



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0057864
(43) 공개일자 2018년05월31일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/131</i> (2010.01) <i>H01M 4/505</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/525</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/366</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0156240
 (22) 출원일자 2016년11월23일
 심사청구일자 2016년11월23일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 조재필
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김준혁
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|--|---|

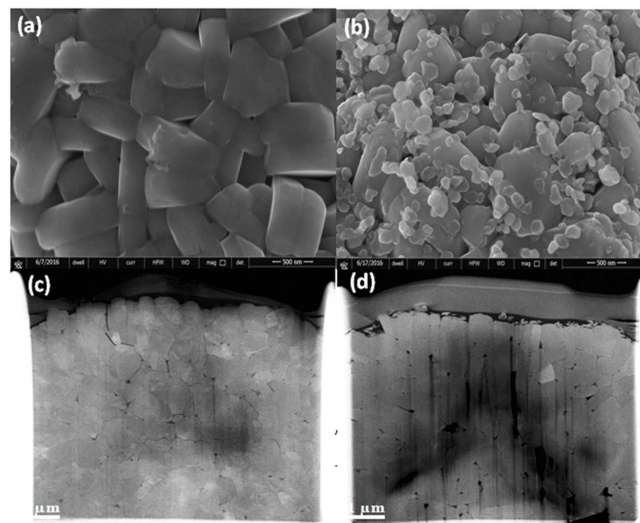
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 내부 코어; 및 상기 내부 코어 상에 형성되는 코팅층;을 포함하고, 상기 내부 코어는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 코팅층은 전이금속을 포함하고, 상기 전이금속은 상기 내부 코어로부터 상기 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 갖는 것일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

명세서

청구범위

청구항 1

내부 코어; 및

상기 내부 코어 상에 형성되는 코팅층;

을 포함하고,

상기 내부 코어는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 코팅층은 전이금속을 포함하고,

상기 전이금속은 상기 내부 코어로부터 상기 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 갖는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 내부 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.8 < a \leq 1.5$ 이고, M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.

청구항 3

제1항에 있어서,

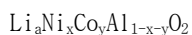
상기 내부 코어는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 내부 코어는 1 차 입자들이 응집되어 2 차 입자가 구형을 이루는 구조이고, 상기 2 차 입자의 평균 입경은 $5 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 인 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, $0 < a \leq 1$ 이고, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 100 nm 내지 3 μm 인 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅층은, 스핀넬 구조(spinel structure), 층상 구조(layered structure) 또는 이 둘 모두의 구조를 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 내부 코어 및 상기 코팅층을 포함하는 전체 리튬 이차전지용 양극 활물질 내 Li/M 몰비율은 1 내지 2인 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 총 중량 대비 0.3 중량% 미만 잔류 리튬 화합물을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는, 리튬 이차전지.

청구항 11

리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 준비하는 단계; 및

리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 기계적 혼합 및 열처리하여, 리튬 전이금속 산화물 내부 코어 표면에 전이금속을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 기계적 혼합은 기계적 밀링, 믹서 및 핸드믹싱으로 이루어진 군에서 적어도 어느 하나에 의해 수행되는 것이고,

상기 기계적 밀링에 의한 혼합은 롤밀 (roll-mill), 볼밀 (ball-mill), 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill), 진동밀(vibrating mill) 및 제트 밀(jet-mill)을 이용하여 수행되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 열처리는 600℃ 내지 800℃의 온도 범위에서 수행되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 기계적 혼합 및 열처리는 동시 또는 순차적으로 수행되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 내부 코어는 하기 화학식 1 내지 하기 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.8 < a \leq 1.5$ 이고, M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임,

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 열처리에 의해 상기 전이금속이 상기 리튬 전이금속 산화물 상의 잔류 리튬 화합물 중 적어도 일부와 반응하여 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 물질로 전환되는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 4]



상기 화학식 4에서, $0 < a \leq 1$ 이고, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,

[화학식 5]



상기 화학식 5에서, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 잔류 리튬 화합물은 LiOH, Li_2CO_3 또는 이들의 혼합물인 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제11항에 있어서,

상기 열처리에 의해 상기 전이금속이 상기 리튬 전이금속 산화물의 외부에 도핑되고, 상기 전이금속의 함량은 상기 내부 코어로부터 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 갖는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제11항에 있어서,

상기 전이금속은, 전이금속의 설페이트, 아세테이트, 나이트레이트, 브로마이드, 요오다이드, 포스페이트, 카보네이트, 클로라이드, 옥사이드 및 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 1991년 Sony 社에 의해 상용화된 이후 모바일 IT 제품에서 시작하여 점차 중대형 전기 자동차

및 에너지 저장 시스템까지 다양한 분야에서 수요가 급증하고 있다. 그로 인해 더 저렴하고, 오래가며, 안전한 리튬 이차전지의 필요성이 높아지고 있다. 리튬 이차전지의 핵심원료 중 하나인 양극 소재는 리튬 이차전지 재료비의 40% 가량을 차지하며 전지의 성능과 안전성에 미치는 영향이 지대하다. 그러나 상용화된 층상 양극 활물질인 LiCoO_2 (LCO)의 주원료인 코발트는 고가이며 가격 불안정성, 환경 규제치가 높다는 점에서 제한적인 요소로 작용하고 있다. 따라서, 최근 중대형 이차전지용 양극 활물질로서 LCO와 같은 구조를 가지는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 및 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA)를 사용하며, 그 이유로는 원료 물질인 니켈이 저렴하고 높은 가역 용량을 가져 에너지 밀도를 증가시킬 수 있기 때문이다. 그러나, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 및 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) 표면에 존재하는 잔류 리튬 화합물(LiOH , Li_2CO_3)은 충/방전 시 이산화탄소 가스를 발생시키며, 이는 셀의 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 또한, 비슷한 사이즈의 Ni^{2+} 와 Li^+ 이온으로 인한 양이온 혼합 층(cation mixing layer)은 가역 용량 및 사이클 수명 저하를 초래할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 양극 활물질 표면에 존재하는 잔류 리튬을 제거함과 동시에 양이온 혼합 층(cation mixing layer)을 안정화시켜 전기화학 특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것에 있다.
- [0004] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0005] 일 실시예에 따르면, 내부 코어; 및 상기 내부 코어 상에 형성되는 코팅층;을 포함하고, 상기 내부 코어는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 코팅층은 전이금속을 포함하고, 상기 전이금속은 상기 내부 코어로부터 상기 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 갖는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0006] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:
- [0007] [화학식 1]
- [0008] Li_aMO
- [0009] 상기 화학식 1에서, $0.8 < a \leq 1.5$ 이고, M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.
- [0010] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다:
- [0011] [화학식 2]
- [0012] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0013] 상기 화학식 2에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임,
- [0014] [화학식 3]
- [0015] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0016] 상기 화학식 3에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임.
- [0017] 일 측에 따르면, 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 내부 코어는 1 차 입자들이 응집되어 2 차 입자가 구형을 이루는 구조이고, 상기 2 차 입자의 평균 입경은 5 μm 내지 25 μm 인 것일 수 있다.
- [0018] 일 측에 따르면, 상기 코팅층은 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 것인, 것일 수 있다:
- [0019] [화학식 4]

- [0020] Li_aMO_2
- [0021] 상기 화학식 4에서, $0 < a \leq 1$ 이고, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,
- [0022] [화학식 5]
- [0023] M_3O_4
- [0024] 상기 화학식 5에서, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.
- [0025] 일 측에 따르면, 상기 코팅층의 두께는 100 nm 내지 3 μm 인 것일 수 있다.
- [0026] 일 측에 따르면, 상기 코팅층은, 스피넬 구조(spinel structure), 층상 구조(layered structure) 또는 이 둘 모두의 구조를 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어 및 상기 코팅층을 포함하는 전체 리튬 이차전지용 양극 활물질 내 Li/M 몰비율은 1 내지 2인 것일 수 있다.
- [0028] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 총 중량 대비 0.3 중량% 미만 잔류 리튬 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0029] 다른 실시예에 따르면, 상기 일 실시예 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0030] 또 다른 실시예에 따르면, 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 준비하는 단계; 및 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 기계적 혼합 및 열처리하여, 리튬 전이금속 산화물 내부 코어 표면에 전이금속을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 일 측에 따르면, 상기 기계적 혼합은 기계적 밀링, 믹서 및 핸드믹싱으로 이루어진 군에서 적어도 어느 하나에 의해 수행되는 것이고, 상기 기계적 밀링에 의한 혼합은 롤밀 (roll-mill), 볼밀 (ball-mill), 고에너지 볼밀 (high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill), 진동밀(vibrating mill) 및 제트 밀(jet-mill)을 이용하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0032] 일 측에 따르면, 상기 열처리는 600℃ 내지 800℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0033] 일 측에 따르면, 상기 기계적 혼합 및 열처리는 동시 또는 순차적으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0034] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어는 하기 화학식 1 내지 하기 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다:
- [0035] [화학식 1]
- [0036] Li_aMO
- [0037] 상기 화학식 1에서, $0.8 < a \leq 1.5$ 이고, M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,
- [0038] [화학식 2]
- [0039] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0040] 상기 화학식 2에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임,
- [0041] [화학식 3]
- [0042] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0043] 상기 화학식 3에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임.
- [0044] 일 측에 따르면, 상기 열처리에 의해 상기 전이금속이 상기 리튬 전이금속 산화물 상의 잔류 리튬 화합물 중 적어도 일부와 반응하여 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 물질로 전환되는 것일 수 있다:

- [0045] [화학식 4]
- [0046] Li_aMO_2
- [0047] 상기 화학식 4에서, $0 < a \leq 1$ 이고, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,
- [0048] [화학식 5]
- [0049] M_3O_4
- [0050] 상기 화학식 5에서, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.
- [0051] 일 측에 따르면, 상기 잔류 리튬 화합물은 LiOH, Li_2CO_3 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0052] 일 측에 따르면, 상기 열처리에 의해 상기 전이금속이 상기 리튬 전이금속 산화물의 외부에 도핑되고, 상기 전이금속의 함량은 상기 내부 코어로부터 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 갖는 것일 수 있다.
- [0053] 일 측에 따르면, 상기 전이금속은, 전이금속의 설페이트, 아세테이트, 나이트레이트, 브로마이드, 요오다이드, 포스페이트, 카보네이트, 클로라이드, 옥사이드 및 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 내부 코어에서부터 코팅층 사이에 농도구배를 가지는 전이금속을 포함함으로써 리튬 이차전지의 용량특성을 개선시킬 수 있다. 양극 활물질 표면 및 내부에 존재하는 과량의 전이금속이 양이온 혼합층(cation mixing layer) 안정화 및 안정한 표면 구조를 확보할 수 있다. 또한 이산화탄소 가스를 방출시킬 수 있는 잔류 리튬 화합물 제거를 통하여 열적 안정성이 우수하며 용량 특성 및 상온, 고온 수명특성을 모두 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 따른 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 사진이다 ((a) 비교예 입자 표면, (b) 실시예 1 입자 표면, (c) 비교예 입자 내부, (d) 실시예 1 입자 내부).
- 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 따른 양극 활물질의 입자입자 표면에서의 농도구배 확인을 위한 분산형 X선(EDX) 분석결과 사진이다 ((a) 비교예, (b) 실시예 1).
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 코팅된 NCM 따른 양극 활물질의 입자입자 표면에서의 농도구배 확인을 위한 주사 분산형 X선(EDX) 분석결과 사진이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 코팅된 NCA 양극 활물질의 입자입자 표면에서의 에너지 분산형 분석(Energy Dispersive Spectroscopy EDS) 빨간색 원 포인트 맵핑 이미지이다.
- 도 5는 도 4의 다른 포인트 맵핑 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 코팅된 NCA 양극 활물질의 EDS 라인 스캔 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 입자입자 표면 위의 코팅 입자의 고분해능 투과 전자 현미경(HR-TEM) 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 입자입자 표면 위의 코팅 입자에 존재하는 스피넬 상 분석을 위한 고분해능 투과 전자 현미경(HR-TEM) 분석결과이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 입자입자 표면 위의 코팅 입자에 존재하는 층상 구조를 분석한 집속이온빔 주사전자현미경(Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy; FIB-SEM) 및 주사 투과전자현미경(STEM) 이미지이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 2에 따른 코팅된 NCA 양극 활물질의 입자입자 표면 위의 코팅 입자에 존재하는 층상 구조를 분석한 집속이온빔 주사전자현미경(FIB-SEM) 및 주사투과전자현미경(STEM) 이미지이다.

도 11은 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다 ((a) 25℃, (b) 60℃).

도 12는 본 발명의 실시예 2 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다 (25℃).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0057] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0058] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0059] 이하, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 일 실시예에 따르면, 내부 코어; 및 상기 내부 코어 상에 형성되는 코팅층;을 포함하고, 상기 내부 코어는 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 코팅층은 전이금속을 포함하고, 상기 전이금속은 상기 내부 코어로부터 상기 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 갖는 것인, 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다. 리튬 이차전지용 양극 활물질 표면의 코팅층은 전이금속이 과량 존재하는 것으로서, 리튬 이차전지용 양극 활물질 내부에 또한 전이금속이 도핑되어 전이금속 농도구배가 생성되는 것일 수 있다. 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 표면에 약 100 nm의 농도구배를 가지는 것일 수 있다.
- [0061] 일 측에 따르면, 상기 코팅층은 전이금속이 리튬 전이금속 산화물 상에 존재하는 잔류 리튬 화합물과 반응을 통하여 잔류 리튬을 저장할 수 있으며, 상기 코팅층은 양극 활물질 표면에 입자(particle) 또는 조각 형태를 포함하는 것일 수 있다. 상기 전이금속은, 전이금속이라면 모두 사용 가능하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다:
- [0063] [화학식 1]
- [0064] Li_aMO
- [0065] 상기 화학식 1에서, $0.8 < a \leq 1.5$ 이고, M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.
- [0066] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어는 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다:
- [0067] [화학식 2]
- [0068] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0069] 상기 화학식 2에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임,
- [0070] [화학식 3]
- [0071] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0072] 상기 화학식 3에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임.
- [0073] 일 측에 따르면, 상기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 내부 코어는 1 차 입자들이 응집되어 2 차 입자가 구형을 이루는 구조이고, 상기 2 차 입자의 평균 입경은 5 μm 내지 25 μm 인 것일 수 있다.

- [0074] 일 측에 따르면, 상기 코팅층은 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 것인, 것일 수 있다:
- [0075] [화학식 4]
- [0076] Li_aMO_2
- [0077] 상기 화학식 4에서, $0 < a \leq 1$ 이고, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,
- [0078] [화학식 5]
- [0079] M_3O_4
- [0080] 상기 화학식 5에서, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.
- [0081] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 평균 입경은 $5 \mu\text{m}$ 내지 $200 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 리튬 이차전지용 양극 활물질의 평균 입경이 상기 범위 내일 경우, 농도구배를 가지는 양극 활물질의 제조가 용이해지고, 리튬이온의 이동거리가 적절하여 효율 특성이 우수해진다.
- [0082] 일 측에 따르면, 상기 코팅층의 두께는 100 nm 내지 $3 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다. 상기 코팅층의 두께 범위에 따라 수명 특성과 출력 특성이 다소 변화될 수 있다.
- [0083] 일 측에 따르면, 상기 코팅층의 두께는 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질 반경에 대해, 30% 이하인 것일 수 있다. 상기 코팅층의 두께가 상기 범위 내일 경우 열적 안정성을 향상시킬 수 있다. 그러나, 상기 범위를 벗어나는 경우 방전 용량이 감소하게 된다.
- [0084] 일 측에 따르면, 상기 코팅층은, 스핀넬 구조(spinel structure), 층상 구조(layered structure) 또는 이 둘 모두의 구조를 포함하는 것일 수 있다. 상기 스핀넬 구조는, $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($a < 0.5$), $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)_3\text{O}_4$ 및 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)_3\text{O}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 층상 구조는, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 및 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 층상 구조는 능면정(rhombohedral) 상인 것일 수 있다. 이러한 각 상들은 각각 단독으로 존재하는 것일 수 있고, 각 상들이 공존하는 것일 수도 있다.
- [0085] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어 및 상기 코팅층을 포함하는 전체 리튬 이차전지용 양극 활물질 내 Li/M 몰비율은 1 내지 2인 것일 수 있다. 이는 최초 투입되는 원재료보다 Li이 탈리된 비율이며, 코팅층의 두께에 따라 변화될 수 있다.
- [0086] 일 측에 따르면, 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 총 중량 대비 0.01 중량% 내지 10 중량% 상기 코팅층에 포함되는 전이금속을 포함하는 것일 수 있다. 상기 전이금속이 0.01 중량% 미만인 경우, 리튬 전이금속 산화물의 표면에 형성되는 코팅층이 얇아져 충방전 시 전해액간의 부반응을 억제할 수 있는 효과가 미미할 수 있고, 10 중량%를 초과하는 경우, 전이금속의 과량 함유로 인해 코팅층의 두께가 두꺼워져, 이로 인한 저항 증가로 리튬 이차전지의 전기 화학적 특성의 저하를 야기시킬 수 있다.
- [0087] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 총 중량 대비 0.3 중량% 미만 잔류 리튬 화합물을 포함하는 것일 수 있다. LiOH 또는 Li_2CO_3 등의 잔류 리튬 화합물은 전해액에 대해 높은 반응성을 가지므로 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 잔류 리튬 화합물의 양이 0.3 중량% 이상인 경우 과도한 스웰링 현상이 발생하는 등의 문제가 있을 수 있다.
- [0088] 일 측에 따르면, 튜 전이금속 산화물 상의 잔류 리튬 화합물 중 적어도 일부가 반응하여 상기 전이금속 리튬 산화물로 전환됨으로써 잔류 리튬 화합물의 양을 전이금속 리튬 산화물로 전환되기 전 대비 약 30% 내지 70%로 감소시킬 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 내부 코어에서부터 코팅층 사이에 농도구배를 가지는 전이금속을 포함함으로써 리튬 이차전지의 용량특성을 개선시킬 수 있다. 양극 활물질 표면 및 내부에 존재하는 과량의 전이금속이 양이온 혼합층(cation mixing layer) 안정화 및 안정한 표면 구조를 확보할 수 있다. 또한 이산화탄소 가스를 방출시킬 수 있는 잔류 리튬 화합물 제거를 통하여 열적 안정성이 우수하며 용량 특성

및 상온, 고온 수명특성을 모두 개선시킬 수 있다.

- [0090] 다른 실시예에 따르면, 상기 일 실시예 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0091] 일 측에 따르면, 상기 양극은 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.
- [0092] 일 측에 따르면, 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0093] 일 측에 따르면, 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0094] 일 측에 따르면, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 할 수 있다. 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (polyacrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0095] 일 측에 따르면, 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능할 수 있다. 상기 도전재는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 구리, 은, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0096] 일 측에 따르면, 본 발명은 상기 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0097] 일 측에 따르면, 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극 활물질, 결합제 및 용매를 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조한다. 이때 음극 활물질 조성물에는 필요한 경우에는 도전재를 더 함유할 수도 있다.
- [0098] 일 측에 따르면, 음극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고, 예컨대, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유 등을 사용할 수 있다. 또한 도전재, 결합제 및 용매는 전술한 양극의 경우와 동일하게 사용될 수 있다.
- [0099] 일 측에 따르면, 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 음극에 사용되는 바인더 및 도전재는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 조성물을 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.
- [0100] 일 측에 따르면, 상기 세퍼레이터는 음극과 양극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 단일막 또는 다층막일 수 있으며, 예컨대 폴리에틸

렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 조합으로 만들어질 수 있다. 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 설퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 설퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 설퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.

[0101] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하며, 리튬염이 용해된 것을 사용할 수 있다. 상기 비수성 전해질의 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있다. 이들을 단독 또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0102] 일 측에 따르면, 전해질로서, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li₃N 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.

[0103] 일 측에 따르면, 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0104] 일 측에 따르면, 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0105] 일 측에 따르면, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[0106] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함함으로써 리튬 이차전지의 용량특성을 개선시킬 수 있다.

[0107] 또 다른 실시예에 따르면, 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 준비하는 단계; 및 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 기계적 혼합 및 열처리하여, 리튬 전이금속 산화물 내부 코어 표면에 전이금속을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0108] 일 측에 따르면, 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 준비하는 단계는 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 각각 준비하는 것일 수 있다. 리튬 전이금속 산화물은 통상적으로 사용되는 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 리튬-코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 특히, 고용량 특성을 갖는 층상 구조의 리튬 전이금속 산화물이 바람직할 수 있다. 전이금속은 전이금속의 원료를 포함하는 것일 수 있다.

[0109] 일 측에 따르면, 상기 전이금속은, 전이금속의 설페이트, 아세테이트, 나이트레이트, 브로마이드, 요오다이드, 포스페이트, 카보네이트, 클로라이드, 옥사이드 및 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 전이금속은 코발트 설페이트, 코발트 아세테이트, 코발트 나이트레이트 및 코발트 하이드록사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0110] 일 측에 따르면, 상기 리튬 전이금속 산화물, 즉, 내부 코어는 하기 화학식 1 내지 하기 화학식 3 중 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다:

[0111] [화학식 1]

[0112] Li_aMO

[0113] 상기 화학식 1에서, 0.8<a≤1.5이고, M은 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,

[0114] [화학식 2]

- [0115] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0116] 상기 화학식 2에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임,
- [0117] [화학식 3]
- [0118] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$
- [0119] 상기 화학식 3에서, $0.8 \leq a < 1.5$ 이고, $0.6 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y < 0.35$ 임.
- [0120] 일 측에 따르면, 리튬 전이금속 산화물 및 전이금속을 기계적 혼합 및 열처리하여, 리튬 전이금속 산화물 내부 코어 표면에 전이금속을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계는, 일반적으로 건식 혼합법 및 습식 혼합법을 예로 들 수 있다. 습식 혼합법을 사용하는 경우, 리튬 전이금속 산화물의 표면에 형성되는 코팅층을 좀더 균일하게 얻을 수 있다. 습식 혼합법의 경우 전이금속 함유 화합물을 수용액 상태로 사용해야 하는데, 이 경우 수용액으로 인해 리튬 전이금속 산화물에 데미지(damage)가 발생할 가능성이 있다. 이에, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 따르면, 상기 전이금속을 리튬 전이금속과 건식 혼합하여 상기 전이금속의 녹는점 부근에서 열처리를 수행함으로써, 전이금속을 용융시켜 흐르게 함으로써, 습식 혼합법의 문제인 리튬 전이금속 산화물에 데미지 발생 없이, 습식 혼합법의 장점, 즉 균일한 코팅층을 구현할 수 있다.
- [0121] 일 측에 따르면, 상기 기계적 혼합은 기계적 밀링, 믹서 및 핸드믹싱으로 이루어진 군에서 적어도 어느 하나에 의해 수행되는 것이고, 상기 기계적 밀링에 의한 혼합은 롤밀(roll-mill), 볼밀(ball-mill), 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill), 진동밀(vibrating mill) 및 제트 밀(jet-mill)을 이용하여 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 회전수 100 rpm 내지 1,500 rpm으로 회전시켜 기계적으로 압축응력을 가할 수 있다.
- [0122] 일 측에 따르면, 상기 열처리는 600°C 내지 800°C 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리는 상기 전이금속의 녹는점 부근인 600°C 내지 800°C 에서, 예를 들어, 3 시간 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도가 600°C 미만인 경우 전이금속이 충분히 용융되지 않으므로 리튬 전이금속 산화물 상에 전이금속이 그대로 남아 있거나, 리튬 전이금속 산화물로 전환되더라도 균일한 코팅층을 형성할 수 없고, 800°C 를 초과하는 경우 높은 온도로 인해 반응이 너무 빨리 이루어져 리튬 전이금속 산화물의 표면에 균일한 코팅층을 형성할 수 없는 문제가 있다. 상기 특정한 온도에서 열처리 함으로써, 전이금속의 사용량에 비례하는 양으로 리튬 전이금속 산화물의 표면에 전이금속이 균일하게 도포된 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0123] 일 측에 따르면, 상기 기계적 혼합 및 열처리는 동시 또는 순차적으로 수행되는 것일 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물과 전이금속을 상기 기계적 밀링에 의해 혼합한 후, 혼합물을 상기 온도 범위에서 열처리할 수 있거나, 또는 상기 밀링 장치 내에서 혼합과 열처리를 동시에 수행할 수 있다.
- [0124] 일 측에 따르면, 상기 열처리에 의해 상기 전이금속이 상기 리튬 전이금속 산화물 상의 잔류 리튬 화합물 중 적어도 일부와 반응하여 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로 표시되는 물질로 전환되는 것일 수 있다:
- [0125] [화학식 4]
- [0126] Li_aMO_2
- [0127] 상기 화학식 4에서, $0 < a \leq 1$ 이고, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임,
- [0128] [화학식 5]
- [0129] M_3O_4
- [0130] 상기 화학식 5에서, 상기 M은 Ni, Co, Mn 및 Al으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 원소임.
- [0131] 일 측에 따르면, 상기 내부 코어, 코팅층의 조성이 상기와 같을 경우, 우수한 수명특성 및 고용량 특성을 가지면서, 열적 안정성이 매우 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조가 가능하다.
- [0132] 일 측에 따르면, 상기 잔류 리튬 화합물은 LiOH, Li_2CO_3 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0133] 일 측에 따르면, 상기 열처리에 의해 상기 전이금속이 상기 리튬 전이금속 산화물의 외부에 도핑되고, 상기 전

이금속의 함량은 상기 내부 코어로부터 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 갖는 것일 수 있다. 상기 내부 코어가 상기 전이금속 함량이 가장 낮을 수 있고, 상기 코팅층으로 갈수록 전이금속의 농도가 점점 연속적으로 증가하여 상기 코팅층의 전이금속 함량이 가장 높을 수 있다. 이에 따라 각 층의 경계면에서의 급격한 상 경계 영역이 존재하지 않아 결정 구조가 안정화될 수 있다.

[0134] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조 시 공정 조건이 용이하고, 농도구배가 형성된 전이금속을 포함함으로써 리튬 이차전지의 충방전 시 열정 안정성을 극대화할 수 있다.

[0135] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0136] **[실시예] 코발트가 과량으로 존재하는 코팅층 및 코발트 농도구배를 가지는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조**

[0137] **[실시예 1]**

[0138] NCM ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$)와 추가적인 코발트 원료(cobalt source)로서 코발트 설페이트(cobalt sulfate)를 기계적으로 혼합 후 600℃ 내지 800℃ 소성 과정을 통해 표면에 3 μm 내지 100 μm 사이즈의 코팅 물질 및 내부 코발트 농도구배를 가지는 층상구조의 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[0139] 이어서, 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시킨 후, 이 용액에 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 카본 블랙 도전재를 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합 비율은 96 : 2 : 2 중량비로 하였다. 상기 슬러리를 Al 포일에 코팅하고, 110℃에서 2 시간 건조하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극과 음극으로는 리튬 금속을, 전해액으로는 1 M LiPF_6 in EC/EMC=1/2(v/v) 혼합용액을 사용하여 반쪽 전지인 CR2032 사이즈의 코인 전지(coin cell)를 제조하였다.

[0140] **[실시예 2]**

[0141] NCM ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$) 대신 NCA ($\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코인 전지를 제조하였다.

[0142] **[비교예]**

[0143] $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 를 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 반쪽 전지를 제조하였다.

[0144] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 따른 양극 활물질의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 이미지이다 ((a) 비교예 입자 표면, (b) 실시예 1 입자 표면, (c) 비교예 입자 내부, (d) 실시예 1 입자 내부). 도 1의 (d)에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 경우 코발트가 용융되어 코팅층이 형성된 것을 알 수 있다.

[0145] 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 따른 양극 활물질의 일차입자 표면에서의 농도구배 확인을 위한 에너지 분산형 X선(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; EDX) 분석결과 이미지이다 ((a) 비교예, (b) 실시예 1).

[0146] 하기 표 1은 본 발명의 비교예에 따른 양극 활물질의 일차입자 표면에서의 농도구배 확인을 위한 에너지 분산형 X선(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy; EDX) 분석결과이고, 하기 표 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 일차입자 표면에서의 농도구배 확인을 위한 EDX 분석결과이다

표 1

[0147]

Spectrum	Ni (중량%)	Co (중량%)	Mn (중량%)
1	77.16	11.69	11.15
2	78.47	10.02	11.51
3	78.02	12.98	9
4	79.36	10.91	9.73

표 2

Spectrum	Ni (중량%)	Co (중량%)	Mn (중량%)
9	64.36	25.27	10.37
10	74.37	15.65	9.99
11	78.42	11.68	9.90
12	80.49	10.94	8.57
13	80.70	10.80	8.49

[0148]

[0149]

도 2, 표 1 및 표 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 일차입자의 경우, 코발트가 내부에서 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0150]

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 이차입자 표면에서의 농도구배 확인을 위한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0151]

하기 표 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 일차입자 표면에서의 농도구배 확인을 위한 EDX 분석결과이다.

표 3

Spectrum	Ni (중량%)	Co (중량%)	Mn (중량%)	O (중량%)
3	2.95	56.01	0.25	40.80
4	14.65	45.07	0.32	39.96
5	4.16	51.96	0.65	43.23
6	7.74	41.77	0.38	50.11
7	69.37	21.74	8.89	
8	78.66	11.87	9.47	

[0152]

[0153]

도 3 및 표 3을 참조하면, 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 이차입자의 경우, 코발트가 내부에서 코팅층으로 갈수록 연속적으로 증가하는 농도구배를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0154]

도 4는 본 발명의 실시예 2에 따른 코팅된 NCA 양극 활물질의 이차입자 표면에서의 에너지 분산형 분석(Energy Dispersive Spectroscopy EDS) 빨간색 원 포인트 맵핑 이미지이다. 하기 표 4는 도 4의 포인트 표면에서의 원소 원자량% 분석결과이다.

표 4

원소	원자량%
Ni	55.91
Co	43.47
Al	0.63

[0155]

[0156]

도 5는 도 4의 다른 포인트 맵핑 이미지이다. 하기 표 5는 도 5의 포인트 표면에서의 원소 원자량% 분석결과이다.

표 5

원소	원자량%
Ni	82.38
Co	14.84
Al	2.85

[0157]

[0158]

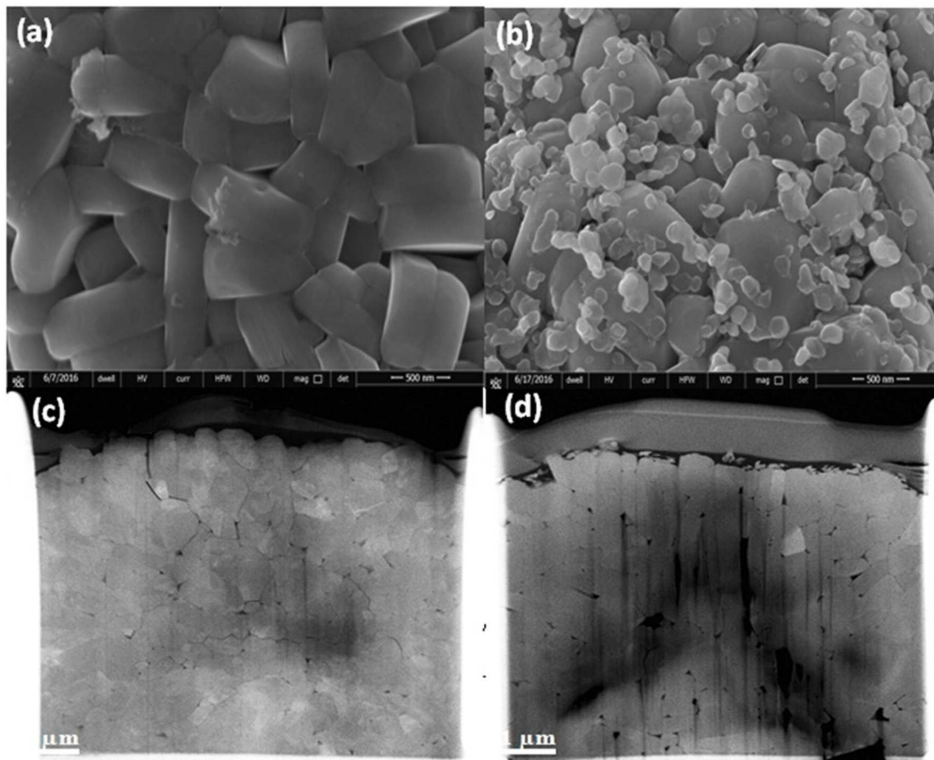
도 4, 표 4, 도 5 및 표 5를 참조하면, 빨간색 원의 포인트에 따라 원소의 원자량%가 상이한 것을 알 수

있으며, 이에 따라 농도구배가 확인되는 것을 알 수 있다.

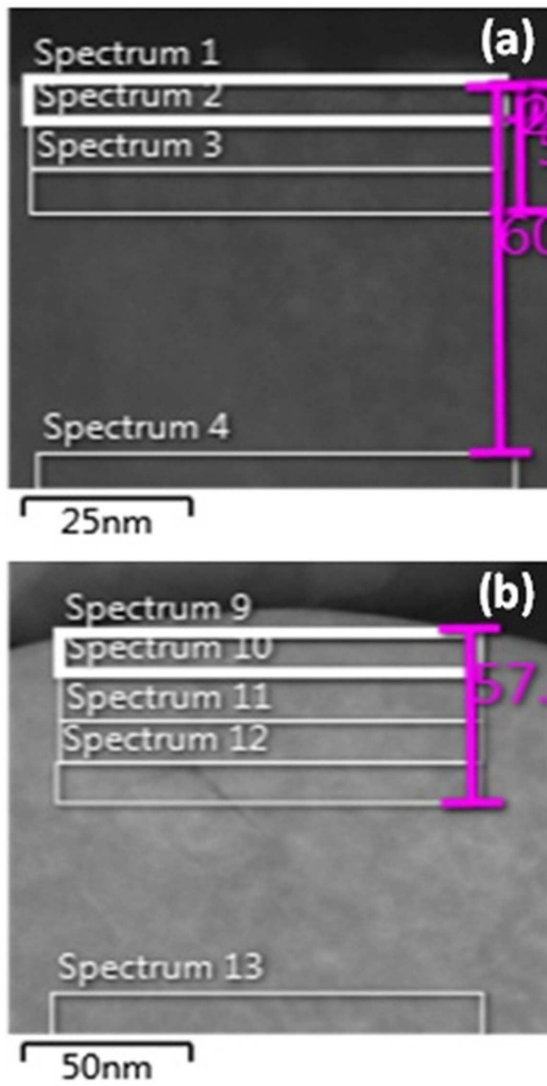
- [0159] 도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 코팅된 NCA 양극 활물질의 EDS 라인 스캔 그래프이다. 도 6을 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따른 코팅된 NCA 양극 활물질 노란색 라인을 스캔함에 따라 코발트의 농도구배가 확인되는 것을 알 수 있다.
- [0160] 도 7은 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 이차입자 표면 위의 코팅 입자의 고분해능 투과 전자 현미경(High-Resolution Transmission Electron Microscopy; HR-TEM) 이미지이다. 도 7에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따른 양극 활물질의 이차입자 표면 위의 코팅 입자는 스피넬 구조 및 층상 구조의 능면정(rhombohedral) 상이 모두 공존하는 것을 확인할 수 있다.
- [0161] 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 이차입자 표면 위의 코팅 입자에 존재하는 스피넬 상 분석을 위한 고분해능 투과 전자 현미경(HR-TEM) 분석결과이다. 도 8에 도시된 바와 같이, 코팅된 NCM 양극 활물질의 M_3O_4 및 $LiMO_2$ 의 스피넬 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0162] 도 9는 본 발명의 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 이차입자 표면 위의 코팅 입자에 존재하는 층상 구조를 분석한 집속이온빔 주사전자현미경(Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy; FIB-SEM) 및 주사 투과전자현미경(Scanning Transmission Electron Microscopy; STEM) 이미지이다. 도 9에 도시된 바와 같이, 실시예 1에 따른 코팅된 NCM 양극 활물질의 이차입자 표면에 2 nm 내지 3 nm의 코팅입자가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0163] 도 10은 본 발명의 실시예 2에 따른 코팅된 NCA양극 활물질의 이차입자 표면 위의 코팅 입자에 존재하는 층상 구조를 분석한 집속이온빔 주사전자현미경(FIB-SEM) 및 주사투과전자현미경(STEM) 이미지이다. 도 10에 도시된 바와 같이, 실시예 2에 따른 코팅된 NCA 양극 활물질의 이차입자 표면에 2 μm 내지 3 μm 의 코팅입자가 형성되고, 층상 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0164] 도 11은 본 발명의 실시예 1 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이고 ((a) 25℃, (b) 60℃), 도 12는 본 발명의 실시예 2 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다 (25℃). 도 11에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 이차전지는, 25℃ 및 60℃에서 모두 코인-전지의 수명 특성이 개선된 점을 확인할 수 있다. 도 12에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬 이차전지 역시, 25℃에서 코인-전지의 수명 특성이 개선된 점을 확인할 수 있다.
- [0165] 본 발명에 따르면, 양극 활물질 표면 및 내부에 존재하는 과량의 코발트는 양이온 혼합 층의 안정화 및 안정한 표면 구조를 확보할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0166] 이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 제한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

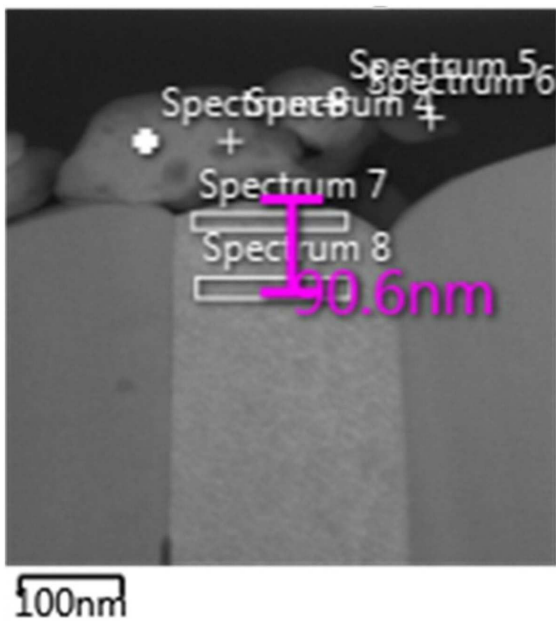
도면1



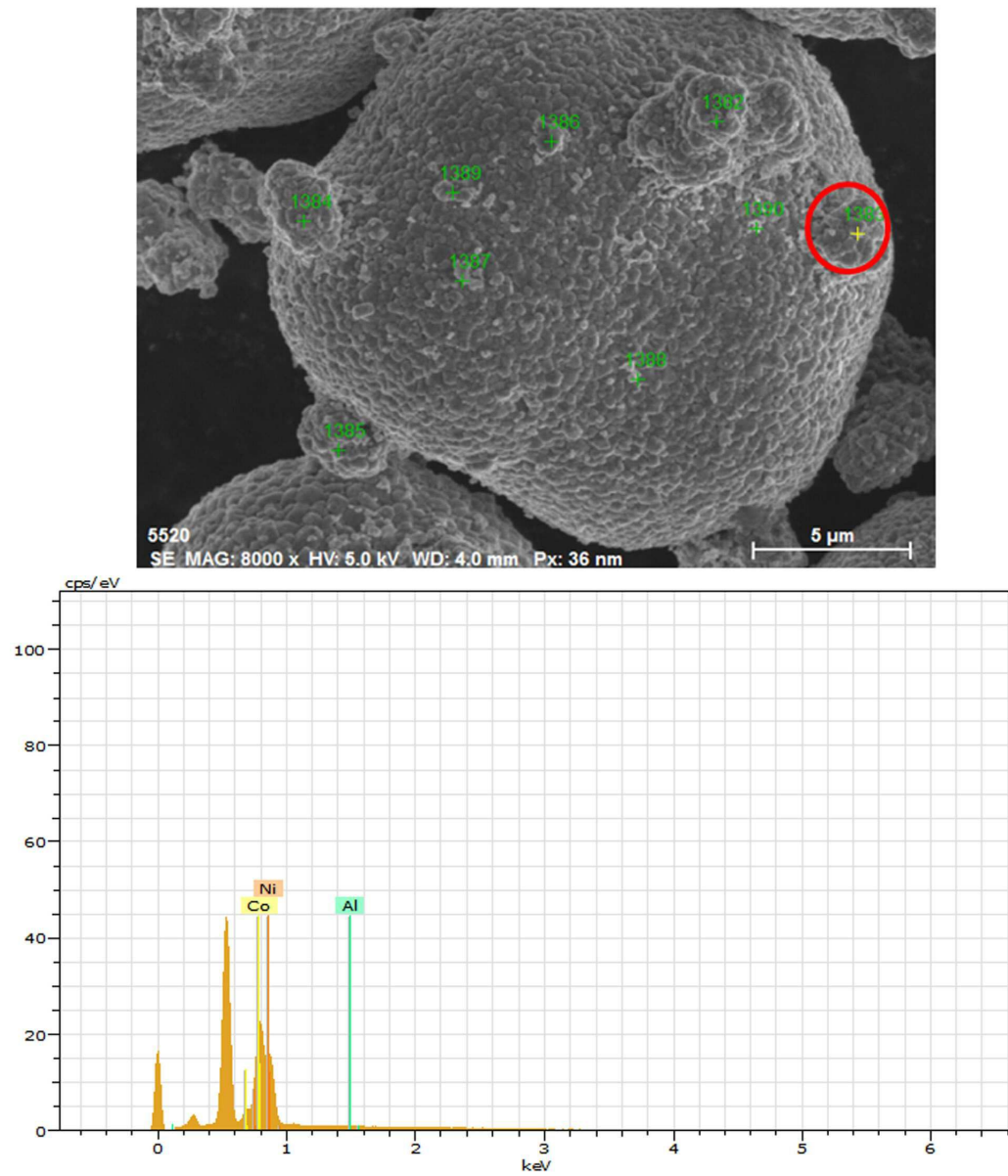
도면2



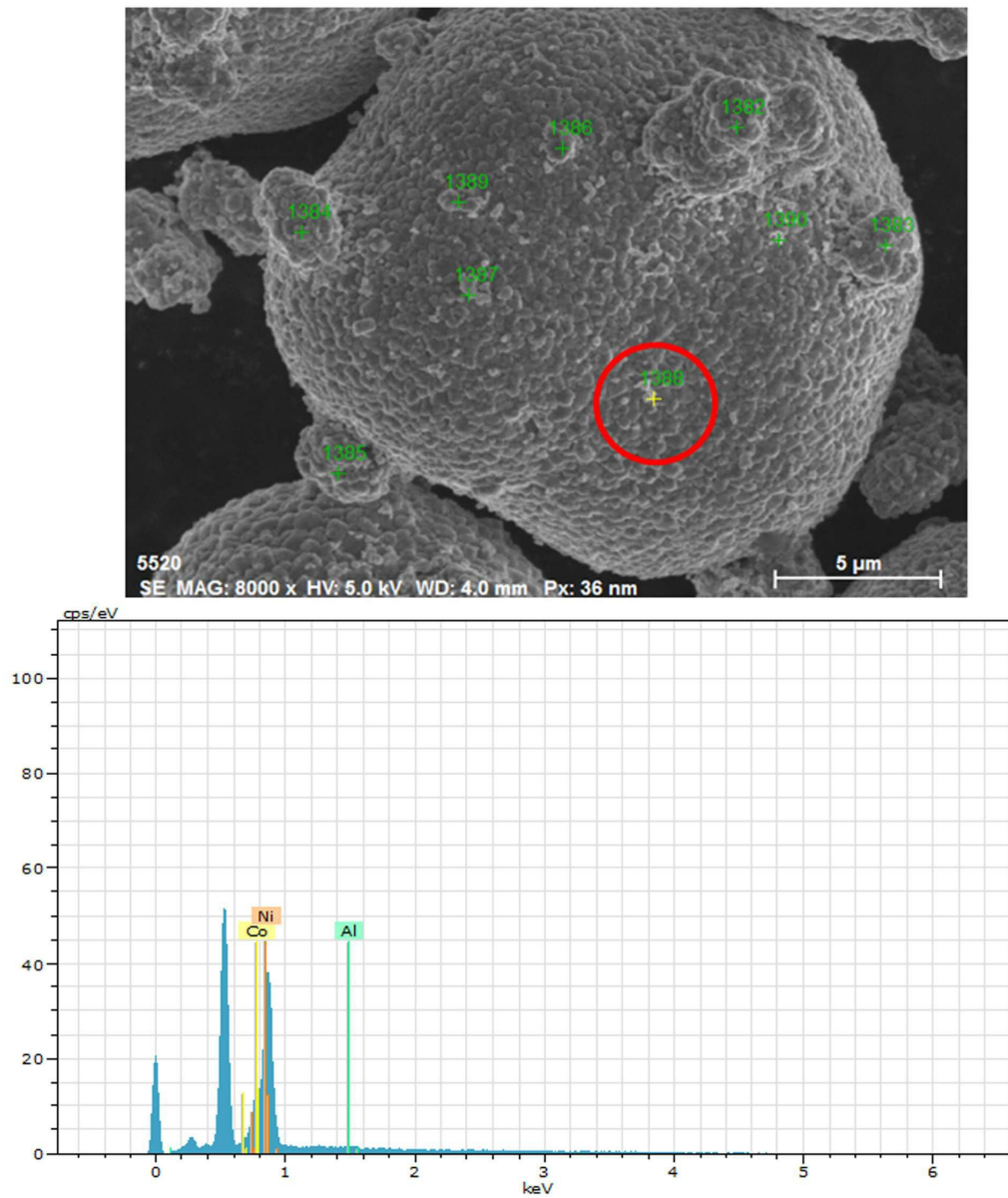
도면3



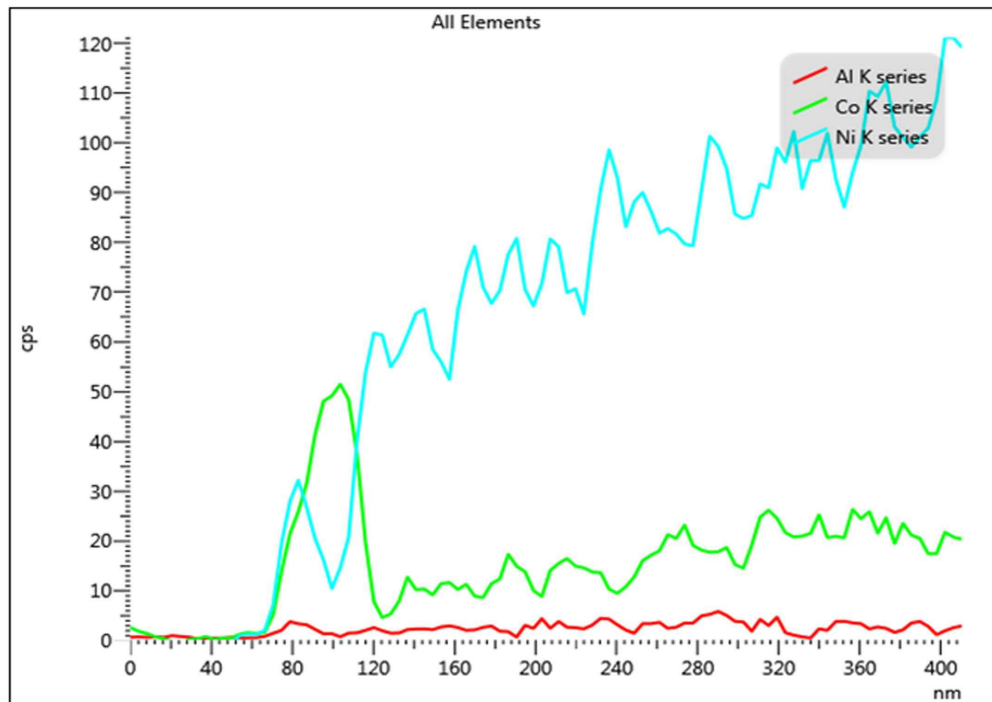
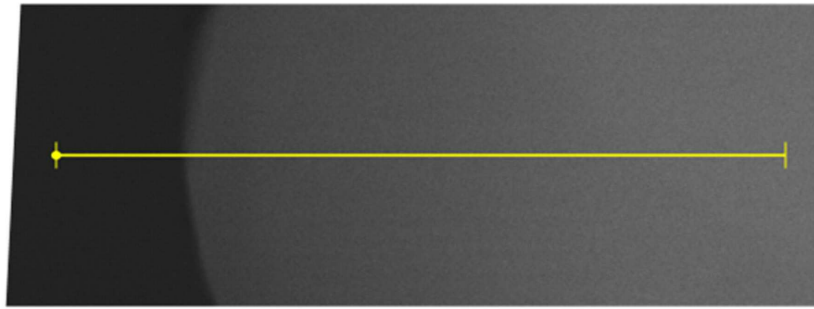
도면4



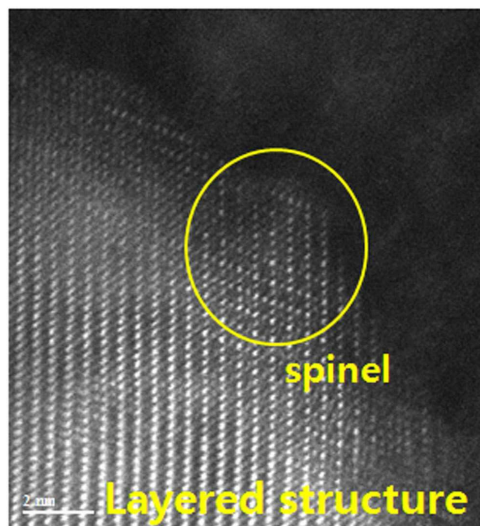
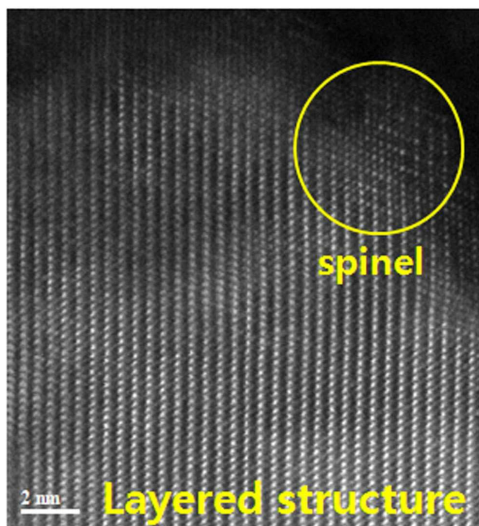
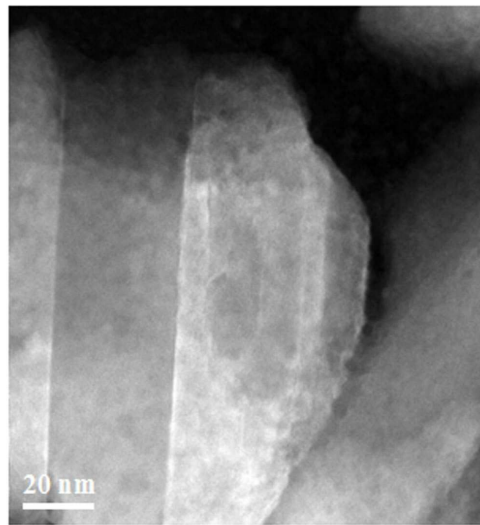
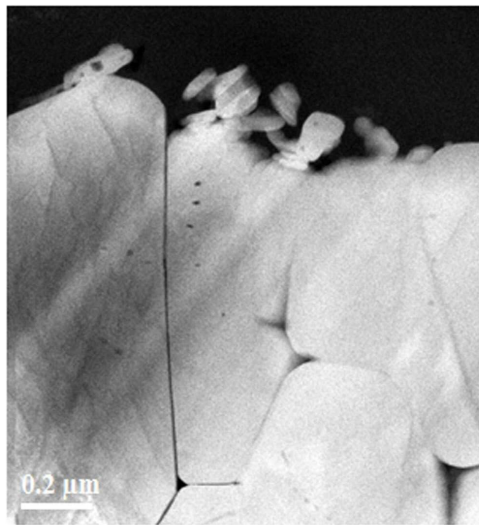
도면5



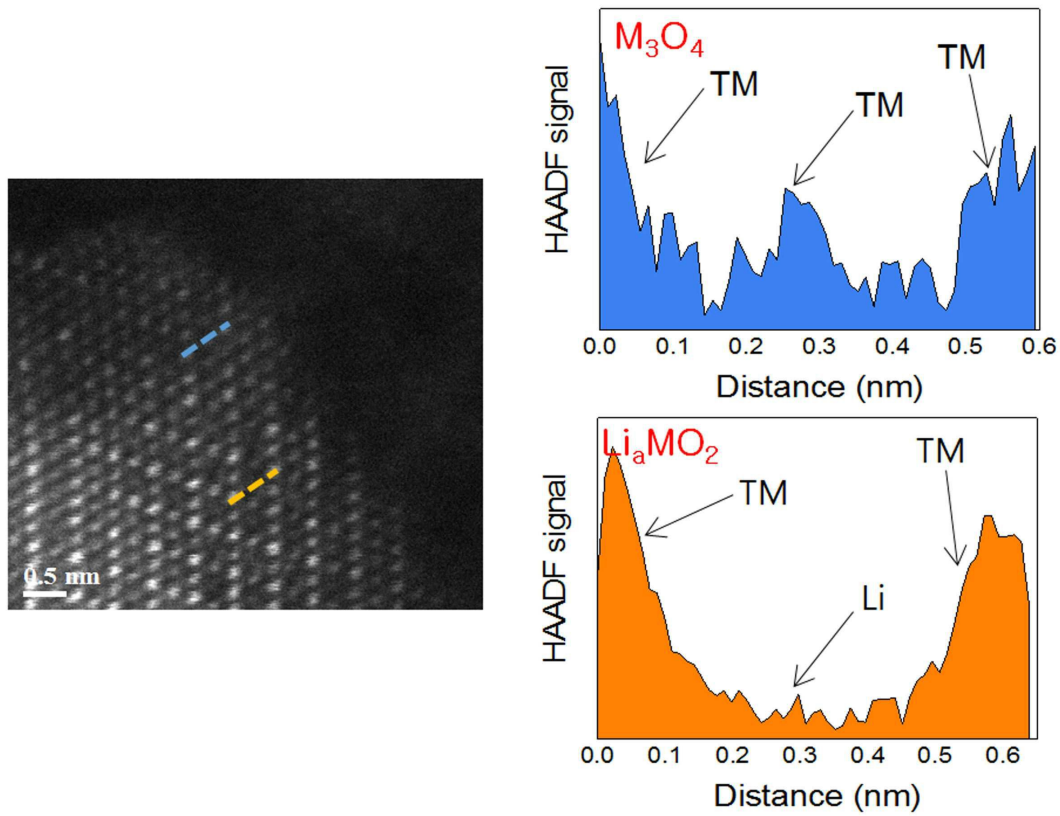
도면6



도면7



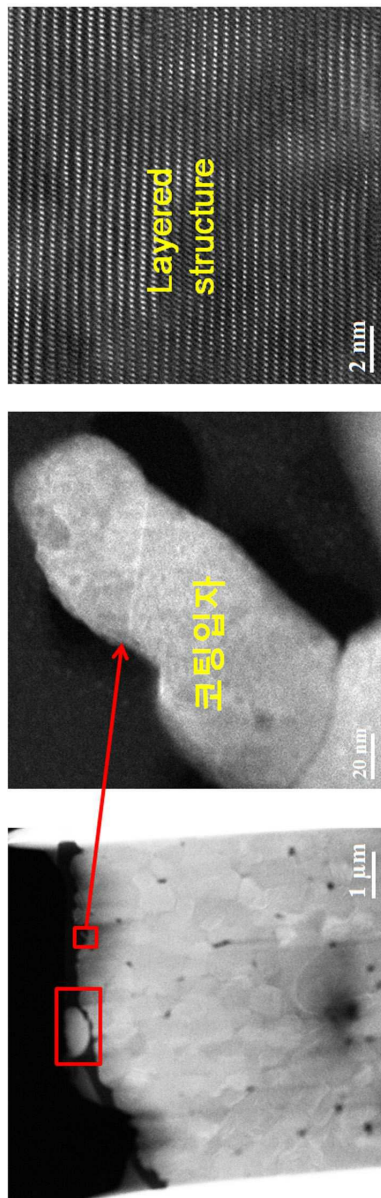
도면8



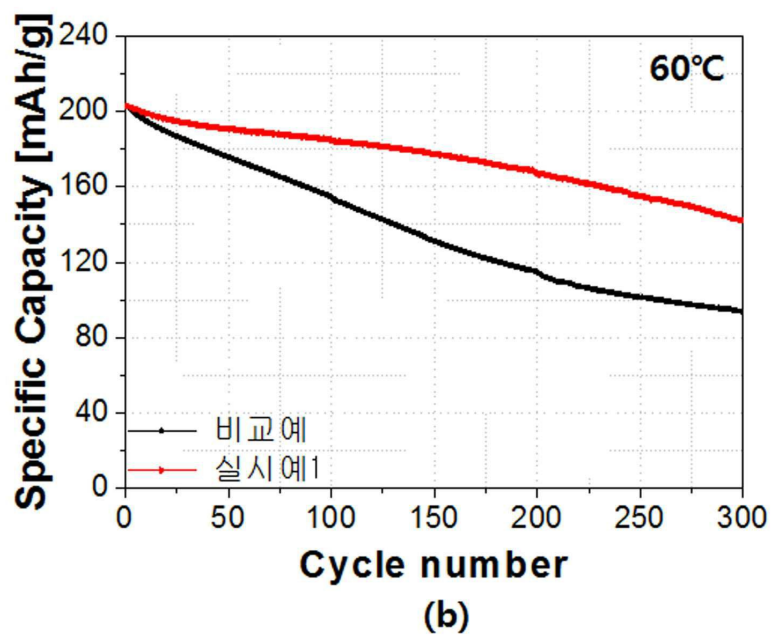
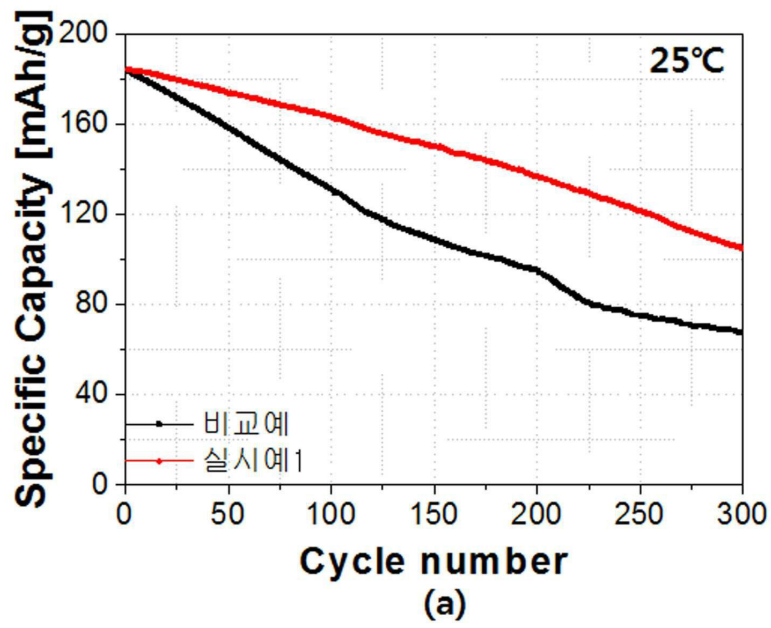
도면9



도면10



도면11



도면12

