



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0014277
(43) 공개일자 2024년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01G 53/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0091826
(22) 출원일자 2022년07월25일
심사청구일자 2022년07월25일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김천중
대전광역시 유성구 대학로 99, 공학 1호관 140호
(궁동, 충남대학교)
뉴엔득광
대전광역시 유성구 대학로 99, 공학 1호관 140호
(궁동, 충남대학교)
(74) 대리인
특허법인오암

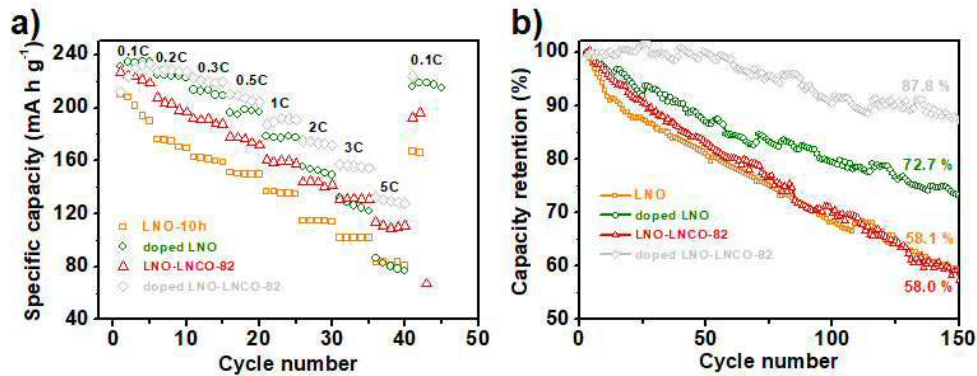
전체 청구항 수 : 총 24 항

(54) 발명의 명칭 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 B 및 Al가 도핑되고 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질에 관한 것으로, 고율 충방전 시 비용량이 우수하고 용량 복원력이 뛰어나며, 용량 유지율이 뛰어난 리튬 이차전지를 위한 양극활물질을 제공한다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2004/86 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345351588
과제번호	2021R1A6A1A03043682
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업(이공계분야)
연구과제명	나노공학연구소
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173110
과제번호	20011287
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발(R&D)
연구과제명	8CRATE급 고출력(고방전율) 리튬이온이차전지 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

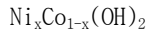
명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1을 만족하는 복수개의 입자를 포함하는 코어-셸 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극활물질 전구체.

[화학식 1]



여기서, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 인 실수이다.

청구항 2

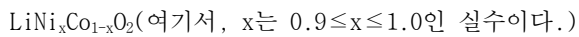
제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체의 코어는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체.

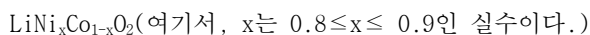
청구항 3

제1항 또는 제2항 중 선택되는 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체로부터 제조된 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질로서, 코어는 하기의 화학식 2를 만족하고 셸은 하기의 화학식 3을 만족 하되, 상기 코어-셸 구조의 양극활물질에 13족 원소가 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

[화학식 2]



[화학식 3]



청구항 4

제3항에 있어서,

상기 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질은 니켈의 함량이 15 내지 25 몰%인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 리튬 이차전지용 양극활물질의 셸의 두께는 300 내지 1000 nm인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 코어-셸 구조의 표면으로부터 중심 방향으로 깊이가 100nm 이상인 경우 Ni^{3+} 의 농도가 85% 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 코어-셸 구조는 삼방정계 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 13족 원소는 B, Al, Ga 및 In 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 13족 원소 중에서 B 및 Al이 도핑되는 것인 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 B는 리튬 대비 1:0.005 내지 0.015의 몰 비율로 도핑되는 것인 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 Al은 리튬 대비 1:0.010 내지 0.020의 몰 비율로 도핑되는 것인 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 12

A) 니켈염 화합물 및 암모니아 수용액을 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계;

B) 상기 제1용액에 염기성 수용액을 첨가하여 수산화니켈을 수득하는 단계;

C) 니켈염 화합물 및 코발트염 화합물이 용해된 제2용액을 제조하는 단계,

D) 상기 제2용액에 상기 수산화니켈을 첨가하여 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 제조하는 단계;

E) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체, 수산화리튬 및 도펀트를 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 및

F) 상기 혼합분말을 열처리하는 단계;

를 포함하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질은 니켈의 함량이 15 내지 25 몰%인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 B) 단계는 상기 수산화니켈을 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 D) 단계는 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 니켈염 화합물은 황산염, 질산염 및 인산염 중에서 선택되는 어느 하나인 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 염기성 수용액은 수산화나트륨 및 암모니아의 혼합수용액인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 수산화나트륨 및 암모니아의 농도는 3 내지 6 M인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 코발트염 화합물은 황산염, 질산염 및 인산염 중에서 선택되는 어느 하나인 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 20

제12항에 있어서,

상기 도판트는 B, Al, Ga 및 In 중 선택되는 어느 하나 이상의 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 21

제12항에 있어서,

상기 열처리는 300 내지 500℃의 온도로 1 내지 4시간 동안 수행하는 것인 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 열처리를 수행한 이후 600 내지 900℃으로 승온시켜 8 내지 20시간 동안 2차 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 23

제3항 내지 제11항 중 선택되는 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 24

제3항 내지 제11항 중 선택되는 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전기자동차의 수요가 폭발적으로 증가하고 있고, 주행거리를 증대하라는 요구 역시 증가하고 있는 추세다. 업계에서는 이러한 시장 상황에 부합하기 위해 전세계적으로 고용량 및 고에너지 밀도를 갖는 이차전지의 개발을 진행하고 있다.

[0003] 이러한 요구를 만족하기 위한 방법으로 가장 유력한 후보로는 용량과 에너지 밀도를 높이는 것으로 검증된 하이 니켈계(High-nickel type) 양극활물질을 꼽고 있으나, 니켈은 양극활물질 내에서 발생하는 각종 부반응의 원인이기도 하다. 구체적으로, Ni^{3+} (니켈 3가 이온)은 화학적으로 매우 불안정하므로 Ni^{2+} (니켈 2가 이온)로 환원되려는 경향이 강하다. 이때, Ni^{2+} 는 Li^+ 와 이온반지름의 크기가 비슷하므로 격자구조에서 Li^+ 의 자리로 Ni^{2+} 가 치환되어 Li^+ 를 표면으로 밀어내는 양이온 혼합(cation mixing) 현상이 발생하며, 이로 인해 양극활물질의 표면부에 강력한 저항성분으로 작용하는 NiO 가 형성된다.

[0004] 본 발명에서는 도핑과 코어-셸 구조를 통해 Ni^{3+} 를 안정시킨 하이 니켈계 양극활물질을 제조하는 한편, 이를 사용하여 용량과 에너지 밀도가 우수한 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) (0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0096549호 (2020. 08. 12.)
(특허문헌 0002) (0002) 대한민국 등록특허 제10-1583125호 (2015. 12. 30.)
(특허문헌 0003) (0003) 대한민국 등록특허 제10-2327052호 (2021. 11. 10.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 B 및 Al가 도핑되며, 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 하기의 화학식 1을 만족하며 복수개의 입자를 포함하는 코어-셸 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 제공한다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$

[0010] 여기서, x는 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 인 실수이다.

[0011] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체의 코어 조성은 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체로부터 제조되며, 13족 원소가 도핑되고, 상기 13족 원소를 화학식에서 제외하였을 때 하기의 화학식 2를 만족하는 코어 및 하기의 화학식 3을 만족하는 셸을 포함하며, 니켈의 함량이 15 내지 25 몰%인 것을 특징으로 하는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다.

[0013] [화학식 2]

- [0014] $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, x 는 $0.9 \leq x \leq 1.0$ 인 실수이다.)
- [0015] [화학식 3]
- [0016] $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, x 는 $0.8 \leq x \leq 0.9$ 인 실수이다.)
- [0017] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 삼방정계 결정 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0018] 상기 13족 원소는 B, Al, Ga 및 In 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 13족 원소 중 B 및 Al이 도핑되는 것일 수 있다.
- [0019] 상기 B는 리튬 대비 1:0.005 내지 0.015, 상기 Al은 리튬 대비 1:0.010 내지 0.020의 몰 비율로 도핑되는 것일 수 있다.
- [0020] 상기 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질은 셸의 두께가 300 내지 1000nm일 수 있다.
- [0021] 상기 코어-셸 구조의 표면으로부터 중심방향으로 깊이가 100nm 이상인 경우 Ni^{3+} 의 농도가 85% 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0022] 이와 같은 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법은, A) 니켈염 화합물 및 암모니아 수용액을 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계; B) 상기 제1용액에 염기성 수용액을 첨가하여 수산화니켈을 수득하는 단계; C) 니켈염 화합물 및 코발트염 화합물이 용해된 제2용액을 제조하는 단계, D) 상기 제2용액에 상기 수산화니켈을 첨가하여 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; E) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체, 수산화리튬 및 도펀트를 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 및 F) 상기 혼합분말을 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 B) 단계는 상기 수산화니켈을 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0024] 상기 D) 단계는 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0025] 상기 니켈염 화합물은 황산염, 질산염 및 인산염 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0026] 상기 염기성 수용액은 수산화나트륨 및 암모니아의 혼합수용액인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 상기 수산화나트륨 및 암모니아의 농도는 3 내지 6 M인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 코발트염 화합물은 황산염, 질산염 및 인산염 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0028] 상기 도펀트는 B, Al, Ga 및 In 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 상기 열처리는 300 내지 500℃의 온도로 1 내지 4시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이때, 상기 열처리 이후 600 내지 900℃로 승온시켜 8 내지 20시간 동안 2차 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0030] 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따른 B 및 Al이 도핑되는 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질은 Ni^{3+} 를 고농도로 유지시킴으로써 양이온 혼합 현상을 방지하고 고율 충방전 능력과 용량 복원 능력이 탁월하며, 전지 수명이 향상되는 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명에서 제조하는 수산화리튬 및 코어-셸 전구체를 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 촬영한 사진(a, b)과 입자 크기 분포를 나타낸 사진(c, d)이다.

도 2는 본 발명에서 제조하는 실시예 1(d) 및 비교예 (a, b, c)를 SEM으로 촬영한 사진이다.

도 3은 본 발명에서 제조하는 실시예 1(b)과 비교예 2(a)의 입자에 존재하는 Ni^{3+} (니켈 3가 이온)의 농도를 시각적으로 나타내고, 입자 외곽으로부터 중심부로 이동 시 농도 구배를 측정하여 나타낸 것(c, d)이다.

도 4는 본 발명에서 제조한 실시예 및 비교예를 포함하는 리튬 이차전지의 율속 조절 시 용량 변화(a) 및 사이클 수에 따른 용량 유지율(b)을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명에서 제조하는 비교예 1, 실시예 1 및 2의 코어-셸 구조를 X-선 흡수 분광법(X-Ray Absorption Spectroscopy)을 통해 입자 표면으로부터 거리에 따른 Co의 상대량을 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하 본 발명에 따른 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0035] 본 발명은 하기의 화학식 1을 만족하며 복수개의 입자를 포함하는 코어-셸 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 제공한다.
- [0036] [화학식 1]
- [0037] $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}(\text{OH})_2$
- [0038] 여기서, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.0$ 인 실수이다.
- [0039] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체는 코어 조성이 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 셸 조성이 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 본 발명에서는 이와 같이 전구체의 코어-셸 조성을 조절함으로써 Ni^{3+} 를 안정하게 유지할 수 있는 구조를 제공할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체로부터 제조된 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다. 이때, 상기 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질은 코어가 하기의 화학식 2를 만족하고 셸이 하기의 화학식 3을 만족하되, 상기 코어-셸 구조의 양극활물질에 13족 원소가 도핑되어 있는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0041] [화학식 2]
- [0042] $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, x 는 $0.9 \leq x \leq 1.0$ 인 실수이다.)
- [0043] [화학식 3]
- [0044] $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, x 는 $0.8 \leq x \leq 0.9$ 인 실수이다.)
- [0045] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 제조하는 방법은 후술하는 제조방법에서 상세히 설명하도록 한다.
- [0046] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 코어 및 셸은 20 내지 500 nm의 평균 입경을 갖는 일차입자를 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 코어는 상기 화학식 2를 만족하는 일차입자, 상기 셸은 화학식 3을 만족하는 일차입자의 응집으로 구성되는 이차입자를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 도 2를 참조하면 1 μm 스케일 바(scale bar)가 포함되는 SEM 사진을 통해 상기 일차입자의 형상과 크기를 확인할 수 있고, 5 μm 스케일 바(scale bar)가 포함되는 SEM 사진을 통해 이차입자의 형상과 크기를 확인할 수 있다. 이때, 상기 이차입자의 평균 입경은 10 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0047] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 삼방정계 결정인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0048] 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 양극활물질은 니켈을 고함량으로 포함하는 것으로서, 코어와 셸 모두 니켈의 몰 비율이 15 몰% 이상일 수 있다. 상기 코어-셸 구조는 화학식이 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.90 \leq x \leq 1.00$)인 삼방정계 결정을 포함하는 코어를 포함하는 것일 수 있으며, 화학식이 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.80 \leq x \leq 0.90$)인 삼방정계

결정을 포함하는 셀을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 코어는 LiNiO_2 인 것이 좋고, 상기 셀은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 인 것이 좋다. 이와 같은 코어-셀 구성을 가짐으로써 충방전을 되풀이함에 따라 리튬 이차전지용 양극에 발생하는 전이 금속 용출, 격자구조 붕괴와 같은 문제점을 완화할 수 있다.

- [0049] 상기 13족 원소는 B, Al, Ga 및 In 중 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 13족 원소 중 B 및 Al이 도핑되는 것일 수 있다.
- [0050] 예를 들어, 상기 B는 리튬 대비 1:0.005 내지 0.015, 상기 Al은 리튬 대비 1:0.010 내지 0.020의 몰 비율로 도핑되는 것일 수 있다.
- [0051] 이와 같은 도핑은 상기 코어 및 셀을 구성하는 물질에 각각 적용될 수 있다. 상기 코어는 도핑을 통해 활물질 입자 내의 니켈 중 Ni^{3+} 함량이 60 내지 90 몰%일 수 있고, 상기 셀은 70 내지 97 몰%일 수 있다. 이때, 상기한 바와 같이 도핑되는 원소를 통해 양극활물질 내의 Ni^{3+} 를 안정화함으로써 Ni 함량이 높은 양극활물질에서 빈번하게 발생하는 양이온 혼합(cation mixing) 현상을 방지하여 전지의 수명을 향상할 수 있다.
- [0052] 또한, 이와 같은 도핑을 통해 셀을 구성하는 물질이 코어 내부로 침투하는 현상을 방지할 수 있다. 이는 후술하는 실시예에 관한 설명에서 자세하게 언급하도록 한다.
- [0053] 상기 코어-셀 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질은 셀의 두께가 300 내지 800nm일 수 있다. 구체적으로, 상기 셀의 두께는 이차입자 상의 두께를 의미하는 것으로, 이차입자 내 Co 원자의 상대량에 따라 구분하는 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명에서 제공하는 양극활물질은 상기 이차입자의 표면으로부터 중심부로의 거리에 따라 Co 원자의 상대량에 구배가 발생할 수 있다. 구체적으로, Co 원자의 상대량은 상기한 셀의 표면에서부터 중심부로 300 내지 1000nm 이내의 두께에서 최댓값을 가지며, 이후 중심부로 이동할수록 농도가 점차 감소하는 형태를 띈다. 바람직하게는, 상기한 바와 같은 범위 내에서 Co의 농도가 0에 수렴하는 것일 수 있다. 이와 같이, Co 원자의 상대량에 따라 셀의 두께를 구분하는 경우, 그 기준은 상기한 Co 농도의 최댓값에 대비하여 40% 이하, 바람직하게는 20% 이하, 더욱 바람직하게는 10% 이하가 되는 지점을 코어-셀의 계면으로 정하는 것일 수 있다. 이와 같이 Co 원자의 상대량에 따라 셀의 두께를 구분하는 경우, 바람직하게는 상기 양극활물질의 셀 두께가 300 내지 1000nm, 더욱 바람직하게는 300 내지 800nm일 수 있다.
- [0055] 상기 코어-셀 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질은 코어-셀 구조의 표면으로부터 중심방향으로 깊이가 100nm 이상인 경우 Ni^{3+} 의 농도가 85% 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이와 같은 특징은 본 발명의 도 3을 참조하면 더욱 명확하게 확인할 수 있다.
- [0056] Ni^{3+} 는 하이 니켈계 양극 활물질에서 고용량, 고가역성을 가능케 하는 주요 인자이지만, 화학적으로 불안정하기 때문에 지속적으로 Ni^{2+} 로 환원되려는 거동을 보이게 된다. 이때, Ni^{2+} 는 Li^+ 와 매우 비슷한 이온 반지름을 가져 Ni^{2+} 가 Li^+ 의 자리를 대체하는 양이온 혼합 현상이 발생한다. 그러나 본 발명에서는 전술한 바와 같이 활물질 입자 내의 Ni^{3+} 의 몰 비율을 0.7 이상, 입자 외곽으로부터 내부로 100 nm 이상 이격된 부분에서는 Ni^{3+} 의 몰 비율을 0.8 이상으로 높게 유지함으로써 이와 같은 양이온 혼합 현상을 방지할 수 있다.
- [0057] 이와 같은 코어-셀 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법은, A) 니켈염 화합물 및 암모니아 수용액을 혼합하여 제1용액을 제조하는 단계; B) 상기 제1용액에 염기성 수용액을 첨가하여 수산화니켈을 수득하는 단계; C) 니켈염 화합물 및 코발트염 화합물이 용해된 제2용액을 제조하는 단계, D) 상기 제2용액에 상기 수산화니켈을 첨가하여 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; E) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체, 수산화리튬 및 도펀트를 혼합하여 혼합분말을 제조하는 단계; 및 F) 상기 혼합분말을 열처리하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 B) 단계는 상기 수산화니켈을 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 본 발명에서 제공하는 제조방법에 따르면, 상기 수산화니켈을 제조하는 반응은 수용액상에서 진행되어 수산화니켈 수득 시 수용액의 성분이 함께 수득될 수 있다. 이때, 바람직하게는
- [0059] 상기 D) 단계는 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 건조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

- [0060] 상기 니켈염 화합물은 황산염, 질산염 및 인산염 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 니켈염 화합물은 수산화니켈을 제조하기 위한 전구체 및 상기 셀을 제조하기 위한 전구체로써 작용하는 것으로, 가장 바람직하게는 황산염을 사용하는 것일 수 있다. 또한, 상기 니켈염 화합물은 수용액 상에서 원활한 용해 및 반응을 위해 수화물인 것이 바람직하며, 이와 같은 조건을 만족하는 물질로는 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 들 수 있다.
- [0061] 상기 염기성 수용액은 수산화나트륨 및 암모니아의 혼합수용액인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 상기 수산화나트륨 및 암모니아의 농도는 3 내지 6 M인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 수산화나트륨 수용액은 반응 pH를 조절하기 위한 매개인 동시에 수산화 이온의 소스로 사용되는 것일 수 있다. 또한, 나트륨은 황산염과의 이온 결합력이 약하여 황산나트륨 염의 석출이 거의 발생하지 않으므로, 별도의 분리과정 없이 순도가 높은 수산화니켈을 수득할 수 있다.
- [0062] 상기 수산화니켈은 상온(20~25℃)에서 물에 대한 용해도가 0.0015 g/L로 매우 낮아 합성된 직후 분말의 형태로 석출된다. 이때, 상기 염기성 수용액으로 인해 용액의 액성이 염기성이므로, 바람직하게는 상기 수산화니켈을 세척하고 건조하는 것이 좋다.
- [0063] 상기 코발트염 화합물은 황산염, 질산염 및 인산염 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 상기 코발트염은 상기 셀을 제조하기 위한 전구체로써 작용하는 것으로, 가장 바람직하게는 황산염을 사용하는 것일 수 있다.
- [0064] 상기 코어-셀 전구체의 제조 시, 전술한 바와 같이 셀의 전구체로써 사용되는 니켈염 화합물과 코발트염 화합물을 황산염으로 구성하여 수행하는 경우 코어의 전구체로써 사용되는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 섞여 코어와 셀이 불분명해지는 현상을 방지할 수 있다.
- [0065] 상기 도펀트는 B, Al, Ga 및 In 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 도펀트는 양극활물질에 도핑되는 13족 원소 중에서 선택되는 것일 수 있으며, 전술한 바와 같이 B 및 Al을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 열처리는 300 내지 500℃의 온도로 1 내지 4시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이와 같은 조건으로 열처리를 수행함으로써 물질에 잔여하는 수분과 불순물을 제거할 수 있다. 이때, 상기 열처리 이후 600 내지 900℃로 승온시켜 8 내지 20시간 동안 2차 열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0067] 상기 2차 열처리는 600 내지 900℃의 온도로 8 내지 20 시간 동안 수행하는 것일 수 있다. 이와 같은 조건으로 2차 열처리를 수행함으로써 본 발명에서 제공하는 코어-셀 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질이 소결되어 입자의 치밀성이 높아질 수 있고, 상기 양극활물질의 이차입자의 평균 입경이 12 내지 20 μm 로 형성될 수 있다. 이때, 바람직하게는 600 내지 800℃, 더욱 바람직하게는 600 내지 700℃에서 2차 열처리를 수행하는 것이 좋다.
- [0068] 본 발명은 상기 코어-셀 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 것일 수 있으며, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 리튬 이차전지용 양극은 양극활물질, 도전재, 바인더 및 양극 집전체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로써, 화학적 안정성이 뛰어나며 전자 전도성을 갖는 것을 사용한다. 구체적인 예로는 흑연, 카본 블랙, 슈퍼 피, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 풀러렌 및 비정질탄소 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연 및 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 상기 바인더는 양극활물질, 도전재 및 양극집전체 간에 접착성을 부여하는 것으로, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로스, 재생 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(S-EPDM), 스타이렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 또는 이들의 공중합체, 알긴 등을 들 수 있으며, 이 중 선택된 어느 하나 이상이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0072] 상기 양극 집전체는 양극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하는 것으로, 알루미늄박 또는 알루미늄 메쉬

와 같은 형태로 가공된 알루미늄으로 이루어진 것일 수 있다.

[0073] 상기 리튬 이차전지는 전술한 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하는 것일 수 있다.

[0074] 상기 음극은 음극활물질 및 음극 집전체를 포함하는 것일 수 있다.

[0075] 상기 음극활물질은 리튬 이온을 리튬으로 환원하여 저장하는 매체로써, 천연흑연, 인조흑연(MCMB 등), 하드 카본 및 소프트 카본, 그래핀, 카본나노튜브, 플러렌 등의 카본계 물질; 실리콘, 실리콘 카본 복합체, 실리콘산화물 (SiO , SiO_x), 실리콘산화물 카본 복합체, 실리카 및 실리케이트 등의 실리콘계 물질; 및 리튬 금속, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 금속산화물 (금속=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, W 등); 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 음극활물질이라면 사용이 가능하며, 반드시 상기 예시에 제한받지는 않는다.

[0076] 상기 음극에 사용하는 바인더 및 도전제는 전술한 양극의 경우와 동일하기에 중복되는 설명은 생략한다.

[0077] 상기 집전체는 전술한 양극의 경우와 용도 및 구성은 동일하나, 특히 음극을 위한 집전체로 구리를 사용하는 것일 수 있다.

[0078] 상기 음극 집전체는 음극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하는 것으로, 동박 또는 구리 메쉬와 같은 형태로 가공된 구리로 이루어진 것일 수 있다.

[0079] 상기 전해질은 리튬염과 이를 포함하는 혼합 유기용매, 고분자 매트릭스 또는 전고체 전해질로 이루어진 것일 수 있다.

[0080] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 및 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 상기 혼합 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트계로 이루어진 군; 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 플루오로프로필렌 카보네이트 등의 플루오르화 환형 카보네이트계로 이루어진 군; 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 선형 카보네이트계로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0082] 상기 리튬염을 포함하는 혼합 유기용매로 이루어진 전해질의 농도는 당업계에서 통상적으로 사용되는 수준으로 조절될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 리튬염의 농도는 0.1 내지 60M, 더욱 바람직하게 0.5 내지 2M일 수 있다.

[0083] 상기 혼합 유기용매는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0084] 상기 첨가제는 CEI(Cathode-Electrolyte Interface) 또는 SEI(Solid-Electrolyte Interface)를 직접 형성하거나 보조하는 역할을 수행하거나, HF, PF_5 와 같은 활성 물질의 제거, 과충전 방지, 난연성 향상, 리튬의 환원 침적 균일화, 이온의 용매화 에너지 감소 및 집전체 부식 방지와 같은 목적을 위해 첨가되는 것으로, 당업계에 기 공지된 물질이라면 제한없이 사용이 가능하다.

[0085] 상기 첨가제의 함량은 원하는 물성에 따라 0.01 내지 10 중량% 범위 내에서 조절할 수 있다.

[0086] 상기 전해질은 전지의 기계적 물성 또는 고온 안정성을 향상시키기 위해 상기 고분자 전해질 매트릭스를 포함할 수 있으며, 구체적으로 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌(polyhexafluoro propylene, PHFP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리디메틸 실록세인(polydimethyl siloxane), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), PEGDME 등의 고분자 중합체 및 이를 혼합한 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 기 공지된 리튬 이차전지용 고분자 물질이라면 제한되지 않는다.

[0087] 상기 고분자 매트릭스는 서로 가교하기 위한 가교 단위체를 포함할 수 있다.

- [0088] 상기 전고체 전해질은 상기 고분자 매트릭스와 상기 리튬염의 복합체로 이들을 혼합한 형태이며, 이를 구성하는 성분은 전술한 고분자 매트릭스 및 리튬염의 성분과 같으므로 중복되는 설명은 생략한다.
- [0089] 상기 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용하는 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 다공성 폴리올레핀 박막; 폴리아크릴레이트 및 폴리아크릴로나이트릴 등의 고분자 섬유로 이루어진 부직포; 및 세라믹으로 코팅한 다공성 폴리올레핀 박막;을 들 수 있다.
- [0090] 단, 전술한 전해질 중 고분자를 포함함으로써 박막(film) 형태를 가지면서 양극과 음극을 분리할 수 있는 물성을 갖는 경우 분리막을 포함하지 않을 수 있다.
- [0091] 상기 리튬 이차전지는 하기 식 1로 계산되는 용량 유지율이 100회의 충·방전 수행 후 90% 이상, 150 회의 충·방전 수행 후 85% 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0092] [식 1]
- [0093]
$$n\text{회 충·방전 시 용량 유지율}(\%) = (n\text{회차 방전 시 용량}/1\text{회차 방전 시 용량}) \times 100$$
- [0095] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 코어-셸 구조를 갖는 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0096] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0098] **[수산화니켈의 제조]**
- [0099] 1.5 M의 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 채운 N_2 분위기의 CSTR(Continuous Stirred-Tank Reactor)에 1.5 M의 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5 L를 투입하였다. 다음으로, 상기 CSTR에 4.0 M의 NaOH 수용액과 킬레이트제로 4.8 M $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 투입하여 교반하였다. 이때, 반응 진행 중 CSTR 내부의 pH는 11.2 ± 0.2 , 온도는 50°C , 교반 속도는 800 rpm으로 유지하였다. 이후, 분말 형태로 수득된 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 세척하고 건조하였다.
- [0100] **[코어-셸 전구체의 제조]**
- [0101] $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 함께 투입하여 수용액을 제조하고, 혼합 및 교반을 지속적으로 수행하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 전구체를 제조하였다. 상기 $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 전구체를 증류수로 중화하고 80°C 의 온도로 24 시간 동안 건조하였다.
- [0102] **[코어-셸 구조의 양극활물질 제조]**
- [0103] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OH})_2\text{-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 전구체, $\text{B}(\text{OH})_3$ 및 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 몰 비를 1.02 : 0.975 : 0.015 : 0.01로 조절하여 혼합하고, 혼합된 분말을 분쇄하였다. 이 분말을 400°C 의 온도로 2시간 동안 1차 열처리하고, 720°C 의 온도로 12 시간 동안 O_2 분위기에서 2차 열처리하여 화학식이 $\text{LiNiO}_2\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 인 코어-셸 구조의 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하였다.
- [0104] **[실시예 1]**
- [0105] 위에서 제조한 화학식이 $\text{LiNiO}_2\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 인 코어-셸 구조의 리튬 이차전지용 양극활물질을 사용하였다.
- [0106] **[실시예 2]**
- [0107] 실시예 1과 동일하게 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하되, 2차 열처리의 온도를 600°C 로 조절하였다.
- [0108] **[비교예 1]**

- [0109] 실시예 1과 동일한 코어-셸 구조를 갖되, B 및 Al를 포함하지 않는 $\text{LiNiO}_2\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.
- [0110] **[비교예 2]**
- [0111] 상기 코어-셸 전구체 대신 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, B 및 Al와 혼합하여 분쇄하고, 실시예와 동일한 조건으로 열처리하여 LiNiO_2 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하였다.
- [0112] **[비교예 3]**
- [0113] 비교예 2와 동일한 구조를 갖되, B 및 Al를 포함하지 않는 LiNiO_2 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.
- [0114] **[특성 평가 방법]**
- [0115] A. 양극활물질의 모폴로지 및 입자 관찰
- [0116] 수산화니켈 및 코어-셸 전구체와 실시예 및 비교예에서 제조한 양극활물질을 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였다.
- [0117] 도 1을 참조하면, 수산화니켈 및 코어-셸 전구체의 입자를 시각적으로 확인할 수 있다. 도 1a에는 수산화니켈을, 1b에는 코어-셸 전구체를 나타냈으며, 1c 및 1d를 참조하면 각각의 입자 크기 분포를 확인할 수 있다.
- [0118] 도 2를 참조하면, 실시예 1 및 비교예의 입자를 시각적으로 확인할 수 있다. 도 2a를 참조하면, 비교예 3(LiNiO_2) 입자는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 입자에 비해 전체적으로 둥글어진 모양이며, 구형에 가깝게 뭉쳐있는 모습을 알 수 있다. 도 2b를 참조하면, 비교예 2는 비교예 3에 비해 막대형에 가까운 입자를 가지고 있는 것을 알 수 있고, 입자의 너비는 비교예 2와 비슷하지만 폭이 줄어 전체적으로 입자의 크기가 작아진 것을 알 수 있다. 도 2c를 참조하면, 비교예 1($\text{LiNiO}_2\text{-LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) 입자는 비교예 2 및 3에 비하여 큰 입자를 갖는 것을 알 수 있다. 마지막으로 도 2d를 참조하면, 실시예 1의 입자는 비교예 1보다 더 작아지고 촘촘한 형태를 갖는 것을 알 수 있다.
- [0119] B. 양극활물질 표면의 니켈 이온화도 관찰
- [0120] 비교예 2와 실시예 1의 표면을 관찰하여 양극활물질에서 3가 니켈 이온(Ni^{3+})의 비율을 측정하였다.
- [0121] 도 3a를 참조하면, 비교예 2의 경우 입자 외곽에서 평균 약 0.7의 몰비율을 나타내었으며, 이후 평균 약 0.8로 유지되는 경향을 보였고, 도 3b를 참조하면, 실시예 1의 경우 입자 외곽에서 평균 약 0.8의 몰비율을 나타내었으며, 이후 평균 약 0.9로 유지되는 경향을 보였다. 즉, B 및 Al의 도핑으로 인해 코어-셸 구조의 양극활물질 중에서 Ni^{3+} (3가 니켈 이온의 함량)이 증가하였음을 알 수 있다.
- [0122] 리튬 이차전지에서 Ni^{2+} (2가 니켈 이온)은 리튬 이온과 이온 반지름이 비슷하여 Ni^{2+} (2가 니켈 이온)이 리튬 이온을 표면으로 밀어내는 양이온 혼합 현상을 유발하는 문제가 있는데, 통상적으로 Ni^{3+} (3가 니켈 이온)은 불안정하여 다수 존재하기 어려우며, Ni^{2+} (2가 니켈 이온)으로 환원하려는 경향이 크다. 그러나 실시예 1의 경우 이러한 Ni^{3+} (3가 니켈 이온)의 수가 늘어난 것으로 미루어 볼 때, 양극활물질에 도핑된 B 및 Al가 Ni^{3+} (3가 니켈 이온)의 안정화를 돕고 있다는 것을 알 수 있다.
- [0123] C. 양극활물질의 코어-셸 구조 분석
- [0124] 도 5에서, undoped-LNO-LNCO-82-720 °C로 표기된 녹색의 그래프는 비교예 1, doped-LNO-LNCO-82-720 °C로 표기된 적색(분홍색)의 그래프는 실시예 1, doped-LNO-LNCO-82-600 °C로 표기된 검은색(회색)의 그래프는 실시예 2에 관한 것으로, 양극활물질의 표면으로부터 중심부로의 거리 변화에 따라 Co 원자의 상대량을 나타낸 것이다.
- [0125] 이를 참조하면, 비교예 1의 경우 거리가 3000 nm에 다다랐음에도 Co 상대량이 0.6 이상으로 높은 것을 확인할 수 있다. 즉, 비교예 1은 육안상으로는 코어-셸의 계면이 뚜렷하게 확인될 수 있으나, 도 5d를 참조하면, 그 조성이 완벽하게 분리되어 있지는 않았다.
- [0126] 반면, 실시예 1의 경우 약 500 nm에서 Co 상대량의 구배가 완화되어 점차 완만하게 감소하는 것을 확인할 수 있

고, 실시예 2의 경우 약 500 nm에서 구배가 완화되며, 약 2500 nm까지 완만하게 감소하여 0에 수렴하는 것을 확인할 수 있다.

[0127] 또한, Co 성분은 셀의 구성 성분이지만, 도핑을 수행하지 않은 비교예 1의 경우 코어 부분에서도 Co가 검출되어 셀의 성분이 코어 쪽으로 침투하였음을 유추할 수 있다. 반면, 실시예 1 및 실시예 2는 입자의 표면에서 코어 쪽으로 이동할수록 Co 상대량이 낮아지는 것으로 나타나, Al 및 B의 도핑으로 인해 셀 입자의 혼입이 방지되었음을 알 수 있다.

[0128] D. 전지 성능 평가

[0129] 실시예 1과 비교예 1 내지 3을 양극활물질로 사용한 리튬 이차전지를 제조하였다. 도 4를 참조하면, 상기 리튬 이차전지의 방전용량을 확인할 수 있으며, 도면상에는 실시예 1이 doped LNO-LNCO-82, 비교예 1이 LNO-LNCO-82, 비교예 2가 doped LNO, 비교예 3이 LNO로 표기되어 있다. 이때, 상기 리튬 이차전지의 충방전은 2.7 ~ 4.3 V의 전압 범위를 두고 수행하였다.

[0130] 도 4a를 참조하면, 리튬 이차전지의 율속 테스트를 0.1 ~ 5.0 C 범위에서 수행하였을 때 비용량(specific capacity)의 변화를 알 수 있다. 이때, 비교예 3은 5.0 C까지의 비용량이 특히 낮으며, 0.1 C로 복귀 시에도 초기 용량을 회복하지 못하는 모습을 보였으며, 비교예 1은 비교예 3보다 전반적인 비용량이 더 높지만, 경향이 거의 비슷한 모습을 보였다. 비교예 2는 비교예 1 및 3보다 전반적인 용량이 더 높았으나, 고율(2.0 C 이상)에서 비용량 감소율이 가파르게 감소하는 모습을 보였으나, 0.1 C로 복귀하자 초기용량과 유사한 수준으로 용량이 회복되는 모습을 볼 수 있다. 반면, 실시예는 전반적인 용량이 높으면서도 비교예에 비해 감소폭이 작았고, 0.1 C로 복귀하자 초기용량과 유사한 수준으로 용량이 회복되는 것을 알 수 있다. 이를 통해 코어-셀 구조가 저율 충방전에서 안정성이 뛰어나지만, 고율 충방전에는 다소 불리한 점을 알 수 있으며, B 및 Al의 도핑을 통해 이러한 점을 극복할 수 있는 것을 알 수 있다.

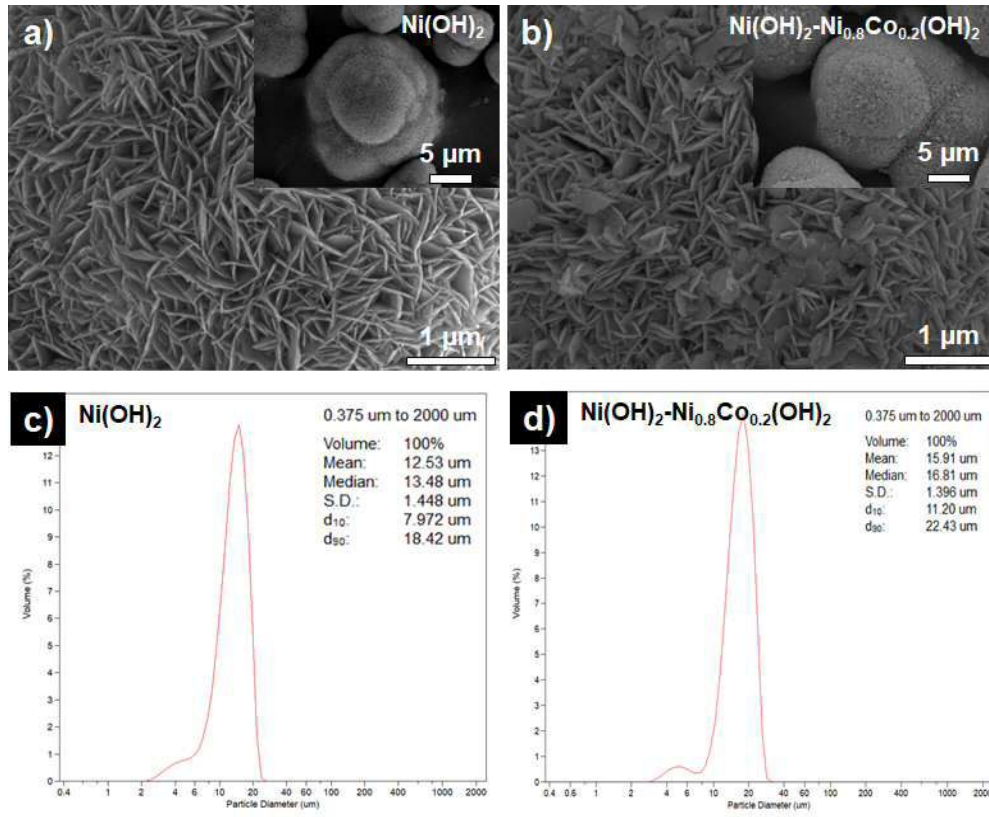
[0131] 도 4b를 참조하면, 실시예 1 및 비교예 1 내지 3을 동일한 율속으로 150 사이클 동안 충방전하였을 때 용량 유지율(초기 용량 대비 방전 용량의 변화)을 나타낸 것을 시각적으로 알 수 있다.

[0133] 비교예 1 및 3은 충방전 직후부터 선형적으로 용량이 감소하여 150 사이클 진행 시 각각 58.0%, 58.1%로 용량 유지율이 매우 낮은 것을 알 수 있고, 비교예 2는 조금 더 개선되어 72.7%인 것을 알 수 있다. 반면, 실시예 1은 약 50 사이클까지는 용량감소가 거의 없고, 150 사이클 진행 시 용량 유지율이 87.8%로 가장 높은 것을 알 수 있다. 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

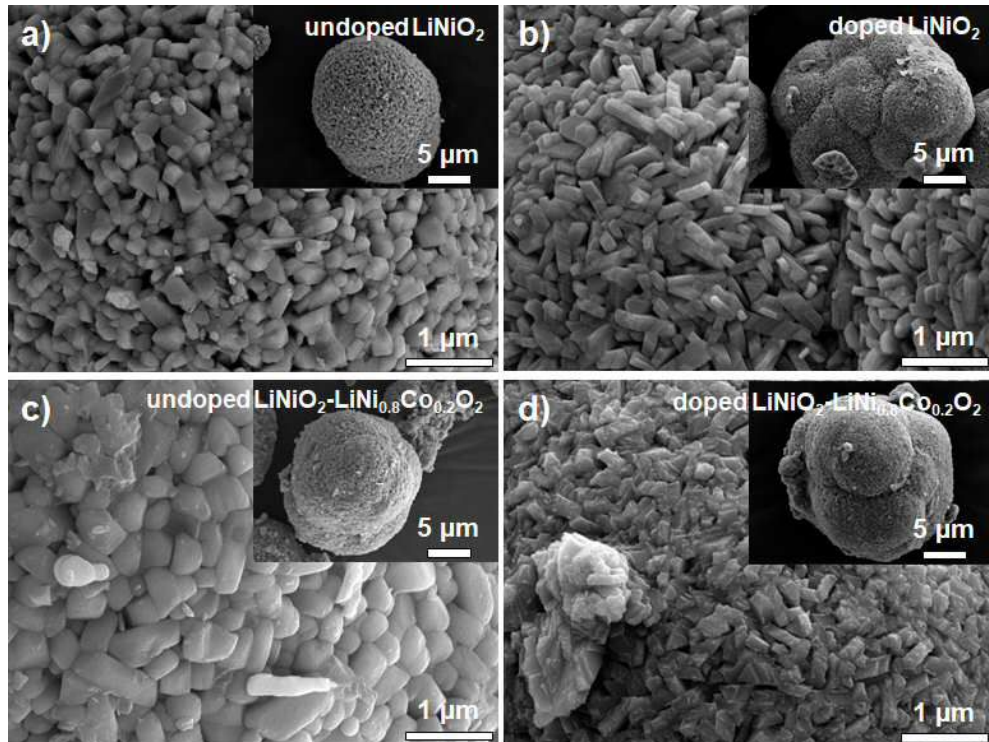
[0134] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

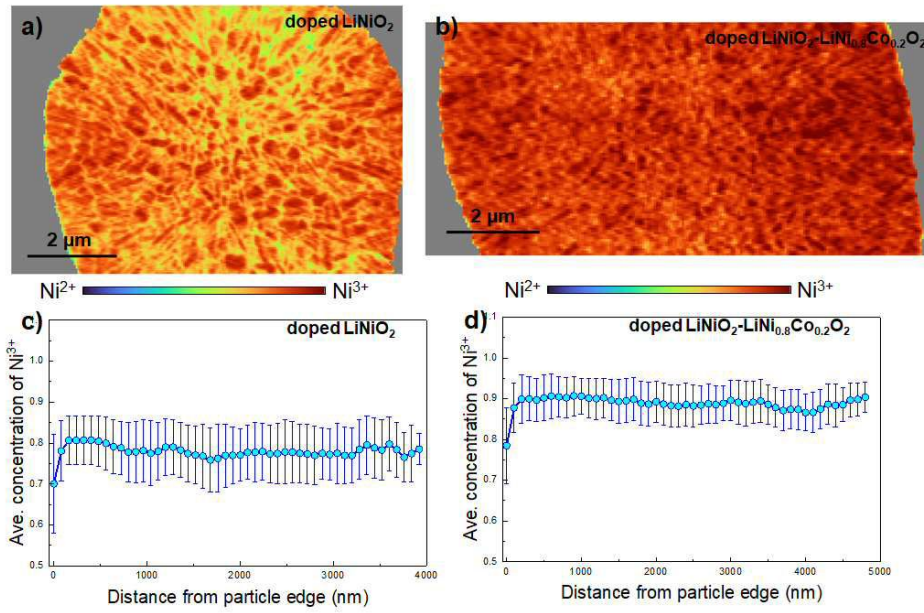
도면1



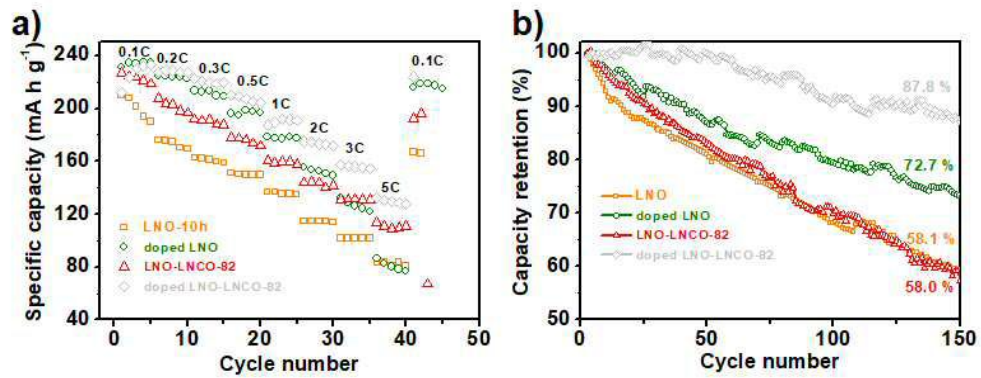
도면2



도면3



도면4



도면5

