

|                                                                                                                                          |                                    |                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                                                         | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2019-0103802<br>(43) 공개일자 2019년09월05일               |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)<br>H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)<br>H01M 4/525 (2010.01) |                                    | (71) 출원인<br>중앙대학교 산학협력단<br>서울특별시 동작구 흑석로 84 (흑석동)                |
| (52) CPC특허분류<br>C01G 53/006 (2013.01)<br>H01M 10/052 (2013.01)                                                                           |                                    | (72) 발명자<br>윤성훈<br>서울특별시 양천구 목동동로12길 60, 104동 504호(신정동, 목동현대아파트) |
| (21) 출원번호 10-2018-0024679                                                                                                                |                                    | 이일복<br>경기도 용인시 수지구 달맞이로 52-1, 가동 202호(죽전동, 동남아트빌라)               |
| (22) 출원일자 2018년02월28일                                                                                                                    |                                    | (74) 대리인<br>남건필, 박중수, 차상윤                                        |
| 심사청구일자 2018년02월28일                                                                                                                       |                                    |                                                                  |

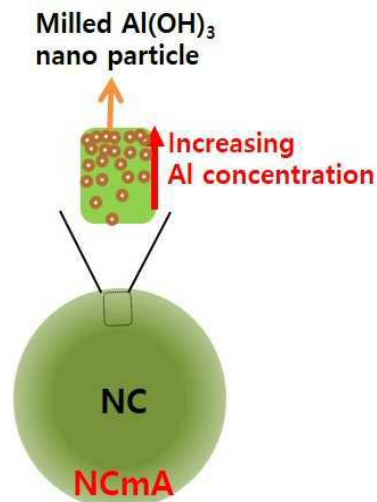
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 금속복합체, 이를 포함하는 양극활물질, 이차전지 및 이들의 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 금속복합체, 이를 이용한 양극활물질, 이를 이용한 이차전지 및 이들의 제조방법을 제공하며, 본 발명을 통해서 pH 조절의 불안정성, 침전상 불형성, 복잡한 공정, 재현성 부족, 입자 성장 지연 등의 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있고, 입자의 중심부로부터 표면부까지 연속적인 농도 구배를 갖는 금속복합체를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 4/485** (2013.01)

**H01M 4/505** (2013.01)

**H01M 4/525** (2013.01)

**B01J 2219/00177** (2013.01)

**C01P 2004/61** (2013.01)

**C01P 2006/12** (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

제1 금속염 용액을 반응기에 투입하는 제1 단계;  
서로 다른 농도의 나노콜로이드 용액이 혼합된 제2 금속염 용액을 상기 반응기에 투입하는 제2 단계;  
상기 반응기 내에 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 제3 단계;  
상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 수소이온농도를 pH 10 이상으로 조절하는 제4 단계; 및  
상기 제4 단계 후, 상기 혼합 용액을 거르고 세척 및 건조하는 제5 단계;를 포함하는,  
금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 제1 금속염 용액은 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,  
금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 제2 금속염 용액은 비전이금속 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 및 인듐(In) 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는,  
금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 4

제2항에 있어서,  
상기 제1 금속염 용액 내의 금속염 농도는 1.5 M 내지 2.5 M 인 것을 특징으로 하는,  
금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,  
상기 제2 금속염 용액 내의 금속염 농도는 0.01 M 내지 2.0 M 인 것을 특징으로 하는,  
금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응기 내부로 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 투입하는 속도를 조절함으로써, 상기 반응기 내부에 상기 혼합 용액의 물비를 조절하는 것을 특징으로 하는,

금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제4 단계는 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 이용하는 것을 특징으로 하는,

금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 8

니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하는 제1 금속염 용액을 반응기에 투입하는 제1 단계;

상기 반응기에 알루미늄(Al)을 포함하는 제2 금속염 용액을 투입하는 제2 단계;

상기 반응기 내에 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 제3 단계;

수산화나트륨 용액 및 진한 암모니아 수용액을 이용하여 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 수소이온농도를 pH 10 내지 pH 12로 조절하는 제4 단계; 및

상기 제4 단계 이후, 상기 혼합 용액을 거르고, 증류수 세척 및 120 ℃에서 건조하는 제5 단계를 포함하는,

금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액을 일정한 속도로 주입하여 상기 반응기 내부에 상기 혼합 용액의 물비를 조절하는 것을 특징으로 하는,

금속복합체의 제조 방법.

#### 청구항 10

상기 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 제조방법을 통해서 제조된 금속복합체를 준비하는 단계;

연속적인 금속 농도 구배를 갖는 상기 금속복합체를 리튬염과 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 500 ℃ 이상의 고온에서 5 시간 이상 소성시키는 단계;를 포함하는,

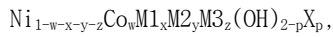
양극활물질의 제조 방법.

#### 청구항 11

중심부에서부터 표면부로 갈수록 원소의 연속적인 농도 구배를 통해 표면 안정성이 증가된,

하기 화학식 1로 나타내는 금속복합체;

[화학식 1]



상기 화학식 1의 M1, M2 및 M3은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ga 중에 하나이며, 상기 X는 F, N, P 중에 하나이고, 상기 w는 0.01 내지 0.2, 상기 x, y 및 z는 x+y+z가 0 내지 0.1, 상기 p는 0 내지 0.1 이다.

## 청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속복합체는 중심부에서부터 표면부로 갈수록 연속적으로 니켈(Ni) 및 코발트(Co)의 농도가 감소하고, 동시에 상기 M1, M2 및 M3의 농도는 중심부에서부터 표면부로 갈수록 연속적으로 증가하는 것을 특징으로 하는,

금속복합체.

## 청구항 13

제11항에 있어서,

상기 금속복합체는 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 하는,

금속복합체.

## 청구항 14

상기 제11항 내지 13항 중 어느 한 항의 금속복합체를 포함하고,

입자 중심부에서부터 표면부까지 연속적인 금속 농도 구배를 갖는 것을 특징으로 하는,

양극활물질.

## 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 양극활물질은 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  내지 30  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는,

양극활물질.

## 청구항 16

제14항에 있어서,

상기 양극활물질은 표면적이 0.1  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 2  $\text{m}^2/\text{g}$  인것을 특징으로 하는,

양극활물질.

## 청구항 17

상기 제14항 내지 제16항 중 어느 한 항의 양극활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는,

2차 전지.

## 발명의 설명

## 기술분야

[0001] 본 발명은 금속복합체, 이를 포함하는 양극활물질, 이를 포함하는 이차전지 및 이들의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 연속적인 금속 농도 구배를 갖는 금속복합체, 이를 포함하는 양극활물질, 이를 포함하는 이차전지 및 이들의 제조 방법 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] 리튬이차전지는 에너지 밀도가 높아 휴대 전화, 노트북 등의 전원 장치로 사용되고 있다. 이러한 장치들의 휴대성은 핵심 부품인 이차 전지에 의해 좌우되므로 고성능 전지에 대한 연구가 이어지고 있다. 전지에 요구되는 특성에는 충방전 특성, 수명, 고효율 특성과 고온에서의 안정성 등 여러 가지가 있다.

[0003] 리튬이차전지 중에서 5 V 급 스피널 양극활물질은 고 전압화에 따른 높은 에너지 밀도를 가지고 가장 주목받고 있는 양극활물질이다.

[0004] 현재 시판되는 리튬이차전지는 양극에  $\text{LiCoO}_2$ 를, 음극에는 탄소를 사용한다. 양극에 사용된  $\text{LiCoO}_2$ 는 대표적인 리튬 이차전지용 양극활물질인 코발트계 양극활물질로, 우수한 수명 특성 및 전도도 특성을 가지고 있지만, 용량이 작고 원료가 고가라는 단점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서  $\text{LiNiCoO}_2$  양극활물질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으나, 아직까지 만족할 만한 특성을 얻지 못하였다.

[0005] 양극활물질의 가장 일반적인 제조 방법은 고상반응법으로, 각 구성 원소의 탄산염 혹은 수산화물을 원료로하여 이들의 분말을 혼합 및 소성하는 과정을 수차례 반복하여 제조하는 방법이다. 이 방법의 단점은 혼합 시에 불-밀공정에서 불순물 유입이 많으며, 불균일 반응이 일어나기 쉬워 균일한 상을 얻기 어렵고, 분말 입자의 크기를 일정하게 조절하기 어렵고, 제조 시 공정 온도가 높으며 제조 시간이 길다는 점들이 있다. 또한, 충방전 사이클이 반복됨에 따라 활물질의 결정 구조가 붕괴되고 전자의 수명 특성 또한 저하된다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위해서 킬레이트를 이용한 공침법이 개발되었으나, 소성 시  $\text{NO}_x$ 나  $\text{CO}_x$  등의 배출가스가 배출되는 문제점이 있고, 또한 Ni, Mn, Co 및 Al 등의 금속 복합 물질들 간의 침전 영역이 각각 상이하므로 일반적인 금속 복합 산화물의 공침 조건인 pH 11 내지 pH 13 사이 영역에서는 입자의 성장이 느려지기 때문에, 원하는 크기의 입자를 형성하지 못하거나 반응기 내의 용액 체류 시간을 증가시켜야 하므로 제조 수율이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0007] 위에서 나타난 문제를 해결하기 위해서 여러 가지 방법들이 개발되고 있지만, pH 조절에 의한 불안정성, 침전상 불형성, 금속 양이온 외에 화합물 투입의 어려움, 복잡한 공정, 대량 생산 시 재현성 부족, 성장 지연 등의 문제점이 해결되지 않아 아직까지 양산화에 어려움을 겪고 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 공침법을 이용하여 이차전지 및 양극활 물질에 사용되는 금속복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것으로, 본 발명의 금속복합체 제조 방법은 간단한 공정으로, 연속적인 농도 구배를 갖으며, 우수한 효과를 나타내는 금속복합체를 제조할 수 있다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 목적을 위한 금속복합체의 제조 방법은 제1 금속염 용액을 반응기에 투입하는 제1 단계; 서로 다른 농도의 나노콜로이드 용액이 혼합된 제2 금속염 용액을 상기 반응기에 투입하는 제2 단계; 상기 반응기 내에 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 제3 단계; 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 수소이온농도를 pH 10 이상으로 조절하는 제4 단계; 및 상기 제4 단계 후, 상기 혼합 용액을 거르고 세척 및 건조하는 제5 단계;를 포함한다.

[0010] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액은 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 일 실시예에서 상기 제2 금속염 용액은 비전이금속 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 및 인듐(In) 중에서

적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0012] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액 내의 금속염 농도는 1.5 M 내지 2.5 M 일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에서 상기 제2 금속염 용액 내의 금속염 농도는 0.01 M 내지 2.0 M 일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에서 상기 반응기 내부로 상기 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액을 투입하는 속도를 조절함으로써, 상기 반응기 내부에 상기 혼합 용액의 물비를 조절하는 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에서 상기 제4 단계는 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 이용하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 다른 목적을 위한 금속복합체의 제조방법은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하는 제1 금속염 용액을 반응기에 투입하는 제1 단계; 상기 반응기에 알루미늄(Al)을 포함하는 제2 금속염 용액을 투입하는 제2 단계; 상기 반응기 내에 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 제3 단계; 수산화나트륨 용액 및 진한 암모니아 수용액을 이용하여 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 수소이온농도를 pH 10 이상으로 조절하는 제4 단계; 및 상기 제4 단계 이후, 상기 혼합 용액을 거르고, 증류수 세척 및 120 °C에서 건조하는 제5 단계를 포함한다.
- [0017] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액을 일정한 속도로 주입하여 상기 반응기 내부에 상기 혼합 용액의 물비를 조절하는 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 다른 목적을 위한 양극활물질의 제조방법은 본 발명의 금속복합체의 제조 방법을 통해서 제조된 금속 복합체를 준비하는 단계; 연속적인 금속 농도 구배를 갖는 상기 금속복합체를 리튬염과 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 500 °C 이상의 고온에서 5 시간 이상 소성시키는 단계;를 포함한다.
- [0019] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 금속복합체는 중심부에서부터 표면부로 갈수록 원소의 연속적인 농도가 구배를 통해 표면 안정성이 증가된, 하기 화학식 1로 나타내는 금속복합체,
- [0020] [화학식 1]
- [0021]  $Ni_{1-w-x-y-z}Co_wM1_xM2_yM3_z(OH)_{2-p}X_p$ ,
- [0022] 상기 화학식 1의 M1, M2 및 M3은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ga 중에 하나이며, 상기 X는 F, N, P 중에 하나이고, 상기 w는 0.01 내지 0.2, 상기 x, y 및 z는  $x+y+z$ 가 0 내지 0.1, 상기 p는 0 내지 0.1 이다.
- [0023] 일 실시예에서 상기 금속복합체는 중심부에서부터 표면부로 갈수록 연속적으로 니켈(Ni) 및 코발트(Co)의 농도가 감소하고, 동시에 상기 M1, M2 및 M3의 농도는 중심부부터 표면부로 갈수록 연속적으로 증가하는 것 일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에서 상기 금속복합체는 입자 크기가 1 μm 내지 300 μm 일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 다른 목적을 위한 양극활물질은 본 발명의 금속복합체를 포함하고, 입자 중심부로부터 표면부까지 연속적인 금속 농도 구배를 갖는다.
- [0026] 일 실시예에서 상기 양극활물질은 입자 크기가 1 μm 내지 30 μm인 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서 상기 양극활물질은 표면적이 0.1 m<sup>2</sup>/g 내지 2 m<sup>2</sup>/g 인 것 일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 목적을 위한 2차 전지는 본 발명의 양극활물질을 포함한다.

### 발명의 효과

- [0029] 본 발명은 금속복합체, 이를 이용한 양극활물질, 이를 이용한 이차전지 및 이들의 제조방법을 제공하며, 본 발명을 통해서 pH 조절의 불안정성, 침전상 불형성, 복잡한 공정, 재현성 부족, 입자 성장 지연등의 종래 기술의 문제점을 해결할 수 있고, 입자의 중심부로부터 표면부까지 연속적인 농도 구배를 갖는 금속복합체를 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1 내지 도 6은 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 금속복합체에 대한 도면들이다.

도 7 내지 9는 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 양극활물질에 대한 도면들이다.

도 10 내지 도 13은 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 코인셀에 대한 도면들이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0032] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0033] 본 발명의 금속복합체의 제조 방법은 제1 금속염 용액을 반응기에 투입하는 제1 단계; 서로 다른 농도의 나노콜로이드 용액이 혼합된 제2 금속염 용액을 상기 반응기에 투입하는 제2 단계; 상기 반응기 내에 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 제3 단계; 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 수소이온농도를 pH 10 이상으로 조절하는 제4 단계; 및 상기 제4 단계 후, 상기 혼합 용액을 거르고 세척 및 건조하는 제5 단계;를 포함한다.
- [0034] 일 실시예에서 상기 반응기는 다양한 반응기를 사용할 수 있으며, 이에 제한하는 것은 아니나 예를 들어 연속 반응기를 사용할 수 있고, CSTR 연속 반응기를 사용할 수 있다. 일 실시예에서 상기 반응기의 스테어링 속도는 300 RPM 이상일 수 있으며, 이에 제한하는 것은 아니나, 300 RPM 내지 700 RPM일 수 있다.
- [0035] 일 실시예에서 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 체류 시간은 1 시간 내지 15 시간 일 수 있다. 일 실시예에서 상기 반응기 체류 시간이 5 시간 내지 15 시간이 되도록 각 용액들의 투입 속도를 조절하여 일정 속도로 투입하는 것 일 수 있다. 예를 들어 상기 체류 시간은 10 시간일 수 있고, 상기 체류시간이 5 시간 미만인 경우에는 전체 생산성이 감소할 수 있고, 15 시간을 초과하는 경우에는 입자 형성이 어려워지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0036] 일 실시예에서 상기 반응기에는 증류수가 담겨있을 수 있고, 상기 제1 금속염 용액은 증류수가 담긴 상기 반응기 내부로 투입되는 것일 수 있다. 상기 제1 단계 및 제2 단계의 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액 투입 공정은 상기 제1 금속염 용액을 먼저 일정 시간 투입하다가, 동시에 상기 제2 금속염 용액을 투입하는 것 또는 상기 제1 금속염 용액을 투입하면서 동시에 상기 제2 금속염 용액을 투입하는 것일 수 있다. 또는 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 혼합한 다음에 반응기에 투입할 수 있다.
- [0037] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액은 니켈(Ni), 망간(Mn) 및 코발트(Co) 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어 니켈 또는 니켈 및 코발트를 포함하는 것 일 수 있다. 또한 예를 들어 황산니켈(NiSO<sub>4</sub>), 황산코발트(CoSO<sub>4</sub>), 질산니켈, 질산코발트 등의 금속염들을 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어 니켈, 코발트 기반의 수산화물을 사용할 수 있다.
- [0038] 일 실시예에서 상기 제2 금속염 용액은 비전이금속 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga) 및 인듐(In) 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 예를 들어 상기 제2 금속염 용액은 니켈(Ni), 망간(Mn), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 아연(Zn), 주석(Sn), 칼슘(Ca), 게르마늄(Ge), 갈륨(Ga), 인듐(In) 중에서 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 제2 금속염은 예를 들어 수산화알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>), 수산화마그네슘, 황산칼슘 등을 이용하여 제조할 수 있으며, 상기 제2 금속염 용액은 상기 제1 금속염 용액의 성분을 일부 포함할 수 있다. 질화알루미늄(Aluminium nitrate, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 용액을 공침법에 사용하는 경우에는 침전 반응이 저하되고 성장이 느려지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0039] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액 내의 금속염의 농도는 1.5 M 내지 2.5 M 일 수 있다. 예를 들어 상기 금속염의 농도가 1.5 M 미만인 경우에는 전체 수율이 감소하는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 금속염의 농도가 2.5 M를 초과하는 경우에는 점도가 높아지고, 반응성이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다.

- [0040] 일 실시예에서 상기 제2 금속염 용액 내의 금속염 농도는 0.01 M 내지 2.0 M 일 수 있다. 예를 들어 금속염 농도가 0.01 M 미만인 경우에는 전체적으로 첨가되는 금속의 양이 너무 적기 때문에 생산 속도가 낮아질 수 있고, 2.0 M을 초과하는 경우에는 안정적인 콜로이드 형성이 어려울 수 있다.
- [0041] 일 실시예에서 상기 제2 금속염 용액은 습식제분공정을 통해 제조된 분말분쇄 용액일 수 있고, 상기 분말분쇄 용액 내에 분말 농도는 0.01 wt% 내지 50.0 wt%일 수 있다.
- [0042] 일 실시예에서 상기 제4 단계에서 수소이온농도를 pH 10 이상으로 조절할 수 있고, 예를들어 pH 10 내지 pH 12로 조절할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 금속복합체의 제조 방법은 상기 반응기 내부로 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 투입하는 투입 속도를 조절함으로써, 상기 반응기 내부에 상기 혼합 용액의 물비를 조절하는 것 일 수 있다. 또는 상기 제1 금속염 및 상기 제2 금속염 용액의 농도를 조절하여 물비를 조절할 수 있다. 상기 제2 금속염 용액의 경우는 서로 다른 농도의 나노콜로이드 용액을 제조하고, 각각의 비율을 조절하여 혼합함으로써 물비를 조절할 수 있다.
- [0044] 일 실시예에서 상기 제4 단계는 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 이용하는 것일 수 있다. 상기 수산화나트륨 용액은 1.0 wt% 내지 30.0 wt% 수산화나트륨 용액일 수 있고, 상기 혼합 용액에 첨가하여 수소이온농도 (pH)를 조절할 수 있고, 수산화나트륨을 첨가함으로써 반응 온도가 50 °C 내지 70 °C가 되도록 조절할 수 있다. 상기 암모니아 수용액은 5.0 wt% 내지 50.0 wt% 암모니아 수용액일 수 있고, 예를 들어 28.0 wt%의 암모니아 수용액일 수 있다. 상기 혼합 용액의 성분 물비는 암모니아를 기준으로 상기 혼합 용액이 0.5 내지 2.0 비율이 되도록 일정 속도로 투입하는 것일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 다른 금속복합체의 제조방법은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 포함하는 제1 금속염 용액을 반응기에 투입하는 제1 단계; 상기 반응기에 알루미늄(Al)을 포함하는 제2 금속염 용액을 투입하는 제2 단계; 상기 반응기 내에 상기 제1 금속염 용액 및 상기 제2 금속염 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 제3 단계; 수산화나트륨 용액 및 진한 암모니아 수용액을 이용하여 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 수소이온농도를 pH 10 이상으로 조절하는 제4 단계; 및 상기 제4 단계 이후, 상기 혼합 용액을 거르고, 증류수 세척 및 120 °C에서 건조하는 제5 단계를 포함한다.
- [0046] 일 실시예에서 상기 반응기는 다양한 반응기를 사용할 수 있으며, 이에 제한하는 것은 아니나 연속반응기 일 수 있고, 예를 들어 CSTR 연속 반응기를 사용할 수 있다. 일 실시예에서 상기 반응기의 스테어링 속도는 이에 제한하는 것은 아니나, 300 RPM 이상일 수 있고, 예를 들어 300 RPM 내지 700 RPM일 수 있다. 일 실시예에서 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 체류 시간은 1 시간 내지 15 시간일 수 있다. 예를 들어 10 시간일 수 있고, 상기 체류 시간이 1 시간 미만인 경우에는 전체 생산성이 감소할 수 있고, 15 시간을 초과하는 경우에는 입자 형성이 어려워지는 문제점이 발생될 수 있다.
- [0047] 일 실시예에서 상기 반응기에는 증류수가 담겨있을 수 있고, 상기 제1 금속염 용액은 증류수가 담긴 상기 반응기 내부로 투입되는 것일 수 있다. 상기 제1 금속염 용액을 먼저 일정 시간 투입하다가, 상기 제2 금속염 용액을 추가로 투입하여, 동시에 상기 제1 및 제2 금속염 용액을 함께 투입하는 것일 수 있다.
- [0048] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액은 예를 들어 황산니켈( $\text{NiSO}_4$ ), 황산코발트( $\text{CoSO}_4$ ), 수산화니켈, 수산화코발트 등과 같은 금속염들을 이용하여 제조할 수 있고, 상기 제2 금속염 용액은 상기 제1 금속염 용액의 성분을 일부 포함할 수 있으며, 수산화알루미늄( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )을 이용하여 제조할 수 있다.
- [0049] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액 내의 금속염 농도는 1.5 M 내지 2.5 M 일 수 있다. 예를 들어 금속염의 농도가 1.5 M 미만인 경우에는 전체 수율이 감소하는 문제점이 발생할 수 있고, 2.5 M를 초과하는 경우에는 점도가 높아지고, 반응성이 감소하는 문제점이 발생할 수 있다. 일 실시예에서 상기 제2 금속염 용액 내의 금속염 농도는 0.01 M 내지 2.0 M 일 수 있다. 예를 들어 금속염 농도가 0.01 M 미만인 경우에는 전체적으로 첨가되는 금속의 양이 너무 적기 때문에 생산속도 및 생산효율이 저하될 수 있고, 2.0 M을 초과하는 경우에는 안정적인 콜로이드 형성이 어려울 수 있다.
- [0050] 상기 금속복합체의 제조 방법은 상기 반응기 내부로 상기 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액을 투입하는 속도를 조절함으로써, 상기 반응기 내부에 상기 혼합 용액의 물비를 조절하는 것일 수 있다. 일 실시예에서 상기 혼합 용액의 니켈, 코발트 및 알루미늄의 물비는 0.8 내지 1, 0 내지 0.2 및 0 내지 0.2 일 수 있다. 예를 들어 니켈, 코발트 및 알루미늄의 물비는 0.86, 0.12 및 0.02 일 수 있다.

- [0051] 일 실시예에서 상기 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액을 일정한 속도로 투입하여 상기 반응기 내부에 상기 혼합 용액의 물비를 조절하는 것 일 수 있다.
- [0052] 일 실시예에서 상기 제4 단계는 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 이용하는 것일 수 있다. 상기 수산화나트륨 용액은 20 wt% 수산화나트륨 용액일 수 있고, 상기 혼합 용액에 첨가하여 pH를 조절할 수 있으며, 반응 온도가 50 ℃ 내지 70 ℃가 되도록 조절할 수 있다. 상기 암모니아 수용액은 5 wt% 내지 50 wt% 암모니아 수용액일 수 있고, 예를 들어 28 %의 암모니아 수용액이 사용될 수 있다. 암모니아와 상기 혼합 용액의 비율은 암모니아를 기준으로 상기 혼합 용액의 비율이 0.5 내지 2.0가 되도록 일정 속도로 투입하는 것일 수 있다.
- [0053] 예를 들어 본 발명의 금속복합체 제조 방법은 니켈, 코발트를 주된 금속염으로 포함하는 제1 금속염 용액을 증류수가 담긴 반응기 내에 투입하는 단계와 상기 제1 금속염 용액의 투입과 동시에, 알루미늄, 망간, 아연, 주석, 칼슘, 게르마늄, 갈륨 등을 양이온과 결합한 수산화물, 산화물, 질소화합물, 불소화합물 및 인산화합물에서 선택된 적어도 하나 이상(예를 들어 1 내지 3 개)의 원소를 포함하는 분말의 습식제분공정을 통해서 농도가 다른 두 가지 분말분쇄 용액(나노 콜로이드 용액)을 제조하여 각각의 중심부 형성용 분말분쇄 용액과 표면부 형성용 분말분쇄 용액의 혼합 비율이 100 wt% : 0 wt% 에서 0 wt% :100 wt% 까지 점진적으로 변화할 수 있도록 상기 용액들을 혼합하여 하기 M1, M2 및 M3의 농도는 중심부에서부터 표면부까지 연속적인 농도 구배를 가질수 있도록 상기 반응기 내에 투입하는 단계 및 수산화나트륨 용액 및 암모니아 수용액을 상기 반응기 내에 투입하면서 상기 반응기 내에 투입된 제1 금속염 용액 전체의 수소이온농도를 pH 10 이상, 예를 들어 pH 10 내지 pH 12로 조절함으로써, 아래의 화학식 1로 표시되는 금속복합체(니켈 복합 수산화물 전구체) 입자를 침전시킬 수 있다.
- [0054] [화학식 1]
- [0055]  $Ni_{1-w-x-y-z}Co_wM1_xM2_yM3_z(OH)_{2-p}X_p,$
- [0056] 상기 화학식 1의 M1, M2 및 M3은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge, Ga 중에 하나이며, 상기 X는 F, N, P 중에 하나이고, 상기 w는 0.01 내지 0.2, 상기 x, y 및 z는 x+y+z가 0 내지 0.1, 상기 p는 0 내지 0.1이다.
- [0057] 본 발명의 양극활물질의 제조방법은 본 발명의 금속복합체의 제조 방법을 통해서 제조된, 연속적인 금속 농도 구배를 갖는 금속복합체를 리튬염과 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 500 ℃ 이상의 고온에서 5 시간 이상 소성시키는 단계;를 포함한다.
- [0058] 상기 리튬염은 이에 제한하는 것은 아니나 예를들어 수산화리튬(LiOH)을 사용할 수 있고, 상기 혼합물의 상기 금속복합체와 상기 리튬의 성분 비율은 금속복합체를 기준으로 리튬의 물비가 0.8 내지 1.5 일 수 있다. 예를 들어 금속복합체를 기준으로 리튬의 물비는 1.05일 수 있다.
- [0059] 일 실시예에서 상기 500 ℃ 이상의 고온은 600 ℃ 내지 900 ℃일 수 있고, 예를 들어 730 ℃ 일 수 있다.
- [0060] 일 실시예에서 소성시키는 단계는 5 시간 내지 30 시간 수행할 수 있으며, 예를 들어 10 시간 동안 수행될 수 있고, 일 실시예에서 상기 소성시키는 단계는 대기분위기 또는 산소분위기하에서 수행될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 금속복합체는 중심부에서부터 표면부로 갈수록 원소의 연속적인 농도 구배를 통해 표면 안정성이 증가된, 하기 화학식 1로 나타내는 금속복합체로,
- [0062] [화학식 1]
- [0063]  $Ni_{1-w-x-y-z}Co_wM1_xM2_yM3_z(OH)_{2-p}X_p,$
- [0064] 상기 화학식 1의 M1, M2 및 M3은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Zr, Sn, Ca, Ge 및 Ga 등에서 하나일 수 있고, 상기 X는 F, N, P등에서 하나일 수 있으며, 상기 w는 0.01 내지 0.2, 상기 x, y 및 z는 x+y+z가 0 내지 0.1, 상기 p는 0 내지 0.1 일 수 있다.
- [0065] 상기 금속복합체는 중심부에서부터 표면부까지 금속 원소의 연속적인 농도 구배에 의한 표면 안정화를 통해서 안정성이 증가될 수 있다. 따라서 재현성이 우수하고 양산성이 우수한 효과를 나타낼 수 있고, 이를 통해 양극재의 안정성 및 성능 개선 효과를 나타낼 수 있다.
- [0066] 중심부에서부터 표면부로 갈수록 니켈(Ni) 및 코발트(Co)의 농도가 연속적으로 감소하는 것을 특징으로 하는,

- [0067] 일 실시예에서 상기 금속복합체는 중심부에서부터 표면부로 갈수록 연속적으로 니켈(Ni) 및 코발트(Co)의 농도가 감소하고, 동시에 상기 M1, M2 및 M3의 농도는 중심부에서부터 표면부로 갈수록 연속적으로 증가할 수 있다.
- [0068] 일 실시예에서 상기 금속복합체는 입자 크기가 1  $\mu\text{m}$  내지 300  $\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [0069] 본 발명의 다른 목적을 위한 양극활물질은 입자 중심부로부터 표면부까지 연속적인 금속 농도 구배를 가질 수 있다.
- [0070] 일 실시예에서 상기 금속복합체를 포함하는 상기 양극활물질은 중심부로부터 표면부로 갈수록 연속적으로 니켈(Ni) 및 코발트(Co)의 농도가 감소하고, 상기 M1, M2 및 M3의 농도는 중심부로부터 표면부로 갈수록 연속적으로 증가하는 것일 수 있다.
- [0071] 상기 금속복합체는 니켈 및 코발트의 농도가 중심부에서부터 표면부로 갈수록 점진적으로 감소하는 것일 수 있고, 알루미늄 등의 농도가 중심부에서 표면부로 갈수록 점진적으로 증가하는 것일 수 있다.
- [0072] 일 실시예에서 상기 양극활물질의 표면적은 0.1  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 2.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 입자 크기는 1  $\mu\text{m}$  내지 30  $\mu\text{m}$  일 수 있다. 예를 들어 상기 양극활물질의 입자 크기는 9  $\mu\text{m}$  일 수 있다.
- [0073] 본 발명의 2차 전지는 상기 본 발명의 양극활물질을 포함할 수 있다.
- [0074] 본 발명은 리튬 이차 전지용(Li-ion battery) 니켈 함유 금속복합체(또는 금속 복합 산화물), 이를 포함하는 양극활물질 및 이들의 제조 방법에 관한 것으로, 공침법(co-precipitation)을 이용하여 리튬 이차 전지용으로 니켈함량이 높은 다성분 금속산화물계 양극활물질을 제조하는데 있어서, 주된 용량을 발현하는 니켈 금속을 포함하는 용액 및 양극재 특성을 개선시키기 위해 습식제분공정(wet milling)을 통해 제조된 금속 수산화물 용액을 이용하여 연속적인 농도구배를 가지도록 안정적으로 투입함으로써, 종래의 공침법보다 입자의 크기 개선, 평균 밀도 증가, 양극 특성 개선 등의 효과를 갖는 양극재에 관한 기술이다.
- [0075] 본 발명은 공침법을 이용하여 리튬 이차 전지용 니켈 함유 다성분 금속복합체(또는 금속산화물계) 고용량 양극활물질 제조를 용이하게 할 수 있고, 평균 입도를 균일하게 할 수 있으며, 미분을 감소시켜 양극재 성능을 개선할 수 있다.
- [0076] 종래의 공침법을 이용한 기술은 다성분계 공침 용액을 하나만 사용하거나 알루미늄 등을 포함하는 안정적인 나노콜로이드 입자를 pH 조절을 통해 형성하는 방법이거나, 농도 구배가 없는 입자가 제조되는 방법이었다.
- [0077] 본 발명은 한 개의 주된 금속염 용액(예를 들어, 제1 금속염 용액)의 투입과 동시에, 다양한 기능성 양이온/음이온을 함유하여 양극 물질의 기능을 개선할 수 있는 성분의 고체 시료(분말)의 습식제분 공정을 통해 농도가 다른 2 가지 이상의 용액을 형성하고(예를 들어 서로 다른 농도의 나노콜로이드 용액으로, 하나는 중심부 형성용, 다른 하나는 표면부 형성용 일 수 있다.), 이를 일정 비율로 투입함으로써, 종래의 분리투여법이 가진 단점을 개선할 수 있고 다양한 기능성 성분들을 선택적이며 연속적인 농도 구배를 가지도록 안정적으로 투입하는 제조 방법을 제공하고 있어 고용량/고성능 발현이 가능한 리튬 이차 전지용 니켈 함유 금속복합체를 제공할 수 있다.
- [0078] 상기 금속복합체 제조 방법은 니켈, 망간, 코발트 등의 침전 영역이 유사한 금속염을 포함하는 제1 금속염 용액, 그리고 알루미늄 등을 결합한 화합물 등의 분말의 습식 분쇄를 통해 제조된 제2 금속염 용액을 반응기에 투입함으로써, 미분을 효과적으로 제거하고, 생성된 입자 내에서 니켈과 코발트의 농도는 상기 금속복합체의 입자 중심부로부터 표면부로 갈수록 연속적인 농도구배를 가지면서 감소하고, M1 내지 M3의 농도는 상기 중심부에서부터 상기 표면부로 갈수록 연속적인 농도구배를 가지면서 증가하는 것을 특징으로 하며, 기존의 분말분쇄 용액을 이용한 공침법의 장점인 침전 영역에 구애받지 않고 다양한 기능성 성분들을 효과적으로 분포시키는 효과를 가지며, 양극재 성능의 안정성을 증가시킬 수 있다.
- [0079] 다양한 금속들의 경우, 분리 투여 용액이 초기 도입자(다시말해서, 금속복합체) 형성에 있어서 영향을 미치는 문제점 때문에, 양산화에 어려움이 있었다. 본 발명에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해서, Ni, Mn, Co 등의 침전 영역이 유사한 금속염을 포함하는 제1 금속염 용액을 제조할 수 있고 Al 등과 같이 침전 수소이온농도(pH) 영역이 다른 금속염을 습식제분공정을 통해 제조한 분말 분쇄 용액을 제2 금속염 용액으로써 제조할 수 있다. 상기 제1 금속염 용액이 투입되고 일정 시간이 지난 후부터 일정 비율로 혼합하는 분리 투여를 할 수 있다. 상기 분리 투여에 의해 중심부에서 표면부까지 농도 구배를 갖는 적절한 구형의 전구체, 다시말해서 금속복합체가 형성이 될 수 있고, 표면부에 증가하는 Al 등과 같은 다양한 2차 금속의 농도는 양극재의 안정성을 증가시키는

효과를 가져온다.

[0080] 이하 본 발명의 실시예들에 대해 상술한다. 다만, 하기 실시예들은 본 발명의 일부 실시 형태에 불과한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0081] **실시예 1(금속복합체 제조)**

[0082] Ni/Co 몰비가 0.88/0.12가 되도록 금속염  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ 을 이용하여 제1 금속염 용액을 제조하였다. 이와 분리된 제2 금속염 용액으로써,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  분말을 습식제분하여 나노 크기의 입자를 포함하는 나노콜로이드 용액(분말 분쇄 용액)을 제조하였다. 상기 나노콜로이드 용액은 서로 다른 농도의 중심부 형성용 나노콜로이드 용액과 표면부 형성용 나노콜로이드 용액을 각각 제조하여 혼합하여 사용하였다.

[0083] 상기 두 가지 금속염 용액 중에서, 제1 금속염 용액을 CSTR 연속 반응기에 먼저 투입하였다. 투입 후 3 시간 내지 6 시간 사이에, 상기 제2 금속염 용액을 상기 반응기에 투입하여 혼합 용액을 제조하였다. 이때, 중심부 형성용 나노콜로이드 용액과 표면부 형성용 나노콜로이드 용액을 일정한 비율로 혼합하면서 투입하였고, 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액의 투입 속도를 조절하여, 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 Ni/Co/Al 몰비가 0.86/0.12/0.02가 되도록 하였다. 동시에 20 wt% 수산화나트륨( $\text{NaOH}$ ) 용액 및 진한 암모니아 수용액을 투입하였다. 상기 혼합 용액의 수소이온농도가 pH 10 내지 pH 12가 되도록 수산화나트륨 용액의 투입량을 조절하였다. 상기 반응기의 스테어링 속도(stirring speed)는 300 RPM 내지 700 RPM으로 조절하였으며, 전체 용액의 체류 시간은 10 시간 정도가 되도록 투여량을 조절하였다.

[0084] 이 후, CSTR 연속 반응기에서 용액을 받아 이를 걸러준 다음, 증류수로 충분히 세척하였고, 이를 120 °C의 오븐에서 건조하여 금속복합체(니켈 복합수산화물)을 제조하였다(금속복합체 1). 상기 금속복합체는 양극활물질의 전구체일 수 있다.

[0085] **실시예 2(금속복합체 제조)**

[0086] Ni/Co 몰비가 0.88/0.12가 되도록 금속염  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ 을 이용하여 제1 금속염 용액을 제조하였다. 이와 분리된 제2 금속염 용액으로써,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  분말을 습식제분하여 나노 크기의 입자를 포함하는 나노콜로이드 용액을 제조하였다.

[0087] 상기 두 가지 금속염 용액 중에서, 제1 금속염 용액을 CSTR 연속 반응기에 먼저 투입하였다. 투입 후 6 시간이 지난 다음, 상기 제2 금속염 용액을 상기 반응기에 투입하여 혼합 용액을 제조하였다. 이때, 각 용액들을 일정한 비율로 혼합하면서 투입하였다. 제1 금속염 용액 및 제2 금속염 용액의 투입 속도를 조절하여, 상기 반응기 내에 상기 혼합 용액의 Ni/Co/Al의 몰비가 0.86/0.12/0.02가 되도록 하였다. 동시에 20 wt% 수산화나트륨 용액 및 진한 암모니아 수용액을 투입하였다. 상기 혼합 용액의 수소이온농도가 pH 10 내지 pH 12가 되도록 수산화나트륨 용액의 투입량을 조절하였다. 또한, 상기 반응기의 스테어링 속도(stirring speed)는 300 RPM 내지 700 RPM으로 조절하였으며, 전체 용액의 체류 시간은 10 시간 정도가 되도록 투여량을 조절하였다.

[0088] 이 후, CSTR 연속 반응기에서 용액을 받아 이를 걸러준 다음, 증류수로 충분히 세척하였고, 이를 120 °C의 오븐에서 건조하여 금속복합체를 제조하였다(금속복합체 2). 상기 금속복합체는 양극활물질의 전구체로 사용될 수 있다.

[0089] **실시예 3(비교예 1)**

[0090] 금속염  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CoSO}_4$ 를 이용하여 제1 금속염 용액을 제조하고,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 이용하여 제2 금속염 용액(분말분쇄 용액)을 제조한 다음, 상기 두 용액을 동시에 CSTR 연속 반응기에 투입하여 혼합 용액을 제조하였다. 상기 두 용액의 투입 속도를 조절하여 상기 혼합 용액의 Ni/Co/Al 몰비가 0.86/0.12/0.02가 되도록 하였다. 동시에 상기 혼합 용액에 20 wt% 수산화나트륨 용액, 진한 암모니아 용액을 투입하였다. 이때, 반응기 내부의 상기 혼합 용액의 수소이온농도가 pH 11 내지 pH 13이 되도록 수산화나트륨 용액의 투여량을 조절하였다. 상기 반응기의 스테어링 속도(stirring speed)는 300 RPM 내지 700 RPM으로 조절하였으며, 전체 용액의 체류 시간은 10 시간 정도가 되도록 투여량을 조절하였다.

[0091] 이 후, CSTR 연속 반응기에서 용액을 받아 이를 걸러준 다음, 증류수로 충분히 세척하였고, 이를 120 °C의 오븐에서 건조하여 금속복합체를 제조하였다(금속복합체 3). 상기 금속복합체는 양극활물질의 전구체일 수 있다.

[0092] **실시예 4(양극활물질 제조)**

[0093] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1을 통해서 제조된 금속복합체들을 리튬염으로 LiOH를 사용하여, Li와 금속 복합체와의 몰비가 1.05/1.0이 되도록 각각 혼합하였고 이를 산소 분위기하에서 730 ℃, 10 시간 내지 20 시간 반응시켰다.

[0094] **실시예 5(제조예 1 : 양극활물질 리튬이온전지 제조)**

[0095] 상기 실시예 4에 의해 제조된 3 가지 양극활물질 각각과 바인더인 PVDF(Polyvinylidene Fluoride), 도전제인 텐 카블랙(상업명 : super p)을 94:3:3의 비율로 혼합하였다. 혼합한 후에, 이를 알루미늄 집전체로 코팅한 다음, 건조시키고 롤프레스(roll press)하여 제조된 전극을 사용하여 코인셀을 제조하였다. 이때 전해질은 1M LiPF<sub>6</sub> EC/EMC(1:2)를 이용하였다.

[0096] **결과**

[0097] 도 1은 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 금속복합체에 대한 도면이다. 도 1을 보면 본 발명의 금속복합체를 그림으로 간단하게 나타낸 것으로, 상기 금속복합체의 중심부에서 표면부로 갈수록 알루미늄의 농도가 증가하는 것을 나타내고 있다.

[0098] 도 2 내지 도 6은 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 금속복합체에 대한 도면들이다. 구체적으로 도 2 내지 도 4는 각각 본 발명에서 나타낸 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3(비교예 1)을 통해서 제조된 금속복합체 입자를 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 사용하여 입자의 크기 및 분포 등을 나타낸 것이다. 도 2 내지 도 4를 보면, 크기가 1 μm 내지 20 μm 정도인 금속복합체를 확인할 수 있고, 비교예를 통해 제조된 경우보다 본 발명의 실시예 1 및 2를 통해 제조된 입자의 경우 더 균일하게 입자가 형성된 것을 알 수 있고, 입자들이 고르게 형성된 것을 확인 할 수 있다.

[0099] 구체적으로 도 5 및 도 6은 구체적으로 본 발명에 따른 실시예 1 및 2를 통해 제조된 금속복합체들의 단면을 전자현미분석기(EPMA, Electron Probe Micro-. Analyzer)를 통해 성분 분석한 결과를 나타낸 것이다. 실시예 1과 실시예 2를 통해 제조된 상기 금속복합체 입자를 도 2 및 도 3에 나타낸 것처럼, SEM 이미지들만 비교하면 유사하게 보이지만, 도 5 및 도 6을 보면, 실시예 1에서 나타내고 있는 금속복합체 1이 실시예 2에서 나타내고 있는 금속복합체 2보다 더 중심부에서부터 알루미늄이 존재하는 것을 알 수 있다.

[0100] 도 7 내지 도 9는 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 양극활물질에 대한 도면들이다. 구체적으로 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 금속복합체를 이용하여 제조된 양극활물질의 주사전자현미경 이미지를 나타낸 것으로, 도 7 내지 도 9를 보면, 각각의 양극활물질 모두 평균 입경이 9 μm 이상인 것을 알 수 있고, 미분량이 감소하는 것을 알 수 있다.

[0101] 도 10 내지 도 13은 본 발명의 일 실시예를 통해 제조된 코인셀에 대한 도면들이다. 구체적으로 도 9 내지 도 13 는 실시예 5를 통해서 제조된 코인셀의 초기 충방전 곡선을 나타낸 것으로, 충전 시에는 4.3 V 정전류/정전압 방식으로 1/20 C의 조건으로 수행하였다.

[0102] 아래의 표 1을 참조하면, 실시예 1을 통해 제조된 양극재의 경우, 초기 효율이 92 % 정도로 우수하고, 0.1 C-rate에서 가역적 충방전 용량이 208 mAh/g 정도로 확인되었고, 4 C의 속도에서 0.1 C의 속도 대비 71.2 %의 우수한 속도 특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 사이클 테스트 또한 50 번째 사이클에서 96.7 %의 뛰어난 안정성을 보였으며, 이는 실시예 2와 비교예 1 보다 우수한 것으로 확인되었다.

**표 1**

[0103]

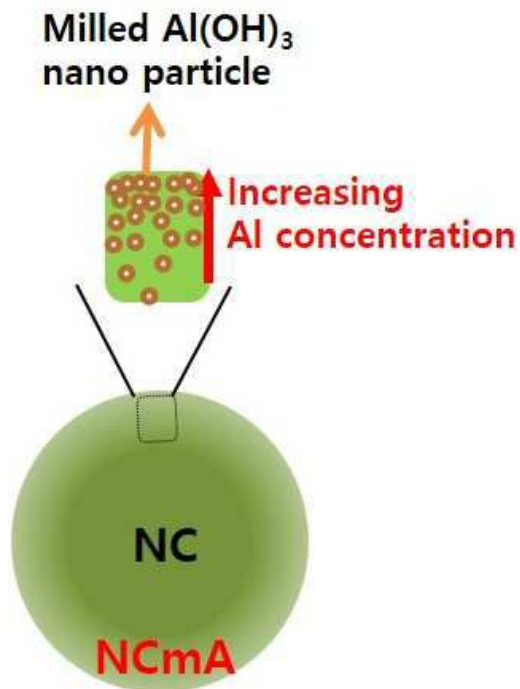
| 구분          | C-rate    | 충방전용량<br>(mAh/g) | 쿨롱효율<br>(%) | Rate 효율(%)<br>(4C vs. 0.1C) | Cycle 효율(%)<br>(50 <sup>th</sup> vs. 1 <sup>st</sup> ) |
|-------------|-----------|------------------|-------------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|
| 실시예1<br>양극재 | 0.1C/0.1C | 219/202          | 92.2        | 71.2                        | 96.7                                                   |
|             | 0.5C/0.1C | 198/208          | 105.1       |                             |                                                        |
|             | 0.5C/0.2C | 202/199          | 98.5        |                             |                                                        |
|             | 0.5C/0.5C | 196/190          | 96.9        |                             |                                                        |
|             | 0.5C/1.0C | 188/183          | 97.3        |                             |                                                        |
|             | 0.5C/2.0C | 182/174          | 95.6        |                             |                                                        |
|             | 0.5C/4.0C | 173/148          | 85.5        |                             |                                                        |

|             |           |         |       |      |      |
|-------------|-----------|---------|-------|------|------|
| 실시예2<br>양극재 | 0.1C/0.1C | 225/195 | 86.7  | 74.1 | 92.6 |
|             | 0.5C/0.1C | 196/201 | 102.6 |      |      |
|             | 0.5C/0.2C | 202/196 | 97.0  |      |      |
|             | 0.5C/0.5C | 196/188 | 95.9  |      |      |
|             | 0.5C/1.0C | 189/182 | 96.3  |      |      |
|             | 0.5C/2.0C | 182/169 | 92.9  |      |      |
|             | 0.5C/4.0C | 170/149 | 87.6  |      |      |
| 비교예1<br>양극재 | 0.1C/0.1C | 207/176 | 85.0  | 77.3 | 68.5 |
|             | 0.5C/0.1C | 175/172 | 98.3  |      |      |
|             | 0.5C/0.2C | 171/163 | 95.3  |      |      |
|             | 0.5C/0.5C | 163/155 | 95.1  |      |      |
|             | 0.5C/1.0C | 156/150 | 96.2  |      |      |
|             | 0.5C/2.0C | 151/144 | 95.4  |      |      |
|             | 0.5C/4.0C | 145/133 | 91.7  |      |      |

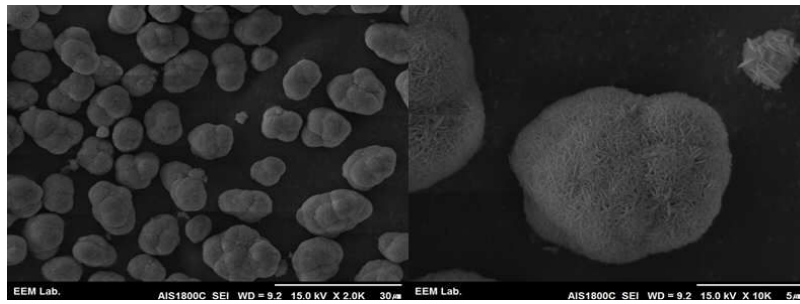
[0104] 상기에서는 첨부된 도면 및 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

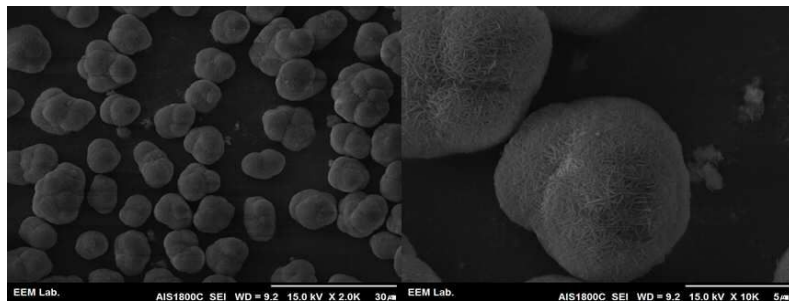
도면1



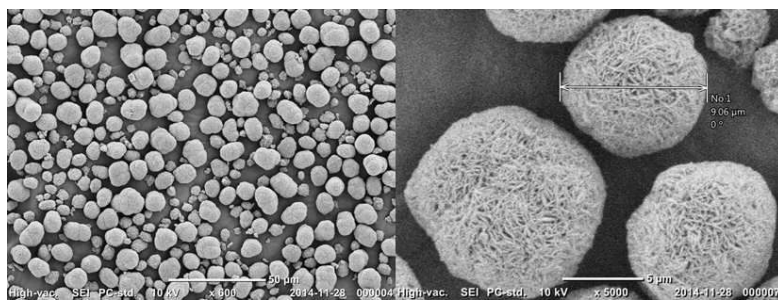
도면2



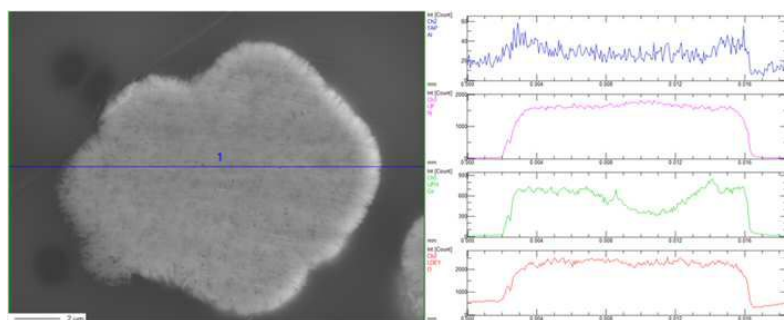
도면3



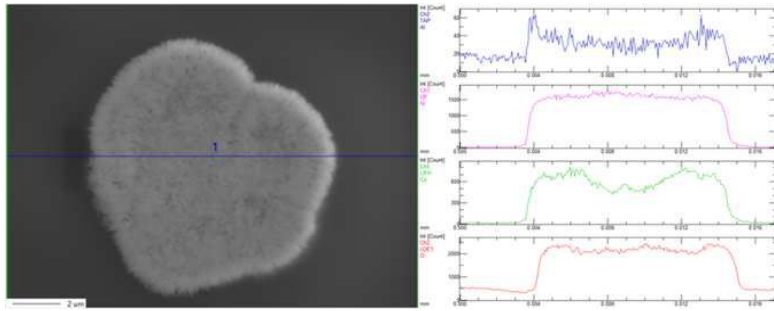
도면4



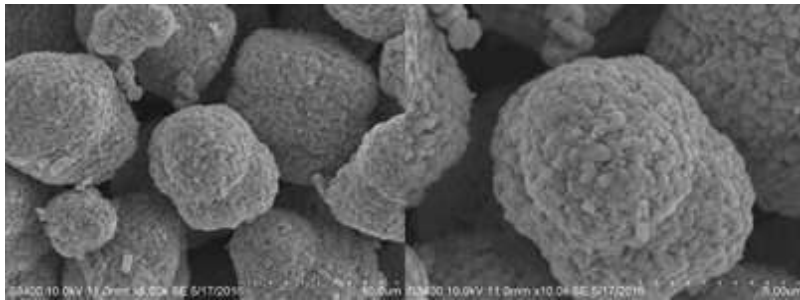
도면5



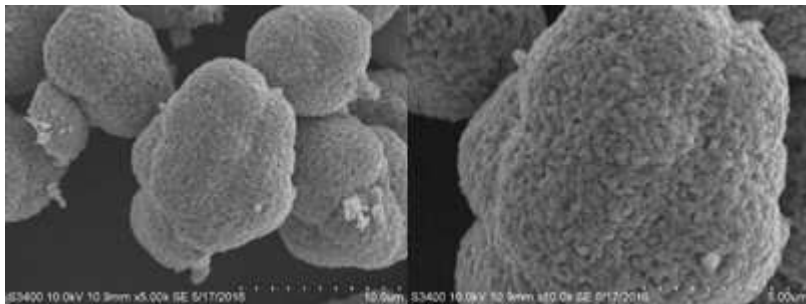
도면6



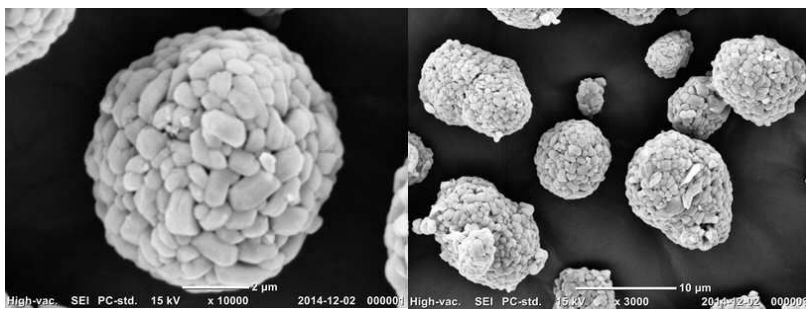
도면7



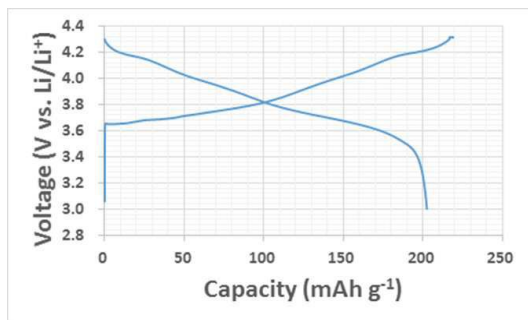
도면8



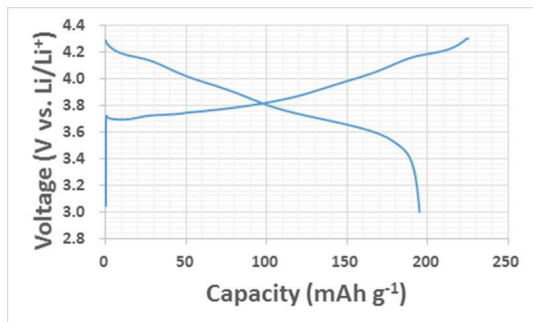
도면9



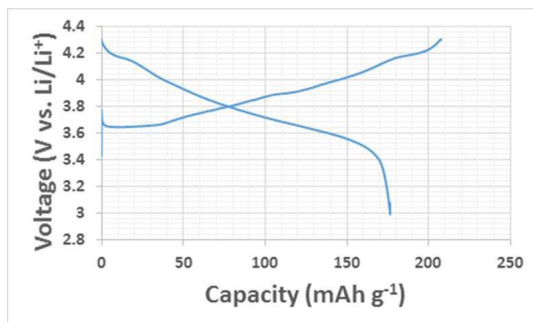
도면10



도면11



도면12



도면13

