

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 11월 1일 (01.11.2012)



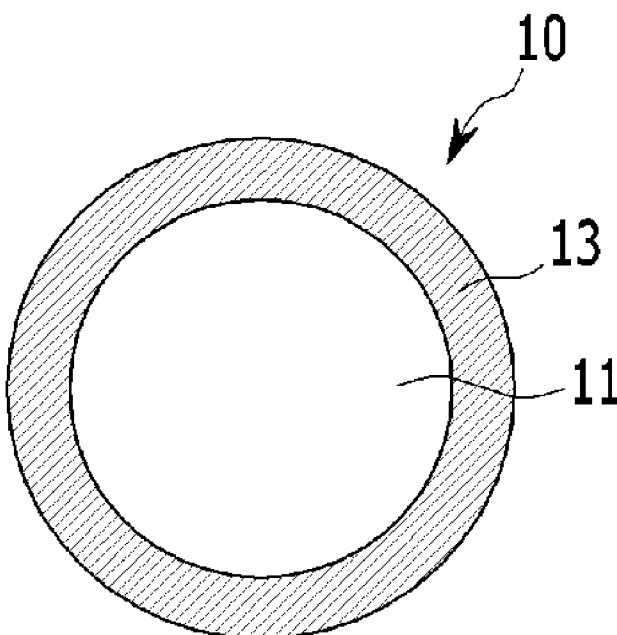
(10) 국제공개번호
WO 2012/148157 A9

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/003173
- (22) 국제출원일: 2012년 4월 25일 (25.04.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0039092 2011년 4월 26일 (26.04.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 국립
대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단 (UNIST
ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORA-
TION) [KR/KR]; 689-798 울산광역시 울주군 언양읍
반연리 100, Ulsan (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 조재필 (CHO, Jae-Phil)
[KR/KR]; 689-805 울산 울주군 언양읍 반연리 100번
지 자연과학관 701-5호, Ulsan (KR). 조용현 (CHO,
Yong-Hyun) [KR/KR]; 689-786 울산 울주군 범서읍 구
영리 호반베르디움 104동 2003호, Ulsan (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW
FIRM); 135-080 서울 강남구 역삼동 649-10 서림빌딩,
Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE,
PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR A RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY, METHOD FOR PREPARING SAME AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지



(57) Abstract: Disclosed are a positive electrode active material for a rechargeable lithium battery, a method for preparing same and a rechargeable secondary battery including same. The positive electrode active material of the present invention comprises: a core having lithium/metal composite oxides having a layered structure; and a shell, the composition of which is different from that of the core, and which has lithium/metal composite oxides having a layered structure, lithium/metal composite oxides having a spinel structure, or a combination thereof. Said shell is located at the surface of said core.

(57) 요약서: 층상 구조(layered structure)를 가지는 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어; 그리고 상기 코어와 조성이 상이한 층상 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 스핀넬 구조(spinel structure)를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셸을 포함하며, 상기 셸은 상기 코어의 표면에 위치하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.



공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))
- 규칙 91.3(b) 규정에 의한 명백한 잘못의 정정 허가에 관한 정보와 함께 (규칙 48.2(i))

(48) 본 정정판 공개일:

2013 년 2 월 21 일

(15) 정정사항에 관한 정보:

2013 년 2 월 21 일 자 공지 참조

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 기재는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 삽입 및 탈리될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.
- [3] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 활물질과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해질 또는 폴리머 전해질을 충전시켜 제조한다.
- [4] 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본 등을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되고 있다.
- [5] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 , LiFePO_4 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명의 일 구현예는 출력 특성, 용량 특성, 열적 안정성 및 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [7] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

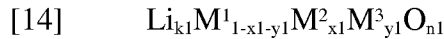
과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 층상 구조(layered structure)를 가지는 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어; 그리고 상기 코어와 조성이 상이한 층상 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 스핀넬 구조(spinel structure)를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셸을 포함한다. 이때, 상기 셸은 상기 코어의 표면에 위치한다.
- [10] 구체적으로는 상기 셸은 상기 스핀넬 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [11] 상기 코어에 포함되는 층상 구조를 가지는 리튬 금속 복합 산화물은 하기

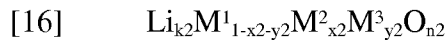
화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

- [12] 상기 셀에 포함되는 층상 구조를 가지는 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있고, 상기 셀에 포함되는 스피넬 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

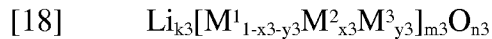
[13] [화학식 1]



[15] [화학식 2]



[17] [화학식 3]



[19] 상기 화학식 1 내지 3에서,

- [20] M^1 내지 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고,

[21] $0.98 \leq k1 \leq 1.02$, $0 \leq x1 < 0.2$, $0 \leq y1 < 0.3$, $0 < x1 + y1 < 0.5$ 및 $1.98 \leq n1 \leq 2$ 이고,

[22] $0.98 \leq k2 \leq 1.02$, $0 \leq x2 < 0.2$, $0 < y2 < 0.5$, $0 < x2 + y2 < 0.7$, $y2 > y1$ 및 $1.98 \leq n2 \leq 2$ 이며,

[23] $0.98 \leq k3 \leq 1.02$, $0 \leq x3 \leq 0.15$, $0.55 \leq y3 \leq 0.75$, $1.98 \leq m3 \leq 2$ 및 $3.98 \leq n3 \leq 4$ 이다.

- [24] 구체적으로는 상기 M^1 은 Ni일 수 있고, 상기 M^2 및 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr일 수 있다.

[25] 더욱 구체적으로는 상기 M^1 은 Ni일 수 있고, 상기 M^2 는 Co일 수 있고, 상기 M^3 은 Mn일 수 있다.

[26] 상기 코어는 구형, 타원형 또는 이들의 조합일 수 있다.

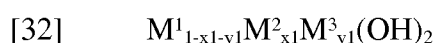
[27] 상기 코어는 약 5 μm 내지 약 15 μm 의 평균 직경을 가질 수 있다.

[28] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질에서, 상기 셀에 포함되는 화합물은 농도 구배를 가질 수 있다. 이때, 상기 셀에 포함되는 화합물에서, 상기 M^1 의 농도는 코어 측으로부터 외측 표면으로 갈수록 감소할 수 있고, 상기 M^3 의 농도는 코어 측으로부터 외측 표면으로 갈수록 증가할 수 있다.

[29] 상기 셀은 약 100 nm 내지 약 700 nm의 두께를 가질 수 있다.

[30] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 코어 전구체를 준비하는 단계; M^2 , M^3 또는 이들의 조합(여기서, M^2 및 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr임)을 포함하는 수용성 금속염을 포함하는 셀 전구체, 캡핑제(capping agent) 및 용매를 혼합하여 코팅 조성물을 준비하는 단계; 상기 코어 전구체와 상기 코팅 조성물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하여 코어-셀 전구체를 형성하는 단계; 그리고 상기 코어-셀 전구체를 리튬 공급원과 혼합하고 소성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[31] [화학식 4]



- [33] 상기 화학식 4에서,
- [34] M^1 내지 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고,
- [35] $0 \leq x_1 < 0.2$, $0 \leq y_1 < 0.3$ 및 $0 < x_1 + y_1 < 0.5$ 이다.
- [36] 상기 수용성 금속염은 하기 화학식 5 내지 10으로 표시되는 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [37] [화학식 5]
- [38] $M^2(CH_3COO)_{z1}$
- [39] [화학식 6]
- [40] $M^3(CH_3COO)_{z2}$
- [41] [화학식 7]
- [42] $M^2(NO_3)_{z3}$
- [43] [화학식 8]
- [44] $M^3(NO_3)_{z4}$
- [45] [화학식 9]
- [46] $M^2(SO_4)_{z5}$
- [47] [화학식 10]
- [48] $M^3(SO_4)_{z6}$
- [49] 상기 화학식 5 내지 10에서,
- [50] M^2 및 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고, $2 \leq z_1 \leq 3$ 이고, $2 \leq z_2 \leq 3$ 이고, $1 \leq z_3 \leq 3$ 이고, $1 \leq z_4 \leq 3$ 이고, $1 \leq z_5 \leq 3$ 이고, $1 \leq z_6 \leq 3$ 이다.
- [51] 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계에서, 상기 셀 전구체는 상기 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 약 10 중량부 이상 약 30 중량부 미만이 되도록 혼합할 수 있다.
- [52] 한편, 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계에서, 상기 셀 전구체는 상기 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 약 30 중량부 내지 약 80 중량부가 되도록 혼합할 수 있다.
- [53] 상기 캡핑제는 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [54] 상기 용매는 물, 알코올 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [55] 상기 열처리는 약 250°C 내지 약 600°C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [56] 상기 소성은 약 750°C 내지 약 900°C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [57] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [58] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [59] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 코어-셸 구조를 가짐으로써, 우수한 출력 특성, 용량 특성, 열적 안정성 및 수명 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [60] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 도시한 단면도이다.
 [61] 도 2는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 공정도이다.
 [62] 도 3은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
 [63] 도 4a는 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진이며, 도4b는 비교예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진이다.
 [64] 도 5는 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 nano-SIMS Mn 원소 맵핑 사진이다.
 [65] 도 6은 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 XRD 회절 그래프이다.
 [66] 도 7a는 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 분말 입자의 단면에 대한 TEM 사진이고,
 [67] 도 7b는 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 분말의 표면 쪽에 위치한 1차 입자의 단면에 대한 TEM 사진이고,
 [68] 도 7c는 도 7b의 1번 위치의 10배 확대도이고,
 [69] 도 7d는 도 7b의 2번 위치의 5배 확대도이고,
 [70] 도 7e는 도 7b의 3번 위치의 10배 확대도이고,
 [71] 도 7f는 도 7b의 4번 위치의 5배 확대도이다.
 [72] 도 8a는 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 코인 반쪽 셀의 사이클 수에 대한 방전 용량을 나타낸 그래프이고,
 [73] 도 8b는 실시예 4, 비교예 4 및 비교예 5의 코인 반쪽 셀의 사이클 수에 대한 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
 [74] 도 9는 실시예 4, 비교예 4 및 비교예 5의 코인 반쪽 셀의 율별 특성을 나타낸 그래프이다.
 [75] 도 10은 실시예 4 및 비교예 4 내지 6의 코인 반쪽 셀의 DSC 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [76] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 구현예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
 [77] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를

부여한다.

- [78] 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [79] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 층상 구조(layered structure)를 가지는 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어; 상기 코어와 조성이 상이한 층상 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 스핀넬 구조(spinel structure)를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셸을 포함한다. 이때, 상기 셸은 상기 코어의 표면에 위치한다.
- [80] 구체적으로는 상기 셸은 상기 스핀넬 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물을 포함할 수 있다.
- [81] 이하, 도 1을 참고하여 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)에 대하여 설명한다.
- [82] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)을 도시한 단면도이다. 도 1에서 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)이 구형인 것으로 예시하여 도시하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 타원형 등 다양한 형상으로 형성될 수 있다.
- [83] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)은 층상 구조를 가지는 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어(11); 상기 코어와 조성이 상이한 층상 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 스핀넬 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셸(13)을 포함한다.
- [84] 상기 코어(11)에 포함되는 층상 구조를 가지는 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [85] 상기 셸(13)에 포함되는 층상 구조를 가지는 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있고, 상기 셸(13)에 포함되는 스핀넬 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [86] [화학식 1]
- [87]
$$\text{Li}_{k1}\text{M}^1_{1-x1-y1}\text{M}^2_{x1}\text{M}^3_{y1}\text{O}_{n1}$$
- [88] 상기 화학식 1에서,
- [89] M^1 내지 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고, 구체적으로는 상기 M^1 은 Ni일 수 있고, 상기 M^2 및 M^3 은 Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr일 수 있다. 더욱 구체적으로는 상기 M^1 은 Ni일 수 있고, 상기 M^2 는 Co일 수 있으며, 상기 M^3 은 Mn일 수 있다.
- [90] $0.98 \leq k1 \leq 1.02$, $0 \leq x1 < 0.2$, $0 \leq y1 < 0.3$, $0 < x1 + y1 < 0.5$ 및 $1.98 \leq n1 \leq 2$ 이고, 구체적으로는 $1 \leq k1 \leq 1.02$, $0 \leq x1 < 0.15$, $0 \leq y1 < 0.25$, $0 < x1 + y1 < 0.4$ 및 $n1 = 2$ 일 수 있다.
- [91] 상기 코어(11)는 1차 입자가 모여 2차 입자로 형성된 구조일 수 있으나, 이에

한정되는 것은 아니다.

[92] 상기 코어(11)가 층상 구조를 가지는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 경우, 단위 중량당 높은 용량을 구현할 수 있다.

[93] [화학식 2]

[94] $\text{Li}_{k2}\text{M}^1_{1-x2-y2}\text{M}^2_{x2}\text{M}^3_{y2}\text{O}_{n2}$

[95] 상기 화학식 2에서,

[96] M^1 내지 M^3 에 대한 설명은 상기 화학식 1에서와 같다.

[97] $0.98 \leq k2 \leq 1.02$, $0 \leq x2 < 0.2$, $0 < y2 < 0.5$, $0 < x2 + y2 < 0.7$, $y2 > y1$ 및 $1.98 \leq n2 \leq 2$ 이며, 구체적으로는 $1 \leq k2 \leq 1.02$, $0 \leq x2 < 0.15$, $0 < y2 < 0.45$, $0 < x2 + y2 < 0.6$, $y2 > y1$ 및 $n2 = 2$ 일 수 있다.

[98] 예컨대, 상기 M^1 은 Ni과 같이 전해액과 직접적인 반응을 할 수 있는 원소일 수 있다. 이때, 상기 셀(13)이 층상 구조를 가지는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 경우, 상기 셀(13)은 M^1 을 상기 코어(11)보다 더 적은 비율로 포함할 수 있고, 이로 인해 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 표면에서 충전 상태에 전해액과 반응하는 불안정한 M^1 의 영향을 줄일 수 있다. 따라서, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 구조적 안정성을 높일 수 있어 충방전을 반복해도 우수한 용량 특성을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 고온에서도 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 셀(13)이 상기 코어(11)의 단점을 보완할 수 있도록 상기 M^1 , M^2 및 M^3 을 각각 적절한 원소로 선택하여 사용할 수 있다.

[99] [화학식 3]

[100] $\text{Li}_{k3}[\text{M}^1_{1-x3-y3}\text{M}^2_{x3}\text{M}^3_{y3}]_{m3}\text{O}_{n3}$

[101] 상기 화학식 3에서,

[102] M^1 내지 M^3 에 대한 설명은 상기 화학식 1에서와 같다.

[103] $0.98 \leq k3 \leq 1.02$, $0 \leq x3 \leq 0.15$, $0.55 \leq y3 \leq 0.75$, $1.98 \leq m3 \leq 2$ 및 $3.98 \leq n3 \leq 4$ 이고, 구체적으로는 $1 \leq k3 \leq 1.02$, $0.1 \leq x3 \leq 0.15$, $0.55 \leq y3 \leq 0.65$, $m3 = 2$ 및 $n3 = 4$ 이다.

[104] 상기 셀(13)은 1차 입자로 형성된 구조일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[105] 상기 셀(13)이 스피넬 구조를 가지는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 경우, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 열적 특성, 구체적으로는 열적 안정성을 개선할 수 있다.

[106] 예컨대, 상기 M^1 은 Ni과 같이 전해액과 직접적인 반응을 할 수 있는 원소일 수 있는데, 이때 상기 셀(13)이 스피넬 구조를 가지는 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 경우, 상기 셀(13)은 M^1 을 상기 코어(11)보다 더 적은 비율로 포함할 수 있다. 이로 인해 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 표면에서 충전 상태에 전해액과 반응하는 불안정한 M^1 의 영향을 줄일 수 있다. 따라서, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 구조적 안정성을 높일 수 있어 충방전을 반복해도 우수한 용량 특성을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 고온에서도

우수한 수명 특성을 구현할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 셀(13)이 상기 코어(11)의 단점을 보완할 수 있도록 상기 M^1 , M^2 및 M^3 을 각각 적절한 원소로 선택하여 사용할 수 있다.

- [107] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)은 상기 코어(11) 및 상기 셀(13)을 포함함으로써, 상기 코어(11)의 우수한 물성과 상기 셀(13)의 우수한 물성을 함께 가질 수 있다. 이로써, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)을 포함하는 리튬 이차 전지의 다양한 물성을 복합적이며 효과적으로 개선할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)을 포함하는 리튬 이차 전지는 우수한 출력 특성, 용량 특성, 열적 안정성 및 수명 특성을 가질 수 있다.
- [108] 예컨대, 상기 코어(11)로서 용량 특성이 우수한 물질을 사용하고, 상기 셀(13)로서 출력 특성, 수명 특성 그리고 열적 안정성이 우수한 물질을 사용하는 경우, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)을 포함하는 리튬 이차 전지는 용량 특성을 개선함과 동시에, 출력 특성, 수명 특성 및 열적 안정성을 개선할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 코어(11)를 구성하는 물질 및 상기 셀(13)을 구성하는 물질은 각각 다양한 전기화학적 물성 및 물리적 물성을 가지는 물질을 선택적으로 포함할 수 있다. 이로써, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)은 원하는 다양한 물성을 효과적으로 달성할 수 있다는 장점을 가진다.
- [109] 상기 코어(11) 및 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)은 구형, 타원형 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [110] 상기 코어(11)는 약 $5\ \mu\text{m}$ 내지 약 $15\ \mu\text{m}$ 의 평균 직경을 가질 수 있다. 상기 코어(11)의 평균 직경이 상기 범위 내인 경우 수백 nm의 셀(13)을 효과적으로 형성할 수 있고, 이로 인해 용량 특성 및 열적 안전성을 효과적으로 개선할 수 있다. 구체적으로는 상기 코어(11)는 약 $7\ \mu\text{m}$ 내지 약 $12\ \mu\text{m}$, 더욱 구체적으로는 약 $9\ \mu\text{m}$ 내지 약 $10\ \mu\text{m}$ 의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [111] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)에서, 상기 셀(13)에 포함되는 화합물은 농도 구배를 가질 수 있다. 구체적으로는 상기 셀(13)에 포함되는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 이들의 조합에서, 상기 M^1 의 농도는 코어 측으로부터 외측 표면으로 갈수록 감소할 수 있고, 상기 M^3 의 농도는 코어 측으로부터 외측 표면으로 갈수록 증가할 수 있다. 이 경우, 예컨대 M^1 이 Ni과 같이 전해액과 직접적인 반응을 할 수 있는 원소일 때, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 표면에서 충전 상태에 전해액과 반응하는 불안정한 M^1 의 영향을 줄일 수 있다. 따라서, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 구조적 안정성을 높일 수 있어 충방전을 반복해도 우수한 용량 특성을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 고온에서도 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 셀(13)이 상기 코어(11)의 단점을 보완할 수 있도록 상기 M^1 , M^2 및 M^3 을 각각 적절한 원소로 선택하여 사용할 수 있다.

- [112] 상기 셸(13)은 약 100 nm 내지 약 700 nm의 두께를 가질 수 있다. 상기 셸(13)의 두께가 상기 범위 내인 경우, 충방전 시 코어(11)와 셸(13) 사이의 전하의 이동 효율을 우수하게 유지할 수 있고, 열적 안전성을 효과적으로 개선할 수 있다. 구체적으로는 상기 셸(13)은 약 200 nm 내지 약 500 nm의 두께를 가질 수 있다.
- [113] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)은 약 5 μm 내지 약 20 μm 의 평균 직경을 가질 수 있다. 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)의 평균 직경이 상기 범위 내인 경우, 리튬 이차 전지용 양극의 고밀도화가 용이해 단위 부피당 높은 용량을 구현할 수 있다. 구체적으로는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질(10)은 약 7 μm 내지 약 13 μm , 더욱 구체적으로는 약 9 μm 내지 약 11 μm 의 평균 직경을 가질 수 있다.
- [114] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 코어 전구체를 준비하는 단계; 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 셸 전구체, 캡핑제(capping agent) 및 용매를 혼합하여 코팅 조성물을 준비하는 단계; 상기 코어 전구체와 상기 코팅 조성물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물을 열처리하여 코어-셸 전구체를 형성하는 단계; 그리고 상기 코어-셸 전구체를 리튬 공급원과 혼합하고 소성하는 단계를 포함한다.
- [115] 이하에서는 도 2를 참조하여 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [116] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 공정도이다. 도 2에서는 제조되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질이 구형인 것을 도시하였으나, 이에 한정되는 것이 아니고, 제조되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 타원형 등 다른 형상일 수도 있다.
- [117] 이하에서 달리 설명하지 않는 한, 코어, 셸 및 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한 설명은 상술한 바와 같다.
- [118] 먼저 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 코어 전구체(11')를 준비한다(S1).
- [119] [화학식 4]
- [120] $\text{M}^1_{1-x1-y1}\text{M}^2_{x1}\text{M}^3_{y1}(\text{OH})_2$
- [121] 상기 화학식 4에서,
- [122] M^1 내지 M^3 , $x1$ 및 $y1$ 에 대한 설명은 상기 화학식 1에서와 같다.
- [123] 상기 코어 전구체(11')는 이후 공정이 진행되면 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어(11)로 형성될 수 있다.
- [124] 이어서, M^2 , M^3 또는 이들의 조합(여기서, M^2 및 M^3 는 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr임)을 포함하는 수용성 금속염을 포함하는 셸 전구체(13'), 캡핑제(capping agent)(15) 및 용매(17)를 혼합하여 코팅 조성물을 준비한다(S2).
- [125] 구체적으로는 상기 수용성 금속염은 금속 아세테이트, 금속 나이트레이트,

금속 설페이트 또는 이들의 조합일 수 있고, 더욱 구체적으로는 하기 화학식 5 내지 10으로 표시되는 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [126] [화학식 5]
- [127] $M^2(CH_3COO)_{z1}$
- [128] [화학식 6]
- [129] $M^3(CH_3COO)_{z2}$
- [130] [화학식 7]
- [131] $M^2(NO_3)_{z3}$
- [132] [화학식 8]
- [133] $M^3(NO_3)_{z4}$
- [134] [화학식 9]
- [135] $M^2(SO_4)_{z5}$
- [136] [화학식 10]
- [137] $M^3(SO_4)_{z6}$
- [138] 상기 화학식 5 내지 10에서,
- [139] M^2 및 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고,
- [140] $2 \leq z1 \leq 3$ 이고, $2 \leq z2 \leq 3$ 이고, $1 \leq z3 \leq 3$ 이고, $1 \leq z4 \leq 3$ 이고, $1 \leq z5 \leq 3$ 이고, $1 \leq z6 \leq 3$ 이다.
- [141] 상기 셸 전구체(13')는 이후 공정이 진행되면 상기 화학식 2로 표시되는 화합물, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 또는 이들의 조합을 포함하는 셸(13)로 형성될 수 있다. 이는 상기 코어 전구체(11')의 외층에서, 상기 화학식 5 내지 10으로 표시되는 화합물의 M^2 및 M^3 가 상기 코어 전구체(11')에 포함되는 상기 화학식 4로 표시되는 화합물의 M^1 을 치환한 결과일 수 있다.
- [142] 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계에서, 상기 셸 전구체(13')는 상기 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 약 10 중량부 이상 약 30 중량부 미만이 되도록 혼합할 수 있다. 상기 셸 전구체(13')의 사용량이 상기 범위 내인 경우, 이후 공정을 거쳐 형성되는 셸(13)은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로는 상기 셸 전구체(13')는 상기 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 약 25 중량부 이상 약 30 중량부 미만이 되도록 혼합할 수 있다.
- [143] 한편, 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계에서, 상기 셸 전구체(13')는 상기 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 약 30 중량부 내지 약 80 중량부가 되도록 혼합할 수도 있다. 상기 셸 전구체(13')의 사용량이 상기 범위 내인 경우, 이후 공정을 거쳐 형성되는 셸(13)은 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. 구체적으로는 상기 셸 전구체(13')는 상기 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 약 70 중량부 이상 약 80 중량부 미만이 되도록 혼합할 수 있다.
- [144] 상기 캡핑제(15)는 상기 셸 전구체(13')를 캡핑하여 상기 코어 전구체(11')의 표면에 균일하게 분포시키는 역할을 수행할 수 있다.

- [145] 구체적으로는 상기 캡핑제(15)는 친수성 작용기를 포함하는 폴리머로써 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [146] 상기 용매(17)는 상기 셀 전구체(13')와 상기 캡핑제(15)를 분산시키고, 용해하여 혼합하는 역할을 수행할 수 있다.
- [147] 구체적으로는 상기 용매(17)는 물, 알코올 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [148] 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계는 약 30°C 내지 약 80°C의 온도에서 수행할 수 있다. 이 경우, 셀 전구체(13')와 캡핑제(15)를 짧은 시간내 균일하게 분산시킬 수 있다. 구체적으로는 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계는 약 40°C 내지 약 50°C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [149] 이어서, 상기 코어 전구체(11')와 상기 코팅 조성물을 혼합하여 혼합물을 형성한다(S3).
- [150] 이때, 상기 캡핑제(15)에 의해 캡핑된 셀 전구체(13')가 상기 코어 전구체(11')의 표면에 균일하게 배열된다.
- [151] 이어서, 상기 혼합물을 열처리하여 코어-셀 전구체를 형성한다(S4).
- [152] 이때, 상기 캡핑제(15)는 분해되어 증발되고, 상기 코어 전구체(11')의 표면에 셀 전구체(13')가 고정된다.
- [153] 상기 열처리는 약 250°C 내지 약 600°C의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 열처리가 상기 온도 범위 내에서 수행되는 경우, 캡핑제(15)를 잘 분해시킬 수 있다. 구체적으로는 상기 열처리는 약 350°C 내지 약 600°C, 더욱 구체적으로는 약 400°C 내지 약 450°C의 온도에서 수행할 수 있다.
- [154] 이어서, 상기 코어-셀 전구체를 리튬 공급원과 혼합하고 소성한다(S5).
- [155] 이때, 상기 리튬 공급원이 상기 코어 전구체(11')와 반응함으로써, 코어(11)가 형성된다.
- [156] 또한 상기 셀 전구체(13')에 포함된 원소가 상기 코어 전구체(11')에 포함된 원소의 일부를 치환하고, 상기 셀 전구체(13')에 포함된 원소로 치환된 코어 전구체(11')가 리튬 공급원과 반응함으로써, 셀(13)이 형성된다.
- [157] 상기 리튬 공급원은 리튬 나이트레이트(LiNO₃), 리튬 아세테이트(LiCH₃COOH), 리튬 카보네이트(Li₂CO₃), 리튬 하이드록사이드(LiOH·H₂O) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [158] 상기 코어-셀 전구체와 상기 리튬 공급원은 약 1:1 내지 약 1:1.03의 몰비로 혼합할 수 있다. 혼합되는 코어-셀 전구체 및 리튬 공급원의 몰비가 상기 범위 내인 경우, 리튬과 코어-셀 전구체가 균일하게 반응할 수 있다. 구체적으로는 상기 코어-셀 전구체와 상기 리튬 공급원은 약 1:1.02 내지 약 1:1.03의 몰비로 혼합할 수 있다.
- [159] 상기 소성은 약 750°C 내지 약 900°C의 온도에서 약 14 시간 내지 약 20 시간 동안 수행할 수 있다. 상기 소성이 상기 온도 범위 내에서 수행되는 경우, 리튬과

코어-셸 전구체의 반응이 균일하게 이루어져 높은 결정성을 가질 수 있다.
구체적으로는 상기 소성은 약 750°C 내지 약 800°C의 온도에서 약 16 시간 내지 약 18 시간 동안 수행할 수 있다.

- [160] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법 중, 착화제, 예를 들면 암모니아 수용액의 사용, pH 조절제, 예를 들면 수산화기를 제공하는 알칼리 수용액의 사용, 열처리 분위기 등 당업계에 일반적인 내용은 생략한다.
- [161] 상기 공정에 따라 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [162] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 이차 전지와 같은 전기 화학 셀의 양극에 유용하게 사용될 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 상기 양극과 함께 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함한다.
- [163] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [164] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [165] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [166] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [167] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [168] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [169] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [170] 상기 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는

이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[171] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 Sn의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.

[172] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-M 합금(상기 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-M(상기 M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 M으로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[173] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

[174] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

[175] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[176] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[177] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[178] 상기 양극과 상기 음극은 각각 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여

제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[179] 상기 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등을 사용할 수 있으며, 리튬염이 용해된 것을 사용할 수 있다.

[180] 상기 비수성 전해질의 용매로는 에틸렌 카보네이트, 디에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등의 환상 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 쇄상 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤 등의 에스테르류, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라하이드로퓨란 등의 에테르류, 아세토니트릴 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들을 단독으로 또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[181] 또한 전해질로는, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li₃N 등의 무기 고체 전해질을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[182] 이때 리튬염으로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[183] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[184] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[185] 도 3에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸다. 도 3에 나타낸 것과 같이 상기 리튬 이차 전지(100)는 음극(112), 양극(114), 상기 음극(112) 및 상기 양극(114) 사이에 위치하는 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 상기 양극(114) 및 상기 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 그리고 전기 용기(120)를 봉입하는 봉입

부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있는 리튬 이차 전지(100)를 나타낸 것이다. 본 발명의 리튬 이차 전지의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 전지로서 작동할 수 있는 것이면 원통형, 코인형, 파우치형 등 어떠한 형태도 가능함은 당연하다.

발명의 실시를 위한 형태

- [186] 이하에서 본 발명을 실시예 및 비교예를 통하여 보다 상세하게 설명하고자 하나, 하기의 실시예 및 비교예는 설명의 목적을 위한 것으로 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [187] **실시예 1: 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조**
- [188] 탈이온수(deionized water) 50ml에 폴리(비닐피롤리돈) 5g을 첨가하여 녹인 후, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 3.4g을 넣고 충분히 교반하였다.
- [189] 이어서, 상기 교반된 용액에 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 9.2g을 넣고 혼합한 후, 50°C의 온도로 가열하고 24시간 동안 교반하였다.
- [190] 이어서, 120°C의 온도에서 12시간 동안 건조하고, 다시 450°C의 온도에서 열처리하였다.
- [191] 이어서, 열처리하여 수득한 물질과 리튬 하이드록사이드($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 1:1.03의 몰비로 혼합하고, 대기분위기하 800°C의 온도에서 18 시간 동안 소성하였다.
- [192] 이로써, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다. 상기 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 전체 조성은 $\text{LiNi}_{0.62}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.23}\text{O}_2$ 이고, 코어의 조성은 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 이고, 셸의 조성은 $\text{LiNi}_{0.47}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 이다.
- [193] **실시예 2: 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조**
- [194] 탈이온수 50ml에 폴리(비닐피롤리돈) 5g을 첨가하여 녹인 후, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 6.7g을 넣고 충분히 교반하였다.
- [195] 이어서, 상기 교반된 용액에 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 9.2g을 넣고 혼합한 후, 50°C의 온도로 가열하고 24시간 동안 교반하였다.
- [196] 이어서, 120°C의 온도에서 12시간 동안 건조하고, 다시 450°C의 온도에서 열처리하였다.
- [197] 이어서, 열처리하여 수득한 물질과 리튬 하이드록사이드($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 1:1.03의 몰비로 혼합하고, 대기분위기하 800°C의 온도에서 18 시간 동안 소성하였다.
- [198] 이로써, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다. 상기 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 전체 조성은 $\text{LiNi}_{0.54}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.34}\text{O}_2$ 이고, 코어의 조성은 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 이고, 셸의 조성은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.59}]_2\text{O}_4$ 이다.
- [199] **실시예 3: 리튬 이차 전지의 제조**
- [200] 상기 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 도전제로 수퍼-P, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 각각 94:3:3의 중량비로

혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15 μm 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120°C의 온도에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

- [201] 상기 제조된 양극과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막 (Celgard 2300, 두께: 25 μm , 셀가드 엘엘씨 제)을 세퍼레이터로 하고, 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 그리고 디메틸카보네이트를 3:4:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF_6 가 1.0 M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 코인 반쪽 셀을 제조하였다.
- [202] 실시예 4: 리튬 이차 전지의 제조
- [203] 상기 실시예 2에서 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조하였다.
- [204] 비교예 1: 리튬 이차 전지용 양극 활물질
- [205] $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 로 표시되는 화합물을 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.
- [206] 비교예 2: 리튬 이차 전지용 양극 활물질
- [207] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 로 표시되는 화합물을 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.
- [208] 비교예 3: 리튬 이차 전지용 양극 활물질
- [209] $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 로 표시되는 화합물과 LiMn_2O_4 로 표시되는 화합물을 70:30의 중량비로 혼합한 혼합물을 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.
- [210] 비교예 4: 리튬 이차 전지의 제조
- [211] 상기 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조하였다.
- [212]
- [213] *비교예 5: 리튬 이차 전지의 제조
- [214] 상기 비교예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조하였다.
- [215] 비교예 6: 리튬 이차 전지의 제조
- [216] 상기 비교예 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조하였다.
- [217] 시험예 1: 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진 분석
- [218] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 각각 탄소 테이프 위에 샘플링한 후, 플래티늄(Pt) 플라즈마 코팅하여 SEM 사진을 촬영하였다.
- [219] 이때 주사 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM) JSM 6400(JEOL사제)을 사용하였다.
- [220] 이 중, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진을 도 4a에 나타내고, 비교예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 SEM 사진을 도 4b에 나타낸다.

[221] 도 4a 및 도 4b에 나타난 바에 의하면, 상기 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면에 셸이 형성되어 있고, 상기 비교예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면에 셸이 형성되어 있지 않음을 확인할 수 있다.

[222] 시험예 2: 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy, ICP-AES) 분석

[223] Varian 720-ES(Varian사제) 장비를 사용하여 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES)으로 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 조성을 분석하였다.

[224] 이 중, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 ICP-AES 분석 데이터를 하기 표 1에 나타낸다.

[225] 표 1

[Table 1]

	비교예 1		실시예 1		실시예 2	
	계산값(몰 %)	측정값(몰 %)	계산값(몰 %)	측정값(몰 %)	계산값(몰 %)	측정값(몰 %)
[Ni]/[Ni+Co+Mn]	70	69	63	62	55	54
[Co]/[Ni+Co+Mn]	15	16	13	15	12	12
[Mn]/[Ni+Co+Mn]	15	15	24	23	33	34

[226] 상기 표 1에 나타난 바에 의하면, 실시예 1 및 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 이의 제조 시에 투입했던 코어 전구체 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 에서의 금속의 조성과는 상이함을 확인할 수 있다.

[227] 이는 상기 실시예 1 및 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질에는 코어 이외에 코어와는 조성이 다른 셸이 존재함을 의미하며, 상기 셸은 상기 코어에 비해 Ni 함량은 적고 Mn 함량은 많음을 의미한다.

[228] 시험예 3: X-선 전자분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 분석

[229] K-alpha(Thermo Fisher사제) 장비를 사용하여 X-선 전자분광법(XPS)으로 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면으로부터 깊이에 따른 조성을 분석하였다.

[230] 이 중, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 XPS 분석 데이터를 하기 표 1에 나타낸다.

[231] 표 2

[Table 2]

표면으로부터의 깊이(nm)		5	30	60
비교예 1	[Ni]/[Ni+Co+Mn](몰%)	68	66	69
	[Co]/[Ni+Co+Mn](몰%)	17	15	15
	[Mn]/[Ni+Co+Mn](몰%)	15	19	17
실시예 1	[Ni]/[Ni+Co+Mn](몰%)	48	46	47
	[Co]/[Ni+Co+Mn](몰%)	15	18	14
	[Mn]/[Ni+Co+Mn](몰%)	37	36	39
실시예 2	[Ni]/[Ni+Co+Mn](몰%)	30	32	30
	[Co]/[Ni+Co+Mn](몰%)	12	9	12
	[Mn]/[Ni+Co+Mn](몰%)	59	59	58

[232] 상기 표 2에 나타난 바에 의하면, 실시예 1 및 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면에 존재하는 셀의 조성은 이의 제조 시에 투입했던 코어 전구체 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 에서의 금속의 조성보다 Ni 함량은 적고 Mn 함량은 많음을 확인할 수 있다.

[233] 실시예 1 및 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면에 충방전 과정에서 전해액과의 반응을 하지 않는 Mn을 많이 포함하고, 전해액과 직접 반응하는 Ni을 적게 포함하는 셀을 포함함으로써, 우수한 수명 특성을 가질 수 있음을 예측할 수 있다.

[234] 시험예 4: 초미세 이차이온 질량분석기(nano-secondary ion mass spectroscopy, nano-SIMS) 분석

[235] CAMECA Nano SIMS 50(CAMECA사제) 장비를 사용하여 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 물딩처리하고 폴리싱처리한 후, 입자의 단면을 만든 다음 표면을 Pt로 코팅하여 초미세 이차이온 질량분석기(nano-SIMS) 분석을 수행하여, 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 입자의 단면에서 Mn 원소를

맵핑(mapping)하였다.

[236] 이 중, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 nano-SIMS Mn 원소 맵핑 사진을 도 5에 나타낸다.

[237] 도 5에 나타난 바에 의하면, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면에 Mn이 많이 분포해 있음을 확인할 수 있다.

[238] **시험예 5: X-선 회절(X-ray diffraction, XRD) 측정**

[239] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 X-선 회절 분석을 실시하였다. 상기 X-선 회절 분석에서 광원으로는 Cu-K α ray를 사용하였다.

[240] 이 중, 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 XRD 회절 그래프를 도 6에 나타낸다.

[241] 도 6에 나타난 바에 따르면, 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 전형적인 층상 구조(R-3m)를 나타내는 (003), (104) 및 (101) 피크를 나타냄을 확인할 수 있다. 한편, 실시예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 또한 전형적인 층상 구조(R-3m)를 나타내는 (003), (104) 및 (101) 피크를 나타내기는 하지만 각각의 피크의 반치폭(full wide half maximum)이 넓어짐을 관찰할 수 있는데, 이는 코어와 셸의 조성 변화 또는 구조 변화에 기인한 것이라 볼 수 있다.

[242] 또한, 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 격자 상수 값은 $a=2.87\text{\AA}$ 및 $c=14.21\text{\AA}$ 이고, 실시예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 격자 상수 값은 $a=2.87\text{\AA}$ 및 $c=14.23\text{\AA}$ 이고, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 격자 상수 값은 $a=2.87\text{\AA}$ 및 $c=14.23\text{\AA}$ 임을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1 및 2에서, 셸의 형성 시에 Mn이 Ni을 치환하면서 전하 균형을 이루기 위해 Ni의 산화수가 Ni³⁺ (0.60 $\text{\AA}$)에서 Ni²⁺(0.69 $\text{\AA}$)로 변화한 결과, 격자 상수 값이 c축 방향으로 증가한 것으로 볼 수 있다.

[243] **시험예 6: 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) 사진 분석**

[244] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 각각 탄소 코팅된 구리 그리드 위에 증착시킴으로써 시료를 제조하고, JEOL JEM-2100F(JEOL사제) 장비를 사용하여 그 단면의 TEM 사진을 촬영하였다.

[245] 이 중, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 TEM 사진을 도 7a 내지 도 7f에 나타낸다.

[246] 도 7a는 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 분말 입자의 단면에 대한 TEM 사진이고,

[247] 도 7b는 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질 분말의 표면 쪽에 위치한 1차 입자의 단면에 대한 TEM 사진이고,

[248] 도 7c는 도 7b의 1번 위치의 10배 확대도이고,

[249] 도 7d는 도 7b의 2번 위치의 5배 확대도이고,

[250] 도 7e는 도 7b의 3번 위치의 10배 확대도이고,

[251] 도 7f는 도 7b의 4번 위치의 5배 확대도이다.

- [252] 도 7a 및 도 7b에 나타난 바에 의하면, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 약 200 nm 내지 약 500 nm의 1차 입자가 모여 형성된 2차 입자임을 확인할 수 있다.
- [253] 도 7c 내지 도 7e에 나타난 바에 의하면, 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 표면에서 Fd-3m의 스피넬 구조(spinel structure)가 나타남을 확인할 수 있다.
- [254] 도 7f는 실시예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 1차 입자의 안쪽 경계 면에 위치하여 여러 가지 다양한 회절 패턴이 관찰되었다.
- [255] **시험예 7: 사이클 수명 특성**
- [256] 상기 실시예 3, 실시예 4, 비교예 4 내지 6에서 제조한 코인 반쪽 셀을 각각 60°C, 3.0 V 내지 4.5 V에서, 0.5C-rate로 40 사이클 충방전을 실시하면서 방전 용량의 변화를 측정하였다.
- [257] 이 중, 상기 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4의 결과를 도 8a 및 하기 표 3에 나타낸다. 또한, 상기 실시예 4, 비교예 4 및 비교예 5의 결과를 도 8b에 나타낸다.
- [258] 표 3
[Table 3]

	초기 방전 용량(mAh/g)	40 사이클 후 방전 용량(mAh/g)	수명 유지율(%)
비교예 4	193	80	40
실시예 3	194	170	88
실시예 4	191	180	94

- [259] 도 8a 및 상기 표 3에 나타난 바에 의하면, 실시예 3 및 실시예 4에서 제조한 코인 반쪽 셀은 비교예 4에서 제조한 코인 반쪽 셀보다 우수한 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.
- [260] 또한, 도 8b에 나타난 바에 의하면, 실시예 4에서 제조한 코인 반쪽 셀은 비교예 4 및 비교예 5에서 제조한 코인 반쪽 셀보다 우수한 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.
- [261] **시험예 8: 율별 특성 평가**
- [262] 상기 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4 내지 6에서 제조한 코인 반쪽 셀을 사용하여 각각 60°C, 3.0 V 내지 4.5 V에서, 0.1C-rate, 0.2C-rate, 0.5C-rate, 1C-rate 및 2C-rate에서 충전 및 방전을 3회씩 실시하고, 이로부터 각각의 경우의 방전 용량의 변화를 측정하였다.
- [263] 이 중, 상기 실시예 4, 비교예 4 및 비교예 5의 결과를 도 9 및 하기 표 4에 나타낸다.
- [264] 표 4

[Table 4]

	0.1 C 방전 용량(mAh/g))	0.2 C 방전 용량(mAh/g))	0.5 C 방전 용량(mAh/g))	1 C 방전 용량(mAh/g))	2C 방전 용량(mAh/g)
비교예 4	196	180	160	120	30
비교예 5	195	195	192	180	130
실시예 4	193	193	190	180	160

- [265] 도 9 및 상기 표 4에 나타난 바에 의하면, 실시예 4에서 제조한 코인 반쪽 셀은 비교예 4 및 비교예 5에서 제조한 코인 반쪽 셀보다 우수한 율별 특성을 가짐을 확인할 수 있다.
- [266] **시험예 9: 열적 특성 평가**
- [267] 상기 실시예 3, 실시예 4 및 비교예 4 내지 6에서 제조한 코인 반쪽 셀을 각각 60°C에서 0.5C-rate로 4.5 V까지 충전한 후, 해체하였다.
- [268] 상기 해체한 양극 극판의 물질을 Shimadzu DSC-60(Shimadzu사제) 장비를 사용하여 시차주사열량 분석(differential scanning calorimetry, DSC)을 실시하였다.
- [269] 이 중, 실시예 4 및 비교예 4 내지 6의 결과를 도 10에 나타낸다.
- [270] 도 10에 나타난 바에 의하면, 실시예 4의 발열량이 비교예 4 내지 6의 발열량보다 적음을 확인할 수 있다. 또한 실시예 4의 발열시작(onset) 온도가 비교예 4 내지 6의 발열시작 온도보다 높음을 확인할 수 있다.
- [271] 이로써, 상기 실시예 4에서 제조한 코인 반쪽 셀이 비교예 4 내지 6에서 제조한 코인 반쪽 셀보다 우수한 열적 특성을 가짐을 확인할 수 있다.
- [272] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.
- [273] [부호의 설명]
- [274] 10: 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 11: 코어,
- [275] 13: 셀, 11': 코어 전구체,
- [276] 13': 셀 전구체, 15: 캡핑제
- [277] 17: 용매, 100: 리튬 이차 전지,
- [278] 112: 음극, 114: 양극,
- [279] 113: 세퍼레이터, 120: 전지 용기,
- [280] 140: 봉입 부재
- [281]

청구범위

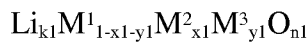
[청구항 1]

층상 구조(layered structure)를 가지는 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코어; 그리고
상기 코어와 조성이 상이한 층상 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 스핀넬 구조(spinel structure)를 가지는 리튬 복합 금속 산화물, 또는 이들의 조합을 포함하는 셀을 포함하며,
상기 셀은 상기 코어의 표면에 위치하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

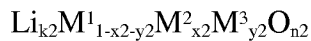
[청구항 2]

제1항에 있어서,
상기 코어에 포함되는 층상 구조를 가지는 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,
상기 셀에 포함되는 층상 구조를 가지는 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이고, 상기 셀에 포함되는 스핀넬 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

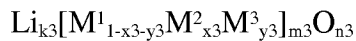
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서,

M¹ 내지 M³은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고,

$0.98 \leq k1 \leq 1.02$, $0 \leq x1 < 0.2$, $0 \leq y1 < 0.3$, $0 < x1 + y1 < 0.5$ 및

$1.98 \leq n1 \leq 2$ 이고,

$0.98 \leq k2 \leq 1.02$, $0 \leq x2 < 0.2$, $0 < y2 < 0.5$, $0 < x2 + y2 < 0.7$, $y2 > y1$ 및

$1.98 \leq n2 \leq 2$ 이며,

$0.98 \leq k3 \leq 1.02$, $0 \leq x3 \leq 0.15$, $0.55 \leq y3 \leq 0.75$, $1.98 \leq m3 \leq 2$ 및

$3.98 \leq n3 \leq 4$ 이다.

[청구항 3]

제2항에 있어서,

상기 M¹은 Ni이고, 상기 M² 및 M³은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[청구항 4]

제2항에 있어서,

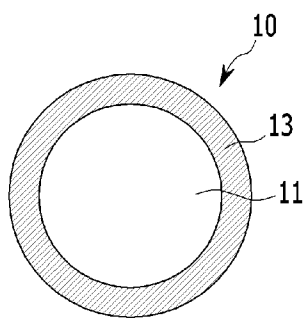
상기 M¹은 Ni이고, 상기 M²는 Co이고, 상기 M³은 Mn인 것인 리튬

- 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 코어는 구형, 타원형 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 코어는 5 μm 내지 15 μm 의 평균 직경을 가지는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 셀은 스피넬 구조를 가지는 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 셀에 포함되는 화합물은 농도 구배를 가지는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 9] 제2항에 있어서,
상기 셀에 포함되는 화합물에서, 상기 M^1 의 농도는 코어 측으로부터 외측 표면으로 갈수록 감소하고, 상기 M^3 의 농도는 코어 측으로부터 외측 표면으로 갈수록 증가하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 셀은 100 nm 내지 700 nm의 두께를 가지는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
- [청구항 11] 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 코어 전구체를 준비하는 단계;
 M^2, M^3 또는 이들의 조합(여기서, M^2 및 M^3 는 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr임)을 포함하는 수용성 금속염을 포함하는 셀 전구체, 캡핑제(capping agent) 및 용매를 혼합하여 코팅 조성물을 준비하는 단계;
 상기 코어 전구체와 상기 코팅 조성물을 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계;
 상기 혼합물을 열처리하여 코어-셀 전구체를 형성하는 단계;
 그리고
 상기 코어-셀 전구체를 리튬 공급원과 혼합하고 소성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법;
- [화학식 4]
- $$M_{1-x1-y1}^{1}M_{x1}^{2}M_{y1}^{3}(\text{OH})_2$$
- 상기 화학식 4에서,
 M^1 내지 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고,

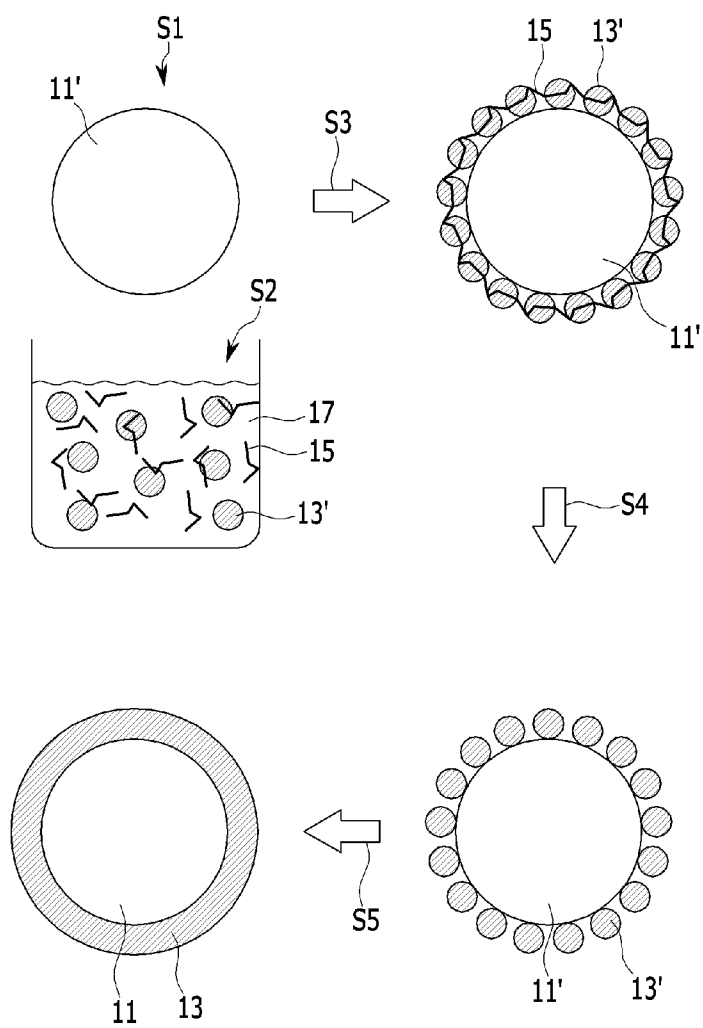
- $0 \leq x_1 < 0.2$, $0 \leq y_1 < 0.3$ 및 $0 < x_1 + y_1 < 0.5$ 이다.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 수용성 금속염은 하기 화학식 5 내지 10으로 표시되는 화합물
 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극
 활물질의 제조 방법:
 [화학식 5]
 $M^2(CH_3COO)_{z1}$
 [화학식 6]
 $M^3(CH_3COO)_{z2}$
 [화학식 7]
 $M^2(NO_3)_{z3}$
 [화학식 8]
 $M^3(NO_3)_{z4}$
 [화학식 9]
 $M^2(SO_4)_{z5}$
 [화학식 10]
 $M^3(SO_4)_{z6}$
 상기 화학식 5 내지 10에서,
 M^2 및 M^3 은 서로 상이하며 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg,
 Ba, Ti, V, Zr, Fe, Cu 또는 Sr이고,
 $2 \leq z_1 \leq 3$ 이고, $2 \leq z_2 \leq 3$ 이고, $1 \leq z_3 \leq 3$ 이고, $1 \leq z_4 \leq 3$ 이고, $1 \leq z_5 \leq 3$ 이고,
 $1 \leq z_6 \leq 3$ 이다.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계에서 상기 셀 전구체는 상기
 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 10 중량부 이상 30 중량부
 미만이 되도록 혼합하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의
 제조 방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
 상기 코팅 조성물을 준비하는 단계에서 상기 셀 전구체는 상기
 코어 전구체 100 중량부에 대하여, 30 중량부 내지 80 중량부가
 되도록 혼합하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
 상기 캡핑제는 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA),
 폴리(비닐피롤리돈)(poly(vinylpyrrolidone)) 또는 이들의 조합을
 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 16] 제11항에 있어서,
 상기 용매는 물, 알코올 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬
 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

- [청구항 17] 제11항에 있어서,
상기 열처리하는 250°C 내지 600°C의 온도에서 수행하는 것인 리튬
이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 18] 제11항에 있어서,
상기 소성은 750°C 내지 900°C의 온도에서 수행하는 것인 리튬
이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.
- [청구항 19] 양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극; 및
전해질을 포함하고,
상기 양극 활물질은 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 리튬 이차
전지용 양극 활물질인 것인 리튬 이차 전지.

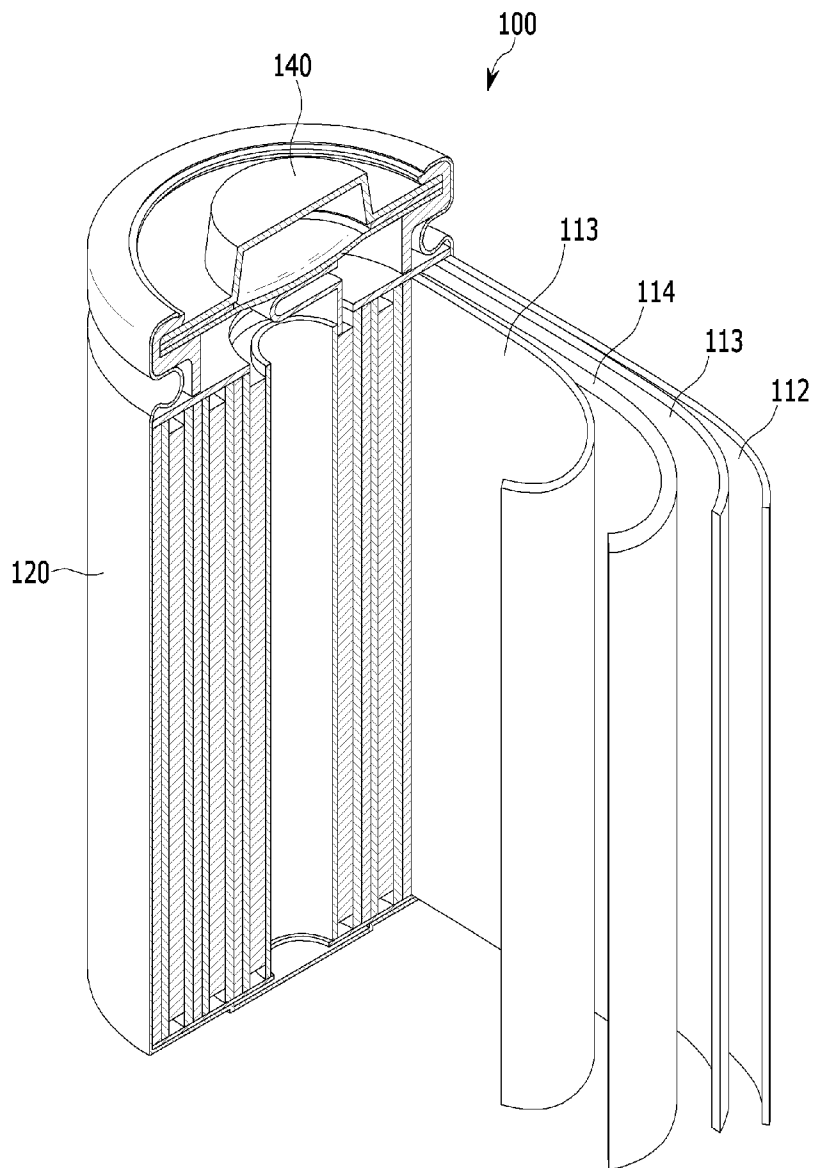
[Fig. 1]



[Fig. 2]

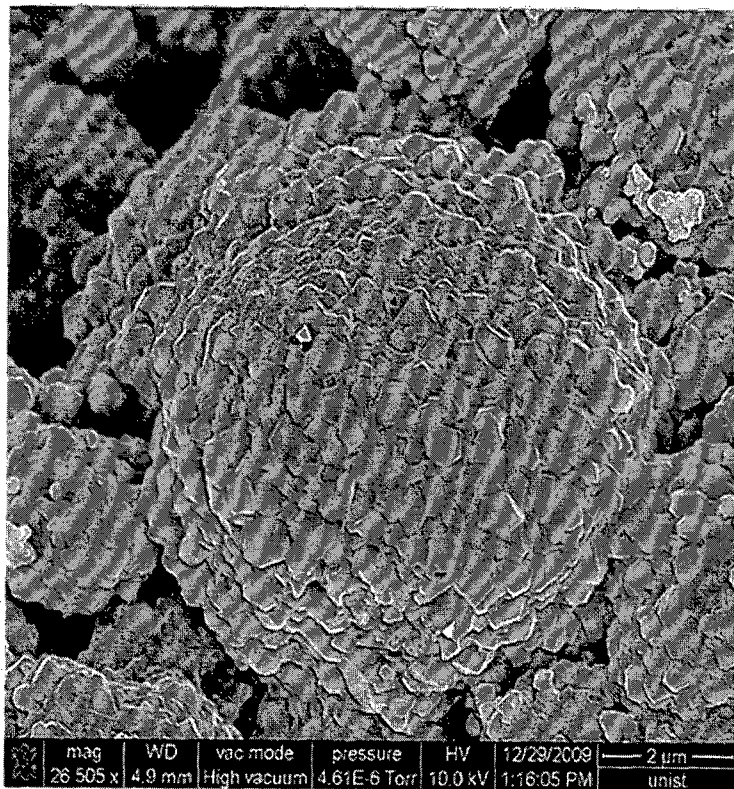


[Fig. 3]

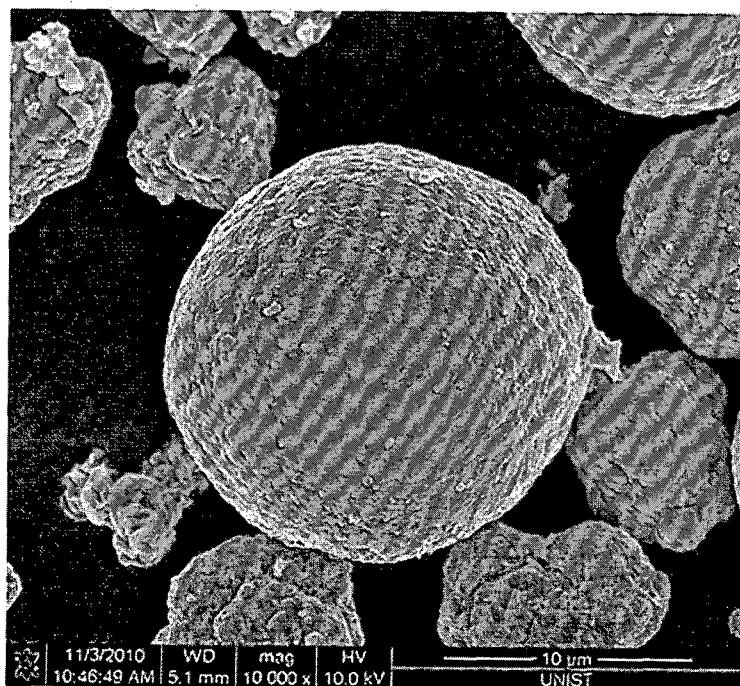


3/8

[Fig. 4a]

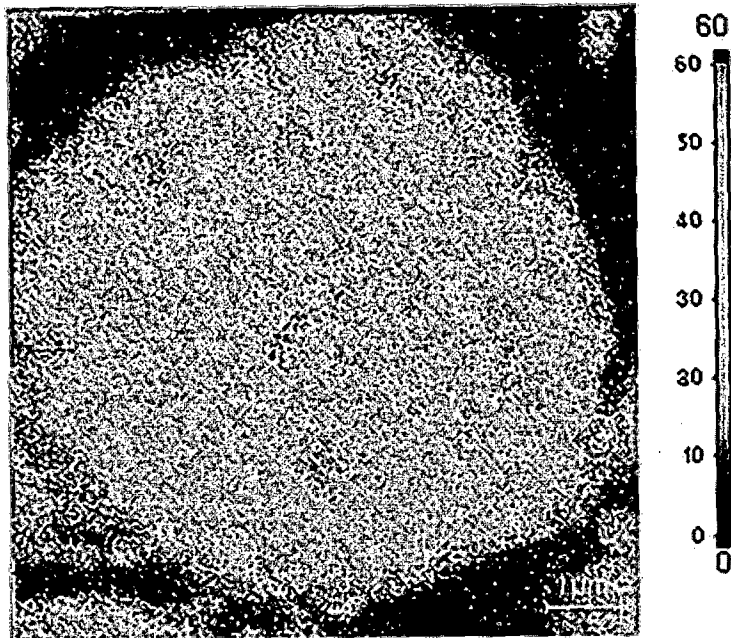


[Fig. 4b]

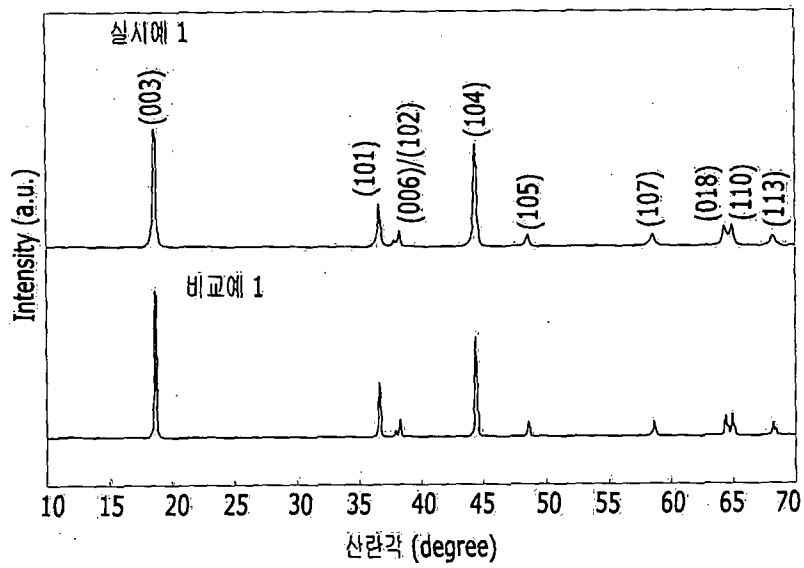


4/8

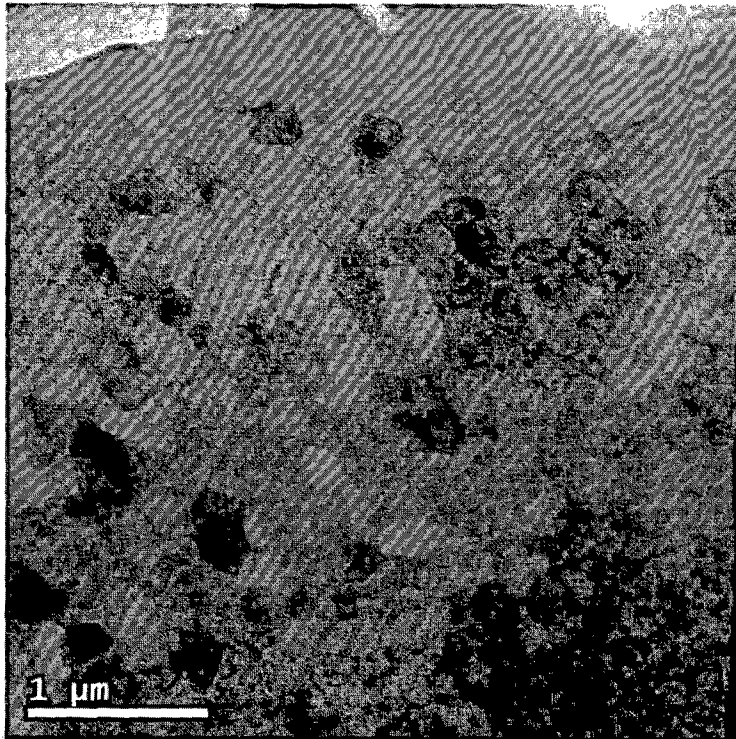
[Fig. 5]



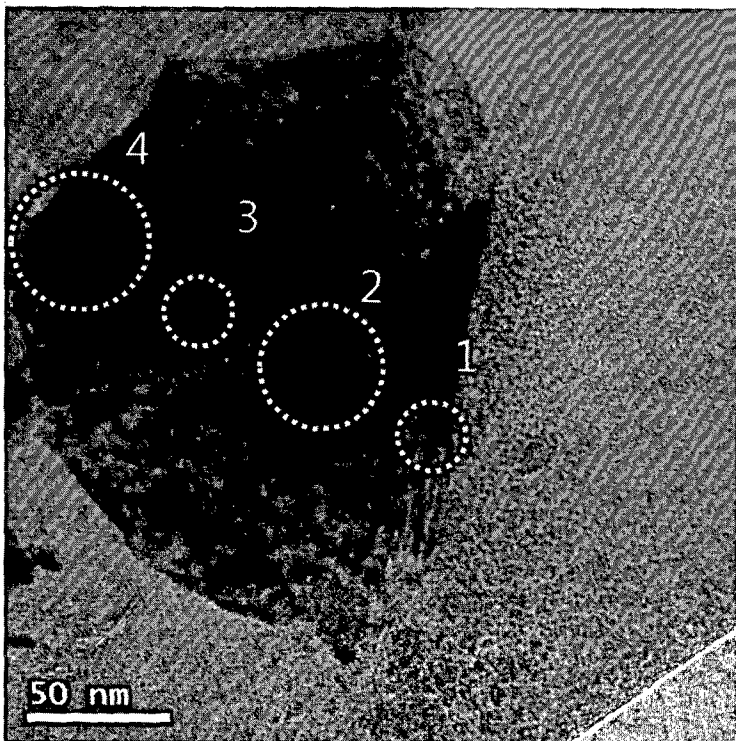
[Fig. 6]



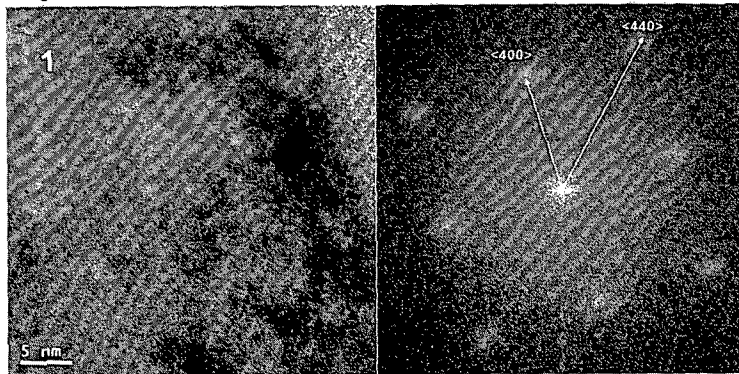
[Fig. 7a]



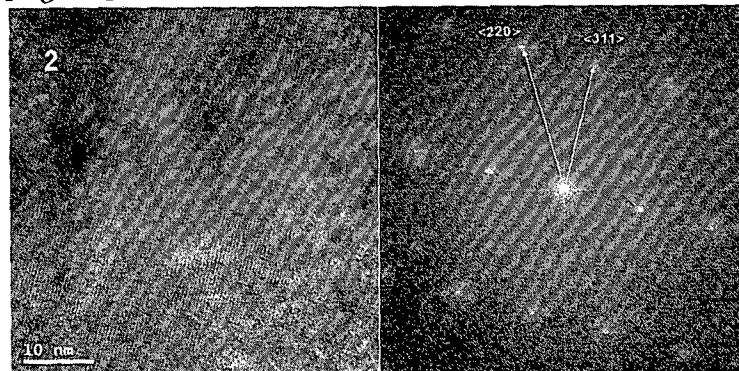
[Fig. 7b]



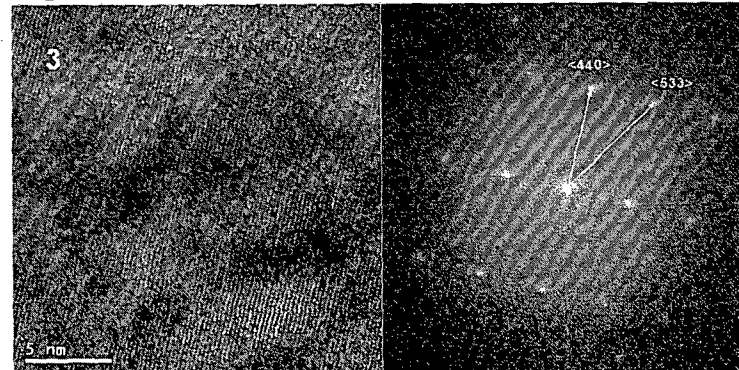
[Fig. 7c]



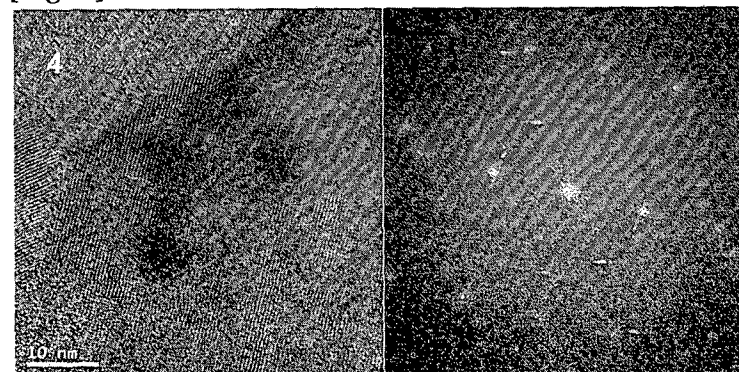
[Fig. 7d]



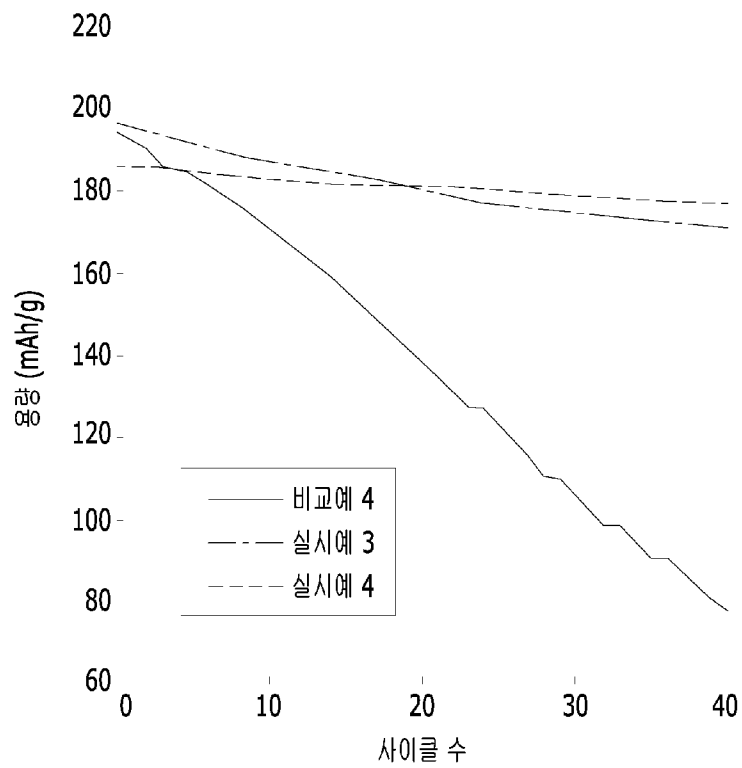
[Fig. 7e]



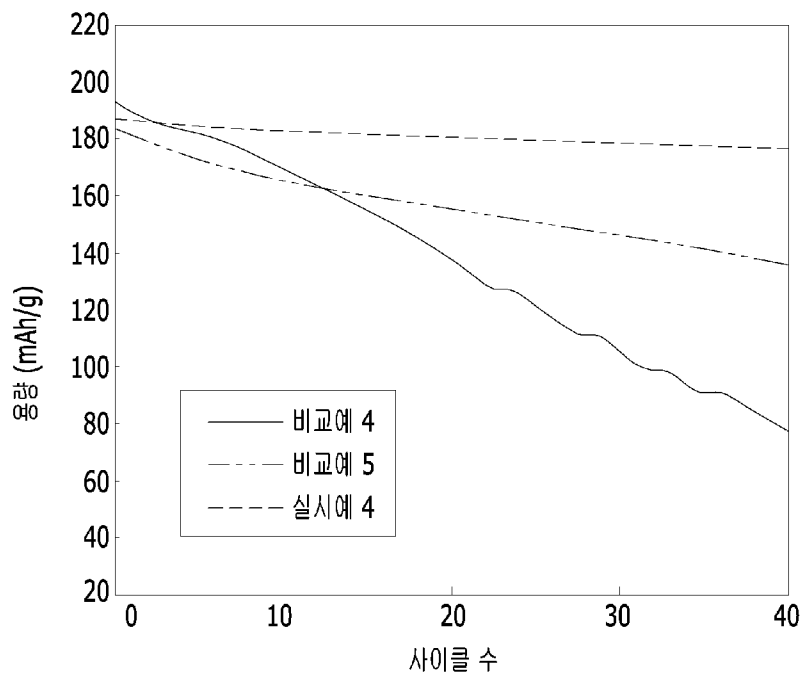
[Fig. 7f]



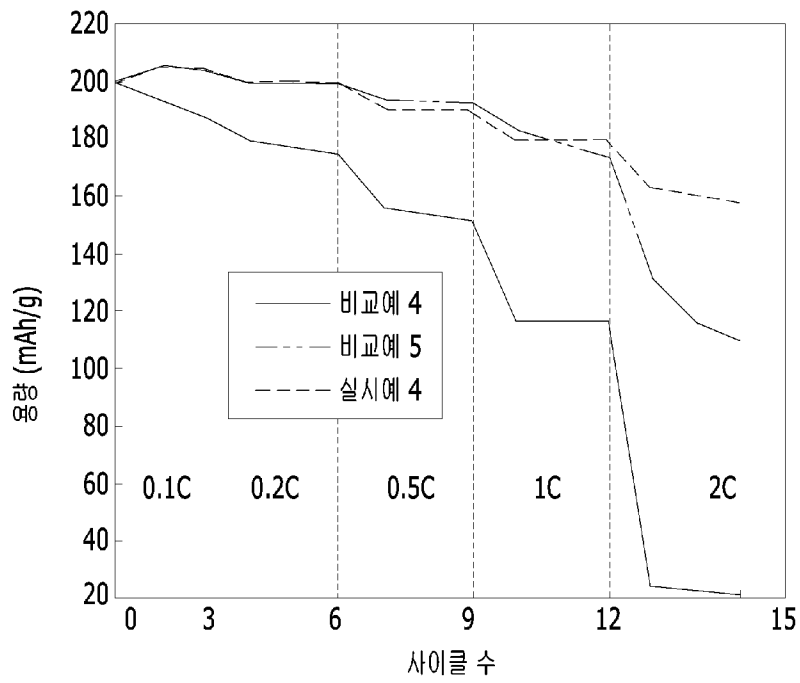
[Fig. 8a]



[Fig. 8b]



[Fig. 9]



[Fig. 10]

