



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월31일
(11) 등록번호 10-1913906
(24) 등록일자 2018년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0075210
(22) 출원일자 2016년06월16일
심사청구일자 2017년03월29일
(65) 공개번호 10-2016-0149162
(43) 공개일자 2016년12월27일
(30) 우선권주장
1020150086005 2015년06월17일 대한민국(KR)
1020150145942 2015년10월20일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140098526 A
KR1020130138147 A
KR1020060130964 A
KR100752703 B1

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이상욱
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
정왕모
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 29 항

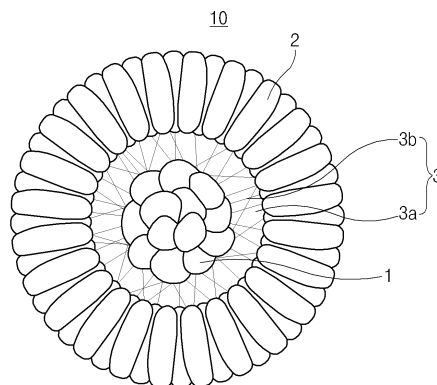
심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명에서는 코어; 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸; 및 상기 코어와 셸 사이에 위치하며, 상기 코어와 셸을 연결하는 3차원 망목구조체 및 공극을 포함하는 완충층을 포함하고, 상기 코어, 셸 및 완충층에서의 3차원 망목구조체는 각각 독립적으로 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물을 포함하고, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 활물질 입자 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타냄으로써, 전극 제조시 압연공정에 의한 활물질의 파괴를 최소화하고, 전해액과의 반응성을 극대화하며, 또 셸을 형성하는 입자가 리튬이온의 삽입 및 탈리가 용이한 배향의 결정구조를 가져 리튬 이차전지의 출력특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있는, 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/1016 (2013.01)

H01M 2/1072 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2220/10 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

강성훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

박병천

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

신주경

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

박상민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

이차전지용 양극활물질로서,

코어;

상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸; 및

상기 코어와 셸 사이에 위치하며, 상기 코어와 셸을 연결하는 3차원 망목구조체 및 공극을 포함하는 완충층을 포함하고,

상기 코어, 셸 및 완충층에서의 3차원 망목구조체는 각각 독립적으로 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물을 포함하고,

상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 양극활물질 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내는 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고,

상기 코어 및 셸 내에서의 금속원소의 농도구배 기울기 값이 서로 다른 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고,

상기 코어 및 셸 내에서의 금속원소의 농도구배 기울기 값이 서로 동일한 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코어 내에 포함되는 니켈의 함량이 셸 내에 포함되는 니켈의 함량 보다 많은 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코어 내에 포함되는 망간의 함량이 셸 내에 포함되는 망간의 함량 보다 적은 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코어 내에 포함되는 코발트의 함량이 셀 내에 포함되는 코발트의 함량 보다 적은 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코어는 코어 내 포함되는 금속 원소(단, 리튬 제외) 총 몰에 대하여 60몰% 이상 100몰% 미만의 함량으로 니켈을 포함하고,

상기 셀은 셀 내 포함되는 금속 원소(단, 리튬 제외) 총 몰에 대하여 30몰% 이상 60몰% 미만의 함량으로 니켈을 포함하는 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 니켈, 망간 및 코발트는 양극활물질 입자 전체에 걸쳐 각각 독립적으로 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고,

상기 니켈의 농도는 양극활물질 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 감소하고, 그리고

상기 코발트 및 망간의 농도는 각각 독립적으로 양극활물질 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 증가하는 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 니켈, 망간 및 코발트는 코어 및 셀 내에서 각각 독립적으로 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고,

상기 니켈의 농도는 코어의 중심에서부터 코어와 완충층의 계면까지, 그리고 완충층과 셀의 계면에서부터 셀 표면까지 점진적인 농도구배를 가지면서 감소하고, 그리고

상기 코발트 및 망간의 농도는 각각 독립적으로 코어의 중심에서부터 코어와 완충층의 계면까지, 그리고 완충층과 셀의 계면에서부터 셀 표면까지 점진적인 농도구배를 가지면서 증가하는 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 코어는 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물의 1차 입자가 응집된 2차 입자인 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 완충층내 공극율은 양극활물질 총 부피에 대하여 30부피% 이하인 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 셀은 양극활물질의 중심에서 표면 방향으로 방사형으로 성장된 결정배향성의 리튬 니켈망간코발트계 복합 금속 산화물의 입자를 포함하는 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 코어, 셀 및 완충층에 있어서의 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물은 각각 독립적으로 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 이차전지용 양극활물질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, M2는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, $1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y < 1$ 이다)

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 양극활물질의 반지름에 대한 코어 반지름의 비가 0.01 내지 0.2이고, 상기 양극활물질의 반지름에 대한, 양극활물질 중심에서 완충층과 셀의 계면까지의 길이의 비가 0.01 내지 0.5인 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 15

제1항에 있어서,

하기 수학적 식 1에 따라 결정되는 양극활물질의 반지름에 대한 셀 두께의 비인 셀 영역이 0.25 내지 0.7인 것인 이차전지용 양극활물질.

[수학적 식 1]

셀 영역 = (양극활물질의 반지름 - 코어 반지름 - 완충층 두께) / 양극활물질의 반지름

청구항 16

제1항에 있어서,

$3\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경(D_{50})을 갖는 것인 이차전지용 양극활물질.

청구항 17

니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제1전이금속 함유 용액, 및 상기 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제2전이금속 함유 용액을 준비하는 단계;

상기 제1전이금속 함유 용액과 상기 제2전이금속 함유 용액의 혼합 비율이 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1전이금속 함유 용액에 상기 제2전이금속 함유 용액을 첨가하는 동시에,

암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 pH 11 내지 pH 13에서 공침반응시켜, 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액을 준비하는 단계;

상기 반응용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 상기 반응용액의 pH가 8 이상 pH 11 미만 이 될 때까지 첨가하여 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 성장시키는 단계; 그리고

상기 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 함유 수산화물의 입자를 리튬 함유 원료물질과 혼합한 후 열처리하는 단계

를 포함하는, 제1항에 따른 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

니켈망간코발트계 복합금속 함유 수산화물의 입자가 생성된 반응용액의 준비 단계는 40℃ 내지 70℃에서 수행되는 것인 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 및 NH_4CO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 염기성 화합물은 알칼리 금속의 수화물, 알칼리 금속의 수산화물, 알칼리 토금속의 수화물 및 알칼리 토금속의 수산화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 니켈망간코발트계 복합금속 함유 수산화물의 입자의 성장 단계는 반응물의 pH를 시간당 pH 1 내지 pH 2.5의 속도로 변화시키며 수행되는 것인 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 22

제17항에 있어서,

상기 열처리가 250℃ 내지 1000℃의 온도에서 실시되는 것인 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 23

제17항에 있어서,

상기 열처리가 250℃ 내지 450℃에서 5 내지 15시간 동안의 제1열처리, 450℃ 내지 600℃에서 5 내지 15시간 동안의 제2열처리, 그리고 700℃ 내지 900℃에서 5 내지 15시간 동안의 제3열처리를 포함하는 다단계 열처리 방법

에 의해 수행되는 것인 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 24

제1항에 따른 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극.

청구항 25

제24항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 26

니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제1전이금속 함유 용액, 및 상기 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제2전이금속 함유 용액을 준비하는 단계;

상기 제1전이금속 함유 용액과 상기 제2전이금속 함유 용액의 혼합 비율이 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1전이금속 함유 용액에 상기 제2전이금속 함유 용액을 첨가하는 동시에, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 pH 11 내지 pH 13에서 공침반응시켜, 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액을 준비하는 단계; 및

상기 반응용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 상기 반응용액의 pH가 pH 8 이상, pH 11 미만이 될 때까지 첨가하여 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 성장시키는 단계

를 포함하는, 제1항에 따른 이차전지용 양극활물질의 전구체를 제조하는 방법.

청구항 27

이차전지용 양극활물질의 전구체로서,

코어, 및 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸을 포함하며,

상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 포함하고,

상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 전구체 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내며,

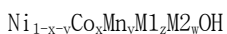
상기 셸 내 포함되는 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물은 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로의 방사형의 결정배향성을 갖는 것인 이차전지용 양극활물질의 전구체.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물은 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 것인 이차전지용 양극활물질의 전구체.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, M2는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y < 1$ 이다)

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 니켈, 망간 및 코발트는 전구체 입자 전체에 걸쳐 각각 독립적으로 변화하는 농도구배를 나타내고,

상기 니켈의 농도는 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 감소하고, 그리고

상기 코발트 및 망간의 농도는 각각 독립적으로 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 증가하는 것인 이차전지용 양극활물질의 전구체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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.

[0003] 또, 리튬 이차전지용 양극활물질로서, 합성이 용이하고, 수명특성을 비롯한 전기 화학적 성능이 뛰어난 리튬코발트계 산화물이 주로 사용되고 있다. 휴대폰 및 테블릿 PC사와 같은 휴대용 기기들이 점점더 소형화됨에 따라, 이에 적용되는 전지에 대해서도 소형화와 함께 고용량화 및 에너지화가 요구되고 있다. 전지의 단위 부피당 에너지를 높이기 위해서는 활물질의 충전밀도(packing density)를 높이거나 전압을 높여야 한다. 또, 충전밀도를 높이기 위해서는 입자가 큰 활물질을 사용하는 것이 좋다. 그러나 이러한 큰 입자의 활물질은 표면적이 상대적으로 낮기 때문에 전해액과 접촉하는 활성 면적(active area) 또한 줄다. 이와 같이 좁은 활성 면적은 카이네틱(kinetic)적으로 불리하게 작용하므로, 상대적으로 낮은 율특성과 초기 용량을 나타내게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국특허공개 제2003-0083476호 (공개일: 2003.10.30)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 과제는 상기와 같은 문제점을 해결하여, 고출력 및 장수명의 특성을 갖는 이차전지용 양극활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제2 과제는 상기 양극활물질을 포함하는 양극, 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공하는 것이다.

[0007] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제3 과제는 상기 양극활물질의 제조에 유용한 전구체 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지용 양극활물질로서, 코어; 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸; 및 상기 코어와 셸 사이에 위치하며, 상기 코어와 셸을 연결하는 3차원 망목구조체 및 공극을 포함하는 완충층을 포함하고, 상기 코어, 셸 및 완충층에서의 3차원 망목구조체는 각각 독립적으로 리튬니켈망간코발트계 복합금속 산화물을 포함하고, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는,

상기 코어, 셸 및 양극활물질 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내는 것인 이차전지용 양극활물질이 제공된다.

[0010] 또, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제1전이금속 함유 용액, 및 상기 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제2전이금속 함유 용액을 준비하는 단계; 상기 제1전이금속 함유 용액과 상기 제2전이금속 함유 용액의 혼합 비율이 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1전이금속 함유 용액에 상기 제2전이금속 함유 용액을 첨가하는 동시에, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 pH 11 내지 pH 13에서 공침반응시켜, 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액을 준비하는 단계; 상기 반응용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 상기 반응용액의 pH가 pH 8 이상, pH 11 미만일 될 때까지 첨가하여 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 성장시키는 단계; 그리고 상기 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 리튬 함유 원료물질과 혼합한 후 열처리하는 단계를 포함하는, 상기한 이차전지용 양극활물질의 제조방법이 제공된다.

[0011] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극이 제공된다.

[0012] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

[0013] 또, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제1전이금속 함유 용액, 및 상기 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제2전이금속 함유 용액을 준비하는 단계; 상기 제1전이금속 함유 용액과 상기 제2전이금속 함유 용액의 혼합 비율이 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1전이금속 함유 용액에 상기 제2전이금속 함유 용액을 첨가하는 동시에, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 pH 11 내지 pH 13에서 공침반응시켜, 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액을 준비하는 단계; 및 상기 반응용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 상기 반응용액의 pH가 pH 8 이상, pH 11 미만일 될 때까지 첨가하여 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 성장시키는 단계를 포함하는, 상기한 이차전지용 양극활물질의 전구체를 제조하는 방법이 제공된다.

[0014] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 이차전지용 양극활물질의 전구체로서, 코어, 및 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸을 포함하며, 상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 포함하고, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 전구체 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내며, 상기 셸 내 포함되는 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물은 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로의 방사형의 결정배향성을 갖는 것인, 상기한 이차전지용 양극활물질의 전구체가 제공된다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따른 이차전지용 양극활물질은 코어-셸 구조를 갖는 입자에서의 코어와 셸 사이에 상기 코어 및 셸과 연결된 망목 구조의 리튬 복합금속 산화물의 완충층이 더 형성되고, 또 활물질 입자내 니켈, 코발트 및 망간의 분포가 제어됨으로써, 전극 제조시 압연공정에 의한 활물질의 파괴를 최소화하고, 전해액과의 반응성을 극대화하며, 또 셸을 형성하는 입자가 리튬이온의 삽입 및 탈리가 용이한 배향의 결정구조를 가져 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 본 발명에 따른 양극활물질은 자동차용 전지 또는 전동공구용 전지 등과 같이 고용량, 고수명 및 열안정성이 요구되는 전지, 특히 자동차용 전지와 같이 고전압시 성능 열화를 최소화 요구되는 전지에서의 양극활물질로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0018] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질을 개략적으로 나타낸 단면구조도이다.

도 2는 실시예 1에서 제조한 전구체를 전계 방사형 전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)으로 관찰한 사진이다.

도 3은 실시예 1에서 제조한 양극활물질을 FE-SEM으로 관찰한 사진이다(관찰배율=30000배).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0020] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은,
- [0023] 코어;
- [0024] 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸; 및
- [0025] 상기 코어와 셸 사이에 위치하며, 상기 코어와 셸을 연결하는 3차원 망목구조체 및 공극을 포함하는 완충층을 포함하고,
- [0026] 상기 코어, 셸 및 완충층에서의 3차원 망목구조체는 각각 독립적으로 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물을 포함하고,
- [0027] 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 양극활물질 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타낸다.
- [0029] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은, 코어-셸 구조를 갖는 입자에서의 코어와 셸 사이에 상기 코어 및 셸과 연결된 3차원 망목 구조의 완충층이 더 형성되고, 또 활물질 입자내 니켈, 코발트 및 망간의 분포가 제어됨으로써, 전극 제조시 압연공정에 의한 활물질의 파괴를 최소화하고, 전해액과의 반응성을 극대화하며, 또 셸을 형성하는 입자가 리튬이온의 삽입 및 탈리가 용이한 배향의 결정구조를 가져 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질을 개략적으로 나타낸 단면 구조도이다. 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 도 1을 참조하여 설명하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질(10)은 코어(1), 상기 코어를 둘러싸는 셸(2), 그리고 코어와 셸 사이에 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 완충층(3)을 포함하며, 상기 완충층(3)은 공극(3a)과 3차원 망목구조체(3b)를 포함한다.
- [0035] 구체적으로, 상기 양극활물질(10)에 있어서, 상기 코어(1)는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)로서 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물(이하 간단히 '제1리튬 복합금속 산화물'이라 함)을 포함한다.
- [0037] 상기 코어(1)는 상기한 제1리튬 복합금속 산화물의 단일 입자로 이루어질 수도 있고, 또는 상기 제1리튬 복합금속 산화물의 1차 입자들이 응집된 2차 입자로 이루어질 수도 있다. 이때 1차 입자들은 균일할 수도 있고, 불균일 할 수도 있다.
- [0039] 또, 상기 양극활물질(10)에 있어서, 상기 셸(2)은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)로서 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물(이하 간단히 '제2리튬 복합금속 산화물'이라 함)을 포함한다.
- [0041] 상기 제2리튬 복합금속 산화물은, 양극활물질의 중심에서부터 외부로 방사형으로 성장된, 결정배향성 입자일 수 있다. 이와 같이, 셸을 형성하는 제2리튬 복합금속 산화물의 입자가 리튬의 삽입 및 탈리가 원활한 방향으로의 결정배향성을 가짐으로써, 동일 조성의 결정배향성을 갖지 않는 입자에 비해 높은 출력특성을 구현할 수 있다.
- [0043] 구체적으로, 상기 셸(2)에 있어서 상기 제2리튬 복합금속 산화물의 입자는 육면체 등의 다각형, 원기둥, 섬유상, 또는 인편상 등의 다양한 형상을 가질 수 있다. 구체적으로는 1.5 이상의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 섬유상일 수 있다. 셸을 구성하는 제2리튬 복합금속 산화물의 입자의 종횡비가 1.5 미만이면 균일한 입자 성장이 이루어지지 않아 전기화학 특성이 저하될 우려가 있다. 이때, 상기 종횡비는 제2리튬 복합금속 산화물 입자의 장축방향의 길이에 대한 단축방향의 길이의 비를 의미한다. 또, 상기 셸(2)은 제2리튬 복합금속 산화물의 입자 사이에 형성되는 공극을 더 포함할 수도 있다.
- [0045] 한편, 상기한 코어(1)와 셸(2) 사이에는, 공극(3a) 및 상기 코어와 셸 사이를 연결하는 3차원 망목구조체(3b)를

포함하는 완충층(3)이 위치한다.

- [0047] 상기 완충층(3)에 있어서, 공극(3a)은 활물질의 제조시 반응물의 pH를 제어함에 따라 활물질 입자에서의 코어 및 셸 사이에 3차원 망목구조를 갖는 완충층이 형성되는 과정에서 형성되는 것으로, 상기 코어(1)와 셸(2) 사이, 망목 구조체 내에 공간을 형성하여 전극 제조를 위한 압연시 완충작용을 한다. 또 활물질 내부로까지 전해액이 용이하게 투과되어 코어와 반응할 수 있도록 함으로써 활물질의 전해액과의 반응면적을 증가시키는 역할을 한다. 이와 같은 공극(3a)은 양극활물질 총 부피에 대하여 30부피% 이하, 보다 구체적으로는 2부피% 내지 30부피%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 포함될 때, 활물질의 기계적 강도의 저하 없이 우수한 완충작용 및 전해액과의 반응면적 증가 효과를 나타낼 수 있다. 상기 공극 형성에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 공극은 보다 구체적으로 양극활물질 총 부피에 대하여 5부피% 내지 20부피%로 포함될 수 있다. 이때 완충층의 공극율은 집속이온빔(focused ion beam, FIB)을 이용한 입자의 단면 분석 또는 수은압입법에 의해 측정할 수 있다.
- [0049] 또, 상기 완충층(3)에 있어서, 3차원 망목구조체(3b)는 활물질의 제조시 내부 코어를 생성하는 과정에서 형성되는 것으로, 코어와 셸 사이에 연결되어 코어(1)와 셸(2) 사이의 공간을 지지하는 역할을 한다. 이에 따라 상기 3차원 망목구조체(3b)는 코어(1) 및 셸(2)과 마찬가지로 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이온도 인터칼레이션 화합물)로서 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물(이하 간단히 '제3 리튬 복합금속 산화물'이라 함)을 포함한다.
- [0051] 또, 상기와 같은 구조를 갖는 양극활물질(10)에 있어서, 상기 코어, 셸 및 완충층에 있어서의 제1 내지 제3의 리튬 복합금속 산화물은 각각 독립적으로 하기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다:
- [0052] [화학식 1]
- [0053]
$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M1}_z\text{M2}_w\text{O}_2$$
- [0054] (상기 화학식 1에서, M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, M2는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, $1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y < 1$ 이다)
- [0055] 상기 화학식 1의 화합물의 조성은 코어, 셸 또는 완충층에 있어서의 제1 내지 제3의 리튬 복합금속 산화물 각각의 평균조성이다.
- [0057] 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물에 있어서, Li은 a에 해당하는 함량, 즉 $1.0 \leq a \leq 1.5$ 으로 포함될 수 있다. a가 1.0 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.5를 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려, 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저함 및 활물질 제조시의 소결성이 발란스를 고려할 때 상기 Li는 보다 구체적으로 $1.0 \leq a \leq 1.15$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0059] 또, 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물에 있어서, Ni은 $1-x-y$ 에 해당하는 함량으로 포함될 수 있으며, 이때 $0 < x+y < 1$ 이다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에 있어서, Ni의 함량은 $0.3 \leq 1-x-y < 1$ 일 수 있다. $1-x-y$ 가 0.3 미만일 경우 용량 특성이 저하될 우려가 있고, 또 1을 초과할 경우, 고온 안정성 저하의 우려가 있다. Ni 포함에 따른 용량 특성 및 안정성 개선 효과의 우수함을 고려할 때, 보다 더 구체적으로는 $0.3 \leq 1-x-y \leq 0.8$ 일 수 있다.
- [0061] 또, 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물에 있어서, Co는 x에 해당하는 함량, 즉 $0 < x \leq 0.5$ 으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물 내 Co의 함량이 0.5를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로 $0.10 \leq x \leq 0.35$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0063] 또, 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물에 있어서, Mn은 활물질의 구조안정성을 향상시키고, 결과로서 전지의 안정성을 개선시킬 수 있다. 상기 Mn은 y에 해당하는 함량, 즉 $0 \leq y \leq 0.5$ 의 함량으로 포함될 수 있으며, Mn 포함에 따른 수명 특성 개선 효과를 고려할 때, 상기 y는 0초과, 보다 구체적으로는 $0 < y \leq 0.5$ 의 함량으로 포함될 수 있다. 그러나 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물 내 y가 0.5를 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있다. Mn 원소의 포함에 따른 전지 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Mn은 보다 구체적으로 $0.10 < y \leq 0.30$ 의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0065] 또, 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물에 있어서 M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나

또는 둘 이상의 원소로, 활물질 입자의 제조시 소성 공정 중 입자 성장을 억제하는 역할을 한다. 상기 M1은 양극활물질의 결정 구조에 있어서, Ni, Co 또는 Mn의 일부를 치환하여 이들 원소가 존재해야 할 위치에 존재할 수도 있고, 또는 리튬과 반응하여 리튬 산화물을 형성할 수도 있다. 이에 따라 M1의 함량 및 투입 시기의 조절을 통해 결정립의 크기를 제어함으로써 전지의 출력 및 수명 특성을 보다 향상시킬 수 있다. 상기 M1은 z의 함량, 즉 $0 \leq z \leq 0.03$ 으로 포함될 수 있다. M1의 함량이 0.03을 초과할 경우, 결정구조의 왜곡이나 붕괴를 유발할 수 있고, 리튬 이온의 이동을 방해함으로써 전지 용량을 저하시킬 수 있다. M1의 함량 제어에 따른 입자 구조 구현 및 그에 따른 전지 특성 개선효과의 현저함을 고려할 때 보다 구체적으로, $0.005 \leq z \leq 0.01$ 일 수 있다.

[0067] 또, 상기 화학식 1의 리튬 복합금속 산화물에서의 Ni, Co 및 Mn의 원소는, 활물질내 금속 원소의 분포 조절을 통한 전지 특성 개선을 위해, 또 다른 원소, 즉 M2에 의해 일부 치환되거나 도핑될 수도 있다. 상기 M2는 구체적으로 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소일 수 있다. 상기한 M2 원소들 중에서도 Al의 경우 활물질의 평균 산화수를 유지하여 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 상기 M2의 원소는 양극활물질의 특성을 저하시키지 않는 범위내에서 w에 해당하는 양, 즉 $0 \leq w \leq 0.02$ 의 함량으로 포함될 수 있다.

[0069] 상기한 조성의 제1 내지 제3의 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은, 활물질 전체에 있어서 평균적으로 상기 화학식 1에서 $1.0 \leq a \leq 1.5$, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y < 0.5$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $1.0 \leq a \leq 1.15$, $0.10 \leq x \leq 0.35$, $0.10 \leq y \leq 0.30$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y \leq 0.4$ 의 Ni 과량의 화합물일 수 있다.

[0071] 또, 상기 양극활물질(10) 내 포함되는 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 활물질 입자 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타낼 수 있다. 구체적으로 상기 양극활물질내 포함된 니켈, 코발트 및 망간은 양극활물질 입자의 중심에서부터 입자 표면까지, 또는 코어 및 셸 내에서 각각 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내면서 증가 또는 감소할 수 있다. 이때, 상기 금속원소의 농도구배 기울기가 일정할 수 있다.

[0073] 본 발명에 있어서 양극활물질의 코어, 셸 및 양극활물질 입자 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 "금속의 농도가 점진적으로 변화하는 농도 구배를 나타낸다"란, 금속의 농도가 입자 전체에 걸쳐 점진적으로 변화하는 농도 분포로 존재한다는 것을 의미한다. 구체적으로, 상기 농도 분포는 입자 내에서 1 μ m당 금속 농도의 변화가, 양극활물질내 포함되는 해당 금속의 총 원자량을 기준으로, 각각 0.1원자% 내지 30원자%, 보다 구체적으로는 0.1원자% 내지 20원자%, 보다 더 구체적으로는 1원자% 내지 10원자%의 차이가 있는 것일 수 있다.

[0075] 또, 본 발명에 있어서, 양극활물질 입자 내에서의 금속의 농도구배 구조 및 농도는 전자선 마이크로 애널리저(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA), 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES), 또는 비행 시간형 2차 이온 질량분석기(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) 등의 방법을 이용하여 확인할 수 있으며, 구체적으로는 EPMA를 이용하여 양극활물질의 중심에서부터 표면으로 이동하면서 각 금속의 원소비(atomic ratio)를 측정할 수 있다.

[0077] 상기과 같이 양극활물질 입자내 위치에 따라 금속의 농도가 점진적으로 변화하는 농도구배를 갖도록 함으로써, 중심으로부터 표면에 이르기까지 급격한 상 경계 영역이 존재하지 않아 결정 구조가 안정화되고 열 안정성이 증가하게 된다. 또, 금속의 농도구배 기울기가 일정할 경우, 구조 안정성 개선효과가 더욱 향상될 수 있다. 또, 농도구배를 통해 활물질 입자 내에서의 각 금속의 농도를 달리함으로써, 해당 금속의 특성을 용이하게 활용하여 양극활물질의 전지성능 개선효과를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0079] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는 활물질 입자 전체에 걸쳐 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고, 상기 활물질 입자 내에서의 금속원소의 농도구배 기울기는 하나 이상의 값을 나타낼 수 있다.

[0081] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고, 상기 코어 및 셸 내에서의 금속원소의 농도구배 기울기는 서로 동일할 수도 또는 상이할 수도 있다.

[0083] 보다 구체적으로는, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 양극활물질내 포함된 니켈의 농도는 활물질 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 감소하거나; 또는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 활물질 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 감소할 수 있다. 이때 상기 니켈의 농도구배 기울기는 양극활물질 입자의 중심에서부터 표면까지, 또는 코어 및

셀 내에서 각각 일정할 수 있다. 이와 같이 활물질 입자 내 입자 중심에서 니켈의 농도가 고농도를 유지하고, 입자 표면측으로 갈수록 농도가 감소하는 농도 구배를 포함하는 경우, 열안정성을 나타내면서도 용량의 감소를 방지할 수 있다.

[0085] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 양극활물질내 포함된 망간의 농도는 활물질 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 증가하거나; 또는 코어 및 셀 내에서 각각 독립적으로 활물질 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 증가할 수 있다. 이때 상기 망간의 농도구배 기울기는 양극활물질 입자의 중심에서부터 표면까지, 또는 코어 및 셀 내에서 각각 일정할 수 있다. 이와 같이, 활물질 입자 내에 입자 중심에서 망간의 농도가 저농도를 유지하고, 입자 표면측으로 갈수록 농도가 증가하는 농도구배를 포함하는 경우, 용량 감소 없이 우수한 열안정성을 얻을 수 있다.

[0087] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질에 있어서, 양극활물질내 포함된 코발트의 농도는 활물질 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 증가하거나; 또는 코어 및 셀 내에서 각각 독립적으로 활물질 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 증가할 수 있다. 이때 상기 코발트의 농도구배 기울기는 양극활물질 입자의 중심에서부터 표면까지, 또는 코어 및 셀 내에서 각각 일정할 수 있다. 이와 같이 활물질 입자 내에 입자 중심에서 코발트의 농도가 저농도를 유지하고, 표면측으로 갈수록 농도가 증가하는 농도구배를 포함하는 경우, 코발트의 사용량을 감소시키면서도 용량의 감소를 방지할 수 있다.

[0089] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 상기 코어 내에 포함되는 니켈의 함량이 셀 내에 포함되는 니켈의 함량보다 많을 수 있으며, 구체적으로 상기 코어는 코어 내 포함되는 금속원소(리튬 제외) 총 몰에 대하여 60몰% 이상 100몰% 미만의 함량으로 니켈을 포함하고, 상기 셀은 셀 내 포함되는 금속원소(리튬 제외) 총 몰에 대하여 30몰% 이상 60몰% 미만의 함량으로 니켈을 포함할 수 있다.

[0090] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 상기 코어 내에 포함되는 망간의 함량이 셀 내에 포함되는 망간의 함량 보다 적을 수 있다.

[0091] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 상기 코어 내에 포함되는 코발트의 함량이 셀 내에 포함되는 코발트의 함량 보다 적을 수 있다.

[0093] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 니켈, 망간 및 코발트는 활물질 입자 전체에 걸쳐 각각 독립적으로, 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고, 상기 니켈의 농도는 활물질 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 감소하고, 그리고 상기 코발트 및 망간의 농도는 각각 독립적으로 활물질 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 점진적인 농도구배를 가지면서 증가할 수 있다.

[0095] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질에 있어서, 니켈, 망간 및 코발트는 코어 및 셀 내에서 각각 독립적으로 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고, 상기 니켈의 농도는 코어의 중심에서부터 코어와 완충층의 계면까지, 그리고 완충층과 셀의 계면에서부터 셀 표면까지 점진적인 농도구배를 가지면서 감소하고, 그리고 상기 코발트 및 망간의 농도는 각각 독립적으로 코어의 중심에서부터 코어와 완충층의 계면까지, 그리고 완충층과 셀의 계면에서부터 셀 표면까지 점진적인 농도구배를 가지면서 증가할 수 있다.

[0097] 이와 같이, 활물질 내에 부분적으로 또는 전체에 걸쳐 양극활물질 입자의 표면측으로 갈수록 니켈의 농도는 감소하고, 망간 및 코발트의 농도는 증가하는 조합된 농도구배를 포함함으로써, 용량 특성을 유지하면서도 열안정성을 나타낼 수 있다.

[0099] 상기한 구조의 양극활물질은 비표면적 및 양극 합제밀도를 고려하여 $2\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경(D_{50})을 가질 수 있다. 양극활물질의 평균 입자 직경이 $2\mu\text{m}$ 미만이면 양극활물질간 응집으로 인해 활물질층내 분산성 저하의 우려가 있고, $20\mu\text{m}$ 를 초과할 경우 양극활물질의 기계적 강도 저하 및 비표면적의 저하의 우려가 있다. 또 그 특이적인 구조로 인한 율특성 및 초기용량 특성 개선효과를 고려할 때 $3\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경(D_{50})을 갖는 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질의 평균 입자 직경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질 입자의 평균 입자 직경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 양극활물질의 평균 입자 직경(D_{50})은, 양극활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의

입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입자 직경(D_{50})을 산출할 수 있다.

- [0101] 또, 상기 양극활물질에 있어서, 양극활물질의 반지름에 대한 코어 반지름의 비가 0 초과 0.4 미만, 보다 구체적으로는 0.01 내지 0.2, 보다 더 구체적으로는 0.1 내지 0.2이고, 양극활물질의 반지름에 대한, 양극활물질 중심에서 완충층과 셸의 계면까지의 길이 비가 0 초과 0.7 미만, 보다 구체적으로는 0.01 내지 0.5, 보다 더 구체적으로는 0.1 내지 0.3일 수 있다.
- [0102] 또, 상기 양극활물질에 있어서, 양극활물질의 반지름에 대한 셸의 두께의 비를 셸 영역이라고 할 때, 하기 수학적 식 1에 따라 결정되는 셸 영역이 0.2 내지 1, 보다 구체적으로는 0.25 내지 0.7, 보다 구체적으로는 0.5 내지 0.6일 수 있다.
- [0103] [수학적 식 1]
- [0104] 셸 영역=(양극활물질의 반지름-코어 반지름-완충층 두께)/양극활물질의 반지름
- [0105] 상기한 바와 같은 비율로 양극활물질내 코어, 완충층 및 셸이 형성되고, 또 각각의 영역 내에서 금속원소의 농도구배가 형성될 경우, 활물질 입자내 니켈, 코발트 및 망간의 분포가 보다 최적화되어 제어됨으로써, 전극 제조시 압연공정에 의한 양극활물질의 파괴를 최소화하고, 전해액과의 반응성을 극대화함으로써 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 더욱 더 향상시킬 수 있다.
- [0106] 본 발명에 있어서, 코어부의 입경은 집속 이온빔(forced ion beam, fib)를 이용한 입자 단면 분석을 통해 측정할 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 구조의 양극활물질은, 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제1전이금속 함유 용액, 및 상기 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제2전이금속 함유 용액을 준비하는 단계; (단계 1); 상기 제1전이금속 함유 용액과 상기 제2전이금속 함유 용액의 혼합 비율이 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1전이금속 함유 용액에 상기 제2전이금속 함유 용액을 첨가하는 동시에, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 pH 11 내지 pH 13에서 공침반응시켜, 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액을 준비하는 단계(단계 2); 및 상기 반응용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 상기 반응용액의 pH가 pH 8 이상, pH 11 미만일 될 때까지 첨가하여 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 성장시키는 단계(단계 3); 그리고 상기 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 리튬 함유 원료물질과 혼합한 후 열처리하는 단계(단계 4)를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0109] 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기한 양극활물질의 제조방법이 제공된다.
- [0111] 이하 각 단계별로 보다 상세히 설명하면, 상기 양극활물질의 제조를 위한 제조방법에 있어서 단계 1은, 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제1전이금속 함유 용액, 및 상기 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제2전이금속 함유 용액을 준비하는 단계이다.
- [0112] 상기 제2전이금속 함유 용액은 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 것을 제외하고는, 제1전이금속 함유 용액과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 구체적으로는, 상기 제1전이금속 함유 용액 및 제2전이금속 함유 용액은 각각 니켈 원료물질, 코발트 원료물질, 망간 원료물질, 그리고 선택적으로 기타 금속(M1 또는 M2)의 원료물질(이때, M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소이고, M2는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소임)을, 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물에 첨가하여 제조할 수도 있고, 또는 각각의 금속 함유 원료물질을 포함하는 용액, 구체적으로는 수용액을 제조한 후 이를 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0114] 상기 니켈, 코발트 및 망간의 금속 함유 원료물질로는 각각의 금속 원소 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다.
- [0115] 일례로 상기 코발트 원료물질로는 Co(OH)_2 , CoOOH , $\text{Co(OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Co(SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0116] 또, 니켈 원료물질로는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$, 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 또는 니켈 할로겐화물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0117] 또, 망간 원료물질로는 Mn_2O_3 , MnO_2 , 및 Mn_3O_4 등의 망간산화물; MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간 및 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화물, 그리고 염화 망간 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0118] 또, 최종 제조되는 전구체 또는 활물질이 M1 또는 M2를 더 포함하는 경우(이때, M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소이고, M2는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소임), 상기 단계 1에서의 제1 및 제2전이금속 함유 용액의 제조시 M1 또는 M2 함유 원료물질이 선택적으로 더 첨가될 수도 있다.
- [0119] 상기 M1 또는 M2 함유 원료물질로는 M1 또는 M2 원소를 포함하는 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 일례로 M1이 W인 경우, 산화텅스텐 등이 사용될 수 있다. 상기 M1 및 M2 함유 원료물질은 최종 제조되는 전구체에서의 M1 및 M2 원소의 함량 조건을 충족할 수 있도록 하는 범위로 사용될 수 있다.
- [0121] 다음으로, 상기 양극활물질의 제조를 위한 제조방법에 있어서 단계 2는, 상기 제1전이금속 함유 용액과 상기 제2전이금속 함유 용액의 혼합 비율이 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1전이금속 함유 용액에 상기 제2전이금속 함유 용액을 첨가하는 동시에, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 pH 11 내지 pH 13에서 공침반응시켜, 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액을 준비하는 단계이다.
- [0123] 상기 단계 2에서는, 제1전이금속 함유 용액에 대한 제2전이금속 함유 용액의 투입량을 점진적으로 증가시키며 반응속도 및 반응시간을 제어함으로써, 하나의 공침 반응 공정으로 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 포함하며, 상기 니켈, 코발트 및 망간은 각각 독립적으로 입자의 중심에서부터 표면까지 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내는 전구체를 제조할 수 있다. 이때 생성되는 전구체내에서의 금속의 농도구배와 그 기울기는 제1전이금속 함유 용액 및 제2전이금속 함유 용액의 조성과 혼합 공급 비율에 의해 용이하게 조절될 수 있으며, 특정 금속의 농도가 높은 고밀도 상태를 만들기 위해서는 반응시간을 길게 하고, 반응속도를 낮추는 것이 바람직하고, 특정 금속의 농도가 낮은 저밀도 상태를 만들기 위해서는 반응시간을 짧게 하고, 반응속도를 증가시키는 것이 바람직하다.
- [0125] 구체적으로, 상기 제1전이금속 함유 용액에 첨가되는 제2전이금속 함유 용액의 속도는 초기 투입속도 대비 1% 내지 30%의 범위 내에서 점진적으로 증가시키며 수행될 수 있다. 구체적으로, 제1전이금속 함유 용액의 투입속도는 150ml/hr 내지 210ml/hr일 수 있고, 상기 제2전이금속 함유 용액의 투입속도는 120ml/hr 내지 180ml/hr일 수 있으며, 상기 투입 속도 범위내에서 초기 투입속도 대비 1% 내지 30%의 범위 내에서 제2전이금속 함유 용액의 투입속도가 점진적으로 증가될 수 있다. 이때 상기 반응은 40℃ 내지 70℃에서 수행될 수 있다.
- [0127] 또, 상기 제1전이금속 함유 용액에 대한 제2전이금속 함유 용액의 공급량 및 반응시간을 조절함으로써 전구체 및 양극활물질 입자의 크기를 조절할 수 있다. 구체적으로는 앞서 설명한 바와 같은 양극활물질 입자 크기를 갖도록 제2전이금속 함유 용액의 공급량 및 반응시간을 적절히 조절하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0129] 한편, 상기 단계 2에 있어서, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 구체적으로 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 또는 NH_4CO_3 등일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0131] 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 상기 제1 및 제2전이금속 함유 용액의 혼합물 1몰에 대하여 0.5 내지 1의 몰비가 되도록 하는 양으로 첨가될 수 있다. 일반적으로 킬레이팅제는 금속과 1:1 몰비 이상으로 반응하여 착체를 형성하지만, 형성된 착체 중 염기성 수용액과 반응하지 않은 미반응 착체가 중간 생성물로 변하여 킬레이팅제로 회수되어 재사용될 수 있기 때문에 본 발명에서는 통상에 비해 킬레이팅 사용량을 낮출 수 있다. 그 결과, 양극활물질의 결정성을 높이고, 안정화할 수 있다.
- [0133] 또, 상기 염기성 화합물은 NaOH , KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물 또는

이들의 수화물일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 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.

- [0135] 또, 상기 전이금속 함유 수산화물의 입자 형성을 위한 공침반응은, 혼합된 전이금속의 원료물질 함유 수용액의 pH가 11 내지 13인 조건에서 수행될 수 있다. pH가 상기한 범위를 벗어날 경우, 제조되는 전구체의 크기를 변화시키거나 입자 쪼개짐을 유발할 우려가 있다. 또 전구체 표면에 금속이온이 용출되어 부반응에 의해 각종 산화물을 형성할 우려가 있다. 보다 구체적으로는 전이금속의 원료물질 함유 수용액의 pH가 pH 11 내지 pH 12인 조건에서 수행될 수 있다.
- [0137] 상기한 pH 범위를 충족하도록 하기 위해 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물은 1:10 내지 1:2의 몰비로 사용될 수 있다. 이때 상기 pH값은 액체의 온도 25℃에서의 측정 pH값을 의미한다.
- [0139] 또, 상기 공침반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40℃ 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또, 상기 반응시 반응 속도를 증가시키기 위하여 교반 공정이 선택적으로 수행될 수 있으며, 이때 교반 속도는 100rpm 내지 2000rpm일 수 있다.
- [0141] 상기와 같은 공정에 의해 전구체로서 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성되어 반응용액 중에 석출되게 된다. 침전된 전구체에 대해서는 통상의 방법에 따라 분리 후, 건조 공정이 선택적으로 수행될 수 있으며, 이때 상기 건조 공정은 110℃ 내지 400℃에서 15시간 내지 30시간 수행될 수 있다.
- [0143] 다음으로, 상기 양극활물질의 제조를 위한 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조한 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 성장시키는 공정이다.
- [0144] 구체적으로 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자는, 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 상기 반응용액의 pH가 공침 반응시의 pH보다 낮아질 때까지 첨가함으로써 성장될 수 있다.
- [0146] 구체적으로 니켈 이온, 코발트 이온 및 망간 이온의 합계 몰수가 0.5M 내지 2.5M, 혹은 1M 내지 2.2M일 수 있다. 또, 이 같은 이온 농도가 유지되도록 전이금속 수산화물의 석출 속도에 맞추어 전이금속의 원료물질을 점진적으로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0148] 또, 상기 단계 3에서의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자 성장 단계는, 단계 1에서의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자 생성 단계보다 낮은 pH에서 실시될 수 있으며, 구체적으로는 단계 2에서의 pH 보다 낮은, pH 8 이상이고 pH 11 미만, 보다 구체적으로는 pH 8 내지 pH 10.5의 범위에서 실시될 수 있다.
- [0150] 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물 입자의 성장 단계는, 투입되는 물질들, 구체적으로는 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물의 투입속도 제어를 통해 반응물의 pH를 시간당 pH 1 내지 pH 2.5의 속도로 변화시키며 수행될 수 있다. 이와 같이 공침 반응시에 비해 낮은 pH에서 상기와 같은 pH 변화속도로 수행됨으로써 원하는 입자 구조를 용이하게 형성할 수 있다.
- [0152] 또, 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액에 대한 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물의 투입시, 동일 속도로 투입할 수도 있고, 또는 투입 속도를 점진적으로 감소시키며 투입할 수 있다. 투입속도를 감소시키며 투입할 경우, 20% 이상 100% 미만의 속도 감소율로 투입속도를 감소시키며 투입할 수 있다.
- [0154] 상기와 같이 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 투입 속도와 농도, 그리고 반응온도를 제어함으로써, 입자 성장 단계에서의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 석출속도를 단계 2에서의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 석출속도 보다 빠르게 할 수 있다. 그 결과 전구체가 되는 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자의 외표면 근방부의 밀도를 낮게 하여 후속의 열처리 공정시 입자 성장 방향을 용이하게 유도할 수 있다.
- [0155] 또, 상기와 같은 조건의 제어를 통해 전구체 입자의 내부와 이후 입자 성장에 의해 형성된 입자 외부의 결정은 서로 다른 성질을 갖게 된다. 이에 따라, 상기 전구체를 이용하여 양극활물질의 제조시 리튬 원료물질과의 혼합 후 열처리 공정 동안에 pH가 높을 때 만들어진 내부의 결정은 수축하고, 낮은 pH 및 온도에서 만들어진 결정은 성장을 함으로써, 수축된 결정은 코어를 형성하고, 외부로 성장한 결정은 셸을 형성하며, 이 같은 코어와 셸의 형성으로 상기 코어와 셸 사이에 공극이 형성되는 동시에, 코어와 셸 사이에 위치하는 결정은 상기 입자의 내부

와 외부를 연결하는 3차원 망목 구조가 형성되게 된다.

- [0157] 또, 상기 단계 3의 공정은 비활성 분위기 하에서 실시될 수 있다.
- [0158] 상기 단계 3의 공정 후, 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 반응용액으로부터 분리한 후 세정 및 건조하는 공정을 선택적으로 더 실시할 수 있다. 상기 건조공정은 통상의 건조 방법에 따라 실시될 수 있으며, 구체적으로는 100℃ 내지 120℃의 온도범위에서의 가열처리, 열풍주입 등의 방법으로 실시될 수 있다.
- [0160] 또, 상기 단계 3의 공정 후, 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자에 대한 열처리 공정이 선택적으로 수행될 수도 있다.
- [0161] 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자에 대한 열처리 공정은 공기 분위기 또는 산화분위기(예를 들면, O₂ 등)에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로는 산화분위기 하에서 수행될 수 있다. 또 상기 열처리 공정은 250℃ 내지 1000℃에서 수행될 수 있다. 상기한 온도 조건에서 5시간 내지 48시간, 혹은 10시간 내지 20시간 실시될 수 있다.
- [0163] 또, 상기 열처리 공정은 농도 구배 및 입자 배향성 유지를 위해 2 내지 3 단계의 다단계로 수행될 수도 있다. 구체적으로는 250℃ 내지 450℃에서 5 내지 15시간, 450℃ 내지 600℃에서 5 내지 15시간, 그리고 700℃ 내지 900℃에서 5 내지 15시간 유지하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0165] 또, 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물에 대한 열처리시 수분제거제가 선택적으로 더 첨가될 수도 있다. 구체적으로 상기 수분제거제로는 구연산, 주석산, 글리콜산 또는 말레인산 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 수분제거제는 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물 1몰에 대하여 0.01몰 내지 0.2몰의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0167] 상기와 같은 열처리 공정에 의해 상기 단계 2 및 단계 3을 통해 생성, 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자 내 코어-셸의 결정구조 및 금속원소의 농도구배가 고정되게 된다. 또, 상기 입자 외부의 결정은 입자의 중심에서 외부로 방사형으로 성장하여 결정배향성을 더욱 고착화하게 된다.
- [0169] 상기와 같은 제조 공정의 결과로, 코어; 및 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸을 포함하고, 상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 리튬 니켈망간코발트계 복합금속 산화물을 포함하고, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 양극활물질 입자 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내는 양극활물질의 제조에 유용한 전구체가 제조된다.
- [0171] 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 양극활물질 전구체가 제공된다.
- [0172] 구체적으로 상기 전구체는 하기 화학식 2의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 포함할 수 있다.
- [0173] [화학식 2]
- [0174]
$$\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M1}_z\text{M2}_w\text{OH}$$
- [0175] (상기 화학식 2에서, M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, M2는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y < 1$ 이고, 보다 구체적으로는 $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y \leq 0.7$ 이며, 보다 더 구체적으로는 $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0.002 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y \leq 0.4$ 이다)
- [0176] 상기 화학식 2의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 조성은 전구체 전체의 평균 조성이다.
- [0178] 보다 구체적으로, 상기 전구체는 코어 및 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸을 포함하며, 상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 상기 화학식 1의 니켈-망간-코발트계 복합금속 산화물을 포함하고, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 전구체 입자 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내며, 상기 셸 내 포함되는 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물은 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로의 방사형의 결정배향성을 갖는다. 또, 상기 전구체는 열처리 공정시의 조건에 따라 상기 코어와 셸 사이에 위치하며, 상기 코어와 셸을 연결하는 3차원 망목구조체 및 공극을 포함하는 완충층을 더 포함할 수도 있다.
- [0180] 보다 구체적으로 상기 전구체 내에 포함된 니켈, 코발트 및 망간은 전구체 입자의 중심에서부터 입자 표면까지, 또는 코어 및 셸 내에서 각각 점진적으로 농도구배를 나타내면서 증가 또는 감소할 수 있다. 이때, 상기 금속원

소의 농도구배 기울기가 일정할 수 있다.

- [0182] 본 발명에 있어서 전구체 내에서의 "금속의 농도가 점진적으로 농도 구배를 나타낸다"란, 금속의 농도가 전구체 입자 전체에 걸쳐 점진적으로 변화하는 농도 분포로 존재한다는 것을 의미한다. 구체적으로, 상기 농도 분포는 입자 내에서 1 μ m당 금속 농도의 변화가, 전구체 내 포함되는 해당 금속의 총 원자량을 기준으로, 각각 0.1원자% 내지 30원자%, 보다 구체적으로는 0.1원자% 내지 20원자%, 보다 더 구체적으로는 1원자% 내지 10원자%의 차이가 있는 것일 수 있다.
- [0184] 또, 본 발명에 있어서, 전구체 입자 내에서의 금속의 농도구배 구조 및 농도는 전자선 마이크로 애널라이저(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA), 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES), 또는 비행 시간형 2차 이온 질량분석기(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) 등의 방법을 이용하여 확인할 수 있으며, 구체적으로는 EPMA를 이용하여 전구체의 중심에서부터 표면으로 이동하면서 각 금속의 원소비(atomic ratio)를 측정할 수 있다.
- [0186] 상기와 같이 전구체 입자내 위치에 따라 금속의 농도가 점진적으로 변화하는 농도구배를 갖도록 함으로써, 중심으로부터 표면에 이르기까지 급격한 상 경계 영역이 존재하지 않아 결정 구조가 안정화되고 열 안정성이 증가하게 된다. 또, 금속의 농도구배 기울기가 일정할 경우, 구조 안정성 개선효과가 더욱 향상될 수 있다. 또, 농도구배를 통해 활물질 입자 내에서의 각 금속의 농도를 달리함으로써, 해당 금속의 특성을 용이하게 활용하여 양극활물질의 전지성능 개선효과를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0188] 다음으로, 상기 양극활물질의 제조를 위한 제조방법에 있어서 단계 4는, 상기 단계 3에서 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 리튬 함유 원료물질과 혼합한 후 열처리하여 완충층을 개재하여 코어-셸이 형성된 구조를 갖는 양극활물질을 제조하는 단계이다.
- [0190] 상기 리튬 함유 원료물질로는 리튬 함유 탄산염(예를 들어, 탄산리튬 등), 수화물(예를 들어, 수산화리튬 1수화물(LiOH·H₂O) 등), 수산화물(예를 들어, 수산화리튬 등), 질산염(예를 들어, 질산리튬(LiNO₃) 등), 염화물(예를 들어, 염화리튬(LiCl) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기 리튬 함유 원료물질의 사용량은 최종 제조되는 리튬 복합금속 산화물에서의 리튬과 전이금속의 함량에 따라 결정될 수 있다.
- [0192] 또, 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물과 리튬 함유 원료물질의 혼합시, 소결제가 선택적으로 더 첨가될 수 있다. 상기 소결제는 구체적으로 NH₄F, NH₄NO₃, 또는 (NH₄)₂SO₄과 같은 암모늄 이온을 함유한 화합물; B₂O₃ 또는 Bi₂O₃과 같은 금속산화물; 또는 NiCl₂ 또는 CaCl₂과 같은 금속할로젠화물 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 소결제는 전구체 1몰에 대하여 0.01 내지 0.2몰의 함량으로 사용될 수 있다. 상기 소결제의 함량이 0.01몰 미만으로 지나치게 낮으면 전구체의 소결 특성 향상 효과가 미미할 수 있고, 또 소결제의 함량이 0.2몰을 초과하여 지나치게 높으면, 과량의 소결제로 인해 양극활물질로서의 성능 저하 및 충방전 진행시 전지의 초기 용량이 저하될 우려가 있다.
- [0194] 또, 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물과 리튬 함유 원료물질의 혼합시, 수분제거제가 선택적으로 더 첨가될 수도 있다. 구체적으로 상기 수분제거제로는 구연산, 주석산, 글리콜산 또는 말레인산 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 수분제거제는 양극활물질 전구체 1몰에 대하여 0.01 내지 0.2몰의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0196] 또, 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자와 리튬 함유 원료물질의 혼합물에 대한 열처리 공정은, 공기 분위기 또는 산화분위기(예를 들면, O₂ 등)에서 가능하며, 보다 구체적으로는 산화분위기 하에서 수행될 수 있다. 또 상기 열처리 공정은 250℃ 내지 1000℃에서 수행될 수 있다. 상기한 온도 조건에서 5시간 내지 48시간, 혹은 10시간 내지 20시간 실시될 수 있다.
- [0198] 또, 상기 열처리 공정은 농도 구배 및 입자 배향성 유지를 위해 저온 소성 공정을 추가하여 2 내지 3 단계의 다단계로 수행될 수도 있다. 구체적으로는 250℃ 내지 450℃에서 5 내지 15시간, 450℃ 내지 600℃에서 5 내지 15시간, 그리고 700℃ 내지 900℃에서 5 내지 15시간 유지하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [0200] 상기 단계 2 및 3을 통해 생성, 성장된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자는 그 제조 공정시의 공정 조건, 즉, pH 등의 차이로 인해 입자의 내부와 이후 입자 성장에 의해 형성된 입자 외부의 결정이 서로 다른 성질을 갖는다. 즉, pH가 높을 때 만들어진 내부의 결정은 상기와 같은 열처리 공정시 수축하고, 낮은 pH 및 온도에서 만들어진 결정은 성장을 하게 된다. 그 결과, 수축된 결정은 코어를 형성하고, 외부로 성장한 결정은 셸을

형성하며, 이 같은 코어와 셸의 형성으로 상기 코어와 셸 사이에 공극이 형성되는 동시에, 코어와 셸 사이에 위치하는 결정은 상기 입자의 내부와 외부로 연결하는 3차원 망목 구조를 형성하게 된다. 또, 상기 입자 외부의 결정은 입자의 중심에서 외부로 방사형으로 성장하여 결정배향성을 갖게 된다.

[0202] 상기한 제조방법에 따라 제조된 양극활물질은, 반응물의 pH, 농도 및 속도를 제어하여 코어와 셸 사이에 공극을 포함하는 완충층을 포함함으로써, 전극 제조 공정에서의 압연시 활물질 파괴의 우려가 없고, 전해액과의 반응성이 극대화되며, 또 셸을 형성하는 입자가 리튬이온의 삽입 및 탈리가 용이한 배향의 결정구조를 가져 이차전지의 저항 감소 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 동시에 상기 양극활물질은 활물질 입자 전체에 걸쳐 전이금속의 분포가 제어됨으로써, 전지 적용시 고용량, 고수명 및 열안정성을 나타내는 동시에 고전압시 성능 열화를 최소화 할 수 있다.

[0204] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 양극활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[0205] 구체적으로, 상기 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 위에 형성되며, 상기한 양극활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함한다.

[0207] 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 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접촉력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0209] 또, 상기 양극활물질층은 앞서 설명한 양극활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0210] 이때, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소 섬유 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 도전재는 통상적으로 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0212] 또, 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 집전체와의 접촉력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 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 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[0214] 상기 양극은 상기한 양극활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[0215] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[0217] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0219] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는

구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

- [0221] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0223] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.
- [0224] 상기 음극집전체는 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 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 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.
- [0226] 상기 음극활물질층은 음극활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다. 상기 음극활물질층은 일례로서 음극집전체 상에 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0228] 상기 음극활물질로는 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_x ($0 < x < 2$), 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.
- [0229] 또, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [0231] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 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 고용점의 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 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0233] 또, 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.
- [0235] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0236] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에

스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(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 C2 내지 C20의 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 9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0238] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 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 0.1M 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.

[0240] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로에틸렌 카보네이트 등과 같은 할로알킬렌 카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이시(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[0242] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[0244] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0245] 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.

[0247] 또, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극활물질의 제조에 유용한 전구체 및 그 제조방법이 제공된다.

[0248] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 전구체는, 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제1전이금속 함유 용액, 및 상기 제1전이금속 함유 용액과는 서로 다른 농도로 니켈 원료물질, 코발트 원료물질 및 망간 원료물질을 포함하는 제2전이금속 함유 용액을 준비하는 단계(단계 2-1); 상기 제1전이금속 함유 용액과 상기 제2전이금속 함유 용액의 혼합 비율이 100부피%:0부피%에서 0부피%:100부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제1전이금속 함유 용액에 상기 제2전이금속 함유 용액을 첨가하는 동시에, 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 pH 11 내지 pH 13에서 공침반응시켜, 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자가 생성된 반응용액을 준비하는 단계(단계 2-2); 상기 반응용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 상기 반응용액의 pH가 pH 8 이상, pH 11 미만인 될 때까지 첨가하여 상기 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 성장시키는 단계(단계 2-3)를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 전구체의 제조방법에 있어서, 단계 2-1 내지 2-3은 앞서 양극활물질의 제조방법에서의 단계 1 내지 3과 동일한 방법으로 수행될 수 있으므로, 상세한 설명은 생략한다.

[0250] 상기와 같은 제조 공정의 결과로, 코어; 및 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸을 포함하고, 상기 코어 및 셸은

각각 독립적으로 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 포함하고, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 전구체 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내는, 상기한 양극활물질의 제조에 유용한 전구체가 제조된다.

[0252] 구체적으로 상기 전구체는 하기 화학식 2의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 포함할 수 있다.

[0253] [화학식 2]

[0254] $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yM1_zM2_wOH$

[0255] (상기 화학식 2에서, M1은 W, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, M2는 Al, Zr, Ti, Mg, Ta 및 Nb로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y < 1$ 이고, 보다 구체적으로는 $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y \leq 0.7$ 이며, 보다 더 구체적으로는 $0 < x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.5$, $0.002 \leq z \leq 0.03$, $0 \leq w \leq 0.02$, $0 < x+y \leq 0.4$ 이다)

[0257] 보다 구체적으로, 상기 전구체는 코어 및 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 셸을 포함하며, 상기 코어 및 셸은 각각 독립적으로 상기 화학식 2의 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 포함하고, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는, 상기 코어, 셸 및 전구체 전체 중 어느 하나의 영역 내에서 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내며, 상기 셸 내 포함되는 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물은 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로의 방사형의 결정배향성을 갖는다. 또, 상기 전구체는 열처리 공정시의 조건에 따라 상기 코어와 셸 사이에 위치하며, 상기 코어와 셸을 연결하는 3차원 망목구조체 및 공극을 포함하는 완충층을 더 포함할 수도 있다.

[0259] 보다 구체적으로 상기 전구체 내에 포함된 니켈, 코발트 및 망간은 전구체 입자의 중심에서부터 입자 표면까지, 또는 코어 및 셸 내에서 각각 점진적으로 농도구배를 나타내면서 증가 또는 감소할 수 있다. 이때, 상기 금속원소의 농도구배 기울기가 일정할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조되는 전구체에 있어서, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는 전구체 입자 전체에 걸쳐 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고, 상기 전구체 입자 내에서의 금속원소의 농도구배 기울기는 하나 이상의 값을 나타낼 수 있다.

[0261] 또, 상기 전구체에 있어서, 상기 니켈, 망간 및 코발트 중 적어도 어느 하나의 금속원소는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고, 상기 코어 및 셸 내에서의 금속원소의 농도구배 기울기는 서로 동일할 수도 또는 상이할 수도 있다.

[0263] 보다 구체적으로는, 상기 전구체에 있어서, 전구체내 포함된 니켈의 농도는 전구체 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 감소하거나; 또는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 전구체 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 감소할 수 있다. 이때 상기 니켈의 농도구배 기울기는 전구체 입자의 중심에서부터 표면까지, 또는 코어 및 셸 내에서 각각 일정할 수 있다. 이와 같이 전구체 입자 내 입자 중심에서 니켈의 농도가 고농도를 유지하고, 입자 표면측으로 갈수록 농도가 감소하는 농도 구배를 포함하는 경우, 양극활물질의 열안정성을 개선시킬 수 있다.

[0265] 또, 상기 전구체에 있어서, 전구체 내 포함된 망간의 농도는 전구체 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 증가하거나; 또는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 전구체 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 증가할 수 있다. 이때 상기 망간의 농도구배 기울기는 전구체 입자의 중심에서부터 표면까지, 또는 코어 및 셸 내에서 각각 일정할 수 있다. 이와 같이, 전구체 입자 내에 입자 중심에서 망간의 농도가 저농도를 유지하고, 입자 표면측으로 갈수록 농도가 증가하는 농도구배를 포함하는 경우, 양극활물질의 용량 감소 없이 열안정성을 개선시킬 수 있다.

[0267] 또, 상기 전구체에 있어서, 전구체 내 코발트의 농도는 전구체 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 증가하거나; 또는 코어 및 셸 내에서 각각 독립적으로 전구체 입자의 중심에서부터 입자의 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 증가할 수 있다. 이때 상기 전구체의 농도구배 기울기는 전구체 입자의 중심에서부터 표면까지, 또는 코어 및 셸 내에서 각각 일정할 수 있다. 이와 같이 전구체 입자 내에 입자 중심에서 코발트의 농도가 저농도를 유지하고, 표면측으로 갈수록 농도가 증가하는 농도구배를 포함하는 경우, 코발트의 사용량을 감소시키면서도 양극활물질의 용량 특성을 개선시킬 수 있다.

[0269] 또, 상기 전구체에 있어서, 상기 코어 내에 포함되는 니켈의 함량이 셸 내에 포함되는 니켈의 함량보다 많을 수

있으며, 구체적으로 상기한 코어 및 셸내 니켈 함량 조건 하에서 상기 코어는 코어 내 포함되는 금속원소 총 몰에 대하여 70몰% 이상 100몰% 미만의 함량으로 니켈을 포함하고, 상기 셸은 셸 내 포함되는 금속원소 총 몰에 대하여 30몰% 이상 75몰% 미만의 함량으로 니켈을 포함할 수 있다.

[0270] 또, 상기 전구체에 있어서, 상기 코어 내에 포함되는 망간의 함량이 셸 내에 포함되는 망간의 함량 보다 적을 수 있다.

[0271] 또, 상기 전구체에 있어서, 상기 코어 내에 포함되는 코발트의 함량이 셸 내에 포함되는 코발트의 함량 보다 적을 수 있다.

[0273] 또, 상기 전구체에 있어서, 니켈, 망간 및 코발트는 전구체 입자 전체에 걸쳐 각각 독립적으로, 점진적으로 변화하는 농도구배를 나타내고, 상기 니켈의 농도는 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 감소하고, 그리고 상기 코발트 및 망간의 농도는 각각 독립적으로 전구체 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 농도구배를 가지면서 점진적으로 증가할 수 있다.

[0275] 이와 같이, 전구체 내에 부분적으로 또는 전체에 걸쳐 전구체 입자의 표면측으로 갈수록 니켈의 농도는 감소하고, 망간 및 코발트의 농도는 증가하는 조합된 농도구배를 포함함으로써, 양극활물질의 제조시 양극활물질의 용량 특성을 유지하면서도 열안정성을 개선시킬 수 있다.

[0277] 상기한 전구체는 최종 제조되는 양극활물질의 비표면적 및 양극 합제밀도를 고려하여 $3\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경(D_{50})을 가질 수 있다. 전구체의 평균 입자 직경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 미만이면 전구체간 응집이 발생할 우려가 있고, 또 $20\mu\text{m}$ 를 초과할 경우 전구체의 기계적 강도 및 비표면적 저하의 우려가 있다. 또 그 특이적인 구조로 인한 양극활물질의 율 특성 및 초기용량 특성의 개선효과를 고려할 때 3 내지 $15\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경(D_{50})을 갖는 것일 수 있다.

[0279] 본 발명에 있어서, 상기 전구체의 평균 입자 직경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 상기 전구체 입자의 평균 입자 직경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있으며, 보다 구체적으로는 전구체 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사하고, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입자 직경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[0281] 또, 상기 전구체에 있어서, 코어는 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 1차 입자가 응집된 2차 입자일 수 있다. 또 상기 전구체에 있어서, 전구체 입자의 반지름에 대한 코어 반지름의 비가 0 초과 0.5 미만, 보다 구체적으로는 0 초과 0.4 미만, 보다 더 구체적으로는 0.01 내지 0.2, 혹은 0.1 내지 0.2이다.

[0283] 또, 상기 전구체에 있어서, 전구체의 반지름에 대한 셸의 두께의 비를 셸 영역이라고 할 때, 하기 수학적 2에 따라 결정되는 셸 영역이 0.2 내지 1, 보다 구체적으로는 0.25 내지 0.7, 보다 구체적으로는 0.5 내지 0.6일 수 있다.

[0284] [수학적 2]

[0285] 셸 영역=(전구체의 반지름-코어 반지름)/전구체의 반지름

[0286] 상기한 바와 같은 비율로 전구체내 코어 및 셸이 형성되고, 또 각각의 영역 내에서 금속원소의 농도구배가 형성될 경우, 활물질 입자내 니켈, 코발트 및 망간의 분포가 보다 최적화되어 제어됨으로써, 전극 제조시 압연공정에 의한 활물질의 파괴를 최소화하고, 전해액과의 반응성을 극대화함으로써 이차전지의 출력 특성 및 수명 특성을 더욱 더 향상시킬 수 있다.

[0287] 본 발명에 있어서, 코어부의 입경은 집속 이온빔(forced ion beam, fib)를 이용한 입자 단면 분석을 통해 측정할 수 있다.

[0289] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의해 제조된 양극활물질 전구체는 코어-셸 구조를 갖는 입자에서의 입자내 니켈, 코발트 및 망간의 분포가 제어됨으로써, 개선된 기계적 강도를 가져, 전극 제조시 압연공정에 의한 활물질의 파괴가 최소화될 수 있다. 또, 코어와 셸 사이의 밀도차에 의해 이후 양극활물질 제조를 위한 열처리시 상기 코어 및 셸과 연결된 3차원 망목 구조의 완충층이 더 형성됨으로써, 완충층내 3차원 망목 구조와 공극을 포함하는 특유의 구조로 의해 활물질과 전해액과의 반응성이 극대화될 수 있으며, 또 셸을 형성하는 입자가 리튬이온의 삽입 및 탈리가 용이한 배향의 결정구조를 가짐으로써 이차전지의 출력 특성 및 수명

특성을 향상시킬 수 있다.

[0291] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0292] **[실시예 1: 전구체 및 양극활물질의 제조]**

[0293] 60℃로 설정된 회분식 배치(batch)형 5L 반응기에서, 니켈 설페이트, 코발트 설페이트 및 망간 설페이트를 니켈:코발트:망간의 몰비가 40:30:30의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2M 농도의 제1전이금속 함유 용액을 준비하고, 또 니켈 설페이트, 코발트 설페이트 및 망간 설페이트를 니켈:코발트:망간의 몰비가 80:10:10의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2M 농도의 제2전이금속 함유 용액을 준비하였다. 제1전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기는 반응기로 들어가도록 연결하고, 제2전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기는 제1전이금속 함유 용액 용기로 들어가도록 연결하였다. 추가로 4M NaOH 용액과 7% 농도의 NH₄OH 수용액을 준비하여 각각 반응기에 연결하였다.

[0294] 공침 반응기(용량 5L)에 탈이온수 3리터를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 2리터/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 4M NaOH를 100ml 투입한 후, 60℃ 온도에서 1200rpm의 교반속도로 교반하며, pH 12.0을 유지하도록 하였다.

[0295] 이후 상기 제1전이금속 함유 용액을 180ml/hr, NaOH 수용액을 180ml/hr, NH₄OH 수용액을 10ml/hr의 속도로 각각 투입하여 30분간 반응시켜 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 씨드를 형성하였다. 이후 NH₄OH와 NaOH의 양을 점진적으로 감소시키며 투입하여 시간당 pH 2의 속도로 pH를 낮추어 pH를 9.5로 변화시킴과 동시에, 제2전이금속 함유 용액을 제1전이금속 함유 용액의 용기로 150ml/hr로 투입시켜 니켈코발트망간계 복합금속 수산화물 입자의 성장을 유도함과 동시에 입자 내부에 농도구배가 생기도록 유도하였다. 이후 24시간 반응을 유지하여 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 성장시켰다. 결과로 형성된 니켈망간코발트계 복합금속 함유 수산화물의 입자를 분리하여 수세 후 120℃의 오븐에서 건조하여 전구체를 제조하였다.

[0296] 상기에서 제조한 전구체를 리튬 원료물질로서 리튬 수산화물과 1:1.07의 몰비로 혼합한 후 300℃에서 10시간, 500℃에서 10시간, 820℃에서 10시간 열처리하여 양극활물질을 제조하였다.

[0298] **[실시예 2: 양극활물질 전구체의 제조]**

[0299] 60℃로 설정된 회분식 배치(batch)형 5L 반응기에서, 니켈 설페이트, 코발트 설페이트, 망간 설페이트 및 마그네슘 설페이트를 물 중에서 니켈:코발트:망간:마그네슘의 몰비가 40:30:30:0.02이 되도록 혼합하여 2M 농도의 제1전이금속 함유 용액을 준비하고, 또 니켈 설페이트, 코발트 설페이트, 망간 설페이트 및 마그네슘 설페이트를 물 중에서 니켈:코발트:망간:마그네슘의 몰비가 80:10:10:0.02가 되도록 혼합하여 2M 농도의 제2전이금속 함유 용액을 준비하였다. 제1전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기는 반응기로 들어가도록 연결하고, 제2전이금속 함유 용액이 담겨있는 용기는 제1전이금속 함유 용액의 용기로 들어가도록 연결하였다. 추가로 4M NaOH 용액과 7% 농도의 NH₄OH 수용액을 준비하여 각각 반응기에 연결하였다.

[0300] 공침 반응기(용량 5L)에 탈이온수 3리터를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 2리터/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 4M NaOH를 100ml 투입한 후, 60℃ 온도에서 1200rpm의 교반속도로 pH 12.0이 되도록 유지시켰다. 이후 상기 제1전이금속 함유 용액을 180ml/hr, NaOH 수용액을 180ml/hr, NH₄OH 수용액을 10ml/hr의 속도로 각각 투입하여 30분간 반응시켜 제1전이금속 함유 용액의 수산화물의 씨드를 형성하였다. 이후 시간당 pH 2의 속도로 pH를 낮추어 pH를 9.5로 변화시킴과 동시에 제2전이금속 함유 용액을 제1전이금속 함유 용액의 용기로 150ml/hr로 투입시켜 수산화물 입자의 성장을 유도함과 동시에 입자 내부에 농도구배가 생기도록 유도하였다. 이후 24시간 반응을 유지하여 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물을 성장시켰다.

[0301] 결과로 형성된 니켈망간코발트계 복합금속 수산화물의 입자를 분리하여 수세 후 120℃의 오븐에서 건조하여 전구체를 제조하였다.

[0302] 상기에서 제조한 전구체 입자를 각각 리튬 원료물질로서 리튬 수산화물과 1:1.07의 몰비로 혼합한 후 300℃에서 10시간, 500℃에서 10시간, 820℃에서 10시간 열처리하여 각각의 양극활물질을 제조하였다.

[0304] [실시예 3: 양극활물질의 제조]

[0305] 상기 실시예 1에서 제조한 전구체 입자를 리튬 원료물질로서 리튬 수산화물과 텅스텐 산화물(IV)와 1:1.07:0.005의 몰비로 혼합한 후 산소분위기(산소 분압 20%)하에서, 300℃에서 10시간, 500℃에서 10시간, 820℃에서 10시간 열처리하여 텅스텐 도핑된 리튬 복합금속 산화물을 포함하며, 상기 리튬 복합금속 산화물 내 니켈, 코발트 및 망간이 농도구배를 나타내며 분포하는 양극활물질을 제조하였다.

[0307] [참고예 1: 양극활물질의 제조]

[0308] 60℃로 설정된 회분식 배치(batch)형 5L 반응기에서, 양극활물질을 구성하는 리튬 전이금속 산화물이 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 의 조성이 되도록, 니켈 설페이트, 코발트 설페이트, 망간 설페이트를 물 중에 각각 첨가하여 전이금속 함유 용액을 제조하였다. 이때, 상기 수용액 중 전이금속 함유 용액의 전체 농도가 2M이 되도록 하여 반응기로 들어가도록 연결하였다. 추가로, 4M NaOH 용액과, 7% 농도의 NH_4OH 수용액을 준비하여 각각 반응기에 연결하였다.

[0309] 공침 반응기(용량 5L)에 탈이온수 3리터를 넣은 뒤, 질소가스를 반응기에 2리터/분의 속도로 퍼징하여 물속의 용존산소를 제거하고, 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 4M NaOH를 100ml 투입한 후 60℃ 온도에서 1200rpm의 교반속도로 pH 12.0이 되도록 유지하였다.

[0310] 이후 상기 전이금속 함유 용액을 180ml/hr, NaOH 수용액을 180ml/hr, NH_4OH 수용액을 10ml/hr의 속도로 투입하여 30분간 반응시켜 니켈망간코발트 복합금속 수산화물의 씨드를 형성하였다. 이후 시간당 pH 2의 속도로 pH를 낮추어 pH를 9.5로 변화시킨 후, 24시간 반응을 유지하여 니켈망간코발트 복합금속 수산화물을 성장시켰다.

[0311] 결과로 형성된 니켈망간코발트 복합금속 수산화물 입자를 분리하여 수세 후 120℃의 오븐에서 건조하였다. 상기에서 제조한 니켈망간코발트 복합금속 수산화물의 입자를 리튬 원료물질로서 리튬 수산화물과 1:1.07의 몰비로 혼합한 후 850℃에서 15시간 열처리하여 양극활물질을 제조하였다.

[0313] [제조예: 리튬 이차전지의 제조]

[0314] 상기 실시예 1 내지 3 및 참고예 1에서 제조한 양극활물질을 각각 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0315] 상세하게는, 상기 실시예 1 내지 3 및 참고예 1에서 제조한 양극활물질, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 95:2.5:2.5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[0316] 또, 음극활물질로서 천연흑연, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 음극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체에 도포하여 음극을 제조하였다.

[0317] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다.

[0319] [실험예 1: 양극활물질의 구조 관찰]

[0320] 상기 실시예 1에서 제조한 전구체에 대해 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)으로 관찰하고, 그 결과로부터 코어 및 셸의 직경과 부피, 전구체 내 부피 비율을 각각 계산하였다. 그 결과를 도 2 및 하기 표 1에 나타내었다. 하기 표 1에서의 값은 평균값이다.

표 1

[0321]

	길이(μm)	부피(μm^3)	전구체내 내 부피 비율 (부피%)
코어	0.94 (코어 반지름)	3.5	10.0
셸	1.085 (셸 두께)	31.3	90.0
전체	2.025 (전구체 반지름)	34.8	100

[0323] 또, 상기 실시예 1에서 제조한 양극활물질에 대하여 이온 밀링(ion milling)을 이용하여 가공한 후, FE-SEM을

이용하여 양극활물질 단면 구조를 관찰하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0324] 단면 구조를 확인한 결과, 코어 및 셀 내에 3차원 망목 구조체를 포함하는 완충층의 형성을 확인할 수 있으며, 또 셀 내 입자가 입자 중심으로부터 표면방향으로 결정배향성을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 또, 양극활물질의 총 입경은 $4.3\mu\text{m}$ 이었으며, 양극활물질의 평균 반지름 $2.15\mu\text{m}$ 에서, 코어(1)의 평균 반지름은 $0.4\mu\text{m}$ 이고, 완충층의 평균 두께는 $0.6\mu\text{m}$, 셀(2)의 평균 두께는 $1.15\mu\text{m}$ 이었다. 이로부터 부피비를 환산하여 공극율을 계산한 결과, 양극활물질내 완충층(3)의 공극율은 양극활물질 총 두께에 대하여 약 10부피%이었다.

[실험예 2: 양극활물질 내 농도구배 분석]

[0327] 또, 상기 실시예 1에서 제조한 전구체를 EPMA를 이용하여 성분 분석하고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	Scan	Ni(mol%)	Co(mol%)	Mn(mol%)
코어	01	75	14	11
	02	75	14	11
셀	03	71	17	14
	04	59	20	17
	05	56	23	21
전체		61	22	17

[0330] 상기 표 2에서 Scan의 위치는 도 2에 나타난 바와 같다.

[0331] 실험결과 전구체 입자의 중심에서 표면으로 갈수록 Ni의 농도는 감소하고, Co 및 Mn의 농도는 증가하는 농도구배로 포함되어 있음을 확인할 수 있다.

[0333] 상기 실시예 1에서 제조한 양극활물질에 대하여 EPMA를 이용하여 성분분석을 실시하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	Scan	Ni(mol%)	Co(mol%)	Mn(mol%)
코어	01	68	18	4
완충층	02	65	20	8
셀	03	62	21	12
	04	60	22	16
	05	58	24	19
전체		60	23	17

[0336] 표 3에 나타난 바와 같이, 양극활물질의 중심에서 표면으로 갈수록 Ni의 농도가 감소하는 농도구배로 포함되어 있음을 확인할 수 있다.

[실험예 3: 양극 활물질의 평가]

[0339] 상기 실시예 1 및 참고예 1에서 제조한 양극활물질을 이용하여 제조한 코인셀(Li 금속의 음극 사용)을 25°C 에서 0.1C의 정전류(CC) 4.25V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.25V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.05mAh가 될 때까지 1회째 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.1C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충전과 방전을 1사이클로 하여, 1사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 이후 2C로 방전 조건을 달리하여 충/방전 용량, 충방전 효율 및 율 특성을 각각 평가하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	제1충방전			2C rate	
	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	충방전 효율(%)	용량(mAh/g)	2.0C/0.1C (%)
실시예1	196.3	180.9	92.1	162.8	89.9
참고예1	193.4	178.0	92.1	159.3	89.8

[0342] 실험결과, 실시예 1의 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는, 참고예 1의 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지와 비교하여 충방전 효율 및 율특성 면에서는 동등 수준의 효과를 나타내었으나, 용량 특성 면에서는 보다 개선된 효과를 나타내었다.

[0344] [실험예 4: 리튬 이차전지의 전지 특성 평가]

[0345] 상기 실시예 1 및 참고예 1에서의 양극활물질을 각각 포함하는 리튬 이차전지에 대해 하기와 같은 방법으로 전지 특성을 평가하였다.

[0346] 상세하게는, 상기 리튬이차전지에 대해 25℃의 온도에서 2.8 내지 4.15V 구동전압 범위내에서 1C/2C의 조건으로 충/방전을 실시하였다. 이때 1회 충전과 1회 방전을 1사이클로 하여 상기한 조건에서의 충/방전을 800사이클 실시하였다.

[0347] 또, 출력 특성을 평가하기 위하여 상온(25℃)에서 충방전한 전지를 SOC 50%를 기준으로 충전하여 저항을 측정하였으며, 저온(-30℃)에서는 SOC 50%를 기준으로 전류인가시 전압이 강하되는 폭을 측정하였다.

[0348] 그 결과로서, 상온(25℃) 및 저온(-30℃)에서의 저항, 그리고 상온에서의 충방전 800 사이클 실시 후의 초기용량에 대한 800 사이클째의 방전용량의 비율인 사이클 용량유지율(capacity retention)을 각각 측정하고, 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0349]	상온(25℃) 저항(mohm)	저온(-30℃) 저항(V)	상온(25℃)에서의 800 사이클 용량유지율 (%)
실시예1	1.25	1.15	95.4
참고예1	1.48	1.42	93.7

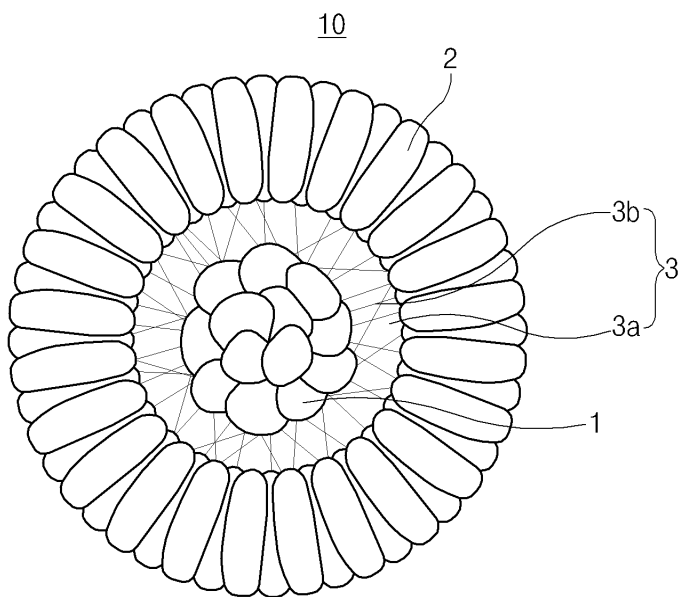
[0351] 실험결과, 실시예 1에서 제조한 양극활물질을 이용한 리튬 이차전지의 경우, 상온 및 저온에서의 출력특성, 그리고 사이클 특성이 우수함을 확인할 수 있었다.

부호의 설명

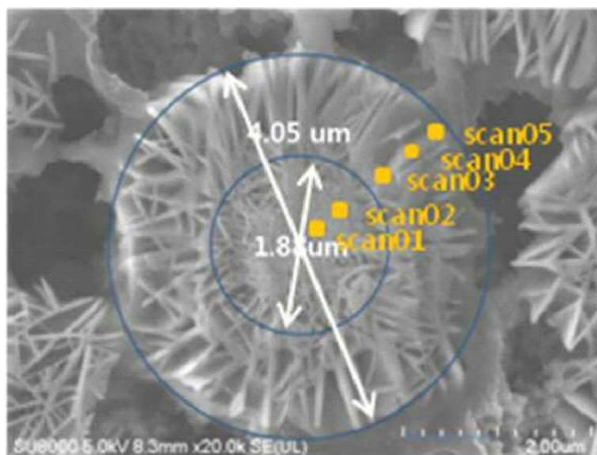
- [0352]
- 1 코어
 - 2 셀
 - 3 완충층
 - 3a 공극
 - 3b 3차원 망목구조체
 - 10 양극활물질

도면

도면1



도면2



도면3

