



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0138073  
(43) 공개일자 2013년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0115047  
(22) 출원일자 2012년10월16일  
심사청구일자 2012년10월16일  
(30) 우선권주장  
1020120061836 2012년06월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
한양대학교 산학협력단  
서울 성동구 행당동 17 한양대학교 내  
주식회사 에너세라믹  
경기도 남양주시 진접읍 금강로 1509-12  
(72) 발명자  
선양국  
서울특별시 강남구 대치동 은마아파트 23동 1308호  
노형주  
경기도 부천시 원미구 중2동 그린타운아파트 1320동 2501호  
박장욱  
경기도 부천시 소사구 소사동 36-24  
(74) 대리인  
김태선

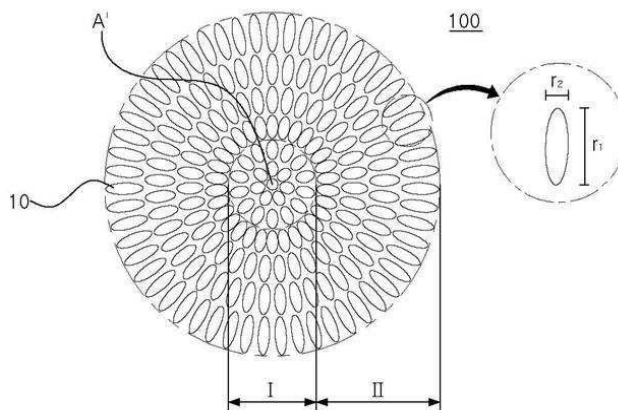
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체, 이를 이용하여 제조된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체, 이를 이용하여 제조된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전이금속을 포함하는 층상 구조이고, c축 길이 대비 a축 길이가 다른 복수개의 1차 입자가 집합하여 이루어지고 평균 입경이 4~20  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 2차 입자인 양극활물질 전구체와 리튬복합산화물에 있어서, 상기 1차 입자의 c 축 길이에 대한 a 축 길이 비가 상기 2차 입자의 중심에서부터 표면까지 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체, 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345149553

부처명 교육과학기술부

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 맞춤형 설계된 나노레벨 복합 구조의 다기능성 차세대리튬이차전지 소재개발

기 여 율 1/1

주관기관 한양대학교 산학협력단

연구기간 2011.09.01 ~ 2012.08.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

복수의 전이 금속을 포함하는 층상 구조이고, c축 길이에 대한 a축 길이가 다른 복수개의 1차 입자가 집합하여 이루어지고, 평균 입경이 4~20  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 2차 입자인 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 2차 입자의 중심에서부터 표면까지 상기 1차 입자의 c 축 길이에 대한 a 축 길이의 비가 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
상기 1차 입자를 구성하는 금속 중에서 적어도 하나 이상의 금속이 상기 1차 입자 내에서 연속적인 농도 구배를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,  
상기 1차 입자의 a 축 배향이 2차 입자인 전구체의 중심을 향하고 있으며, 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,  
상기 1차 입자의 a 축 길이가 2차 입자 반지름 길이의 0.01 내지 0.95 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,  
상기 1차 입자는 직육면체, 정육면체, 타원구상, 또는 기울어진 직육면체 형상을 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,  
상기 2차 입자는 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 일정한 제 1 내부; 및  
1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 증가하는 제 2 내부;로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

**청구항 7**

제 6 항에 있어서,

상기 제 1 내부의 1차 입자는 c축 길이에 대한 a축 길이 비가 0.8 내지 1.2이고, 상기 제 2 내부의 1차 입자는 c축 길이에 대한 a축 길이 비가 3 내지 12 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 제 2 내부의 1차 입자를 구성하는 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이 1차 입자 내에서 연속적인 농도 구배를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

#### 청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 2차 입자는 외부에 금속의 농도가 일정한 표면 유지층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 하나의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체와 리튬 화합물을 혼합하고 열처리하여 제조되며,

복수의 전이금속을 포함하는 층상 구조이고, c 축 길이에 대한 a 축 길이 비가 다른 복수개의 1차 입자가 집합하여 이루어지고, 평균 입경이 4~20  $\mu\text{m}$ 의 범위이고,

상기 1차 입자의 c 축 길이에 대한 a 축 길이 비가 상기 2차 입자의 중심에서부터 표면까지 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 1차 입자를 구성하는 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이 상기 1차 입자 내에서 연속적인 농도를 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 1차 입자의 a 축 배향이 2차 입자인 활물질의 중심을 향하고 있으며, 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 2차 입자는 입자 표면으로부터 입자 반경의 0.1 내지 0.5 배 되는 부분까지 Ni의 산화수가 +2 와 +3 이 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 14

제 10 항에 있어서,

상기 1차 입자의 a 축 길이가 2차 입자 반지름 길이의 0.01 내지 0.95 범위인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

#### 청구항 15

제 10 항에 있어서,

상기 2차 입자는 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 일정한 제 1 내부; 및 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 증가하는 제 2 내부로 구성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 제 1 내부의 1차 입자는 c축 길이 대비 a 축 길이 비가 0.8 내지 1.2이고, 상기 제 2 내부의 1차 입자는 c 축 길이 대비 a 축 길이 비가 3 내지 12 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 17

제 15 항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극활물질의 2차 입자의 제 1 내부는 조성식  $Li_{\delta} [Ni_{1-(a+b+c)}Co_aMn_bM_c]O_2$  ( $1.0 \leq \delta \leq 1.2$ ,  $0.00 \leq a \leq 0.40$ ,  $0.00 \leq b \leq 0.35$ ,  $0.00 \leq c \leq 0.05$ ,  $0.05 \leq a+b+c \leq 0.5$ )로 표시되고,

상기 리튬 이차 전지용 양극활물질의 2차 입자의 제 2 내부는 조성식  $Li_{\delta} [Ni_{1-(x+y+z)}Co_xMn_yM_z]O_2$  ( $1.0 \leq \delta \leq 1.2$ ,  $0.07 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.00 \leq z \leq 0.1$ ,  $0.3 \leq x+y+z \leq 0.7$ )로 표시되고,

상기 화학식에 있어서, M은 원소 Al, Mg, Fe, Cr, V, Ti, Mo, Sc, Ce, 및 La 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 18

제 15 항에 있어서,

상기 2차 입자의 제 2 내부의 1차 입자를 구성하는 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이 1차 입자 내에서 연속적인 농도를 분포를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 19

제 10 항에 있어서,

상기 2차 입자인 양극활물질은 상기 2차 입자를 구성하는 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이 2차 입자의 중심으로부터 표면까지 농도 구배를 나타내는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

#### 청구항 20

제 10 항에 있어서,

상기 2차 입자인 양극활물질은 모든 금속 이온들의 농도가 일정한 표면 유지층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질.

**청구항 21**

제 10 항 내지 제 20 항 중 어느 하나의 리튬 이차 전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체, 이를 이용하여 제조된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전이금속을 포함하는 층상 구조이고, c축 길이 대비 a축 길이가 다른 복수개의 1차 입자가 집합하여 이루어진 2차 입자인 양극활물질 전구체와 리튬복합산화물에 있어서, 상기 1차 입자의 c 축 길이에 대한 a 축 길이의 비가 상기 2차 입자의 중심에서부터 표면까지 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체, 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 전자 제품, 전자 기기, 통신 기기의 소형화, 경량화 및 고성능화가 급속히 진전됨에 따라 이들 제품의 전원으로 사용될 이차 전지의 성능 개선이 크게 요구되고 있다. 이러한 요구를 만족시키는 이차 전지로 리튬 이차 전지가 있으며, 상기 리튬 이차 전지는 크게 황계 물질을 양극 활물질로 사용하는 리튬 설퍼 전지와 리튬 이온 전지, 전이 금속 산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬 이온 전지로 크게 분류할 수 있다.

[0003] 양극 활물질은 리튬 이차 전지의 전지 성능 및 안전성에 가장 중요한 역할을 하는 물질로서, 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $LiMnO_2$  등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 이와 같은 양극 활물질을 카본 블랙과 같은 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조한 후, 알루미늄 호일 등의 얇은 금속판에 코팅하여 리튬 이온 이차 전지의 양극으로 사용한다.

[0004] 상기 양극 활물질 중  $LiMn_2O_4$ ,  $LiMnO_2$  등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다.  $LiCoO_2$  등의 Co계 양극 활물질은 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압, 그리고 우수한 전극 특성을 보이거나 가격이 비싸다는 단점을 갖고 있다.

[0005] 이와 같은  $LiCoO_2$  등의 Co계 양극 활물질의 단점을 극복하기 위하여, 최근에는 보다 고용량 전지를 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0006] 또한, 휴대전화, 개인용 컴퓨터 등의 모바일 분야에 비하여, 전동 공구 등의 파워 툴 분야, 전동 모터사이클, 전동 보조 자전거 등의 동력 분야에서는 전원에 대한 부하 변동이 크고, 또한 장시간 연속 사용되기 때문에, 고출력이고 고용량 전원이 요청되고 있다.

[0007] 일반적으로, 전지에 있어서 고용량과 고출력은 상반하는 성능이며, 양립시키기 어렵다. 예컨대, 고용량형 2차 전지의 대표인 리튬 이온 2차 전지 등의 비수 전해질 전지는, 0.2C 정도의 저부하로 장시간의 연속 방전이 가능하기 때문에, 모바일 분야 등의 전원 장치로서 주로 이용되고 있지만, 상기와 같은 저부하시의 전류 면적당 전류 밀도는  $0.01A/cm^2$  정도에 불과하다. 이 때문에, 상기와 같은 고용량형의 비수 전해질 전지는, 전류 밀도가  $0.1A/cm^2$  이상인 대전류에서의 방전이 필요하게 되는 전동 모터사이클, 전동 보조 자전거 등의 동력 분야 등에서 사용되는 고부하용의 전원으로서 적당하지 않다.

[0008] 또한, 상기와 같은 동력 분야에서는 빈번한 전원의 온, 오프가 실시되기 때문에 대전류의 펄스 방전 특성이 중요해지지만, 모바일 분야 등에서 이용되고 있는 고용량형의 비수 전해질 전지로는 충분한 펄스 방전 용량이 얻어지지 않는다. 한편, 고출력형의 전원 캐패시터 등으로는 대전류 방전은 가능하지만, 용량이 매우 작아 장시간의 연속 방전이 어렵다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 2차 입자 내부에서 1차 입자의 형상 및 1차 입자 내에서 금속 이온의 농도 구배를 조절함으로써 고용량을 나타내는 새로운 구조의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 전구체 및 이를 이용하여 제조된 양극활물질을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 복수의 전이 금속을 포함하는 층상 구조이고, c축 길이에 대한 a축 길이가 다른 복수개의 1차 입자가 집합하여 이루어지고, 평균 입경이 4~20  $\mu\text{m}$ 의 범위에 있는 2차 입자인 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 2차 입자의 중심에서부터 표면까지 상기 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체를 제공한다.
- [0012] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 1차 입자를 구성하는 금속 중에서 적어도 하나 이상의 금속이 상기 1차 입자 내에서 연속적인 농도 구배를 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 1차 입자의 a축 배향이 2차 입자인 양극 활물질의 중심을 향하고 있으며, 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체는 이와 같이 1차 입자가 중심 방향을 향하면서 연속적으로 배열되기 때문에 입자가 접촉 저항이 현저하게 감소하게 되며, 또한 리튬 이온의 삽입이 용이해짐에 따라 출력이 향상되고, 고용량 특성을 나타내게 된다.
- [0014] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 1차 입자의 a축 길이가 2차 입자 반지름 길이의 0.01 내지 0.95 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 1차 입자는 직육면체, 정육면체, 타원구상, 또는 기울어진 직육면체 형상을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 2차 입자는 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이 비가 일정한 제 1 내부; 및 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 증가하는 제 2 내부로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 제 1 내부는 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이 비가 0.8 내지 1.2이고, 상기 제 2 내부는 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이 비가 3 내지 12 인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 제 2 내부의 1차 입자를 구성하는 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이 1차 입자 내에서 연속적인 농도 구배를 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체에 있어서, 상기 2차 입자는 외부에 금속의 농도가 일정한 표면 유지층을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체와 리튬 화합물을 혼합하고 열처리하여 제조되며, 복수의 전이금속을 포함하는 층상 구조이고, c축 길이에 대한 a축 길이가 다른 복수개의 1차 입자가 집합하여 이루어지고, 상기 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 상기 2차 입자의 중심에서부터 표면까지 증가하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질을 제공한다.
- [0021] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 1차 입자를 구성하는 금속이온들 중에 적어도 하나 이상의 금속이온들이 상기 1차 입자 내에서 연속적인 농도를 분포를 갖는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 제 2 내부는 상기 1차 입자의 a축 배향이 2차 입자인 양극 활물질의 중심을 향하고 있으며, 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되는 것을 특징으로 한다.

- [0022] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질은 이와 같이 1차 입자가 중심 방향을 향하면서 연속적으로 배열되기 때문에 입자가 접촉 저항이 현저하게 감소하게 되며, 또한 리튬 이온의 삽입이 용이해짐에 따라 출력이 향상되고, 고용량 특성을 나타내게 된다.
- [0023] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 2차 입자는 입자 표면으로부터 입자 반경의 0.1 내지 0.5 배 되는 부분까지 Ni의 산화수가 +2 와 +3 이 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 1차 입자는 직육면체, 정육면체, 타원구상, 또는 기울어진 직육면체 형상을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 1차 입자의 a 축 길이가 2차 입자 반지름 길이의 0.01 내지 0.95 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 2차 입자는 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 일정한 제 1 내부; 및 1차 입자의 c축 길이에 대한 a축 길이의 비가 증가하는 제 2 내부로 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질은, 상기 제 1 내부의 1차 입자는 c축 길이에 대한 a 축 길이의 비가 0.8 내지 1.2이고, 상기 제 2 내부의 1차 입자는 c축 길이에 대한 a 축 길이의 비가 3 내지 12 인 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 2차 입자의 제 1 내부는 조성식  $Li_{\delta}[Ni_{1-(a+b+c)}Co_aMn_bM_c]O_2$  ( $1.0 \leq \delta \leq 1.2$ ,  $0.00 \leq a \leq 0.40$ ,  $0.00 \leq b \leq 0.35$ ,  $0.00 \leq c \leq 0.05$ ,  $0.05 \leq a+b+c \leq 0.5$ )로 표시되고, 상기 2차 입자의 제 2 내부는 조성식  $Li_{\delta}[Ni_{1-(x+y+z)}Co_xMn_yM_z]O_2$  ( $1.0 \leq \delta \leq 1.2$ ,  $0.07 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.00 \leq z \leq 0.1$ ,  $0.3 \leq x+y+z \leq 0.7$ )로 표시되고, 상기 화학식에 있어서, M은 원소 Al, Mg, Fe, Cr, V, Ti, Mo, Sc, Ce, 및 La 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상으로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 2차 입자의 제 2 내부의 1차 입자를 구성하는 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이 1차 입자 내에서 연속적인 농도를 분포를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 2차 입자인 양극활물질은 상기 2차 입자를 구성하는 금속 중 적어도 하나 이상의 금속이 2차 입자의 중심으로부터 표면까지 농도 구배를 나타내는 것을 특징으로 한다. 즉, 1차 입자 자체에서도 금속이 농도 구배를 나타내면서, 이러한 1차 입자의 금속 농도가 점진적으로 변화함으로써, 이와 같이 1차 입자가 집합하여 형성되는 2차 입자에서도 2차 입자의 중심으로부터 표면까지 금속이 농도 구배를 나타내는 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질 2차 입자내에서 금속이 농도 구배를 나타내는 형식에는 제한이 없다. 즉, 2차 입자의 일 부분은 Ni 의 농도가 일정하면서 Co, Mn 이 농도구배를 나타내고, 이와 연결되는 부분에서는 Co 의 농도가 일정하면서 Ni, Mn 이 농도구배를 나타내도록 형성하는 것도 가능하다.
- [0032] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질에 있어서, 상기 2차 입자는 외부에 금속 이온들의 농도가 일정한 표면 유지층을 더 포함하는 것을 특징으로 한다. 즉, 양극활물질을 구성하는 모든 전이 금속의 농도가 일정한 표면 유지층을 입자 외부에 더 형성함으로써 구조 자체의 안정성 및 전기 화학적 특성을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 이하에서는 도면에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [0034] 도 1에 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 양극활물질의 내부 단면도를 나타내었다.
- [0035] 도 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 양극활물질(100)은 소결정인 1차 입자(10)가 다수 집합하여 이루어진 2차 입자로서, 상기 1차 입자의 c 축 길이에 대한 a 축 길이 비가 상기 중심점인 A 에서 A' 방향으로 갈수록 즉, 상기 2차 입자의 중심에서부터 표면까지 증가하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 도 2는, 본 발명에 의한 리튬 이차 전지용 양극활물질을 x축, y축 및 z축을 갖는 3차원 좌표계의 원점 A(0, 0, 0)에 위치시킬 때, 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질이 좌표 B(a, b, c)를 가짐을 개략적으로 설명한

도면이다. 따라서, 상기 "a", "b" 및 "c"는 각각 도 2에 도시된 가상의 정육면체의 가로, 세로, 및 높이에 대응되는 것으로 판단한다.

- [0037] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 2차 입자는 c축 길이 대비 a축 길이 비가 일정한 제 1 내부; 및 상기 c축 길이 대비 a축 길이 비가 증가하는 제 2 내부로 구성된다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제 2 내부는 상기 1차 입자의 a 축 배향이 2차 입자인 양극 활물질의 중심을 향하고 있으며, 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되는 것을 특징으로 한다.
- [0039] 도 3에 본 발명에 의한 리튬 이차 전지용 양극활물질(100')의 또다른 단면도를 나타내었다. 도 3에서 보는 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질(100)은 상기 1차 입자(10)의 a축 배향이 활물질의 중심을 향하고 있으며, 또한, 상기 1차 입자가 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되는 것을 특징으로 한다.
- [0040] 이와 같이 1차 입자의 a 축 방향이 활물질의 중심을 향하면서 일렬로 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되어 리튬 이차 전지용 양극활물질(100')의 내부까지 전해액이 전달되고, 일정 경로 사이에 형성된 공간에서 리튬 이온의 삽입이 용이해짐에 따라 전지의 출력이 향상되고, 입자간 접촉 저항이 감소하게 되어 입자 내부에서 발생한 전기 에너지가 효율적으로 전달되어 결과적으로 고용량을 나타내게 된다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제 1 내부의 1차 입자는 c축 길이 대비 a 축 길이 비가 0.8 내지 1.2이고, 상기 제 2 내부의 1차 입자는 c축 길이 대비 a 축 길이 비가 3 내지 12 인 것을 특징으로 한다.
- [0042] 즉, 본 발명의 일 실시예에 의한 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질 (100)은 내부에는 가로 길이와 세로 길이가 0.8 내지 1.2 인 비교적 원형 타입의 1차 입자가 생성되다가 표면으로 갈수록 중횡비가 증가하는 1차 입자가 응집되는 것을 특징으로 한다. 본원 발명에 있어서, 제 1 내부보다 제 2 내부에서 c축 길이 대비 a 축 길이의 비가 크게 증가한다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 1차 입자의 a 축 길이가 2차 입자 반지름 길이의 0.01 내지 0.95 범위인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 있어서, 상기 1차 입자가 서로 이웃하여 일정 경로로 성장하지만, 그 범위에 있어서, 상기 1차 입자의 a 축 길이가 2차 입자 반지름 길이의 0.01 내지 0.95 범위인 것이 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질의 2차 입자의 제 1 내부는 조성식  $Li_{\delta}[Ni_{1-(a+b+c)}Co_aMnbMc]O_2$  ( $1.0 \leq \delta \leq 1.2$ ,  $0.00 \leq a \leq 0.40$ ,  $0.00 \leq b \leq 0.35$ ,  $0.00 \leq c \leq 0.05$ ,  $0.05 \leq a+b+c \leq 0.5$ )로 표시되고, 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질의 2차 입자의 제 2 내부는 조성식  $Li_{\delta}[Ni_{1-(x+y+z)}CoxMnyMz]O_2$  ( $1.0 \leq \delta \leq 1.2$ ,  $0.07 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.2 \leq y \leq 0.5$ ,  $0.00 \leq z \leq 0.1$ ,  $0.3 \leq x+y+z \leq 0.7$ )로 표시되고, 상기 화학식에 있어서, M은 원소 Al, Mg, Fe, Cr, V, Ti, Mo, Sc, Ce, 및 La 로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상으로 이루어진 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질은 제 1 내부에서는 Ni의 함량이 높으며, 제 2 내부에서는 Ni의 함량은 낮고, Mn의 함량이 높은 것을 특징으로 한다.
- [0045] 본 발명에 따른 양극 활물질에서 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질의 2차 입자는 입자 표면으로부터 입자 반경의 0.1 내지 0.5 배 되는 부분까지, 즉, 활물질 입자가 전해액과 직접 접촉하게 되는 부분에서의 Ni의 산화수가 +2 와 +3 이 혼합되는 것을 특징으로 한다. 이와 같이 니켈의 산화수가 혼합됨으로써, 종래 양극 활물질에 사용된 Ni의 평균 산화수에 비해 큰 산화수를 유지하게 되고, 니켈의 산화수가 커짐에 따라 전하량 역시 커져 상기 전이금속 원소와 산소 간의 쿨롱력 역시 커지기 때문에 그에 따라, 전이금속 원소와 산소간의 안정적인 결합 구조와 높은 결합력을 얻을 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질의 상기 1차 입자를 구성하는 금속 중에 적어도 하나 이상의 금속이 상기 1차 입자 내에서 연속적인 농도를 분포를 가지며, 특히, 상기 2차 입자의 제 2 내부에 존재하는 1차 입자를 구성하는 금속 중에 적어도 하나 이상의 금속이 상기 1차 입자 자체 내에서 연속적인 농도를 분포를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0047] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극활물질은 1차 입자 내부에서도 연속적인 농도 분포를 가지면서 성장하며, 또한, 상기 1차 입자의 a 축 배향이 2차 입자인 양극 활물질의 중심을 향하고 있으면서 서로 이웃하여 일정 경로로 성장된다.

**발명의 효과**

[0048] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체 및 이를 이용하여 제조된 양극활물질은 2차 입자 내부에서 1차 입자의 c축 길이 대비 a 축 길이의 비가 중심으로부터 표면까지 변화하고, 또한, 상기 1차 입자의 a 축 배향이 2차 입자인 양극 활물질의 중심을 향하고 있으면서 서로 이웃하여 일정 경로로 성장되어 리튬 이온의 삽입 탈리가 용이해지고, 입자간 전기 저항을 감소시킴으로써 고용량을 나타내는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0049] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 양극활물질의 내부 구조를 나타낸다.  
 도 2는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 양극활물질의 구조를 표시하기 위한 방법을 나타낸다.  
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 리튬 이차 전지용 양극활물질의 TEM 사진을 나타낸다.  
 도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 농도 구배를 가지는 양극 활물질 전구체 및 양극활물질 분말의 단면 TEM 사진, 도 5는 양극활물질 분말에서 a 축, c 축을 표시한 사진을 나타낸다.  
 도 6 은 본 발명의 실시예에서 제조된 양극 활물질 전구체 및 양극활물질 분말의 1차 입자내에서 Co/Ni 의 비율을 측정한 결과를 나타낸다.  
 도 7, 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 리튬 이차 전지용 양극활물질의 TEM 사진을 나타낸다.  
 도 9는 본 발명의 비교예에서 제조된 리튬 이차 전지용 양극활물질의 TEM 사진을 나타낸다.  
 도 10은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 리튬 이차 전지용 양극활물질의 TEM 사진을 나타낸다.  
 도 11 내지 도 16은 본 발명의 실시예에서 제조된 양극 활물질 전구체 및 양극활물질 분말의 단면 TEM 사진을 나타낸다.  
 도 17은 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 리튬 이차 전지용 양극활물질의 TEM 사진을 나타낸다.  
 도 18, 도 19는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 코어-셸 타입의 리튬 이차 전지용 양극활물질에서 코어 부분과 셸 부분의 TEM 사진을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0050] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

**[0051] <실시예 1> 입자 전체에서 Mn 농도가 일정하고, 입자 전체에서 Ni, Co 가 농도 구배를 나타내는 전구체 및 활물질 제조**

[0052] 공침 반응기(용량 4L, 회전모터의 출력 80W이상)에 증류수 4리터를 넣은 뒤 질소 가스를 반응기에 0.5리터/분의 속도로 공급함으로써, 용존 산소를 제거하고 반응기의 온도를 50 ℃로 유지시키면서 1000 rpm 으로 교반하였다.

[0053] 입자 전체에서 Mn 의 농도가 0.25로 일정하고, Co 와 Ni 전이 금속 이온의 농도가 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 몰 비가 75 : 0 : 25 비율로 혼합된 2.4M 농도의 금속 수용액을 0.3 리터/시간으로, 4.8 mol 농도의 암모니아 용액을 0.03 리터/시간으로 반응기에 연속적으로 투입하였다. 또한 pH 조절을 위해 4.8 mol 농도의 수산화나트륨 용액을 공급하여 pH가 11로 유지되도록 하였다. 임펠러 속도는 1000 rpm으로 조절하였다. 유량을 조절하여 용액의 반응기 내의 평균체류시간은 6 시간 정도가 되도록 하였으며 상기 복합금속수산화물의 입자 크기가 2-5 μm 가 되는 시점에서 공급되던 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 용량을 4L 로 고정시킨 후에 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 몰 비가 75:0:25 에서 55:20:25 이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용하여 반응을 계속하였다. 상기 금속 복합수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110℃ 온풍건조기에서 15시간 건조시켜서 양

극활물질 전구체로서 금속 복합 수산화물을 제조하였다.

[0054] 이와 같이 제조된 상기 금속 복합 수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1 : 1.07 몰비로 혼합한 후에 2℃/min의 승온 속도로 가열한 후 500 ℃에서 10시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 780 ℃에서 20시간 소성시켜 제 1 내부는  $Li[Ni_{0.75}Mn_{0.25}]O_2$  로 일정하고, 제 2 내부는  $Li[Ni_{0.75}Mn_{0.25}]O_2$  에서  $Li[Ni_{0.55}Co_{0.20}Mn_{0.25}]O_2$  까지 Mn의 농도가 0.25로 유지되고, Ni, Co는 입자 전체에서 연속적인 일정한 농도 구배를 가지며, 입자 평균 농도 bulk 농도는  $Li(Ni_{0.60}Co_{0.15}Mn_{0.25})O_2$  로 표시되는 실시예 1-1의 양극 활물질 분말을 얻었다.

[0055] 복합 입자 생성 과정에서 금속 수용액의 몰 비가 55 : 20 : 25에 이르면 그 몰 비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 각각 0.2 μm, 0.5 μm, 1.0 μm 두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일하게 하여 농도 구배를 가지는 제 2 내부 및 표면 유지 구간을 가지는 실시예 1-2 내지 1-4의 구형의 니켈망간코발트 복합 수산화물을 얻었다.

[0056] **<비교예 1>**

[0057] 입자 전체에서  $Li(Ni_{0.60}Co_{0.15}Mn_{0.25})O_2$  로 표시되고, 금속 이온들의 농도가 일정한 입자를 제조하였다.

[0058] **<실험예> TEM 사진 측정**

[0059] 상기 실시예 1-1, 실시예 1-3 및 실시예 1-4에서 제조된 전구체, 활물질 입자 및 비교예 1에서 제조된 분말의 대략 중심을 수소 이온빔으로 절단하여 측정용 샘플을 제작하고, 각각의 샘플에 대해 TEM 사진을 측정하였다.

[0060] 도 4는 실시예 1-1에 따라 제조된 입자 전체에서 농도 구배를 가지는 (a)전구체, (b)양극 활물질 분말의 단면 TEM 사진, 도 5는 실시예 1-1에 따라 제조된 양극 활물질 분말에서 a 축, c 축을 표시한 사진을 나타낸다.

[0061] 도 4, 도 5에서 보는 바와 같이 실시예 1-1에 따라 제조된 입자 전체에서 농도 구배를 가지는 양극 활물질 분말 및 전구체의 1차 입자에 있어서 c 축에 대한 a 축의 비가 2차 입자의 중심으로부터 표면까지 증가하며, 1차 입자가 입자의 중심을 향하여 나란히 배열되어 있음을 확인할 수 있다.

[0062] 도 6은 실시예 1-1에 따라 제조된 (a)는 전구체, (b)는 양극활물질의 1차 입자내에서 Co/Ni의 비율을 측정한 결과를 나타낸다. 도 6에서 전구체 및 양극활물질의 1차 입자내에서 Co/Ni의 비율이 점차로 변화하고 있으며, 그 결과 중심 부분에서의 Co/Ni보다 표면 부분에서의 Co/Ni의 비가 더 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 도 7, 8은 표면 유지 구간의 두께가 0.5 μm, 1.0 μm인 상기 실시예 1-3, 1-4의 활물질의 단면을 측정한 TEM 사진이다. 도 7, 도 8에서 표면 유지 구간이 생성되더라도 1차 입자가 중앙을 향하여 방향성을 가지며, c 축 길이 대비 a 축 길이의 비가 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

[0064] 도 9는 상기 비교예 1에서 제조된 입자 전체에서 금속의 농도가  $Li(Ni_{0.60}Co_{0.15}Mn_{0.25})O_2$  로 일정한 양극활물질의 단면 TEM 사진을 나타낸다. 입자 평균 농도가  $Li(Ni_{0.60}Co_{0.15}Mn_{0.25})O_2$  로 동일하지만, 입자 전체에서 농도 구배를 가지는 양극 활물질과는 달리 입자가 c축 길이에 대한 a축 길이가 일정하고 입자의 중앙을 향한 방향성도 나타내지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

[0065] **<실험예> 전지 특성 측정**

[0066] 상기 실시예 1-1 내지 1-4에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 1에 나타내었다.

[0067] 아래 표 1에서 보는 바와 같이 농도 구배를 나타내지 않는 비교예에 비하여 농도구배를 나타내는 실시예 1-1 내지 1-4에서 용량, 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 1

	용량 (mAh g <sup>-1</sup> )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC (°C)
실시예1-1	193.0	94.5	277.3
실시예1-2	191.1	95.2	280.1
실시예1-3	188.2	96.1	287.2
실시예1-4	184.8	97.3	294.7
비교예1	181.3	93.9	266.3

[0068]

[0069]

[0070]

[0071]

[0072]

[0073]

[0074]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0079]

[0080]

<실시예 2> 입자 전체에서 Mn 농도가 일정하고, 입자 전체에서 Ni, Co 가 농도 구배를 나타내는 전구체 및 활물질 제조

입자 전체에서 Mn 의 농도가 0.3 으로 일정하고, Co 와 Ni 의 농도가 구배를 나타내도록 하기 위해 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 몰비가 70 : 0 : 30 비율로 혼합된 2.4M 농도의 금속 수용액을 사용하다가 50 : 20 : 30 이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용하여 반응을 계속하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 실시예 2-1의 전구체 및 활물질을 제조하였다.

복합입자 생성 과정에서 금속 수용액의 몰 비가 50 : 20 : 30 에 이르면 그 몰비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 0.5 μm 두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일하게 하여 실시예 2-2 의 전구체 및 활물질을 제조하였다.

<실험예> TEM 사진 측정

상기 실시예 2-2 에서 제조된 활물질 입자 분말의 대략 중심을 수소 이온빔으로 절단하여 측정용 샘플을 제작하고, TEM 사진을 측정하였다.

도 10은 실시예 2-2 에 따라 제조된 양극 활물질 분말의 단면 TEM 사진을 나타낸다. 입자 전체에서 Mn 의 농도가 0.3 으로 일정하고, Co 와 Ni 의 농도가 구배를 나타내며 표면 유지 구간이 생성되더라도 1차 입자가 중앙을 향하여 방향성을 가지며, c 축 대비 a 축의 길이가 증가하고 있음을 확인할 수 있다.

<실험예> 전지 특성 측정

상기 실시예 2-1 내지 2-2에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다.

아래 표 2에서 보는 바와 같이 실시예 2-1 내지 2-2에서 용량, 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 2

	용량 (mAh g <sup>-1</sup> )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC (°C)
실시예2-1	183.9	96.2	291.8
실시예2-2	182.3	97.0	295.3

<실시예 3> 입자 전체에서 Co 농도가 일정하고, 입자 전체에서 Ni, Mn 가 농도 구배를 나타내는 전구체 및 활물질 제조

입자 전체에서 Co 의 농도가 0.1로 일정하고, Ni 과 Mn 의 농도가 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 몰 비가 85 : 10 : 05 비율로 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 몰 비가 60 : 10 : 30이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 양극활물질 전구체 및 양극활물질 입자를 제조하여, 실시예 3-1 의 양극 활물질 분말을 얻었다.

[0081] 상기 복합 입자 생성 과정에서 금속 수용액의 몰 비가 60 : 10 : 30 에 이르면 그 몰 비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 각각 0.2  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3-1 과 동일하게 하여 농도 구배를 가지는 제 2 내부 및 표면 유지 구간을 가지는 실시예 3-2 및 실시예 3-3 의 구형의 니켈망간코발트 복합 수산화물 전구체를 얻었다.

[0082] <실험예> TEM 사진 측정

[0083] 이와 같이 제조된 실시예 3-2 내지 실시예 3-3의 니켈망간코발트 복합 수산화물 전구체 및 양극활물질의 단면 TEM 사진을 측정한 결과를 도 11, 도 12 에 나타내었다.

[0084] 도 11, 도 12 에서 실시예 3-2 및 실시예 3-3 의 (a)는 전구체, (b)는 양극활물질의 TEM 사진을 나타낸다. 표면 유지 구간이 0.2  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  인 경우 전구체와 활물질 모두에서 1차 입자의 c 축 길이에 대한 a 축 길이의 비가 증가하며, 1차 입자들이 2차 입자의 중앙을 향한 방향성을 가지고 성장하는 것을 확인할 수 있다.

[0085] <비교예 3>

[0086] 입자 전체에서 금속 이온들의 농도가  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_2$  로 일정하게 표시되는 입자를 제조하고, 단면 TEM 사진을 도 13에 나타내었다.

[0087] 도 13에서 입자가 c 축 길이에 대한 a 축 길이의 비가 일정하고 입자의 중앙을 향한 방향성도 나타나지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

[0088] <실험예> 전지 특성 측정

[0089] 상기 실시예 3-1 내지 실시예 3-3 에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 3에 나타내었다.

[0090] 아래 표 3에서 보는 바와 같이 농도구배를 나타내지 않는 비교예 2에 비하여 농도구배를 나타내는 실시예 3-1 내지 실시예 3-3 에서 용량, 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 3

	용량 ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC ( $^{\circ}\text{C}$ )
실시예 3-1	197.1	94.5	270.3
실시예 3-2	196.0	95.2	273.5
실시예 3-3	194.8	96.1	278.1
비교예 2	185.8	91.8	261.2

[0092] <실시예 4> 입자 전체에서 Ni 농도가 일정하고, 입자 전체에서 Co, Mn 가 농도 구배를 나타내는 전구체 및 활물질 제조

[0093] Ni 의 농도가 0.8로 일정하고, Co 과 Mn 의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내도록 하기 위해, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 몰 비가 80 : 20 : 00 비율로 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 몰 비가 80 : 01 : 19이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 제 1 내부는  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$  이고, 제 2 내부는  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}]\text{O}_2$  에서  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.01}\text{Mn}_{0.19}]\text{O}_2$  까지 연속적인 일정한 농도 구배를 가지는 실시예 4-1의 양극 활물질 분말을 얻었다.

[0094] 상기 복합입자 생성 과정에서 금속 수용액의 몰 비가 80 : 01 : 19 에 이르면 그 몰 비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 각각 0.2  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 하여 농도 구배를 가지는 제 2 내부 및 표면 유지 구간을 가지는 실시예 4-2 및 실시예 4-3 의 구형의

니켈망간코발트 복합 수산화물을 얻었다.

[0095] <실험예> TEM 사진 측정

[0096] 이와 같이 제조된 실시예 4-3의 니켈망간코발트 복합 수산화물 전구체 및 양극활물질의 단면 TEM 사진을 측정한 결과를 도 14에 나타내었다.

[0097] 도 14에서 실시예 4-3의 (a)는 전구체, (b)는 양극활물질의 TEM 사진을 나타낸다. Ni의 농도가 0.8로 일정하고, Co과 Mn의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내면서 표면 유지 구간을 포함하는 전구체와 활물질 모두에서 1차 입자의 c축 대비 a축의 길이가 증가하며, 입자의 중앙을 향한 방향성을 가지고 성장하는 것을 확인할 수 있다.

[0098] <비교예 3>

[0099] 입자 전체에서 금속 이온들의 농도가  $Li(Ni_{0.65}Co_{0.10}Mn_{0.25})O_2$ 로 일정하게 표시되는 입자를 제조하였다.

[0100] <실시예 5> 입자 전체에서 Ni 농도가 일정하고, 입자 전체에서 Co, Mn가 농도 구배를 나타내는 전구체 및 활물질 제조

[0101] 실시예 5-1로서 Ni의 농도가 0.75로 일정하고, Co과 Mn의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 물 비가 75 : 25 : 00 비율로 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 물 비가 75 : 02 : 23이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 제 1 내부는  $Li[Ni_{0.75}Co_{0.25}]O_2$ 이고, 제 2 내부는  $Li[Ni_{0.75}Co_{0.25}]O_2$ 에서  $Li[Ni_{0.75}Co_{0.02}Mn_{0.23}]O_2$ 까지 연속적인 일정한 농도 구배를 가지는 양극 활물질 분말을 얻었다.

[0102] 상기 복합입자 생성 과정에서 금속 수용액의 물 비가 75 : 02 : 23에 이르면 그 물 비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 각각 0.2  $\mu m$ , 0.5  $\mu m$  두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 하여 농도 구배를 가지는 제 2 내부 및 표면 유지 구간을 가지는 실시예 5-2 및 실시예 5-3의 구형의 니켈망간코발트 복합 수산화물을 얻었다.

[0103] <실시예 6> 입자 전체에서 Ni 농도 일정, 입자 전체에서 Co, Mn가 농도 구배를 나타내는 전구체 및 활물질 제조

[0104] 실시예 6으로서 Ni의 농도가 0.70로 일정하고, Co과 Mn의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 물 비가 70 : 30 : 00 비율로 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 물 비가 70 : 02 : 28이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 제 1 내부는  $Li[Ni_{0.70}Co_{0.30}]O_2$ 이고, 제 2 내부는  $Li[Ni_{0.70}Co_{0.02}Mn_{0.28}]O_2$ 까지 연속적인 일정한 농도 구배를 가지는 양극 활물질 분말을 얻었다.

[0105] 상기 복합입자 생성 과정에서 금속 수용액의 물 비가 70 : 02 : 28에 이르면 그 물 비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 각각 0.2  $\mu m$ , 0.5  $\mu m$  두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 하여 농도 구배를 가지는 제 2 내부 및 표면 유지 구간을 가지는 실시예 6-2 및 실시예 6-3의 구형의 니켈망간코발트 복합 수산화물을 얻었다.

[0106] <실시예 7> 입자 전체에서 Ni 농도 일정, 입자 전체에서 Co, Mn가 농도 구배를 나타내는 전구체 및 활물질 제조

[0107] 실시예 7으로서 Ni의 농도가 0.65로 일정하고, Co과 Mn의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 물 비가 65 : 35 : 00 비율로 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트

트 및 황산망간 금속 수용액의 몰 비가 65 : 02 : 33이 될 때까지 농도 변화를 주면서 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 제 1 내부는  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.35}]\text{O}_2$  이고, 제 2 내부는  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.33}]\text{O}_2$  까지 연속적인 일정한 농도 구배를 가지는 양극 활물질 분말을 얻었다.

[0108] 상기 복합입자 생성 과정에서 금속 수용액의 몰 비가 65 : 02 : 33에 이르면 그 몰 비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 각각 0.2  $\mu\text{m}$ , 0.5  $\mu\text{m}$  두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 하여 농도 구배를 가지는 제 2 내부 및 표면 유지 구간을 가지는 실시예 7-2 및 실시예 7-3 의 구형의 니켈망간코발트 복합 수산화물을 얻었다.

[0109] <비교예 2>

[0110] 입자 전체에서 금속 이온들의 농도가  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.62}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.23})\text{O}_2$  로 일정하게 표시되는 입자를 제조하였다.

[0111] <실험예> 전지 특성 측정

[0112] 상기 실시예 4 내지 실시예 7 에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 4에 나타내었다.

[0113] 아래 표 4에서 보는 바와 같이 농도구배를 나타내지 않는 비교예 3에 비하여 농도구배를 나타내는 상기 실시예 4 내지 실시예 7 에서 제조된 활물질 입자 분말에서 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 4

	용량 ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC ( $^{\circ}\text{C}$ )
실시예 4	211.3	86.1	244.7
실시예 4-2	210.8	86.8	245.5
실시예 4-3	209.7	87.2	247.1
실시예 5	205.6	91.0	256.5
실시예 5-2	204.7	91.7	258.8
실시예 5-3	203.9	92.5	260.1
실시예 6	200.8	92.9	266.9
실시예 6-2	199.8	935.0	268.2
실시예 6-3	198.5	94.2	270.0
실시예 7	195.7	94.3	275.1
실시예 7-2	195.2	94.9	275.9
실시예 7-3	194.5	95.7	277.2
비교예 3	200.9	53.2	229.9

[0115] <실시예 8> 입자 전체에서 Co, Ni 과 Mn 의 농도가 구배를 나타내는 경우

[0116] 입자 전체에서 Co, Ni 과 Mn 의 농도가 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 몰 비가 80 : 05 : 15 비율로 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 몰 비를 다음 표 5와 같이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 Co, Ni, Mn 이 모두 농도 구배를 가지는 양극 활물질 분말을 얻었다.

표 5

	Ni:Co:Mn
실시예 8-1	55:15:30
실시예 8-2	55:20:25
실시예 8-3	60:15:25

실시예 8-4	60:10:30
---------	----------

[0118] 상기 실시예 8-4에서 제조된 니켈망간코발트 복합 수산화물 및 양극활물질의 샘플을 제조하고 TEM 사진을 측정 한 결과를 도 15에 나타내었다.

[0119] <비교예 4>

[0120] 입자 전체에서  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.62}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.25})\text{O}_2$ 로 표시되고, 금속 이온들의 농도가 일정한 입자를 제조하였다.

[0121] <실험예> 전지 특성 측정

[0122] 상기 실시예 8 내지 8-4 에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 6에 나타내었다.

[0123] 아래 표 6에서 보는 바와 같이 농도구배를 나타내지 않는 비교예 3에 비하여 농도구배를 나타내는 실시예 8 내지 8-4 에서 용량, 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 6

	용량 ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC ( $^{\circ}\text{C}$ )
실시예 8	191.2	94.7	275.9
실시예 8-2	192.8	94.2	270.7
실시예 8-3	195.8	93.3	269.9
실시예 8-4	196.2	94.4	272.5
비교예 3	183.6	92.8	264.1

[0125] <실시예 9> 입자 전체에서 Co, Ni 과 Mn 의 농도가 구배를 나타내는 경우

[0126] Co, Ni 과 Mn 의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 물 비를 아래 표 7에서와 같이 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 물 비를 55 : 15 : 30 이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 양극활물질 입자를 제조하여, Co, Ni, Mn 이 모두 농도 구배를 가지는 니켈망간코발트 복합 수산화물, 및 양극 활물질 분말을 얻었다.

표 7

	Ni:Co:Mn
실시예 9-1	80 : 00 : 20
실시예 9-2	80 : 10 : 10
실시예 9-3	80 : 15 : 05
실시예 9-4	80 : 20 : 00

[0128] 상기 실시예 9-1에서 제조된 니켈망간코발트 복합 수산화물, 양극활물질의 샘플을 제조하고 TEM 사진을 측정 한 결과를 도 16에 나타내었다.

[0129] <비교예 5>

[0130] 입자 전체에서  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.62}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.23})\text{O}_2$ 로 표시되고, 금속 이온들의 농도가 일정한 입자를 제조하였다.

[0131] <실험예> 전지 특성 측정

[0132] 상기 실시예 9 내지 9-4 에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 8에 나타내었다.

[0133] 아래 표 8에서 보는 바와 같이 농도구배를 나타내지 않는 비교예 4에 비하여 농도구배를 나타내는 실시예 9-1 내지 9-4 에서 용량, 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 8

	용량 (mAh g <sup>-1</sup> )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC (°C)
실시예 9-1	190.8	95.1	277.9
실시예 9-2	191.4	95.0	274.7
실시예 9-3	191.5	94.7	272.9
실시예 9-4	191.9	94.5	271.8
비교예 4	184.1	92.0	260.8

[0135] <실시예 10> 입자 전체에서 Co, Ni 과 Mn 의 농도가 구배를 나타내는 경우

[0136] 외부에서 조성이 63:12:25 로 일정하지만 Co, Ni 과 Mn 의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내도록 하기 위해, 먼저, 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 물 비를 아래 표 9에서와 같이 혼합하고, 이후 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 금속 수용액의 물 비를 63 :12 :25 이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 양극활물질 입자를 제조하여, Co, Ni 과 Mn 의 농도가 입자 전체에서 구배를 나타내는 양극 활물질 분말을 얻었다.

표 9

	Ni :CO:Mn
실시예 10-1	75 : 00 : 25
실시예 10-2	80 : 00 : 20
실시예 10-3	85 : 00 : 15
실시예 10-4	75 : 10 : 15
실시예 10-5	80 : 10 : 10
실시예 10-6	85 : 10 : 05

[0138] 상기 실시예 10-6에서 제조된 니켈망간코발트 복합 수산화물의 샘플을 제조하고 TEM 사진을 측정한 결과를 도 17에 나타내었다.

[0139] <비교예 5>

[0140] 입자 전체에서 Li(Ni<sub>0.68</sub>Co<sub>0.12</sub>Mn<sub>0.20</sub>)O<sub>2</sub>로 표시되고, 금속 이온들의 농도가 일정한 입자를 제조하였다.

[0141] <실험예> 전지 특성 측정

[0142] 상기 실시예 10-1 내지 10-6 에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 10에 나타내었다.

[0143] 아래 표 10에서 보는 바와 같이 농도구배를 나타내지 않는 비교예 5에 비하여 농도구배를 나타내는 실시예 10-1 내지 10-6 에서 용량, 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 10

[0144]

	용량 (mAh g <sup>-1</sup> )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC (°C)
실시예 10-1	196.9	94.6	271.2
실시예 10-2	197.5	94.0	269.9
실시예 10-3	198.2	93.2	267.4
실시예 10-4	197.1	94.2	270.0
실시예 10-5	198.1	93.7	268.9
실시예 10-6	198.9	92.8	266.9
비교예 5	188.3	90.2	257.5

[0145]

<실시예 11>

[0146]

Co 조성이 일정하고 Ni, Mn 의 조성이 농도 구배가 있는 부분에, Mn 의 조성이 일정하고, Co, Ni 의 조성이 농도 구배가 있는 부분을 연속적으로 포함하는 양극활물질 전구체 및 양극활물질을 제조하기 위해 조성이 75:10:15 인 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간에 조성이 65:10:25 인 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 혼합하다가, 다시 조성이 55:20:25 이 될 때까지 농도 변화를 주면서, 변화되는 금속 수용액을 이용했다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 양극활물질 입자를 제조하여, 제 1 내부에서는 Co 조성이 일정하고 Ni, Mn 의 조성이 농도 구배가 있고, 제 2 내부에서는 Mn 의 조성이 일정하고, Co, Ni 의 조성이 농도 구배가 있는 실시예 11-1의 양극활물질 전구체 및 양극활물질을 제조하였다.

[0147]

상기 복합입자 생성 과정에서 금속 수용액의 물 비가 55:20:25 에 이르면 그 물 비를 유지한 상태로 반응을 지속하여 각각 0.2 μm, 0.5 μm 두께의 표면 유지 구간을 더 포함하도록 하는 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 하여 농도 구배를 가지는 제 2 내부 및 표면 유지 구간을 가지는 실시예 11-2 및 실시예 11-3 의 구형의 니켈망간코발트 복합 수산화물을 얻었다.

[0148]

<실험예> 전지 특성 측정

[0149]

상기 실시예 11-1 내지 11-3 에서 제조된 활물질 입자 분말을 이용하여 전지를 제조하고, 용량, 수명 특성 및 DSC 특성을 측정하고 그 결과를 아래 표 7에 나타내었다.

[0150]

아래 표 11에서 보는 바와 같이 농도구배를 나타내지 않는 비교예 5에 비하여 농도구배를 나타내는 실시예 13 내지 16 에서 용량, 수명 특성 및 DSC 특성이 모두 향상되었으며, 특히 표면 유지 구간의 두께가 증가할수록 수명 특성 및 DSC 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있다.

표 11

[0151]

	용량 (mAh g <sup>-1</sup> )	수명특성 (% , 100 <sup>th</sup> )	DSC (°C)
실시예 11-1	193.1	94.2	275.7
실시예 11-2	191.0	95.0	278.8
실시예 11-3	189.5	95.9	285.9
비교예 5	181.3	93.9	266.3

[0152]

<실시예 12> 코어셸 전구체 및 활물질 제조

[0153]

제 1 내부에서는 90:05:05 로 조성이 일정하고, 제 2 내부에서는 90:05:05 에서 1/3:1/3:1/3 까지 Co, Ni, Mn 의 조성이 농도 구배가 있는 실시예 12-1의 양극활물질 전구체 및 양극활물질을 제조하였다.

[0154]

제 1 내부에서는 90:05:05 로 조성이 일정하고, 제 2 내부에서는 70:10:20 에서 60:10:30 까지 Co, Ni, Mn 의 조성이 농도 구배가 있는 실시예 12-2의 양극활물질 전구체 및 양극활물질을 제조하였다.

[0155]

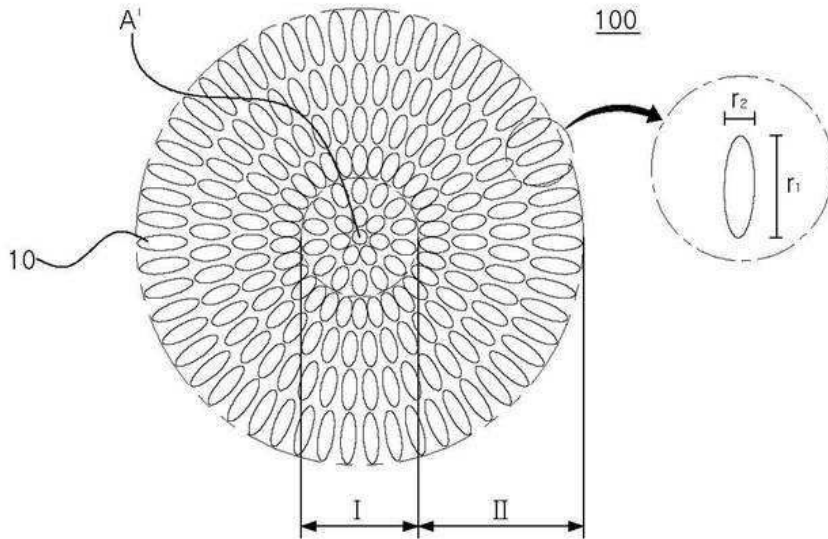
<실험예> TEM 사진 측정

[0156] 이와 같이 제조된 상기 실시예 12-1 및 12-2의 니켈망간코발트 복합 수산화물 전구체 및 양극활물질의 단면의 TEM 사진을 측정된 결과를 각각 도 18 및 도 19에 나타내었다.

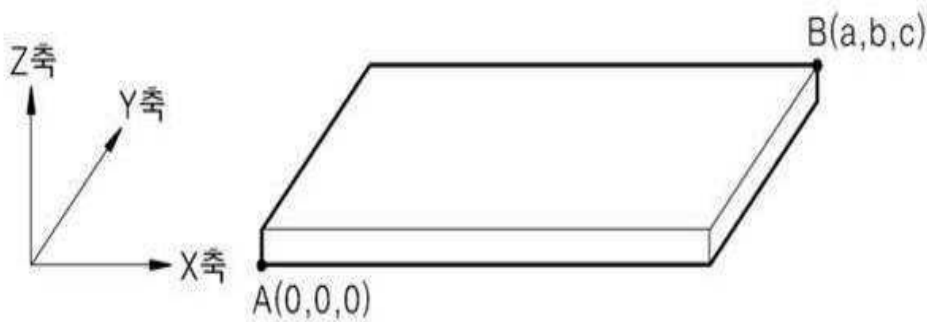
[0157] 도 18 및 도 19에서 (a)는 농도가 일정한 코어 부분, (b)는 농도가 구배를 나타내는 셸 부분을 나타낸다. 도 18 및 도 19에서 농도가 일정한 코어 부분은 1차 입자가 원형 형태이나, 농도 구배를 나타내는 셸 부분에서는 1차 입자의 c 축 길이 에 대한 a 축 길이의 비가 증가하는 형태를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

도면

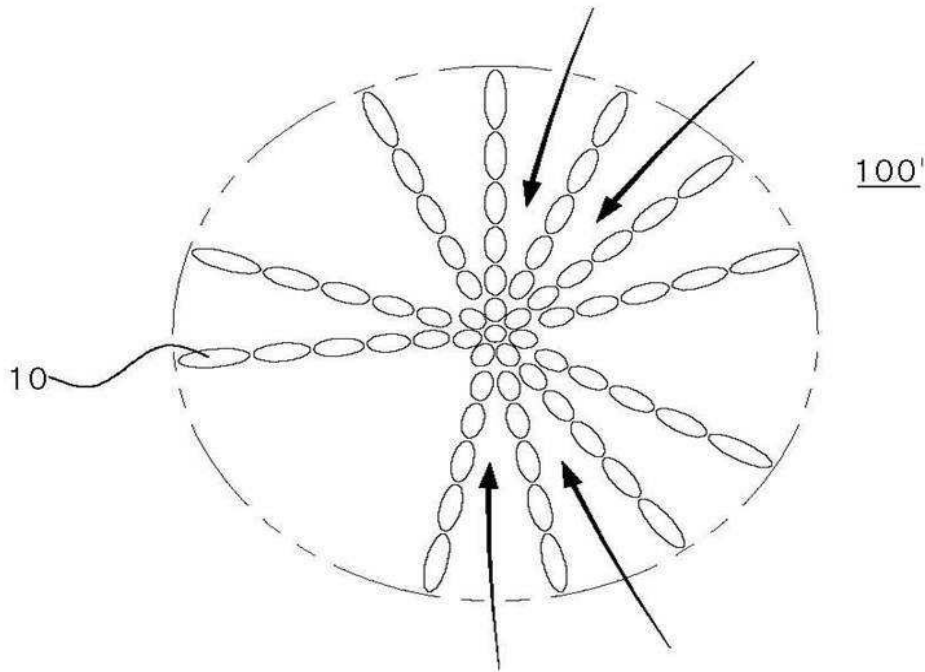
도면1



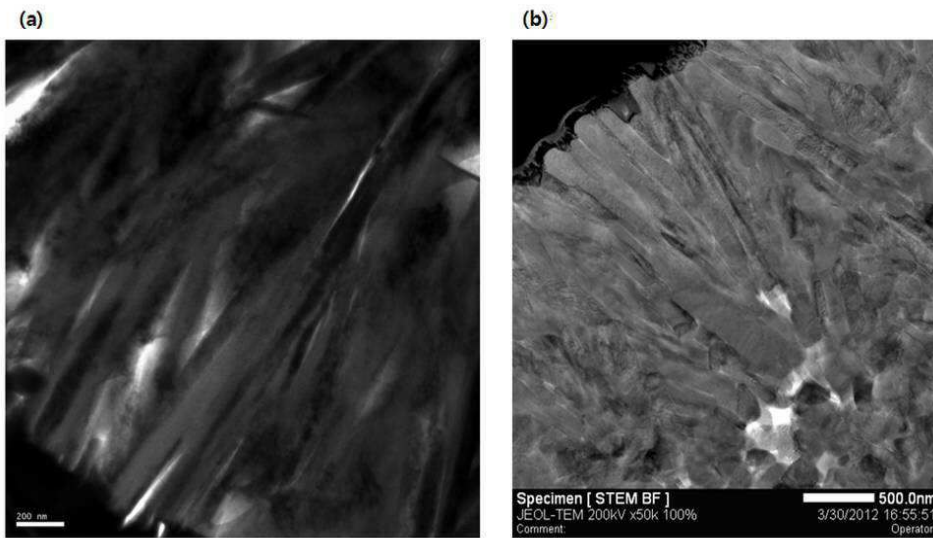
도면2



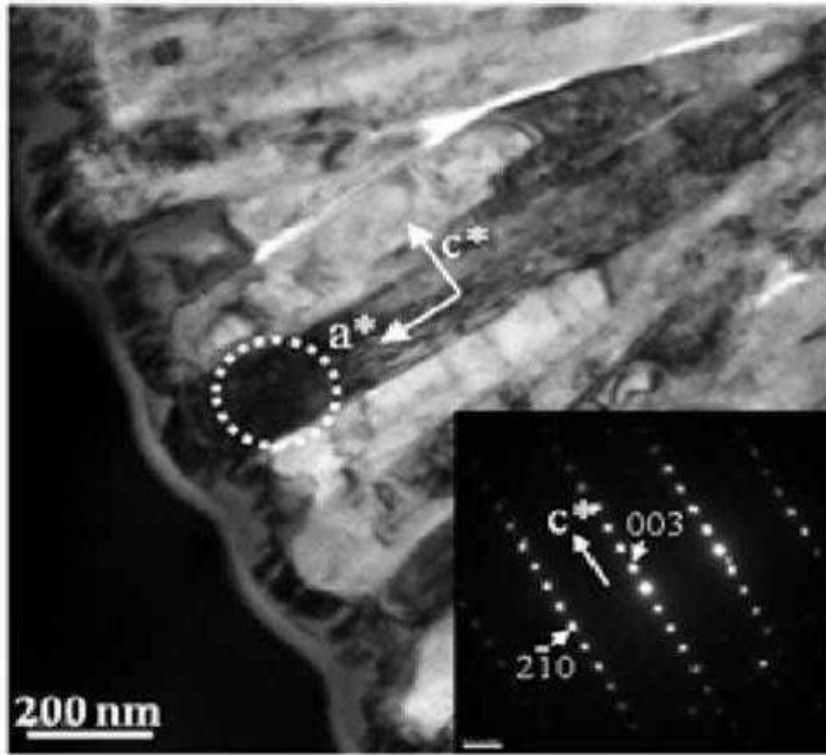
도면3



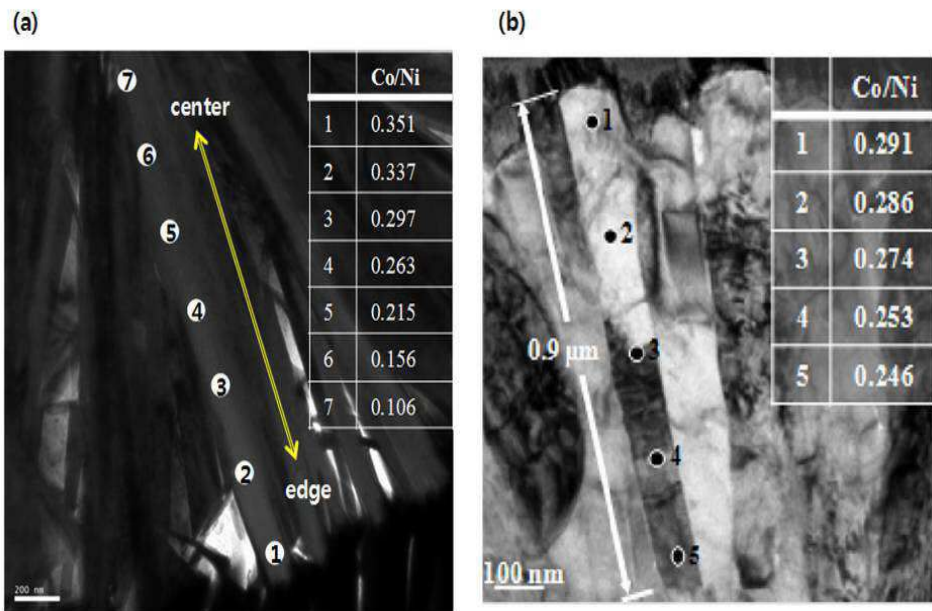
도면4



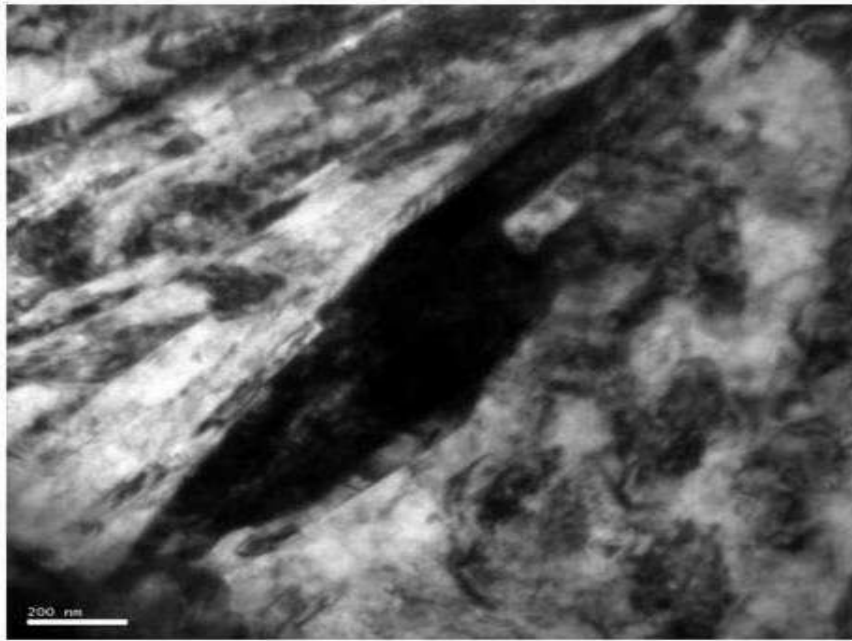
도면5



도면6



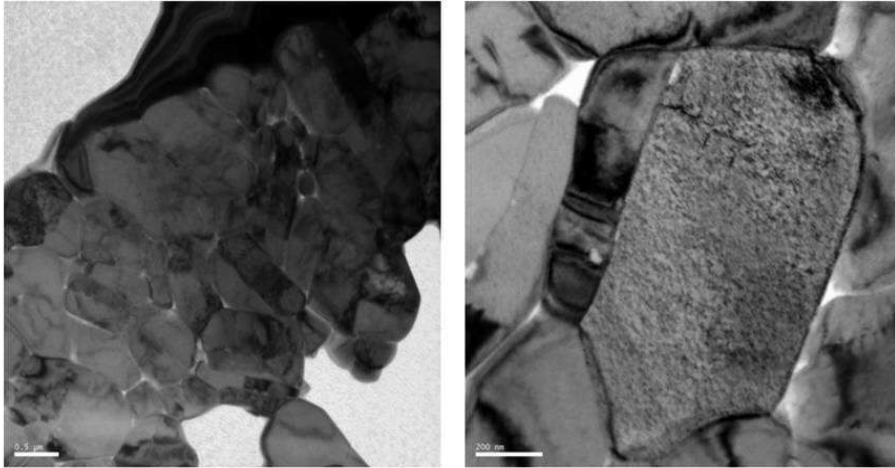
도면7



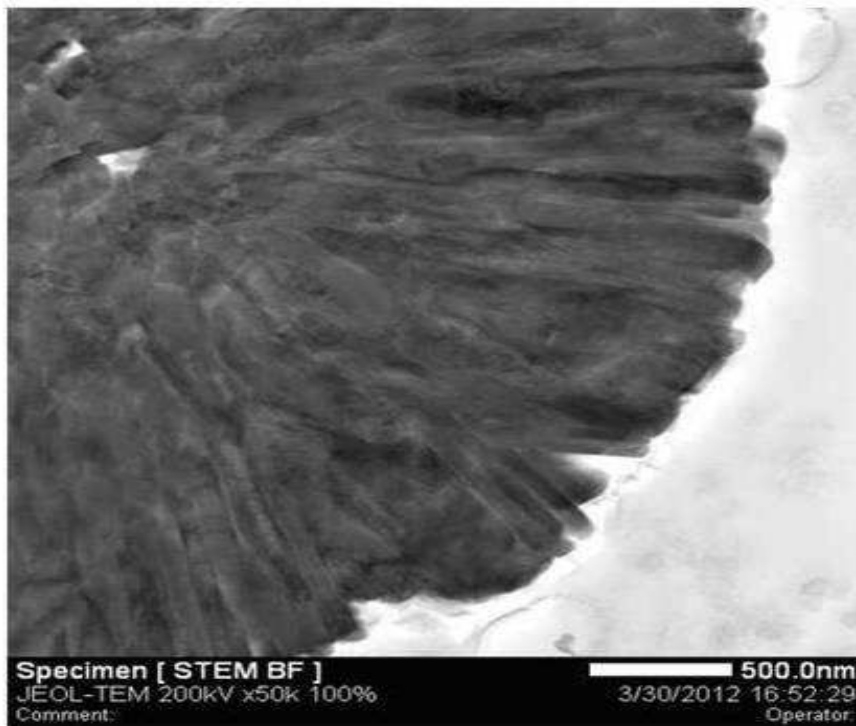
도면8



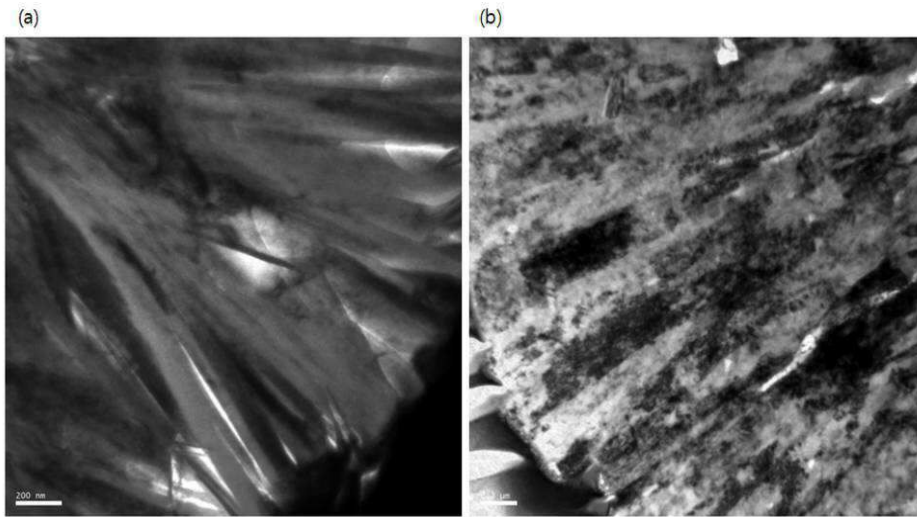
도면9



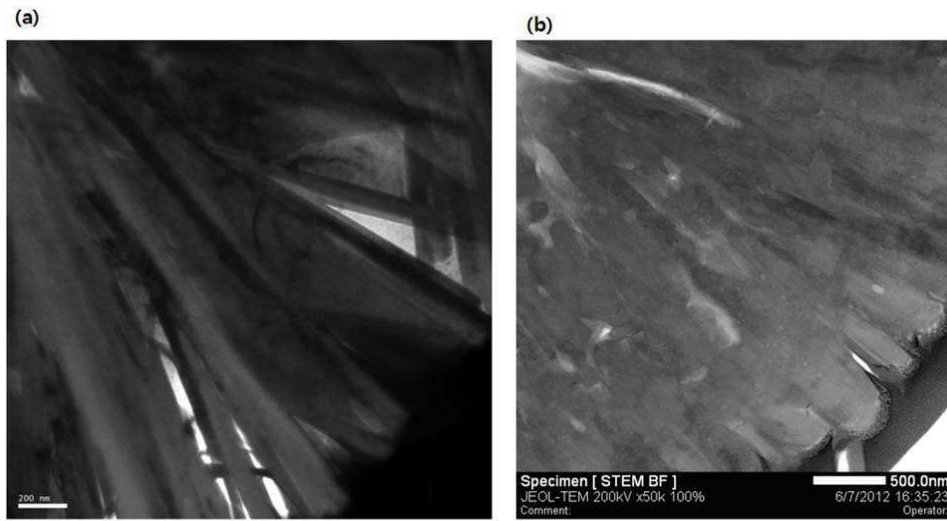
도면10



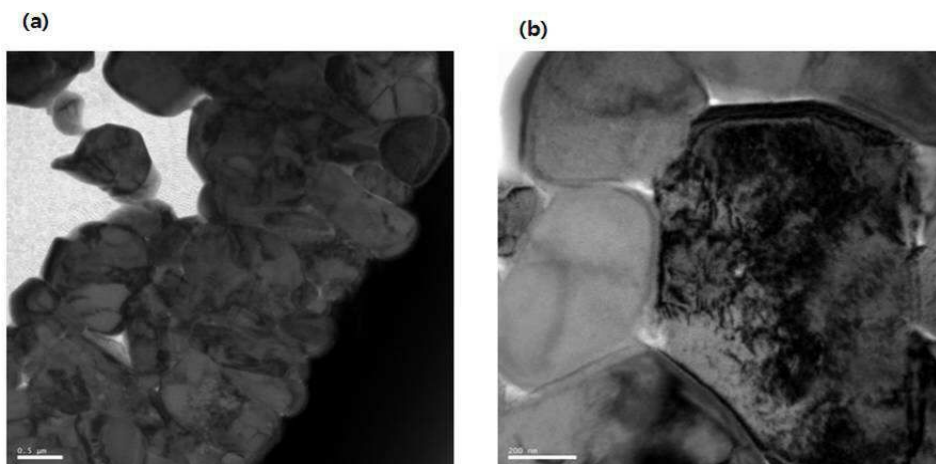
도면11



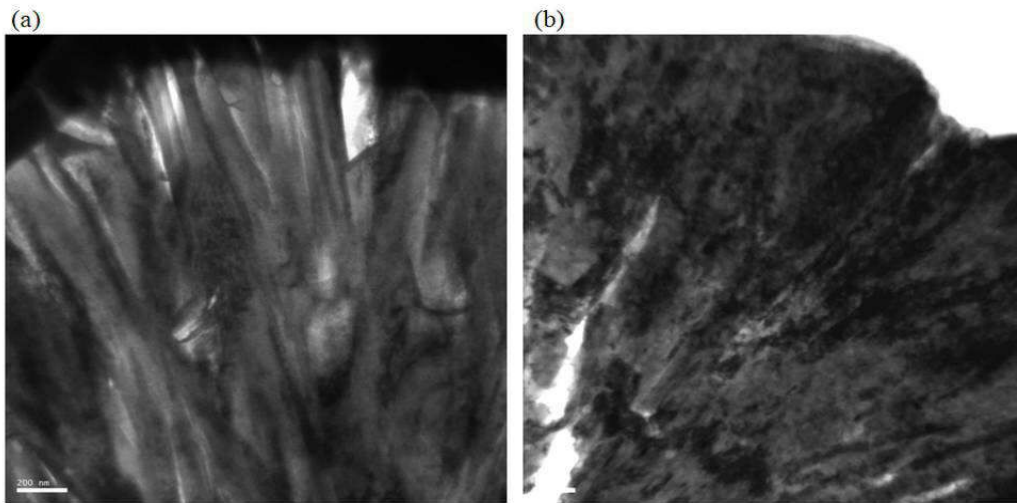
도면12



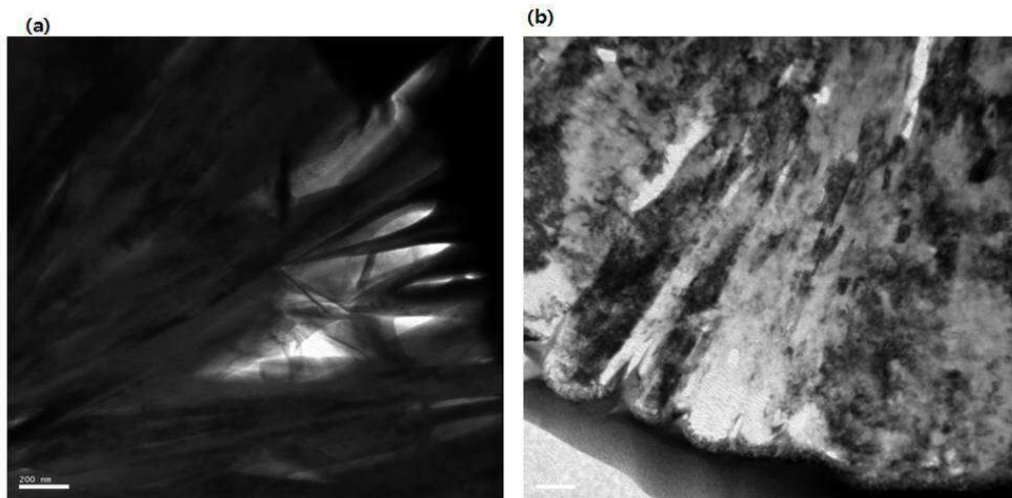
도면13



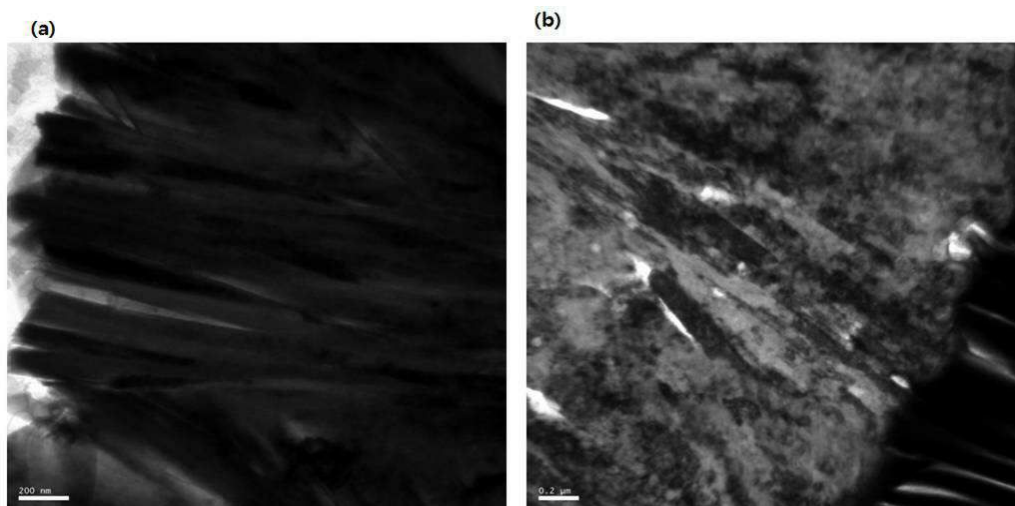
도면14



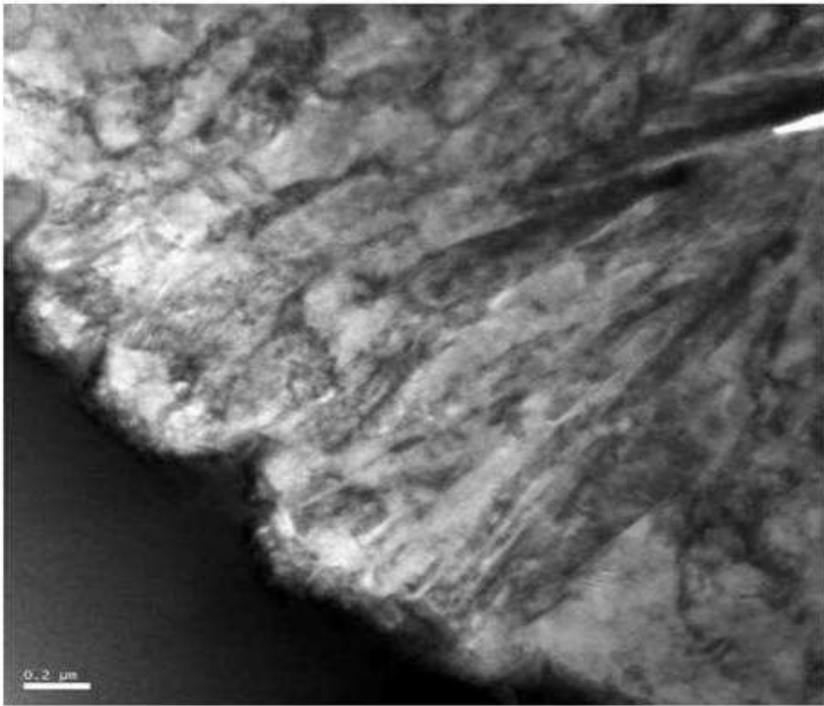
도면15



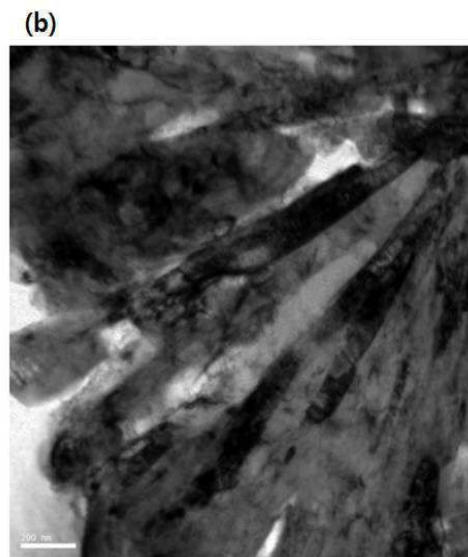
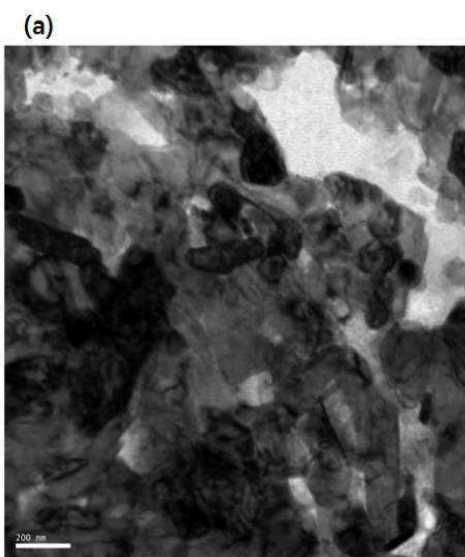
도면16



도면17



도면18



도면19

