄소계열 도전재 또는 주석, 산화주석, 산화티타늄 등 금속분말, 도전성 금속산화물, 유기 도전재 등을 사용할 수 있다.

[0053] 바인더는 통상적으로 사용되는 바인더 고분자가 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, styrene butadiene rubber), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (CMC, carboxyl methyl cellulose), 폴리테트라플루오로에틸렌 (polytetrafluoroethylene, PTFE) 등이 사용될 수 있다.

[0054] 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 양극활물질과 바인더 고분자가 용이하게 접착할 수 있는 금속이면서, 전기화학소자의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 구체적으로 양극용 집전체의 비제한적인 예로는 스테인리스강, 알루미늄, 니켈, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체, 전극조립체를 함침시키는 전해액을 포함한다.

[0057] 상기 양극과 함께 사용 가능한 음극은 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물, 리튬티타늄산화물 등 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0058] 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, 인조 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 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 대표적이며, 그래핀, 탄소나노튜브 등 일 수 있다.

[0059] 금속 화합물로는 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, Ba 등의 금속 원소를 1종 이상 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 단체, 합금, 산화물(SiO, TiO_2, SnO_2 등), 질화물, 황화물, 붕화물, 리튬과의 합금 등, 어떤 형태로도 사용할 수 있지만, 단체, 합금, 산화물, 리튬과의 합금은 고용량화될 수 있다. 그중에서도, Si, Ge 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 함유할 수 있고, Si 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 전지를 더 고용량화할 수 있다.

[0060] 음극용 집전체의 비제한적인 예로는 스테인레스강, 티탄, 구리, 금, 니켈, 알루미늄 및 이들의 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며 이 물질들로 이루어진 기재들을 적층하여 사용할 수도 있다.

[0061] 양극 및 음극 사이의 분리막은, 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있고, 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 형성된 부직포를 포함할 수도 있다.

[0062] 리튬 이차전지용 전해질로는 고체 전해질 또는 비수 전해액을 사용할 수 있다.

[0063] 고체 전해질은 고분자계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질 단독 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.

[0064] 상기 고분자계 고체 전해질은 각각 독립적으로 용매화된 리튬염에 고분자 수지가 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질이거나, 유기 용매와 리튬염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함유시킨 고분자 겔 전해질일 수 있다.

[0065] 고분자계 고체 전해질은 예를 들어, 고분자 수지로 폴리에테르계 고분자, 폴리카보네이트계 고분자, 아크릴레이트계 고분자, 폴리실록산계 고분자, 포스파젠계 고분자, 폴리에틸렌 유도체, 알킬렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체, 또는 이들 중 2종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 고분자 겔 전해질은 리튬염을 포함하는 유기 전해액과 고분자 수지를 포함하는 것으로서, 상기 유기 전해액은 고분자 수지의 100 중량부 대비 60~400 중량부를 포함할 수 있다. 겔 전해질에 적용되는 고분자 수지는 특정한 성분으로 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, PVC(Polyvinyl chloride)계, PMMA(Poly(methyl methacrylate))계, 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리불화비닐리덴-육불화프로필렌(polyvinylidene fluoride hexafluoropropylene : PVdF-HFP) 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 황화물계 고체 전해질은 전해질 성분 중 황원자를 포함하는 것으로서 특별히 구체적인 성분으로 한정되는 것은 아니며, 결정성 고체 전해질, 비결정성 고체 전해질(유리질 고체 전해질), 유리 세라믹 고체 전해질 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0068] 산화물계 고체 전해질은 페롭스카이드 구조의 LLZO계, LLT계, LISICON, LATP계, LiPON과 같은 인산염계 등을 적절하게 선택하여 사용할 수 있으며, 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 한편, 비수 전해액은 유기용매와 리튬염 및 첨가제를 포함할 수 있으며, 리튬염은 리튬 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-, $N(CN)_2^-$, BF_4^-, ClO_4^-, PF_6^-, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $B(C_2O_4)_2^-$, $F_2BC_2O_4^-$, $PF_4(C_2O_4)^-$, $PF_2(C_2O_4)_2^-$, $P(C_2O_4)_3^-$, $PO_2F_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $F_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$,

$(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상을 포함할 수 있다.

[0070] 리튬 이차전지용 전해액 중 리튬염의 농도는 당업계에서 통상적으로 사용되는 수준으로 조절될 수 있으며, 구체적으로 0.1M 내지 60M, 보다 좋게는 0.5M 내지 10M, 더욱 좋게는 1.0M 내지 1.5M인 것이 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.1M 미만이면 리튬 양이온의 이온전달 특성을 확보할 수 없고, 60M을 초과하는 경우 비수성 전해액의 점도가 증가하여 이차전지의 저온 특성 및 젖음 특성이 저하되고, 그로 인해 전지 성능이 저하된다.

[0071] 비수 전해액의 유기용매는 리튬 이차전지용 비수 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 무수물(안하이드라이드)계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 아미드계 용매, 비양성자성 용매 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0072] 첨가제는 전극 표면에서 고체 전해질 경계면(SEI, Solid-Electrolyte Interface)이라고 칭하는 얇은 피막을 신속하게 형성시키고, 이를 안정적으로 유지하기 위해 사용된다. 음극 표면에 형성된 SEI는 음극 층상 구조의 박리를 억제하고, 음극 표면에서 전해액이 직접 반응하는 것을 막아 음극을 안정화 할 수 있다. 또한, 양극 표면에 형성된 SEI는 양극-전해액 계면에서 전해액이 산화되는 것을 막고, 니켈금속이 용출되는 것을 차단하여 과니켈 NCM 소재가 적용된 리튬 이차전지의 안정성을 높일 수 있다. 첨가제로는 비닐 카보네이트(VC), 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC), 프로판 설톤(PS), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 에틸렌 설페이트(ethylene sulfate, ES), 리튬플루오로포스페이트 (LiPO2F2), 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB) 및 이들의 혼합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 상기 예시에 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 첨가제의 함량은 원하는 물성에 따라 전해액의 0.1 내지 10 중량%일 수 있고, 가장 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%일 수 있다. 0.1 중량% 미만이면 리튬이온전지의 사이클 특성 및 내구성을 증가시키는 역할을 할 수 없고, 10중량%를 초과하면 SEI가 지나치게 두꺼워져 리튬이온전지가 열화되는 원인으로 작용할 수 있다.

[0073] 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0074] 이때, 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 이차전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터 소자와 같은 커패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 이차전지 중 리튬 이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 이차전지, 리튬 금속 폴리머 이차전지, 리튬 금속 이차전지, 리튬이온 전고체전지 또는 리튬 금속 전고체전지가 바람직하다.

[0075] 상기 리튬 이차전지는 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수 있다.

[0076] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0078] **3. 실시예 및 비교예**

[0079] **(1) 리튬이차전지용 양극활물질의 제조**

[0080] 저온 공정을 거치지 않은 리튬 금속 산화물 입자($LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$)을 비교예로 하고, 이를 하기 표1에 표시한 조건으로 유기용매에 담지한 뒤 저온처리하여 실시예1 내지 실시예4로 하였다. 저온 처리 후 원심분리기를 이용하여 양극활물질과 유기용매를 분리하고 110 ℃ 진공오븐에서 유기용매를 제거 및 건조하여 양극활물질 분말을 획득하였다.

표 1

[0081]

구분	양극활물질 내 전이금속 비율 (Ni : Co : Mn)	유기용매	저온공정 시간 (hr)	저온공정 온도 (℃)

비교예	6 : 2 : 2	-	-	-
실시예1		EMC	48	-20
실시예2		Acetone		
실시예3		DMC		
실시예4		Ethanol		

[0083] **(2) 양극의 제조**

[0084] $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$을 80중량%, 도전재로서 super-P(Timcal)를 10중량%, 바인더 고분자로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, Kureha)를 10중량%를 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP, Samchun Chemical)에 첨가하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 양극활물질 슬러리를 doctor blade를 이용하여 3.5mg/cm^2 의 로딩레벨로 알루미늄 집전체 상에 균일하게 코팅한 뒤 110℃의 진공 오븐에서 12시간 건조하여 리튬이차전지용 양극을 제조하였다.

[0086] **(3) 리튬이차전지의 제조**

[0087] 비교예 또는 실시예1의 양극활물질을 이용하여 제조된 양극 및 리튬 금속 음극을 적층하고 양극과 음극 사이에 분리막(폴리에틸렌, 두께 13㎛)를 개재하고 아래 전해액1 또는 전해액2를 주입하여 코인형 리튬 이차전지를 제작하였다.

[0088] 전해액1은 상용전해액(traditional electrolyte)으로서 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethyl methyl carbonate)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$를 용해 시킨 후 전해액 총 중량 대비 2중량%의 FEC (fluoroethylene carbonate)를 첨가한 것이다.

[0089] 전해액2는 불연전해액(TFA-based electrolyte)으로서 PC (propylene carbonate)와 TFA (trifluoroacetic acid)를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 1M $LiPF_6$를 용해 시킨 후 전해액 총 중량 대비 2중량%의 FEC (fluoroethylene carbonate)를 첨가한 것이다.

[0091] **실시예5**

[0092] 실시예1의 양극활물질을 이용하여 제조된 양극과 전해액1을 포함하는 리튬 이차전지를 제작하였다.

[0094] **실시예6**

[0095] 실시예1의 양극활물질을 이용하여 제조된 양극과 전해액2을 포함하는 리튬 이차전지를 제작하였다.

[0097] **4. 전지 특성 평가**

[0098] 저온처리 전후 양극활물질의 전기화학적 성능 평가를 위해 리튬 금속을 상대전극(counter electrode)으로 하고 제조된 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 양극을 작업전극(working electrode)으로 하여 2016 타입의 코인셀을 제작하고 전극 간 물리적인 접촉 방지를 위해 분리막을 사용하였다.

[0099] 전기화학적 성능 평가는 다채널 충전/방전기를 사용하여 180mA/g의 전류밀도를 1C(충전 1시간 소요)으로 하여 45℃에서 정전류 방식(constant current)으로 충전/방전하였다.

[0101] **(실험예1) 저온공정의 조건에 따른 충방전 실험**

[0102] **(1) 용매 종류에 따른 충방전 실험**

[0103] 비교예 및 실시예1 내지 4에서 제조한 양극활물질을 이용하여 만든 이차전지에 대해 상한 4.5V, 하한 2.7V, 1C

로 1회 충방전을 수행하여 초기 방전용량을 측정하였다. 상기 사이클을 50회 반복하여 50회에서의 방전용량을 1회에서의 방전용량으로 나눈 값의 백분율로 수명 용량유지율을 평가하였다. 첫 번째 방전시 용량을 첫 번째 충전용량으로 나누어 초기 쿨롱효율을 측정하여 표2에 기재하였다. 50회 사이클 반복한 후 방전용량과 쿨롱효율의 결과는 도1에 나타낸 것과 같다.

표 2

[0104]

충방전 실험				
구분	용매	1회차 방전용량 (1C) (mAh/g)	50회차 용량유지율 (1C) (%)	초기 쿨롱효율 (%)
비교예	-	188	91	92.8
실시예1	EMC	197	94	89.0
실시예2	아세톤	190	91	89.7
실시예3	DMC	184	88	92.4
실시예4	에탄올	194	90	92.6

[0105] 상기 표2과 같이, 실시예1 내지 실시예4의 무게당 방전용량이 180 내지 197mAh/g이며, 1C으로 50 사이클 후 용량유지율이 88 내지 94% 였다.

[0106] 같은 온도, 같은 시간에서 용매를 달리하여 진행한 결과 초기 방전용량은 EMC, 아세톤, 에탄올을 처리한 경우가 용매를 처리하지 않은 경우보다 높았고, 50회차 용량유지율도 EMC를 처리한 경우가 처리하지 않은 경우보다 높았다. 이 결과를 통해 본 발명의 양극 처리에 유리한 유기용매는 EMC인 것을 알 수 있다.

[0108] **(2) 온도에 따른 충방전 실험**

[0109] 용매를 EMC로 고정하고 온도를 달리하여 충/방전 성능 평가를 진행하여 도2에 나타내었다. -20℃ 또는 25℃에서 2일간 보관 후 전기화학적 성능을 비교했을 때, -20℃에서 보관한 경우, 초기용량은 197mAh/g이며 용량 및 쿨롱효율이 25℃ 대비 안정한 것을 알 수 있다. 이로 인해 -20℃를 저온공정 온도로 선정하였다.

[0111] **(3) 시간에 따른 충방전 실험**

[0112] 용매를 EMC로, 저온 공정의 온도를 -20℃로 고정한 뒤 저온 처리 시간을 달리하여 충/방전 성능 평가를 진행하였으며 그 결과는 아래 표3에 나타내었다.

표 3

[0113]

충방전 실험 1				
구분	저온공정 시간 (h)	1회차 방전용량 (6C) (mAh/g)	100회차 용량유지율 (6C) (%)	초기 쿨롱효율 (%)
비교예	-	169	59	92.2
실시예1	48	179	82	93.3
실시예7	24	176	79	92.6
실시예8	120	179	81	93.2

[0114] 상기 표3은 양극활물질로 리튬 이차전지를 제조하고, 불연성 전해액을 이용하여 6C(충전에 10분 소요) 고속 충방전 테스트를 진행한 결과이다. 실시예 1, 7, 및 8의 6C 100 사이클 용량유지율이 79 내지 82%로 나타난 반면, 저온공정을 하지 않은 비교예의 경우 용량유지율이 59%로 상대적으로 낮아, 저온공정이 고속 충전에서 효과가 있음이 확인되었다. 특히, 48시간 처리한 경우 1회차 방전용량, 100회차 용량유지율 및 초기 쿨롱효율이 가장 높았으며 그 이후 미세하게 감소하는 경향이 나타났으므로, 저온공정은 36시간 내지 60시간 정도 처리하는 것이 바람직하다.

[0116] **(실험예2) 전해액 특성 분석**

[0117] 실시예5 내지 실시예6에서 사용한 전해액을 각각을 토치로 발화시키고, 토치 제거 후 전해액 무게(g) 당 자가 소화 시간(self-extinguishing time (초/g)을 측정하였다. 자가 소화 시간(SET, 초/g)이 6 미만인 경우 불연성, 6 이상 20 미만인 경우 난연성, 20을 초과하는 경우 가연성으로 정의할 수 있다.

[0118] 실시예5에 사용한 전해액(EC와 EMC를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 전해액 총 중량 대비 2중량%의 FEC와 1M $LiPF_6$를 용해 시킨 것)의 경우 자가 소화 시간이 45초/g로 가연성으로 판단되었고, 실시예6에 사용한 전해액(PC와 TFA를 3:7의 부피비로 혼합한 용매에 전해액 총 중량 대비 2중량%의 FEC와 1M $LiPF_6$를 용해 시킨 것)은 자가 소화 시간이 0초/g으로 나타나 불연성으로 판단되었다.

[0120] **(실험예3) 전해액 종류에 따른 충방전 실험**

[0121] 실시예5 내지 실시예6에서 제조한 이차전지에 대해 상한 4.5V, 하한 2.7V, 전류밀도 6C(충전에 10분 소요)로 1회 충방전을 수행하여 초기 방전용량을 측정하였다. 상기 사이클을 100회 반복하여 100회에서의 방전용량을 1회에서의 방전용량으로 나눈 값의 백분율로 수명 용량유지율을 평가하였다. 그 결과를 도3 및 표4에 기재하였다.

[0122] 표 4

충방전 실험3		
비교	1회차 방전 용량 (6C) (mAh/g)	100회차 용량유지율 (6C) (%)
실시예5	179	68
실시예6	179	82

[0123] 상기 표4와 도3을 통해 알 수 있는 바와 같이, 불연성 전해액을 사용한 실시예 6에서의 고속 충방전 100 사이클 후 용량유지율이 상용 전해액을 사용한 실시예5의 경우보다 높다. 이와 관련하여 고율 및 고전압에서 충/방전하는 경우 상용 전해액을 사용하면 전해액 부반응이 발생하여 셀 성능 저하를 가져올 수 있다. 이로 인해 양극활물질의 고율 및 고전압 구동을 위해서는 불연성 전해질(TFA-based EL)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0125] **(실험예4) 충방전 속도에 따른 충방전 성능 실험**

[0126] 비교예와 실시예1의 양극활물질을 이용하여 만든 이차전지에 대해 상한 4.3V, 하한 2.7V에서 0.1C(충전에 10시간 소요), 0.2C(충전에 5시간 소요), 0.5C(충전에 2시간 소요), 1C(충전에 1시간 소요), 2C(충전에 30분 소요), 3C(충전에 20분 소요), 4C(충전에 15분 소요), 5C(충전에 12분 소요), 6C(충전에 10분 소요), 10C(충전에 6분 소요) 각각 충방전 사이클을 3회씩 수행하였다. C-rate에 따른 방전용량을 0.1C 방전용량으로 나눈 값의 백분율로 용량유지율을 계산하여 도4에 기재하였다.

[0127] 하기 도4와 같이, 저온공정을 처리한 경우(실시예1)의 5C와 10C에서의 방전용량은 178mAh/g과 151mAh/g로, 저온처리를 하지 않은 경우(비교예) 각각 172 mAh/g, 147mAh/g의 용량을 보인 것에 비해 방전용량이 높은 것을 알 수 있다. 저온공정을 처리한 경우는 처리하지 않은 경우보다 0.1C부터 10C의 빠른 속도로 충/방전할 때 크게 향상된 방전용량을 나타내 고속충전에 유리하다는 것을 확인하였다.

[0129] **(실험예5) 양극활물질의 구조 분석**

[0130] **(1) 양극활물질의 크기 및 단면 분석**

[0131] 양극활물질의 입도를 field-emission scanning electron microscopy(FE-SEM)과 dual-beam focused ion beam scanning electron microscopy(FIB-SEM)를 이용하여 분석하였다.

[0132] 그 결과, 모든 샘플에 대해 직경이 8㎛인 입자의 단면을 관찰하였다. 도5의 (b)에서 보이는 것처럼 비교예는 1차 입자끼리 밀집되어 있으며 공간이 존재하지 않는다. 반면, 도5의 (d)와 같이 실시예1에서는 2차 입자의 표면에 위치한 1차 입자 간 공간이 생긴 것을 확인할 수 있다.

[0134] **(2) 양극활물질의 표면 분석**

[0135] 양극활물질의 표면 분석을 위해 X-선 광전자 분광법 (XPS)를 통해 분석하였다. 저온공정 후 양극 표면의 전이금속의 산화수 변화를 확인하기 위해 양극의 표면을 XPS를 통해 분석하고 그 결과를 도6에 나타냈다. Ni 2p와 Mn 2p의 경우 curve fitting을 통해 막대 차트의 형태로 나타냈다. 도6의 (a)와 (d)에서 Ni 2p spectra와 curve fitting 값을 살펴보면, 비교예의 Ni^{2+}-O(854.5eV)와 Ni^{3+}-O (856.1eV)는 각각 30%, 70%이다. 실시예1의 Ni 2p curve fitting 값은 Ni^{2+}-O와 Ni^{3+}-O가 각각 23%, 77%를 나타낸다. 도6의 (c)와 (e)에서 확인되는 바와 같이, Mn 2p spectra의 경우에 Mn^{3+}-O (641.7 eV)와 Mn^{4+}-O (642.7 eV)를 살펴보면, 비교예는 13%, 87%이고 실시예1은 14%, 86%를 보여 Ni의 분율 변화에 비해 Mn의 분율은 크게 달라지지 않음을 알 수 있었다. 따라서 본 발명의 양극활물질은 표면의 니켈 이온 중 Ni^{3+}가 70% 내지 80%, Ni^{2+}가 20% 내지 30%이고, 망간 이온은 Mn^{4+}가 85% 내지 100%로 구성되며, 더욱 상세하게는 Ni^{3+}가 75% 내지 79%, Ni^{2+}가 21% 내지 25%이고, 망간 이온은 Mn^{4+}가 85% 내지 87%이고 Mn^{3+}가 13% 내지 15%인 것으로 특징지을 수 있다. 저온공정을 통해 양극활물질 표면의 Ni^{2+}-O의 함량이 감소되었고, Ni^{2+}-O의 양이온 혼합의 원인이며 양이온 혼합이 표면으로부터 벌크로 전파되는 기존 보고를 고려하면, 표면 Ni^{2+}-O 함량 감소에 따라 결정구조의 안정성이 향상되었고, 이온 반지름이 작은 Ni^{3+}-O(Ni^{2+}-O:0.69 Å, Ni^{3+}-O:0.60 Å) 함량 증가에 따라 단위셀 격자 부피가 감소되었음을 알 수 있었다.

[0136] 결과적으로 FE-SEM, FIB-SEM 및 XPS를 통해 확인한 결과, 저온공정을 통해 양극활물질의 Ni^{2+}-O 분율을 감소시켜 양이온 혼합도를 낮추어 결정구조 안정성이 향상되고, Ni 이온의 산화수 변화에 따라 단위셀 격자 부피가 감소하여 1차 입자의 부피가 감소한 것으로 추측할 수 있었다. 이로 인해 1차 입자 간 공간이 생성되었고 이를 통해 전해액 함침이 촉진되어 고율 및 고전압의 충/방전에서 전기화학적 성능이 향상될 것을 기대할 수 있었다.

[0138] **(3) 양극활물질의 구조 변화 분석**

[0139] 저온공정 후 양극활물질의 구조변화를 확인하기 위해 XRD 분석을 진행하였다. 도7은 비교예와 실시예1의 양극활물질의 XRD 패턴을 비교한 그림이다.

[0140] 본 발명의 양극활물질은 R-3m 공간군을 갖는 육방면체의 층상구조를 가지는데, (006)/(102), (108)/(110) 피크 쌍이 명확하게 분리되어 나타난다. 도9의 (b)와 (c)를 살펴보면, 실시예1에서도 피크 쌍의 분리를 확인하여 저온공정 후에도 층상구조가 유지되었음을 알 수 있다.

[0141] 양극활물질의 단위셀 *a* 축, *c* 축 격자상수 및 격자 부피를 XRD 패턴을 통해 측정하고, 층간거리(Å)를 측정하여 결과를 하기 표5에 나타내었다.

표 5

[0142]

	a 격자상수 (Å)	*c* 격자상수 (Å)	단위셀 격자 부피 ($Å^3$)	층간 거리 (Å)
비교예	2.8633	14.2213	100.970	4.818
실시예 1	2.8588	14.1935	100.455	4.762

[0143] 상기 표 5를 통해 알 수 있는 바와 같이, 저온처리 과정을 거친 실시예 1의 단위셀 *a*축, *c*축 격자상수, 격자 부피 및 층간 거리가 모두 비교예보다 감소하였다.

[0144] 이는 도7의 (d), (e)에 나타낸 XRD 패턴을 통해서도 확인할 수 있는데, 실시예1의 (003)과 (104) 피크는 비교예의 피크들의 위치에 비해 더 높은 2Θ 영역으로 이동했다. 이는 *c*축을 나타내는 (003) 피크와 *a*축을 나타내는 (104) 피크의 이동을 통해 *a*축 및 *c*축의 격자상수가 감소되었음을 알 수 있다.

[0145] 도7의 (f)에 저온공정 후 감소된 *a*, *c*축 및 부피를 비교했으며 층상구조 삼성분계 양극활물질에서 발생하는 대표적인 구조적 결함인 양이온 혼합현상(cation mixing) 또한 비교하였다. cation mixing은 I003/I004의 비율로도 알 수 있지만 (003) 피크의 세기는 orientation의 영향을 크게 받으므로, 더 정확하게 확인하기 위해서는 (I102+I006)/I101 값을 사용할 수 있다. 통상 (I102+I006)/I101의 값이 낮을수록 양이온 혼합도가 낮은, 즉 층

상구조 질서도가 상대적으로 더 높음을 나타낸다. 비교예는 값이 0.59이며 실시예1은 더 낮은 0.54로 나타났다. 이를 통해서 저온공정 후 Ni^{2+}의 함량이 줄어 양이온 혼합도가 낮아짐을 알 수 있다.

[0146] 또한, 양극활물질의 층간거리를 고배율 투과전자현미경을 이용하여 측정하였다. 도8의 (a)와 (b)에서 측정한 비교예의 층간거리는 0.482 nm이지만 실시예1의 층간거리는 비교예보다 줄어든 0.476 nm로 측정되었다.

[0147] 결과적으로 저온공정 후 Ni^{2+}의 함량이 줄어들어 *a*, *c*축의 격자상수 및 층간거리가 감소되었으며, 단위 셀의 격자 부피 및 양이온 혼합도가 감소되었다. 층상 구조 질서도가 증가하고 단위 셀의 격자 부피가 감소함에 따라 1차 입자 간 공간을 통해 전해액 함침을 촉진시키고 Li+ 이온의 확산을 높일 수 있으므로 향상된 고속 충전 특성을 기대할 수 있다.

[0149] **(실험예6) 양극활물질의 전기화학적 특성 분석**

[0150] **(1) GITT를 통한 Li^+ 이온 확산 계수 평가**

[0151] Li^+ 이온 확산 계수는 전극 활물질 본래의 특징이며 충/방전 성능에 중요한 역할을 하는 요소 중 하나로서, 이는 galvanostatic intermittent titration technique(GITT)를 통해 얻을 수 있다. GITT는 열역학적 평형 조건에서 chronopotentiometry에 기반한 Li^+이온 확산계수를 결정하는 신뢰할 수 있는 기술이다.

[0152] Li^+ 이온 확산 속도 평가는 GITT를 통해 얻은 이온 확산계수를 이용해 분석하였다. 양극활물질을 사용하여 제조된 양극과 Li metal 2016 타입의 코인셀을 제작하고 전해액은 1M LiPF6/PC:TFA (3:7, v/v) + 2중량%의 FEC + 2중량%의 VC를 사용했다. 다채널 충/방전기를 사용하고 전압 범위는 2.7-4.4V, 45℃에서 진행하였다.

[0153] GITT 측정 결과는 하기 도9 및 표6과 같이 실시예1의 Li+ 이온 확산계수는 비교예에 비해 상대적으로 높은 Li^+ 이온 확산계수 값을 나타냈다.

표 6

[0154]

구분	Li+ 이온 확산계수 (D_{Li})	
	최저	최고
비교예	2.31×10^{-9}	4.92×10^{-9}
실시예1	2.98×10^{-9}	5.32×10^{-9}

[0155] 양극에서 Li^+ 이온이 탈리되는 충전시엔 비교예의 DLi는 3.8 V에서 가장 높지만, 실시예1의 DLi는 충전 초기에 비교예의 DLi보다 높으며 DLi가 가장 높게 나타나는 전압은 3.75 V로 비교예보다 더 일찍 확산이 일어남을 알 수 있다. 즉, 실시예1의 Li+ 탈리는 비교예보다 충전 초기부터 빠르며, 가장 빠른 지점도 앞당겨져 있고 충전 말까지 전반적으로 Li+ 이온 확산 속도가 향상되었다. 양극으로 Li+ 이온이 삽입되는 방전에서는 방전 초기부터 말까지 실시예1의 DLi이 비교예보다 높은 결과를 얻을 수 있었다.

[0156] Li^+ 이온 확산 속도를 방해하는 cation mixing 현상을 본 발명의 양극활물질의 저온공정을 통해 줄여서, 실시예1은 비교예 대비 상대적으로 향상된 Li^+ 이온 확산계수를 얻었다. 이를 통해 고율 충/방전에서 나타나는 분극(polarization)현상을 감소시켜 향상된 전기화학 성능을 기대할 수 있었다.

[0158] **(실험예7) 고율 및 고전압의 충/방전 성능 평가**

[0159] 최적화된 저온공정 조건, 전해액 및 작동 전압을 장기 사이클링 성능 평가를 위해 Li||NCM622 2016 타입 코인 하프 셀을 제조하여 1M LiPF6/PC:TFA (3:7, v/v) + 2중량% FEC + 2중량% VC을 사용하여 평가를 진행했다. 전기화학적 성능 평가는 다채널 충/방전기를 사용하여 2.7-4.4 V의 전압 범위에 대해 내부가 45℃인 항온조에 보관한 상태로 정전류 방식으로 충/방전을 진행하였다. 0.1, 1, 2.5 C의 충/방전 속도로 2회씩 충/방전 사이클을 진

행하고 5C로 12분 충/방전 속도로 300 사이클 진행했다.

[0161] **(1) 충/방전 사이클 수명 특성 평가**

[0162] 도 10은 최적화한 저온공정 조건, 작동 전압 및 전해액을 바탕으로 종지 전압 4.4 V의 작동 전압 45℃에서 5C(12분 충/방전)의 속도로 300 사이클 충/방전한 결과이다. 성능 비교를 위해 저온공정을 하지 않은 비교예의 경우를 같이 도시하였다.

[0163] 실시예1은 초기 방전용량이 184mAh/g로 초기 방전용량 165mAh/g을 나타내는 비교예보다 용량이 높았으며, 300 사이클 기준 용량유지율이 66%로 비교예의 43%보다 23% 증가한 더 안정적인 전기화학적 성능을 보였다. 이는 저온공정을 통해 Li^+ 이온 확산 속도를 높여줌으로써 고율 및 고전압에서 구동하는 충방전 사이클을 안정화하여 용량유지율을 높였다고 생각된다.

[0165] **(2) EIS를 통한 계면 저항 변화 분석**

[0166] 도 11은 충/방전 테스트 중 첫 번째 사이클과 100번째 사이클의 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석 결과와 등가 회로를 이용한 curve fitting 결과를 나타낸 것이다. 비교예 및 실시예1의 EIS 비교는 사이클에 따른 계면 저항의 변화에 대한 정보를 제공한다. 도 11 (a)와 (b)의 Nyquist plot에서 비교예는 300 사이클 동안 큰 계면 저항 상승을 나타내며 대조적으로 실시예1은 첫 번째 사이클의 저항이 작고 300 사이클 후 억제된 저항 변화를 나타낸다. 특히, fitting 결과 실시예1은 첫 번째 사이클에서 37.1Ω의 상대적으로 낮은 전하 전달 저항(Rct)을 보이고 300 사이클 후에는 61.2Ω로 증가한다. 그에 반해, 도 11의 (c)에서와 같이, 비교예는 초기 전하 전달 저항은 44.3Ω, 300번째 사이클에서 119.3 Ω으로 크게 증가한다. 실시예1의 억제된 전하 전달 저항 변화는 전하 전달 저항의 증가를 유발하는 활물질 구조 열화 억제와 관련이 있다. 고율에서 빠른 Li^+ 이온의 삽입과 탈리는 활물질의 비등방성 부피 팽창 및 수축으로 이어지는 강력한 응력을 생성하는데, 이로 인해 활물질 구조가 파괴되고 전하 전달 저항이 증가하게 된다. 실시예1의 저항 변화 억제는 향상된 고율 특성과 사이클 성능과 관련이 있는 것으로 보인다.

[0168] **(실험예8) 사이클 후 양극활물질의 입도 및 구조 변화 분석**

[0169] **(1) FIB-SEM을 통한 사이클 후 입도 변화 분석**

[0170] 비교예보다 실시예1 양극의 향상된 사이클 성능에 대한 이유를 관찰하기 위해 사이클 후 직경이 7㎛인 양극활물질의 2차 입자 단면을 FIB-SEM을 통해 관찰하여 도12에 나타냈다.

[0171] 300회 충/방전이 진행된 후, 2차 입자의 단면은 crack 형성에서 큰 차이를 보였다. 충/방전 후 비교예의 경우 사이클 수행 후 단면 전체에 걸쳐서 선명한 crack들이 관찰되었다. 그에 반해 실시예1은 crack 많이 형성되지 않았음을 확인했다. Crack의 형성은 충/방전 과정 중 Li^+ 이온의 삽입과 탈리를 반복함에 따라 입자의 비등방성 부피 변화로 인해 내부에 응력이 쌓이게 되어 입자의 중심으로부터 2차 입자의 표면까지 광범위하게 발생한다. 특히, 가혹한 조건인 고율 및 고전압의 사이클에서 단위 셀 격자의 확장 및 수축으로 인해 crack은 더 많이 형성된다. Crack에 의해 발생한 입자 내부의 공간은 전해액에 대한 새로운 계면 영역을 제공하고 침투를 용이하게 하여 새로운 막을 생성한다. Crack의 형성이 많을수록 전해액 분해 및 가스 발생이 많아지고 입자 간 연결성과 기계적 강도가 낮아짐에 따라 계면 저항이 높아진다. 이는 EIS를 통해 분석한 계면 저항 변화 억제와 관련이 있는 것으로 보인다. 결과적으로 고율 및 고전압 구동에서 향상된 전기화학적 성능을 보인 실시예1은 crack 형성 억제에 효과적인 것으로 해석할 수 있었다.

[0173] **(2) XRD를 통한 사이클 후 구조 변화 분석**

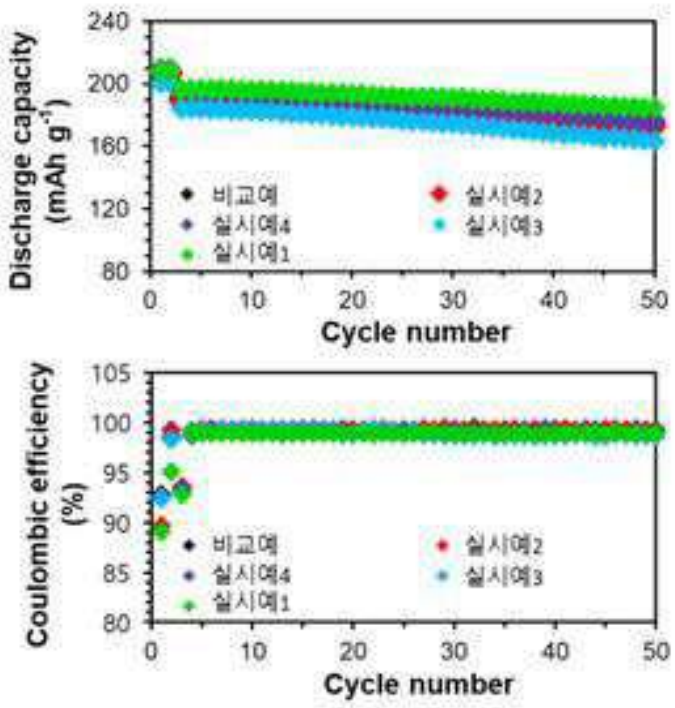
[0174] 도13은 사이클 전(pristine), 후의 비교예 및 실시예1 양극활물질의 구조 변화를 확인하기 위해 XRD 패턴을 측정하여 나타낸 것이다.

[0175] 도13의 (a)와 (b)를 살펴보면, 비교예은 사이클 후 *c*축을 나타내는 (003) 피크는 더 낮은 2Θ 영역으로 0.22°

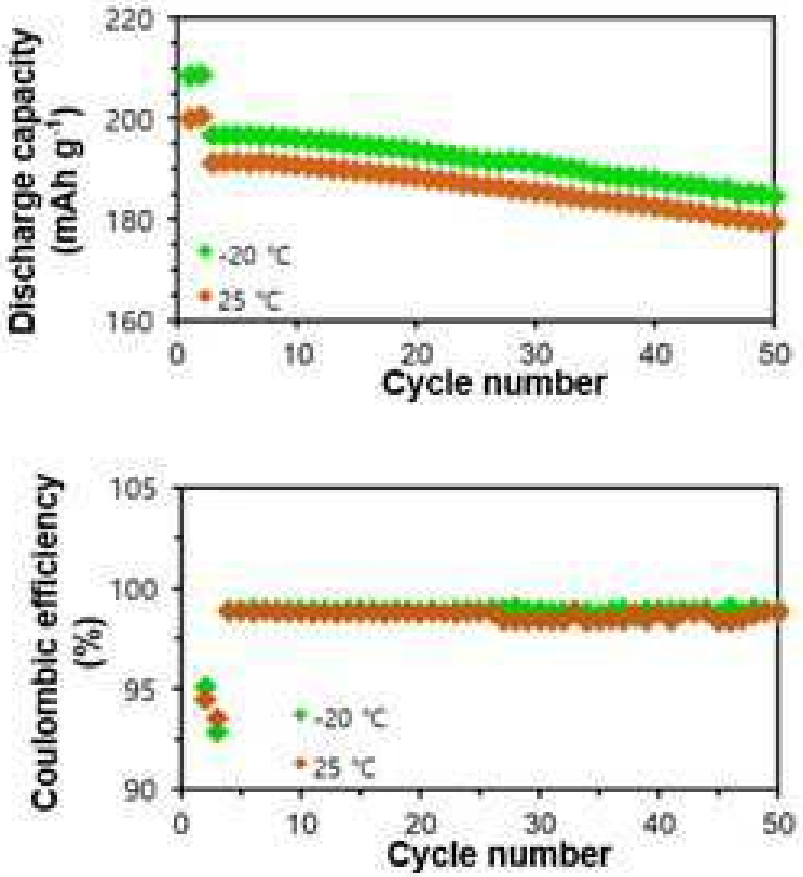
이동하였고, *a*축을 나타내는 (104) 피크는 더 높은 2Θ 영역으로 0.12° 이동하였다. 실시예1의 (003) 피크는 0.20°, (104) 피크는 0.04°를 이동하여, 상대적으로 비교예보다 피크 위치가 잘 유지된 것을 확인할 수 있었다. 이는 격자상수 변화와 관련이 있으며 XRD 패턴을 바탕으로 계산 시, 비교예는 사이클 이후 *a*, *c*축 격자상수가 2.8442, 14.3140Å 단위 셀의 부피는 100.278Å^{3}이며, 실시예1의 *a* 격자상수, *c* 격자상수, 단위셀 부피는 각각 2.8479, 14.2951 및 100.403Å^{3}으로 계산되었다. 사이클 이후 단위 셀의 부피가 비교예은 0.51% 감소하였으며, 실시예1는 0.05% 감소하여 상대적으로 10배 적은 부피변화를 보였다. 사이클 전과 대비하여 피크의 이동과 연관하여 실시예1은 *a*, *c*축 격자상수 및 단위 셀의 부피 변화가 감소된 것을 알 수 있다. 앞서 언급했던 피크의 세기를 통해 양이온 혼합도를 알 수 있는데, 비교예는 사이클 후 0.59에서 0.79로 증가했으며, 실시예1은 0.54에서 0.67로 상대적으로 증가폭이 적었다는 것을 도13의 (c)에서 확인할 수 있다. 비교예은 충/방전 과정에서 구조적 결함인 양이온 혼합도가 높아져 구조 퇴화가 상대적으로 빠르게 일어나 낮은 전기화학적 성능을 보였다. 결과적으로, 감소된 구조적 무질서도로 인해 Li^+ 이온 확산 계수가 향상되어 실시예1의 5C 고속 충전 조건에서 사이클 성능이 향상된 것을 알 수 있다.

도면

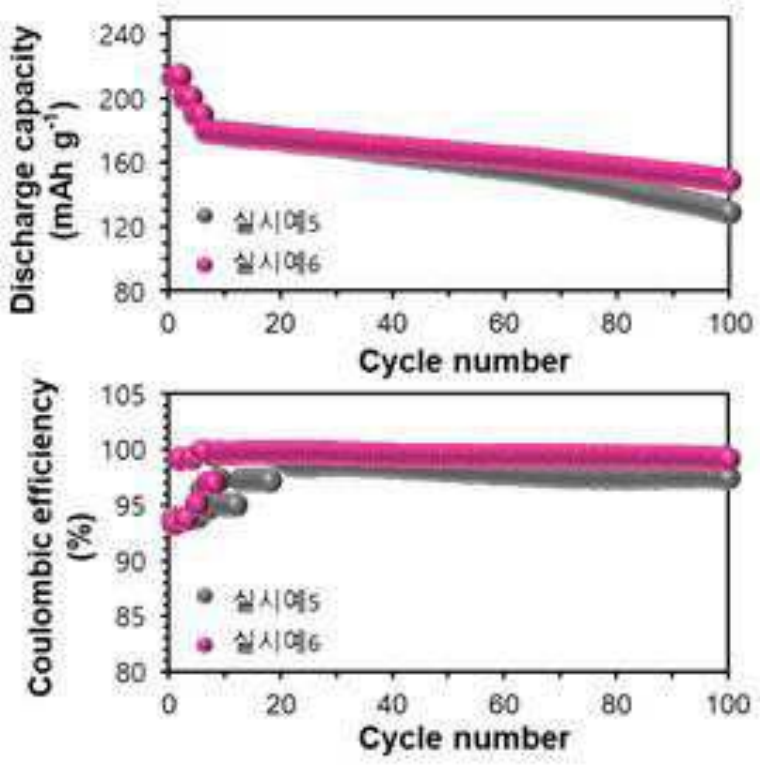
도면1



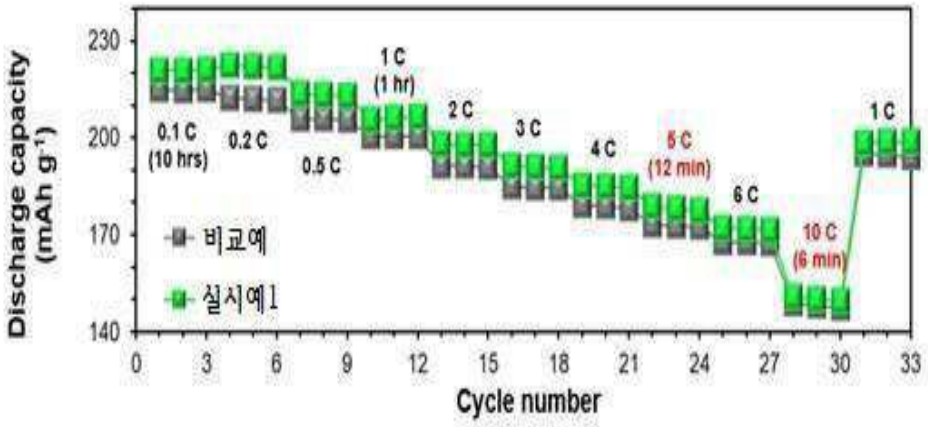
도면2


Discharge capacity (mAh g-1)
220
200
180
160
-20 ℃
25 ℃
0
10
20
30
40
50
Cycle number
Coulombic efficiency (%)
105
100
95
90
-20 ℃
25 ℃
0
10
20
30
40
50
Cycle number

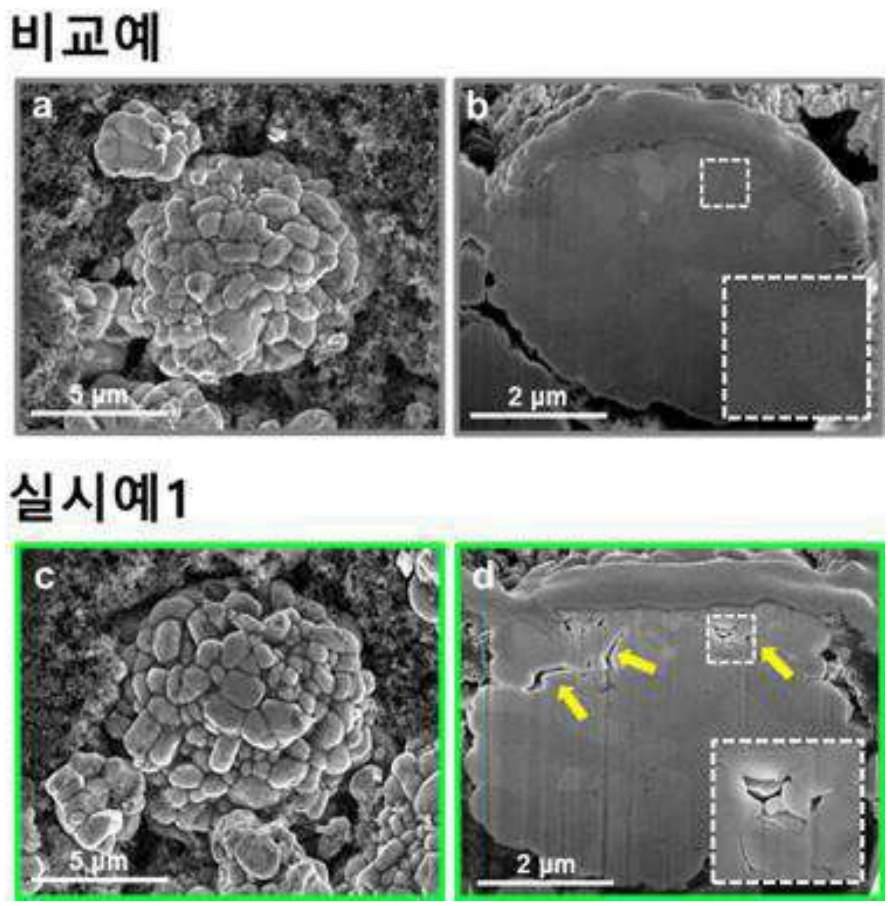
도면3


Discharge capacity (mAh g-1)
240
200
160
120
80
0
20
40
60
80
100
Cycle number
실시예5
실시예6
Coulombic efficiency (%)
105
100
95
90
85
80
0
20
40
60
80
100
Cycle number
실시예5
실시예6

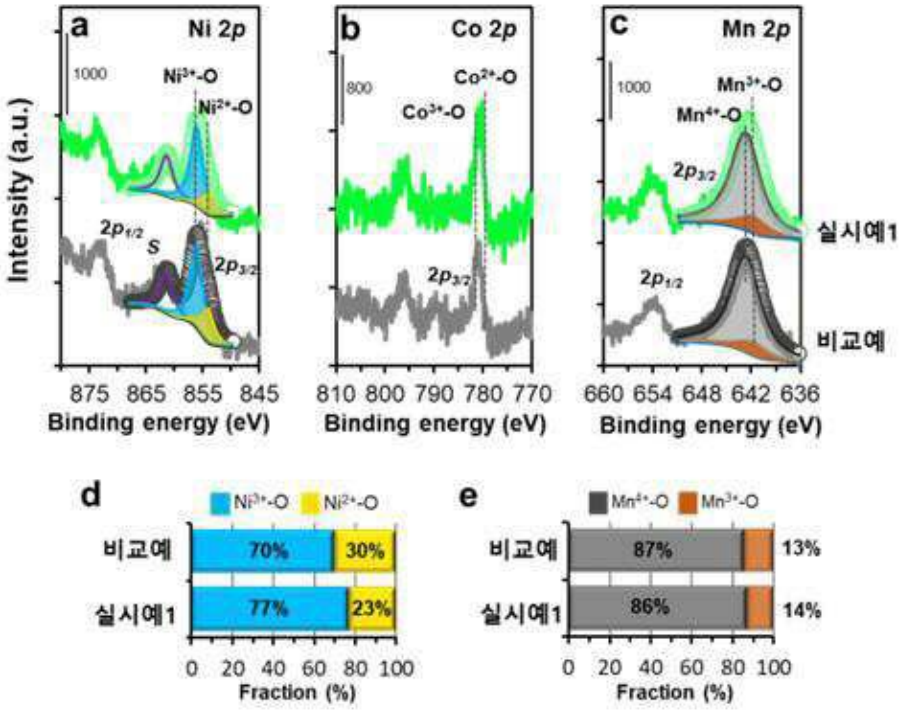
도면4


Discharge capacity (mAh g-1)
230
200
170
140
0
3
6
9
12
15
18
21
24
27
30
33
Cycle number
0.1 C (10 hrs)
0.2 C
0.5 C
1 C (1 hr)
2 C
3 C
4 C
5 C (12 min)
6 C
10 C (6 min)
1 C
비교예
실시예1

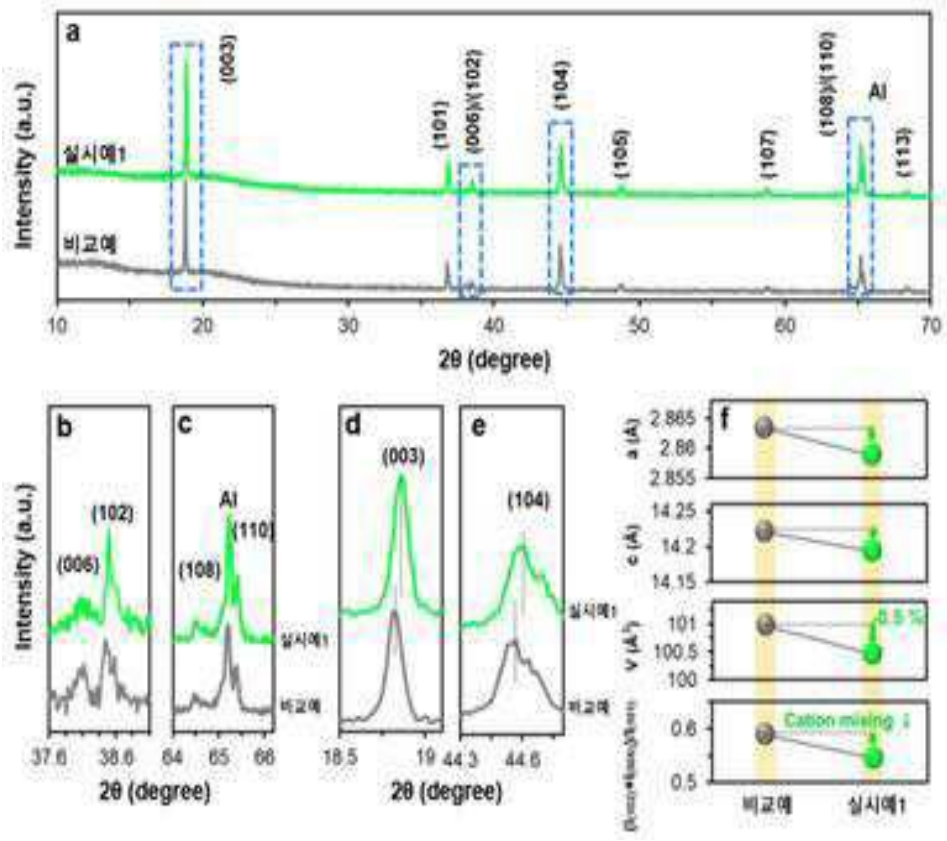
도면5


비교예
a
5 μm
b
2 μm
실시예1
c
5 μm
d
2 μm

도면6

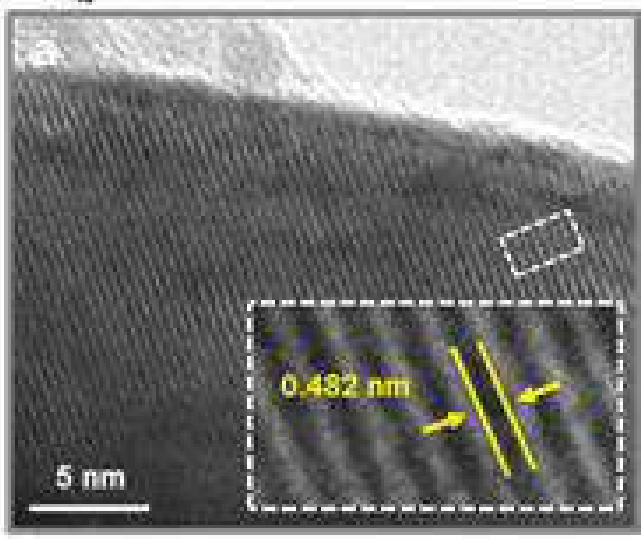

a
Ni 2p
1000
Ni3+-O
Ni2+-O
2p1/2
S
2p3/2
b
Co 2p
800
Co2+-O
Co3+-O
2p3/2
c
Mn 2p
1000
Mn3+-O
Mn4+-O
2p3/2
2p1/2
실시예1
비교예
Intensity (a.u.)
875 865 855 845
Binding energy (eV)
810 800 790 780 770
Binding energy (eV)
660 654 648 642 636
Binding energy (eV)
d
Ni3+-O
Ni2+-O
비교예
70%
30%
실시예1
77%
23%
0 20 40 60 80 100
Fraction (%)
e
Mn4+-O
Mn3+-O
비교예
87%
13%
실시예1
86%
14%
0 20 40 60 80 100
Fraction (%)

도면7

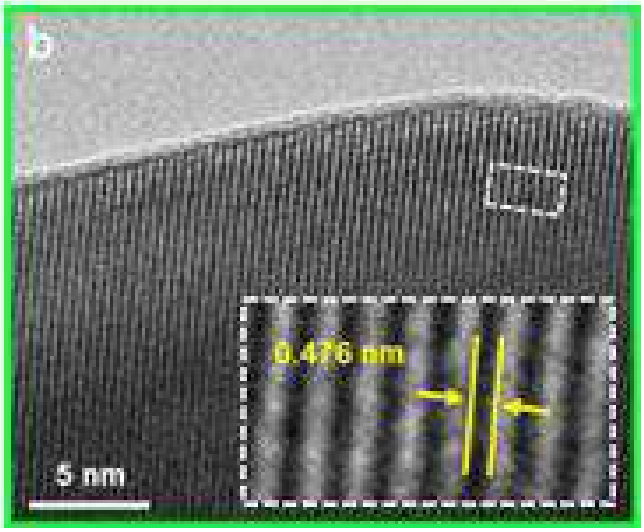

a
Intensity (a.u.)
실시예1
비교예
(003)
(101)
(006)/(102)
(104)
(105)
(107)
(108)/(110)
Al
(113)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (degree)
b
c
d
e
(102)
(006)
Al
(110)
(108)
(003)
(104)
37.6
38.6
64
65
66
18.5
19
44.3
44.6
2θ (degree)
f
a (Å)
2.865
2.86
2.855
c (Å)
14.25
14.2
14.15
V (Å³)
101
100.5
100
0.5 %
0.6
0.5
Cation mixing ↓
비교예
실시예1

도면8

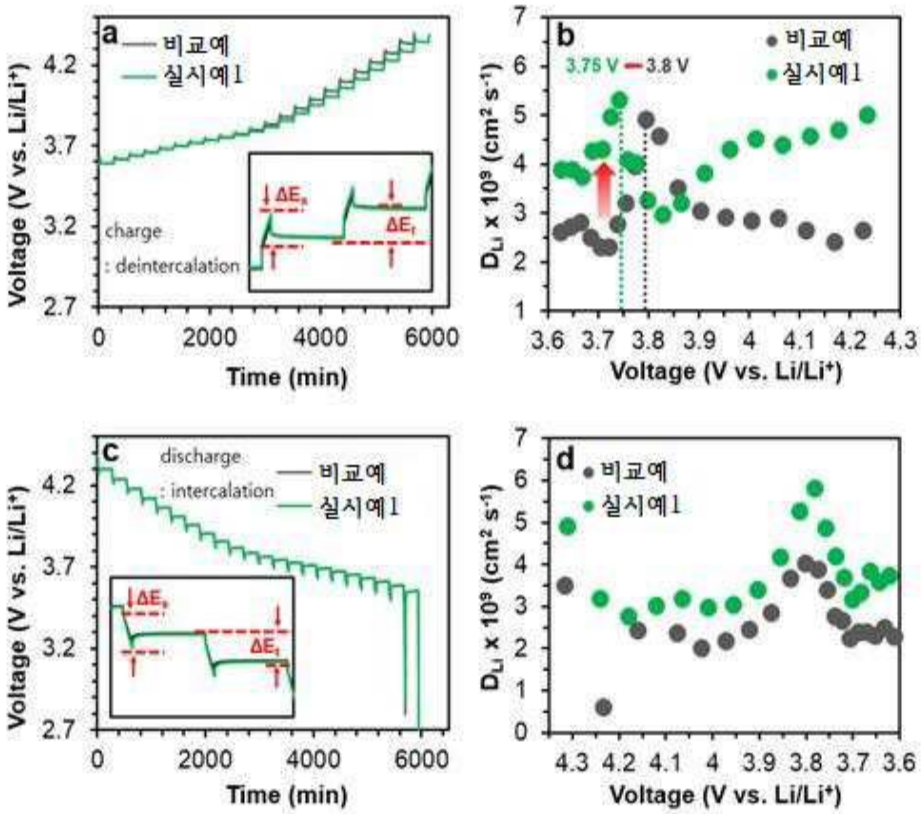
비교예



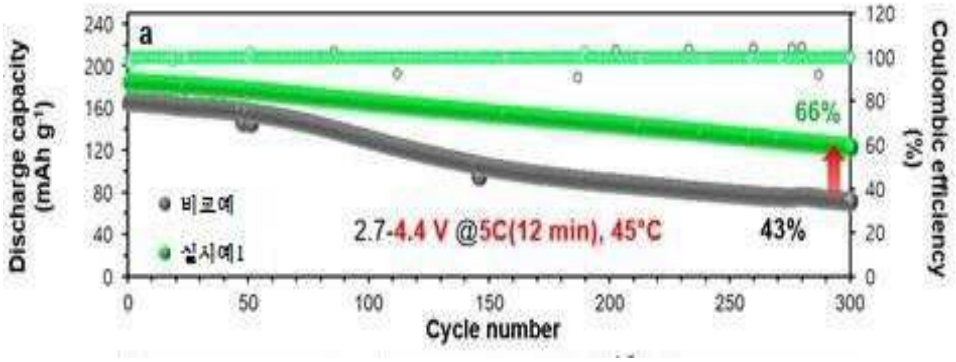
실시예1



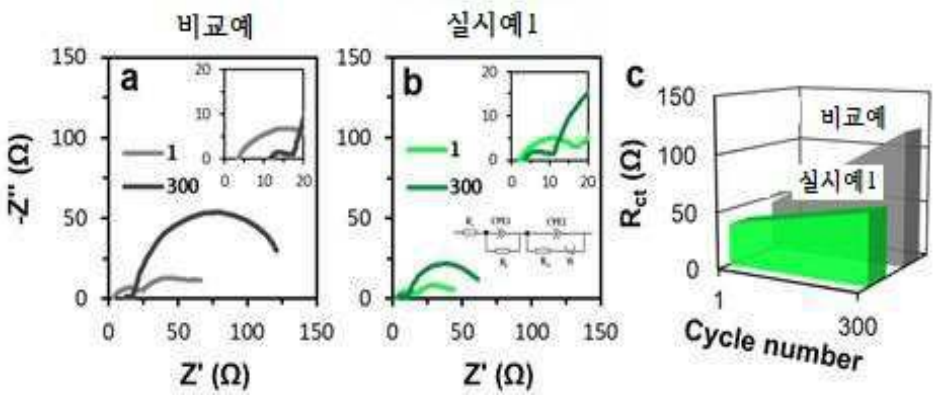
도면9



도면10

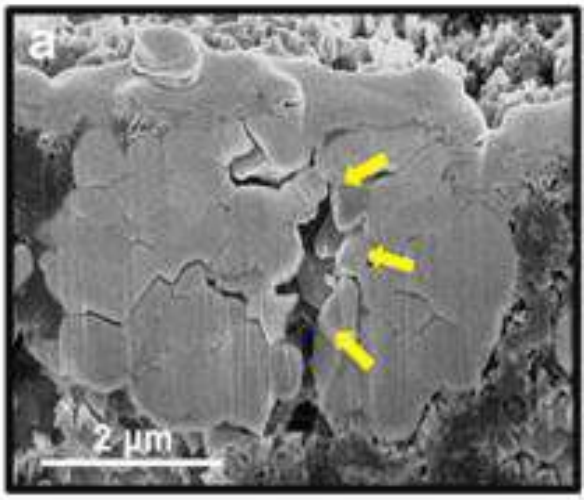


도면11

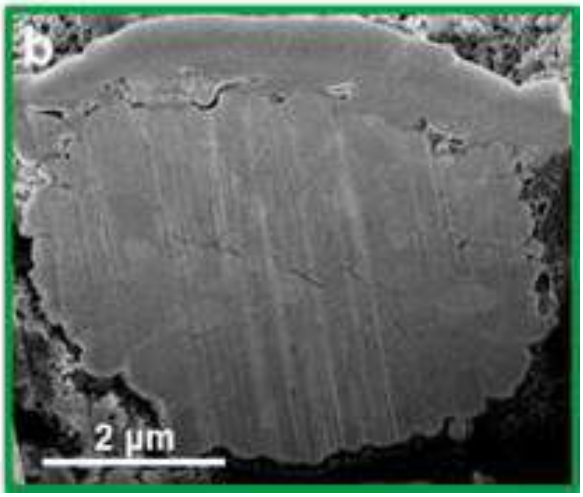


도면12

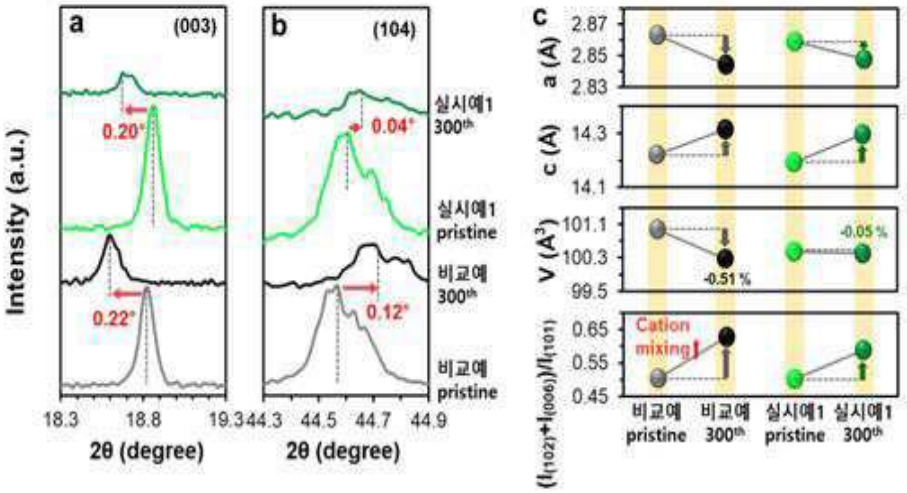
비교예



실시예1



도면13


a
(003)
b
(104)
0.20°
0.04°
0.22°
0.12°
실시예1 300th
실시예1 pristine
비교예 300th
비교예 pristine
Intensity (a.u.)
18.3
18.8
19.3
44.3
44.5
44.7
44.9
2θ (degree)
2θ (degree)
c
a (Å)
2.87
2.85
2.83
c (Å)
14.3
14.1
V (Å3)
101.1
100.3
99.5
-0.51 %
-0.05 %
Cation mixing
0.65
0.55
0.45
비교예 pristine
비교예 300th
실시예1 pristine
실시예1 300th