

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0059164

(43) 공개일자 2020년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)*C01G 53/50* (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0147928

(22) 출원일자 2019년11월18일

심사청구일자 2019년12월12일

(30) 우선권주장

1020180143804 2018년11월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

황병현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

양송이

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전이금속의 전체 몰수에 대하여 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 리튬 전이금속 산화물을 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑원소로 도핑된 것을 포함하며, $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D_{50})이 4 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 단일입자 형태를 가지는 양극 활물질, 상기 양극 활물질의 제조 방법 및 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2002/54 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

김성배

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김우현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

신선식

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이은희

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이며,

상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전이금속의 전체 몰수에 대하여 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고,

상기 리튬 전이금속 산화물을 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑 원소로 도핑된 것을 포함하며,

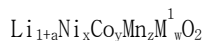
3.0g/cm³ 내지 3.3g/cm³의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D₅₀)이 4 내지 10 μ m이고, 단일입자 형태를 가지는 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물을 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 양극 활물질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0 \leq a \leq 0.5$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$, $0 < w \leq 0.01$, M¹는 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나임.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 도핑원소는 B인, 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물의 결정립 크기는 170 nm 내지 220 nm인, 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도핑 원소는 상기 리튬 전이금속 산화물 전체 중량에 대하여 100 내지 4,000ppm로 포함하는, 양극 활물질.

청구항 6

니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 전이금속 수산화물 전체 몰 수에 대하여, 니켈(Ni)을 60몰% 이상

포함하는 전이금속 수산화물 전구체를 준비하는 단계;

B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 도핑원소 원료 물질-함유 수용액과 상기 전이금속 수산화물 전구체를 혼합하고 건조하는 단계; 및

상기 혼합물에 리튬 원료 물질을 혼합하고, 810℃ 이상에서 소성하여, 단일입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 도핑원소는 B를 포함하는 것인, 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 도핑원소 원료 물질은 붕산, 삼산화붕소, 탄화붕소, 삼플루오르화 붕소 및 일플루오르화 붕소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 소성은 810℃ 내지 880℃에서 수행하는 것인, 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 11

제10항에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO_2 등의 리튬 코발트 복합금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, LiCoO_2 는 탈리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의

동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.

[0005] 상기 LiCoO_2 를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간 복합금속 산화물(LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4 등) 또는 리튬 니켈 복합금속 산화물(LiNiO_2 등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200 mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈 복합금속 산화물에 대한 연구 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, 상기 LiNiO_2 는 LiCoO_2 와 비교하여 열안정성이 열위하고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 파열 및 발화를 초래하는 문제가 있었다. 이에 따라 상기 LiNiO_2 의 우수한 가역용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로, Ni의 일부를 Mn과 Co으로 치환한 리튬 니켈코발트망간 산화물이 개발되었다.

[0006] 그러나, 상기 리튬 니켈코발트망간 산화물의 경우, 입자 강도 및 구조 안정성이 낮고 용량이 낮으며, 특히 용량 특성을 높이기 위해 니켈의 함량을 60 몰% 이상으로 높일 경우, 리튬 니켈코발트금속 산화물 중의 니켈이 Ni^{2+} 로 유지되려는 경향으로 인해, 그 표면에 LiOH 및 Li_2CO_3 등 리튬 부산물이 다량 생성된다는 문제점이 있었다. 이와 같이, 표면에 리튬 부산물의 함량이 높은 리튬 니켈코발트금속 산화물을 사용할 경우, 리튬 이차전지에 주입된 전해액과 반응함으로써 리튬 이차전지에서 스웰링(swelling) 현상을 야기할 수 있어, 이를 포함하는 이차전지는 전지 성능을 충분히 발휘할 수 없었다.

[0007] 따라서, 고용량 특성을 나타내고, 입자 강도 및 구조적 안정성을 개선함으로써 수명 특성 및 저항 특성이 개선된 이차전지를 제조할 수 있는 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2017-0009557호 (공개일: 2017.01.25)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D_{50})이 4 내지 $10\mu\text{m}$ 이고 단일 입자 형태를 가지며, 특정 도핑원소로 도핑되어, 고용량 특성을 가지면서도 수명 특성 및 저항 특성이 개선된 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 제2 기술적 과제는 양극 활물질 제조 시, 특정 도핑 원소를 도핑함으로써 종래 고함량 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 단일 입자형태로 제조하기 위한 소성 온도보다 비교적 저온에서 소성하더라도 전기화학적 특성의 열화 없이 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D_{50})이 4 내지 $10\mu\text{m}$ 이고 단일 입자 형태를 가지는 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 제4 기술적 과제는 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전이금속의 전체 몰수에 대하여 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 리튬 전이금속 산화물을 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑원소로 도핑된 것을 포함하며, $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D_{50})이 4 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 단일입자 형태를

가지는 양극 활물질을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 전이금속 수산화물 전체 몰 수에 대하여, 니켈(Ni)을 60몰% 이상 포함하는 전이금속 수산화물 전구체를 준비하는 단계; B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 도핑원소 원료 물질-함유 수용액과 상기 전이금속 수산화물 전구체를 혼합하고 건조하는 단계; 및 상기 혼합물에 리튬 원료 물질을 혼합하고, 810℃ 이상에서 소성하여, 단일입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따르면, 고함량의 니켈을 포함하는 양극 활물질 제조 시, 특정 도핑원소로 도핑함으로써 종래 단일 입자형 양극 활물질을 제조하기 위한 온도보다 비교적 저온에서 소성하더라도 3.0g/cm³ 내지 3.3g/cm³의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D₅₀)이 4 내지 10 μ m이고, 단일입자 형태를 가지는 양극 활물질을 제조할 수 있다. 이에 따라, 고온 소성에 따른 양극 활물질의 전기 화학적 특성의 열화 없이, 수명 특성 및 저항 특성이 개선된 양극 활물질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 양극 활물질의 SEM 이미지이다.
 도 2는 본 발명의 비교예 1에서 제조한 양극 활물질의 SEM 이미지이다.
 도 3은 본 발명의 비교예 3에서 제조한 양극 활물질의 SEM 이미지이다.
 도 4는 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 소성 온도 별 B 도핑 유무에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.
 도 5는 본 발명의 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 사이클에 따른 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.
 도 6은 본 발명의 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 소성 온도 별 B 도핑 유무에 따른 저항 특성을 나타낸 그래프이다.
 도 7은 실시예 1~2 및 비교예 3에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 연속 충전 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0027] 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.

[0028] 본 명세서 전체에서, '입자'는 마이크로 단위의 알갱이를 지칭하며, 이를 확대하여 관측하면 수십 나노 단위의 결정 형태를 가진 '그레인(grain)'으로 구분할 수 있다. 이를 더욱 확대하면 원자들이 일정한 방향의 격자구조를 이루는 형태의 구분된 영역을 확인할 수 있으며, 이를 '결정립(crystallite)'이라고 하며, XRD에서 관측하는 입자의 크기는 결정립(crystallite)의 크기로 정의된다. 결정 사이즈(crystalite size)를 측정하는 방법은 XRD

data의 peak broadening을 이용하여 crystallite size를 가늠할 수 있으며, scherrer equation을 통해 정량적으로 계산할 수 있다.

[0029] 본 명세서 전체에서, 평균 입경(D_{50})은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[0031] 양극 활물질

[0032] 종래에는, 리튬 이차전지의 용량을 높이기 위하여, 리튬을 제외한 전이금속의 총 몰수에 대하여 60몰% 이상의 니켈을 포함하는 고함량 니켈 함유 양극 활물질을 사용하였다. 그러나, 이 경우 양극 활물질 표면에 리튬 부산물이 과량 생성됨에 따라 이차전지의 스웰링 현상이 야기되고, 또한 낮은 입자 강도로 인하여 양극 활물질의 안정성이 열위하다는 문제점이 있었다. 이를 개선하기 위하여 고함량 니켈 함유 양극 활물질을 과소성하여 단일 입자형 양극 활물질을 제조할 경우, 안정성은 개선되었지만, 높은 소성 온도로 소성함에 따라 수명 특성 및 저항 특성 열화 등의 문제점이 있었다.

[0033] 이에, 본 발명자들은 니켈을 고함량으로 포함하면서도 수명 특성 및 저항 특성의 열화가 발생하지 않는 단일 입자 형태의 양극 활물질을 개발하기 위해 부단한 연구를 수행한 결과, 고함량 니켈 함유 리튬 전이금속 산화물을 특정 도핑 원소로 도핑함으로써, 종래 고함량 니켈 함유 양극 활물질을 단일 입자형으로 제조하기 위한 소성 온도보다 낮은 온도로 소성하더라도, 단일 입자 형태를 가지면서 수명 특성 및 저항 특성이 개선된 양극 활물질을 제조할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0035] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 전이금속 산화물이며, 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 전이금속의 전체 몰수에 대하여 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 리튬 전이금속 산화물을 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑원소로 도핑된 것을 포함하며, $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D_{50})이 4 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 단일입자 형태를 가지는 것이다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 전이금속 산화물은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전체 전이금속 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상, 보다 바람직하게는 80몰% 이상, 가장 바람직하게는 85몰% 내지 90몰%를 만족하는 고함량 니켈(High-Ni)을 포함하는 NCM계 리튬 전이금속 산화물일 수 있다.

[0039] 상기와 같이 리튬을 제외한 전이금속 산화물의 전체 몰수에 대하여 60몰% 이상, 바람직하게는 80몰% 이상의 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 사용할 경우, 이를 전지에 적용 시 고함량의 니켈 함유에 따른 고용량 특성을 나타낼 수 있다.

[0041] 더불어, 상기 고함량 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 산화물은 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑원소, 가장 바람직하게는 B로 도핑된 것이다.

[0042] 상기 고함량 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑원소로 도핑할 경우, 양극 활물질의 구조 안정성이 개선되어 이를 전지에 적용 시 수명 특성 및 저항 특성을 개선할 수 있다. 특히, 도핑원소로서 B를 포함할 경우, 상기 B에 의해 양극 활물질 결정 성장이 촉진되어, 양극 활물질을 제조하고 해체한 후, 3.0 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연밀도로 압연하더라도 4 내지 $10\mu\text{m}$ 의 평균 입경(D_{50})을 갖는 양극 활물질을 제조할 수 있다. 더불어, B의 사면체(tetrahedral) 결정구조로 인하여, B-O 사이의 공유결합이 전이금속-O 공유 결합보다 강하다. 이에 따라, 리튬 이온의 삽입/탈리 시 구조 팽창을 억제하며, SEI layer를 보다 안정하게 형성하도록 하여, 양극 활물질 표면과 전해액 사이의 부반응을 감소시킬

수 있다. 이에 따라, 양극 활물질의 비표면적이 감소되고, 입자 강도가 개선되어 압연시 입자 깨짐이 억제되며, 리튬 부산물의 함량이 감소되어 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있어, 이를 전지에 적용 시 수명 특성, 안정성 및 저항 특성이 개선된 전지를 제공할 수 있다.

[0043] 예를 들면, 상기 도핑원소는 상기 리튬 전이금속 산화물 전체 중량에 대하여 100ppm 내지 4,000ppm, 바람직하게는 500ppm 내지 2,000ppm으로 포함하는 것일 수 있다. 상기 도핑 원소를 상기 범위로 포함할 경우, 수명 특성 및 저항 특성이 더욱 개선될 수 있다.

[0045] 본 발명의 양극 활물질은, 응집된 2차 입자의 형태가 아닌 단일입자 (single particle) 형태, 즉 1차 입자로 이루어진다. 본 발명에 있어서, '1차 입자'는 단일 입자의 1차 구조체를 의미하고, '2차 입자'는 2차 입자를 구성하는 1차 입자에 대한 의도적인 응집 또는 조립 공정 없이도 1차 입자 간의 물리적 또는 화학적 결합에 의해 1차 입자들끼리 응집된 응집체, 즉 2차 구조체를 의미한다.

[0047] 또한, 본 발명의 양극 활물질은 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연 밀도로 압연 후의 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$, 바람직하게는 $4\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질은 양극 활물질 전구체와 리튬 원료물질을 혼합하고 소성하는 과정에서 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태로 존재하게 되는데, 이를 해체하고 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 의 압연 밀도로 압연하면, 응집된 형태의 양극 활물질이 그레인(grain)을 중심으로 깨지게 된다. 특히, 상기 양극 활물질을 특정 도핑원소, 예를 들면, B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑원소, 가장 바람직하게는 B로 도핑할 경우, 상기 B 도핑원소를 도핑함에 따라 양극 활물질의 결정 사이즈가 증가하게 되고, 이에 따라 상기 양극 활물질을 압연 후의 평균 입경(D_{50})이 상기 범위를 만족하도록 형성되는 것이다. 즉, 본 발명에 따르면 상기 도핑원소를 도핑하는 것에 의해 양극 활물질의 결정 사이즈가 증가하게 되며, 이 경우, 종래 단일입자를 형성하기 위한 소성 온도(예를 들면, 900°C 이상)보다 낮은 온도에서 소성하더라도 용이하게 단일 입자 형태를 가지는 양극 활물질을 제조할 수 있으며, 이렇게 제조한 양극 활물질의 입자 강도가 커져 압연시 입자 깨짐을 억제할 수 있고, 압연 밀도를 향상시킬 수 있으며, 비표면적이 감소되고, 리튬 부산물이 감소되어 전해액과의 부반응에 의한 가스 발생량을 감소시킬 수 있다.

[0049] 상기 리튬 전이금속 산화물의 결정립 크기는 170 nm 이상, 바람직하게는 180nm 내지 200nm 인 것일 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물의 결정립 크기가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 리튬 전이금속 산화물이 단일 입자 형태를 가지는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질의 결정립 크기가 200nm 를 초과할 경우, 상기 양극 활물질은 단일 입자 형태를 나타내나, 결정립 크기 상승에 따라 율 특성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질의 결정립 크기가 170 nm 미만일 경우, 상기 리튬 전이금속 산화물은 단일 입자 형태가 아닌, 1차 입자가 응집된 2차 입자의 형태일 수 있다. 상기 양극 활물질이 단일 입자 형태를 가짐으로써 입자의 강도가 증가하여, 이후 이를 포함하는 전지의 충방전 시 양극 활물질의 크랙 발생이 감소하여 양극 활물질의 안정성이 개선될 수 있다.

[0051] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0052] [화학식 1]

[0053] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}^1_w\text{O}_2$

[0054] 상기 화학식 1에서, $0 \leq a \leq 0.5$, $0.6 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.4$, $0 < z \leq 0.4$, $0 < w \leq 0.04$, M^1 는 B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나, 더욱 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.5$, $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$, $0 < w \leq 0.01$, M^1 은 B임.

[0056] 이와 같이 단일 입자(single particle) 형태이며, 니켈(Ni) 60몰% 이상 조성을 갖는 본 발명의 특정 도핑원소로 도핑된 고탐량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질은, 고용량 구현이 가능하면서도, 동시에 우수한 안정성을 확보할 수 있다. 구체적으로, 비표면적이 감소되고, 입자 강도가 개선되어 압연시 입자 깨짐이 억제되며, 리튬 부산물의 함량이 감소되어 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있다. 또한, 이러한 본 발명의 고탐량 니켈(High-Ni) NCM계 양극 활물질은 우수한 구조적 안정성 및 화학적 안정성이 확보되어, 셀 구동시 가스 발생량을 감소시킬 수 있으며, 열 안정성을 확보할 수 있다.

[0058] **양극 활물질의 제조 방법**

[0059] 다음으로, 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0061] 구체적으로, 본 발명에 따른 양극 활물질을 제조하기 위해서, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 전이금속 수산화물 전체 몰 수에 대하여, 니켈을 60몰% 이상 포함하는 전이금속 수산화물 전구체를 준비하는 단계; B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 도핑원소 원료 물질-함유 수용액과 상기 전이금속 수산화물 전구체를 혼합하고 건조하는 단계; 및 상기 혼합물에 리튬 원료 물질을 혼합하고, 810℃ 이상에서 소성하여, 단일 입자 형태의 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 것이다.

[0063] 이를 보다 자세하게 설명하면, 먼저, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 전이금속 수산화물 전체 몰 수에 대하여, 60몰% 이상의 니켈을 포함하는 전이금속 전구체를 준비한다.

[0064] 상기 전이금속 전구체는 시판되는 양극 활물질용 전구체를 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에 잘 알려진 양극 활물질용 전구체의 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0065] 상기 전구체는 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 포함하는 전이금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 공침 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.

[0066] 상기 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 지방산 니켈염, 니켈 할로젠화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 상기 망간 함유 원료물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물; MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 상기 전이금속 용액은 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료물질의 수용액, 코발트 함유 원료물질의 수용액 및 망간 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.

[0070] 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CO_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0071] 상기 염기성 화합물은 NaOH , KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의

수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0072] 상기 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 11 내지 13이 되는 양으로 첨가될 수 있다.

[0073] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40℃ 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0074] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-망간 수산화물의 입자가 생성되고, 반응 용액 내에 침전된다. 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질의 농도를 조절하여, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 전구체를 제조할 수 있다. 침전된 니켈-코발트-망간 수산화물 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 니켈-코발트-망간 전구체를 얻을 수 있다.

[0076] 이어서, 도핑원소 원료 물질-함유 수용액과 상기 전이금속 수산화물 전구체를 혼합하고 건조한다.

[0077] 상기 도핑원소 원료 물질은, B, Zr, Mg, Ti, Sr, W 및 Al로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 도핑원소를 포함하는 황산염, 질산염, 아세트산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등을 사용할 수 있으며, 물 등의 용매에 용해될 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 도핑원소 원료 물질은 B를 포함하는 황산염, 질산염, 아세트산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 더 바람직하게는 붕산, 삼산화붕소, 탄화붕소, 삼플루오르화 붕소, 일플루오르화 붕소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0079] 상기와 같이 도핑원소 원료 물질을 수용액에 용해시키고, 이를 상기 전이금속 수산화물 전구체와 혼합하는 습식 공정에 의해 상기 도핑원소를 도핑할 경우, 양극 활물질 전체에 도핑원소를 균일하게 도핑할 수 있다. 예를 들면, 전이금속 수산화물 전구체에 건식 방법을 이용하여 도핑원소 원료 물질을 도핑할 경우, 도핑원소가 부분적으로 응집되어 도핑될 수 있어, 전지에 적용 시 수명 특성 및 저항 특성 개선 효과가 습식 방식에 의해 열위할 수 있다.

[0081] 예를 들면, 상기 도핑원소 원료 물질은 수용액 내에 0.1M 내지 0.5M, 바람직하게는 0.2M 내지 0.4M의 농도가 되도록 용해시키는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 범위를 초과할 경우, 리튬과 도핑 원소가 반응할 확률이 증가하여 전구체와 리튬의 반응성이 감소할 수 있으며, 이 경우 양극 활물질의 구조 완성도가 감소되고, 비용량, 효율 특성 및 수명 특성이 감소될 수 있다.

[0083] 예를 들면, 상기 양극 활물질은 상기 리튬 전이금속 산화물 총 중량부에 대하여, 도핑원소의 함량이 100ppm 내지 4,000ppm, 바람직하게는 500ppm 내지 2,000ppm이 되도록 도핑원소 M 원료 물질-함유 수용액을 혼합하는 것일 수 있다.

[0085] 특히, 상기 전이금속 수산화물 전구체를 도핑원소로서 B 도핑할 경우, 상기 B에 의해 양극 활물질 제조 시 소성 온도를 낮추더라도, 상기 B에 의해 양극 활물질 결정립의 성장이 촉진되어, 단일입자 형태의 양극 활물질을 제조할 수 있다. 일반적으로 전이금속 전체 몰수에 대하여 Ni의 함량이 60몰% 이상인 고함량 Ni 함유 전이금속 수산화물 전구체와, 리튬 원료물질(예를 들면, LiOH·H₂O)을 혼합하고 소성 시, 리튬이 녹는 시점부터 전이금속 수산화물 전구체와 반응이 시작되는데, 이때, 상기 LiOH·H₂O의 녹는점은 약 400℃이기 때문에, 400℃이상에서는 전이금속 수산화물 전구체와 리튬이 반응하게 된다. 그러나, 상기 B는, Li과 약 150℃에서 반응을 할 수 있기 때문에, 150℃에서는 B와 Li이 반응을 하게 되고, 450℃ 이상에서 Li과 전이금속 수산화물 전구체의 반응 시 상기 B가 촉매제의 역할 또한 수행할 수 있다. 이에 따라, Li과 전이금속 수산화물 전구체의 반응 온도를 낮춰주어, 상기 B를 적용할 경우 종래 고함량 니켈을 포함하는 전이금속 수산화물 전구체와 리튬 원료 물질과의 혼합물의 소성 온도보다 낮은 온도에서 소성을 수행하더라도, 단일 입자 형태의 양극 활물질을 제조할 수 있다.

이에 따라, 종래에 고온 소성에 의해 발생하였던 전기 화학적 특성의 열위를 방지하여, 수명 특성 및 저항 특성이 개선된 고품량 니켈을 포함하는 단일 입자 형태의 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[0087] 상기 건조는 상기 도핑원소 원료 물질을 용해시킨 수용액을 건조하기 위한 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 상기 용매를 건조시킬 수 있는 방법이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 예를 들면, 분무 건조법, 회전식 증발기(rotary evaporator)를 이용한 건조법, 진공 건조법 또는 자연 건조법을 이용하여 수행할 수 있다.

[0088]

[0089] 다음으로, 상기 도핑원소 원료 물질-함유 수용액과 상기 전이금속 수산화물 전구체를 혼합한 혼합물에, 리튬 원료 물질을 혼합하고 810℃ 이상에서 소성하여, 단일 입자 형태의 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[0090] 상기 리튬 원료 물질은, 리튬 소스를 포함하는 화합물이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 바람직하게는 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), LiNO_3 , CH_3COOLi 및 $\text{Li}_2(\text{COO})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[0092] 상기 소성은 산소 분위기 하, 810℃ 이상, 바람직하게는 810℃ 내지 880℃, 바람직하게는 810℃ 내지 850℃, 더 바람직하게는 810℃ 내지 830℃에서 12시간 내지 24시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 상기와 같이 810℃ 이상에서 12 내지 24시간 동안 소성을 수행함으로써 상기 양극 활물질이 재결정화되어 단일 입자 형태로 형성되는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 810℃ 미만의 온도로 소성 공정을 수행할 경우, 상기 양극 활물질의 재결정화가 일어나지 않아 상기 양극 활물질은 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태로 형성될 수 있으며, 이 경우 양극 활물질의 입자 강도가 열위하여 이를 적용한 이차전지의 안정성이 저하될 수 있다. 또한, 880℃를 초과하는 온도로 소성 공정을 수행할 경우, 상기 양극 활물질은 재결정화되어 단일 입자로 형태로 형성되는 반면, 고품량의 Ni를 포함하는 전이금속 수산화물 전구체의 경우, 리튬과 혼합하고 고온 소성을 수행함으로써 $\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ 로 상전이가 여 Li site의 자리로 치환되어 이를 전지에 적용 시 용량, 수명 및 저항 특성이 열위해질 수 있다.

[0094] 다음으로, 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 리튬 부산물을 제거하기 위해, 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세하는 공정을 더 수행할 수 있다.

[0095] 니켈을 고농도로 함유하는 리튬 전이금속 산화물의 경우, 니켈 함량이 적은 리튬 전이금속 산화물에 비해 구조적으로 불안정하기 때문에 제조 공정에서 미반응 수산화리튬이나 탄산리튬과 같은 리튬 부산물이 더 많이 발생한다. 양극 활물질에 리튬 부산물이 다량 존재할 경우, 리튬 부산물과 전해액이 반응하여 가스 발생 및 스웰링 현상이 발생하게 되고, 이로 인해 고온 안정성이 현저하게 저하되게 된다. 따라서, 고농도 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 산화물로부터 리튬 부산물을 제거하기 위한 수세 공정을 더 수행할 수 있다.

[0096] 상기 수세 단계는, 예를 들면, 초순수에 리튬 전이금속 산화물을 투입하고, 교반시키는 방법으로 수행될 수 있다. 이때, 상기 수세 온도는 20℃ 이하, 바람직하게는 10℃ 내지 20℃일 수 있으며, 수세 시간은 10분 내지 1시간 정도일 수 있다. 수세 온도 및 수세 시간이 상기 범위를 만족할 때, 리튬 부산물이 효과적으로 제거될 수 있다.

[0098] **양극**

[0099] 다음으로, 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0100] 구체적으로, 상기 이차전지용 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0101] 이때, 상기 양극 활물질은 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

- [0103] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0105] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 도전제 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함할 수 있다.
- [0106] 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [0108] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.
- [0110] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.
- [0112] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.
- [0113] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [0115] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0117] **리튬 이차전지**
- [0118] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제조할 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0119] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고,

이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

- [0120] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0122] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0123] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0125] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0126] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO $_{\beta}$ (0< β <2), SnO $_2$, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 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 소성 탄소가 대표적이다.
- [0127] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량부 내지 99중량부로 포함될 수 있다.
- [0129] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량부 내지 10 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머 (EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0130] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0132] 예를 들면, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

- [0134] 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0136] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0138] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0139] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0140] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥산논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0142] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0144] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용

량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디폴루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[0146] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[0147] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0148] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0149] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0150] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[0152] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0154] 실시예

[0155] 실시예 1

[0156] 황산 니켈, 황산 코발트 및 황산 망간을 니켈:코발트:망간의 몰비가 90:4:6이 되도록 하는 양으로 이온 교환수 중에 녹여 2.4M의 전이금속 수용액을 준비하였다. 또한, 9% 농도의 암모니아 수용액과, 25% 농도의 수산화나트륨 수용액을 각각 준비하였다. 공침 반응기에 상기 전이금속 수용액, 암모니아 수용액 및 수산화나트륨 수용액을 일정 속도로 투입하고, 질소 분위기 하에서 공침 반응을 진행하여, 전이금속 수산화물 전구체를 합성하였다.

[0157] 이어서, 봉산 2.1g을 150mL의 물에 녹인 후, 상기 봉산 수용액 150mL에 350g의 전이금속 수산화물 전구체를 투입한 후 교반하였다. 혼합된 용액을 회전 증발기(rotary evaporator)로 진공 건조를 수행하였고, 슬러리 상태의 혼합물을 100℃에서 5 시간 이상 건조하여, 전이금속 수산화물 전구체를 제조하였다.

[0158] 상기에서 제조한 전이금속 수산화물 전구체와, LiOH를 Me:Li가 1:1.02가 되는 몰비로 혼합하고, 810℃에서 11시간 동안 소성하여, 결정립의 크기가 178nm인 단일 입자형의 양극 활물질(LiNi_{0.90}Co_{0.04}Mn_{0.06}B_{0.009}O₂)을 제조하였다.

[0160] 실시예 2

[0161] 상기 실시예 1에서 제조한 전이금속 수산화물 전구체와, LiOH를 혼합하고 소성 시, 소성 온도를 830℃로 하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0163] **실시예 3**

[0164] 상기 실시예 1에서 제조한 양극 활물질 전구체 전체 중량에 대하여 1,000 ppm의 붕산을 건식 혼합한 후, 830℃에서 소성하여 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}\text{B}_{0.009}\text{O}_2$)을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0166] **비교예 1**

[0167] 전이금속 수산화물 전구체 제조 시, 붕소를 도핑하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0169] **비교예 2**

[0170] 전이금속 수산화물 전구체 제조 시, 붕소를 도핑하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0172] **비교예 3**

[0173] 상기 비교예 1에서 제조한 전이금속 수산화물 전구체와, LiOH를 1:1.02의 몰비로 혼합하고, 730℃에서 11시간 동안 소성하여, 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$)을 제조하였고, 이를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0175] **비교예 4**

[0176] 상기 실시예 1에서 제조한 전이금속 수산화물 전구체와, LiOH를 혼합하고 소성 시, 소성 온도를 730℃로 하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0178] **실험예 1: 양극 활물질의 특성 확인 확인**

[0179] **1) SEM 이미지**

[0180] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 3에서 각각 제조한 양극 활물질의 표면 특성을 확인하기 위하여 주사전자현미경을 이용하여 SEM 이미지를 확인하였다. 도 1 내지 도 3에 도시된 바와 같이, 실시예 1(도 1) 및 비교예 1(도 2)에서 제조한 양극 활물질은 단일 입자 형태를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 3(도 3)에서 제조한 양극 활물질은 1차 입자가 응집된 2차 입자의 형태인 것을 확인할 수 있었다.

[0182] **2) 양극 활물질의 평균 입경 측정**

[0183] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 B-도핑된 양극 활물질을 간이 믹서기(HMF600, 한일믹서)를 이용하여 4분 동안 해쇄한 후, 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 기준에서의 평균 입자 직경(D_{50})을 산출하여, 이를 하기 표 1에 나타내었다. 또, 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~4에서 제조한 B-도핑된 양극 활물질을 해쇄한 후, 3톤의 압력($3.1\sim 3.2\text{g}/\text{cm}^3$)을 가해 압축한 후, 상술한 방법으로 측정한 평균 입경(D_{50}) 또한 하기 표 1에 나타내었다.

[0185] **3) 양극 활물질의 펠렛 밀도**

[0186] 실시예 1~3 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극 활물질의 펠렛 밀도는 압연밀도 측정기(4350, Carver 社)를 이용하여 3.0 ton으로 압력 시 내부 부피를 측정하였다. 내부 부피는 버니어 캘리퍼스(Miltutoyo 社)를 이용하여 Sus 내부의 부피를 측정하였고, 이 결과 또한 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	해쇄 후 입자 크기(D ₅₀)(μ m)	압연 후 입자 크기(D ₅₀)(μ m)	펠렛 밀도(g/cc)
실시예 1	8.8	4.0	3.16
실시예 2	8.4	4.5	3.19
실시예 3	8.1	4.6	3.17
비교예 1	7.3	2.9	3.18
비교예 2	7.4	3.3	3.20
비교예 3	5.2	입자 깨짐	2.85
비교예 4	5.9	입자 깨짐	2.83

[0188] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~3에서 제조한 양극 활물질의 경우, 결정립 크기 증가에 따라 압연 후에도 평균 입자 크기(D₅₀)이 4~6 μ m을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 비교예 1~2에서 제조한 양극 활물질은, B 도핑에 의한 양극 활물질 입자의 결정 성장이 실시예에 비해 열위하여 압연 후 입자 크기가 본원발명의 범위 미만인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 비교예 3~4에서 제조한 양극 활물질은, 소성온도가 본원 범위 미만으로 낮아 이 경우 B 도핑 여부에 관계없이 3.1~3.2g/cm³의 압연밀도로 압연 시 양극 활물질 입자가 깨지는 것을 확인할 수 있었다.

[0189] 또한, 실시예 1~3에서 제조한 이차전지의 경우, B를 도핑하더라도 비교예 1~2와 같이 B 도핑하지 않은 경우와 비교하였을 때 동등 수준의 펠렛 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1~3의 양극 활물질의 경우, 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태인 비교예 3~4에 비해서 우수한 펠렛 밀도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0191] 4) 양극 활물질의 결정립 크기

[0192] 상기 실시예 1~3 및 비교예 3에서 제조한 양극 활물질을 X선 회절 분석기(Bruker AXS D4-Endeavor XRD)를 이용하여, 결정립 크기를 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	결정립 크기(nm)
실시예 1	178
실시예 2	189
실시예 3	208
비교예 3	100

[0194] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1~3에서 제조한 양극 활물질은 170 nm 이상의 결정립 크기를 가지는 단일입자 형태인 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 3의 경우 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태로 제조됨에 따라 결정립 크기가 본 발명에 비해 현저히 작은 것을 확인할 수 있었다.

[0196] 실험예 2: 용량 특성 평가

[0197] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조한 양극 활물질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였고, 실시예 1~2 및 비교예 1~4의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지 각각에 대하여 용량 특성을 평가하였다.

[0198] 구체적으로, 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극 활물질, 카본블랙 도전제 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 바인더를 96.5:1.5:2의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 100℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하

였다.

[0199] 한편, 음극으로서 리튬 메탈을 사용하였다.

[0200] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로서 에틸렌카보네이트:에틸메틸카보네이트:디에틸카보네이트(EC:EMC:DEC)를 3:4:3의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1.0M의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시킨 전해액을 주입하여, 실시예 1~2 및 비교예 1~4에 따른 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0201] 상기에서 제조한 실시예 1~2 및 비교예 1~4에 따른 리튬 이차전지 각각에 대하여 상온에서 0.2C 정전류로 4.25V 까지 0.05C cut off로 충전하였다. 이후, 0.2C 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충전 및 방전 거동을 1 사이클로 하고, 2회째부터는 0.5C 정전류로 4.25V까지 0.05C cut off로 충전 및 0.5C 정전류로 2.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하였다. 이러한 사이클을 30회 반복 실시한 후, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에 따른 이차전지의 사이클에 따른 용량 유지율을 측정하였고, 이를 하기 표 3, 도 4 및 도 5에 나타내었다.

표 3

	초기 방전용량 (mAh/g)	용량 유지율 @30cycles(%)
실시예 1	201.7	91.3
실시예 2	197.3	92.8
비교예 1	199.8	91.1
비교예 2	196.7	91.0
비교예 3	206.2	88.5
비교예 4	207.7	89.1

[0203] 상기 표 3, 도 4 및 도 5에 나타난 바와 같이, 동일 조건에서 양극 활물질을 제조하되, B 도핑 여부만 상이한 실시예 1과 비교예 1, 실시예 2와 비교예 2의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 각각 B 도핑을 수행한 실시예 1 및 2에서 제조한 이차전지의 초기 방전용량이 B 도핑을 수행하지 않은 비교예 1 및 2에서 제조한 이차전지의 초기 방전용량보다 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0204] 또한, 비교예 3 내지 4에서 제조한 이차전지의 경우, 초기 방전용량은 우수하였으나, 구조 안정성이 열위하여 실시예 1~2에서 제조한 이차전지에 비해 30 사이클 이상에서 용량유지율이 열위한 것을 확인할 수 있었다.

실험예 3: 저항 특성 평가

[0207] 상기 실험예 2에서 각각 제조한 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 따른 리튬 이차전지 각각에 대하여 저항 특성을 평가하였다.

[0208] 구체적으로, 실시예 1~3 및 비교예 1~2의 리튬 이차전지 각각에 대하여 상온에서 0.5C 정전류로 4.25V까지 0.05C cut off로 충전하였다. 이후, 0.5C 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전하였다. 이때, 60초에 해당하는 전압을 기록하여, 초기 전압과의 차이를 인가한 전류로 나누어 저항을 계산하였다. 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 따른 이차전지의 초기 저항을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4 및 도 6에 나타내었다.

표 4

	초기 DCIR (%)
실시예 1	25.2
실시예 2	33.7
실시예 3	39.0
비교예 1	41.6
비교예 2	61.8

[0210] 상기 표 4 및 도 6에 나타난 바와 같이, 본원발명에 따른 초기 저항 특성의 경우, 실시예 1~3에서 제조한 양극 활물질을 적용한 이차전지가 비교예 1~2에서 제조한 양극 활물질을 적용한 이차전지보다 우수한 것을 확인할 수

있었다.

[0212] **실험예 4 : 연속 충전 시험**

[0213] 상기 실험예 2에서 제조한 실시예 1~2 및 비교예 3에 따른 리튬 이차전지 각각에 대하여 60℃에서 4.5V가 유지 되도록 120시간 동안 충전하였고, 이때 발생하는 전류의 양을 측정하였고, 이를 도 7에 나타내었다.

[0214] 도 7에 도시된 바와 같이, 비교예 3의 경우 실시예 1~2에 비해 연속충전시 발생하는 전류가 더 많은 것을 확인할 수 있었다. 이는 비교예 3의 경우 양극 활물질의 안정성이 실시예 1~2 보다 열위하였기 때문에, 양극 활물질 표면과 전해액 사이의 부반응에 의한 전류 발생량이 더 많은 것이었다.

도면

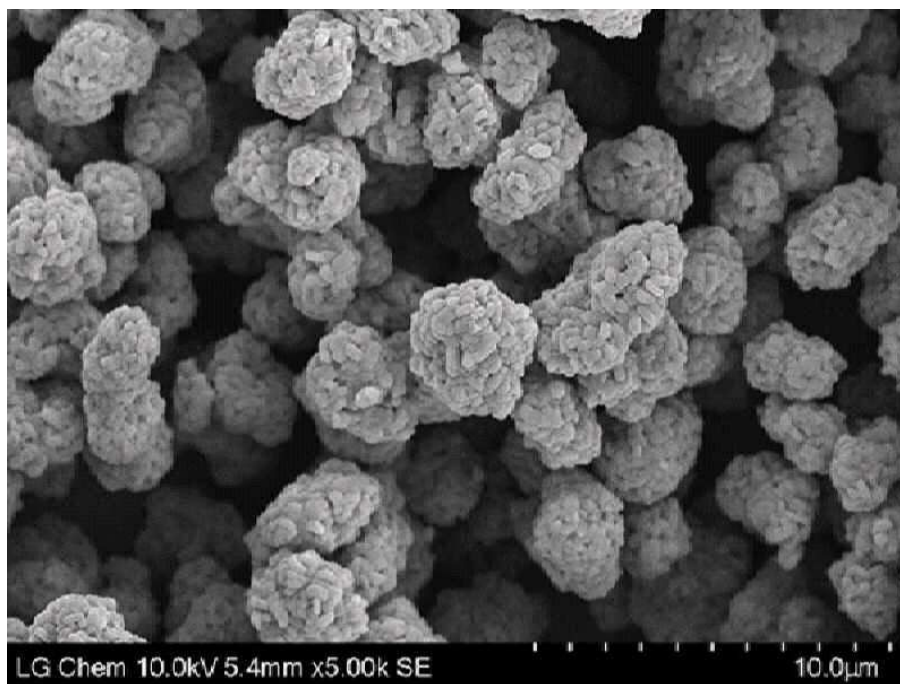
도면1



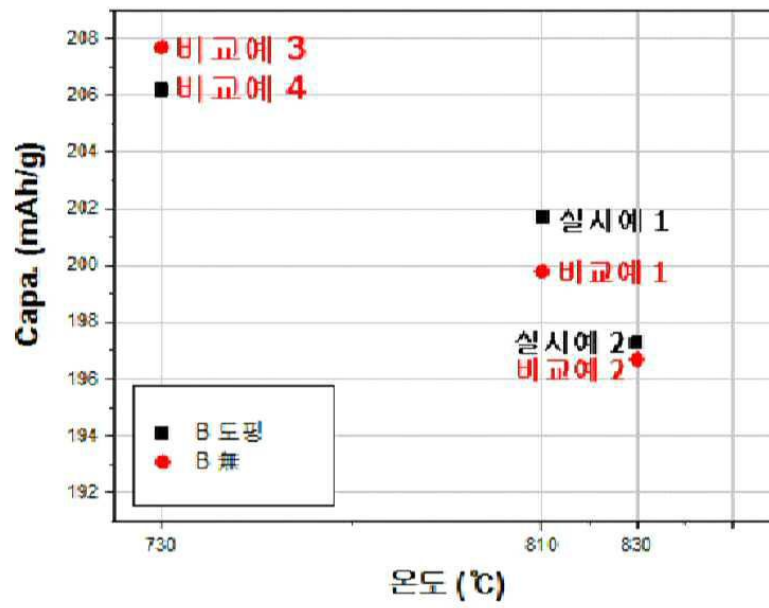
도면2



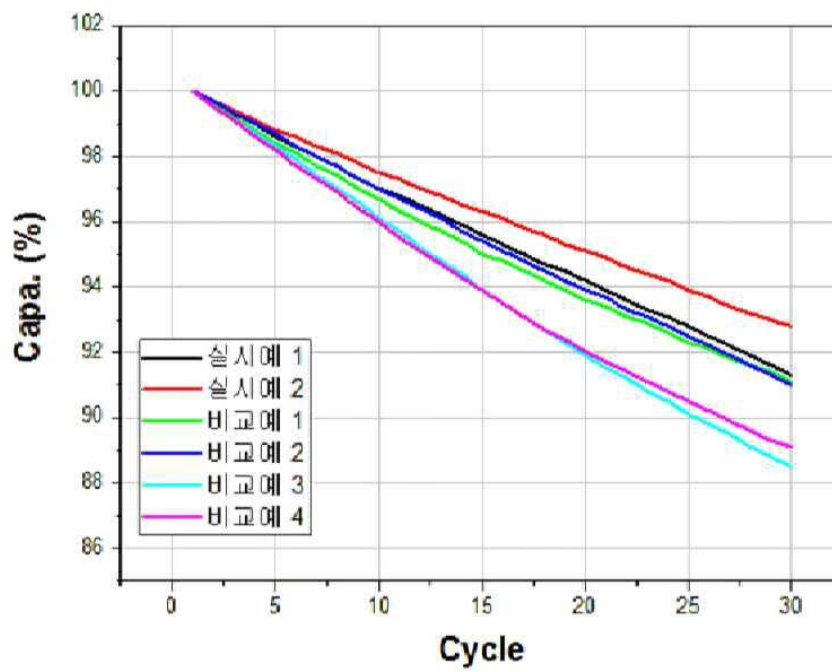
도면3



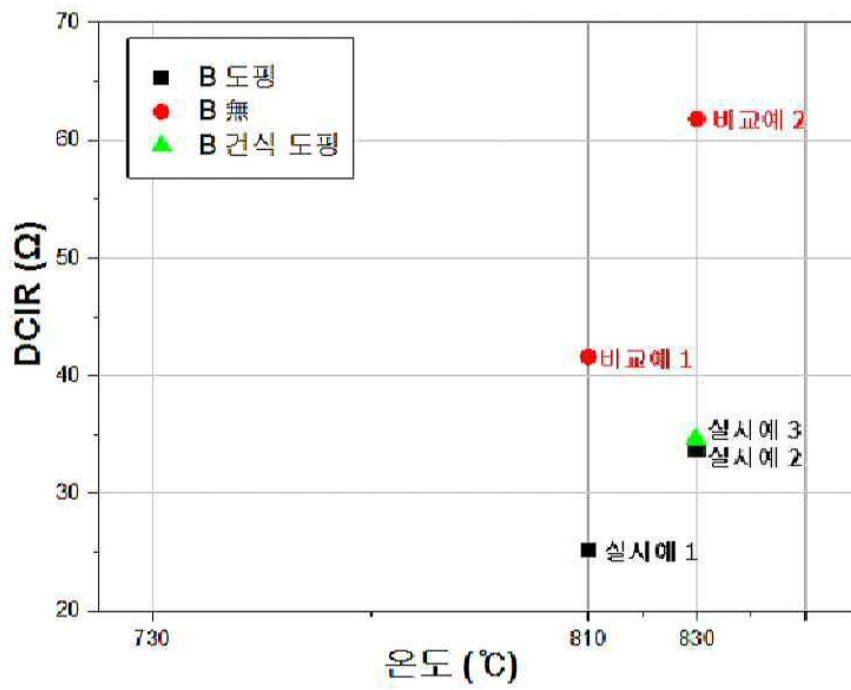
도면4



도면5



도면6



도면7

