



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월11일

(11) 등록번호 10-2263998

(24) 등록일자 2021년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

C01G 51/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0133787

(22) 출원일자 2018년11월02일

심사청구일자 2018년11월02일

(65) 공개번호 10-2020-0051101

(43) 공개일자 2020년05월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150006283 A*

KR1020160074236 A*

KR1020140047657 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

홍순기

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

김영기

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

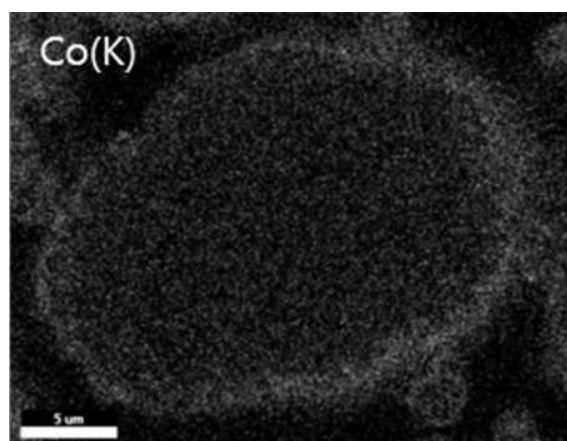
심사관 : 조상우

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

(57) 요약

일 구현예에 따라, 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 니켈계 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 2차 입자는 코어와 코어를 둘러싸는 표면층을 포함하고, 표면층은 복수의 1차 입자 및 상기 1차 입자 사이에 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

C01P 2004/82 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

박정준

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이순률

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

채영주

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

최익규

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

홍명자

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 니켈계 리튬 전이금속 산화물을 포함하고,
상기 2차 입자는 코어와 코어를 둘러싸는 표면층을 포함하고,
상기 2차 입자의 코어는 복수의 1차 입자를 포함하고,
상기 2차 입자의 표면층은 상기 2차 입자의 최외곽면으로서, 복수의 1차 입자를 포함하며, 상기 2차 입자의 표면층은 상기 1차 입자 사이에 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 포함하고,
상기 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경은 100nm 내지 200nm이며,
상기 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 상기 2차 입자의 표면층에만 존재하고,
상기 2차 입자의 표면층은 상기 2차 입자의 표면에서 표면으로부터 200nm의 깊이에 해당하는 영역인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 2차 입자는 평균 입경(D50)이 $2\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 소입경 2차 입자와 평균 입경이 $15\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 대입경 2차 입자를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

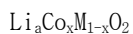
삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 코발트계 리튬 전이금속 산화물의 함량은 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 15 중량부인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.8 \leq x \leq 1.0$, M은 Ni, Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 미분용량(dQ/dV)-전압의 충전 곡선은 3.8V 내

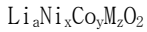
지 4.0V의 범위에서 피크값을 가지지 않는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $x + y + z = 1$, M은 Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La, 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)

청구항 9

제 2항에 있어서,

상기 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자의 혼합비는 90 : 10 내지 50 : 50 중량비인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 소입경 2차 입자는 침상형, 판상형 또는 이들의 조합의 형태를 갖는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 상기 2차 입자의 표면층 위에 존재하는 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 12

니켈계 전이금속 수산화물 및 리튬염을 혼합하여 제1 혼합물을 제조하고;

상기 제1 혼합물을 급속 승온 조건으로 800° C 내지 1000° C에서 1차 열처리하여 잔류 리튬을 함유하는 제1 소성물을 제조하고;

상기 1차 소성물에 평균 입경은 100nm 내지 200nm인 코발트계 전이금속 수산화물을 혼합하여 750° C 내지 950° C에서 2차 열처리하여,

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제7항 내지 제11항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 얻는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 니켈계 전이금속 수산화물은 평균 입경이 15 μm 내지 20 μm 인 대입경 2차 입자와 평균 입경이 2 μm 내지 5 μm 인 소입경 2차 입자가 90 : 10 내지 50 : 50 중량비로 혼합되는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 제1 혼합물에서 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 의 몰비는 0.99 이상인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 급속 승온 조건은 4℃/min 내지 6℃/min로 25℃ 내지 100℃에서 1차 열처리의 반응온도인 800℃ 내지 1000℃까지 승온하는 공정을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 1차 열처리는 공기 분위기 또는 산화성 가스 분위기에서 1시간 내지 4시간 동안 수행되는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 코발트계 전이금속 수산화물은 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 리튬염은 수산화리튬, 탄산리튬, 황산리튬 및 질산리튬 중에서 선택된 적어도 하나인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 소입경 2차 입자는 침상형, 판상형 또는 이들의 조합의 형태를 갖는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제1항, 제2항, 제4항, 제5항 및 제7항 내지 제11항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 각종 기기의 소형화, 고성능화에 부합하기 위하여 리튬 이차 전지의 소형화, 경량화 외에 고에너지 밀도화가 중요해지고 있다. 또한, 전기차량(Electric Vehicle)등의 분야에 적용되기 위하여 리튬 이차 전지의 고용량 및 고온, 고전압에서의 안정성이 중요해지고 있다.

[0003] 상기 용도에 부합하는 리튬 이차 전지를 구현하기 위하여 다양한 양극 활물질이 검토되고 있다.

[0004] Ni, Co, Mn 등을 동시에 포함하는 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 종래의 LiCoO_2 에 비하여 단위중량당 높은 방전 용량을 제공하는 것에 반하여, 낮은 충전밀도로 인하여 단위부피당 용량 및 방전 용량은 상대적으로 낮다. 또한, 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 고전압에서 구동 시 안전성이 저하될 수 있다.

[0005] 이에, 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 충전밀도 및 열 안정성을 향상시키고, 동시에 양극 극판의 합제 밀도도

증가시킬 수 있는 방안이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 일 구현예는 충방전 용량과 효율, 및 사이클 수명이 우수한 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 일 구현예는 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 니켈계 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 2차 입자는 코어와 코어를 둘러싸는 표면층을 포함하고, 상기 표면층은 복수의 1차 입자 및 상기 1차 입자 사이에 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0010] 상기 2차 입자는 평균 입경(D50)이 2 μ m 내지 5 μ m인 소입경 2차 입자와 평균 입경이 15 μ m 내지 20 μ m인 대입경 2차 입자를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 코발트계 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경은 100nm 내지 200nm일 수 있다.

[0012] 상기 코발트계 리튬 전이금속 산화물의 함량은 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 5 내지 15 중량부일 수 있다.

[0013] 상기 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0014] [화학식 1]

[0015] $\text{Li}_a\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$

[0016] (상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.8 \leq x \leq 1.0$, M은 Ni, Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)

[0017] 상기 표면층은 상기 양극 활물질 표면에서 표면으로부터 150nm 내지 200nm의 깊이에 해당하는 영역일 수 있다.

[0018] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 미분용량(dQ/dV)-전압의 충전 곡선은 3.8V 내지 4.0V의 범위에서 피크값을 가지지 않는 것일 수 있다.

[0019] 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0020] [화학식 2]

[0021] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$

[0022] (상기 화학식 2에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $x + y + z = 1$, M은 Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La, 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)

[0023] 상기 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자의 혼합비는 90 : 10 내지 50 : 50 중량비일 수 있다.

[0024] 상기 소입경 2차 입자는 침상형, 판상형 또는 이들의 조합의 형태를 가질 수 있다.

[0025] 상기 양극 활물질은 표면층 위에 존재하는 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 더 포함할 수 있다.

[0026] 다른 일 구현예는 니켈계 전이금속 수산화물 및 리튬염을 혼합하여 제1 혼합물을 제조하고; 상기 제1 혼합물을 급속 승온 조건으로 800° C 내지 1000° C에서 1차 열처리하여 잔류 리튬을 함유하는 제1 소성물을 제조하고; 상기 1차 소성물에 코발트계 전이금속 수산화물을 혼합하여 750° C 내지 950° C에서 2차 열처리하여, 상기 양극 활물질을 얻는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

[0027] 상기 니켈계 전이금속 수산화물은 평균 입경이 15 μ m 내지 20 μ m인 대입경 2차 입자와 평균 입경이 2 μ m 내지 5 μ m인 소입경 2차 입자가 90 : 10 내지 50 : 50 중량비로 혼합될 수 있다.

- [0028] 상기 제1 혼합물에서 Li/(Ni+Co+Mn)의 몰비는 0.99 이상일 수 있다.
- [0029] 상기 급속 승온 조건은 4℃/min 내지 6℃/min로 25℃ 내지 100℃에서 1차 열처리의 반응온도인 800℃ 내지 1000℃까지 승온하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 1차 열처리는 공기 분위기 또는 산화성 가스 분위기에서 1시간 내지 4시간 동안 수행할 수 있다.
- [0031] 상기 코발트계 전이금속 수산화물은 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 일 수 있다.
- [0032] 상기 코발트계 전이금속 수산화물의 평균 입경은 100nm 내지 200nm일 수 있다.
- [0033] 상기 리튬염은 수산화리튬, 탄산리튬, 황산리튬 및 질산리튬 중에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [0034] 상기 소입경 2차 입자는 침상형, 판상형 또는 이들의 조합의 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [0035] 또 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0036] 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0037] 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 포함하여, 고온 고전압에 유리한 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0038] 고전압에서 가스발생량이 감소하여 고온 수명 특성 및 충방전 효율이 향상된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 단면을 EDS(energy dispersive spectroscopy)로 분석하여 코발트(Co) 원소의 분포를 나타낸 사진이다.
- 도 3a는 리튬 이차 전지의 미분용량(dQ/dV)-전압의 충전 곡선을 나타낸 그래프이다.
- 도 3b는 도 3a를 확대한 그래프이다.
- 도 4는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 반쪽 전지의 고온 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0041] 본 명세서에서 특별한 언급이 없는 한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우 뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0042] 일 구현예는 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 니켈계 리튬 전이금속 산화물을 포함한다.
- [0043] 상기 2차 입자는 평균 입경(D50)이 $2\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 소입경 2차 입자와 평균 입경이 $15\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 대입경 2차 입자 중에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 즉, 상기 2차 입자는 소입경 2차 입자인 경우, 대입경 2차 입자인 경우 또는 그 혼합물로 이루어진 경우로 구분이 가능하며, 예를 들어, 소입경 2차 입자의 평균 입경은 $2\mu\text{m}$ 내지 $3\mu\text{m}$, 대입경 2차 입자의 평균 입경은 $17\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 2차 입자의 평균 입경이 상기 범위에 해당되면, 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있으며, 상기 나노 크기의 평균 입경을 가지는 코발트계 리튬 전이금속 산화물이 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자의 표면층에 잘 흡수될 수 있다.
- [0044] 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물이 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자의 혼합물로 이루어진 경우, 이들의 혼합비는 90 : 10 내지 50 : 50, 예를 들어 90 : 10 내지 70 : 30 또는 80 : 20 일 수 있다. 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자의 혼합비가 상기 범위를 만족하는 경우, 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있다.

- [0045] 상기 2차 입자는 코어와 코어를 둘러싸는 표면층을 포함하고, 상기 표면층은 복수의 1차 입자 및 상기 1차 입자 사이에 나노 사이즈 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 포함한다. 상기 나노 사이즈 코발트계 리튬 전이금속 산화물이 상기 표면층에 존재하는 1차 입자들 사이에 포함되는 경우, 예컨대 상기 2차 입자의 표면층에 흡수되는 방식으로 포함되는 경우에는, 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있고, 특히, 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 고온 고전압에 유리한 특성을 가지므로, 이에 따라 고전압에서 가스발생량이 감소하여 고온 수명 특성 및 충방전 효율이 향상된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0046] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지의 미분용량(dQ/dV)-전압의 충전 곡선은 3.8 V 내지 4.0 V의 전압 범위에서 피크값을 가지지 않을 수 있다. 상기 전압 범위에서 상기 피크값이 나타나지 않는 경우에는 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물이 상기 2차 입자의 표면층에 흡수되는 방식으로 존재함을 의미한다. 이에 따라 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있고, 특히, 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 고온 고전압에 유리한 특성을 가지므로, 고전압에서 가스발생량이 감소하여 고온 수명 특성 및 충방전 효율이 향상된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0047] 한편, 상기 표면층은 상기 양극 활물질 표면에서 표면으로부터 150nm 내지 200nm의 깊이에 해당되는 영역일 수 있다. 이때, 표면은 양극 활물질의 최외곽면을 의미한다.
- [0048] 상기 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0049] [화학식 1]
- [0050] $Li_aCo_xM_{1-x}O_2$
- [0051] (상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.8 \leq x \leq 1.0$, M은 Ni, Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)
- [0052] 일 구현예에서, 상기 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 예를 들어, $LiCoO_2$ 일 수 있다.
- [0053] 상기 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 1 μm 미만, 예를 들어, 100nm 내지 800nm, 100nm 내지 600nm, 100nm 내지 400nm, 100nm 내지 200nm, 100nm 내지 180nm, 100nm 내지 160nm, 100nm 내지 140nm 또는 100nm 내지 120nm의 평균 입경을 가질 수 있다. 코발트 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경이 상기 범위에 해당되는 경우에는 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있으며, 상기 나노 사이즈 평균 입경을 가지는 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자의 표면층에 잘 흡수될 수 있다.
- [0054] 상기 코발트계 리튬 전이금속 산화물의 함량은 양극 활물질 총중량 100 중량%를 기준으로 하여 5 중량% 내지 15 중량%, 예를 들어 5 중량% 내지 10 중량%, 5 중량% 내지 9 중량% 또는 5 중량% 내지 7 중량%일 수 있다. 코발트계 리튬 전이금속 산화물의 함량이 상기 범위에 해당되는 경우, 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있다.
- [0055] 상기 양극 활물질에서 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0056] [화학식 2]
- [0057] $Li_aNi_xCo_yM_zO_2$
- [0058] (상기 화학식 2에서, $0.9 \leq a \leq 1.05$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0.1 \leq y \leq 0.3$, $0.1 \leq z \leq 0.3$, $x + y + z = 1$, M은 Mn, Al, Cr, Fe, V, Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Cu, Zn, Ga, In, Sn, La 및 Ce에서 선택되는 적어도 하나의 금속 원소이다.)
- [0059] Ni 몰비를 나타내는 x이 0.4 내지 0.95, 0.45 내지 0.80, 0.45 내지 0.70, 0.45 내지 0.65, 0.50 내지 0.60, 예를 들어 0.53 내지 0.57일 수 있다. 즉 Ni은 양극 활물질의 리튬을 제외한 금속 전체 100 at%에 대하여 40 at% 내지 95 at%, 45 at% 내지 80 at%, 45 at% 내지 70 at%, 45 at% 내지 65 at%, 50 at% 내지 60 at%, 예를 들어, 53 at% 내지 57 at% 로 포함될 수 있다. 이에 따라 충방전 효율 및 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0060] 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 소입경 2차 입자는 침상형, 판상형 또는 이들의 조합의 형태를 가질 수 있다. 상기 소입경 2차 입자가 상기 형태를 가지는 경우에는 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도

가 향상될 수 있다.

- [0061] 상기 양극 활물질은 표면층 위에 존재하는 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 더 포함할 수 있다. 상기 표면층 위에 존재하는 코발트계 리튬 전이금속 산화물은 균일한 층(layer)을 이루거나, 불균일한 섬 모양(island type)으로 존재할 수 있고, 이들의 두께는 80nm 내지 120nm일 수 있다. 이에 따라 고전압에서 가스발생량이 감소하여 고온 수명 특성 및 충방전 효율이 향상된 리튬 이차 전지를 얻을 수 있다.
- [0062] 다른 구현에는 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다. 이하에서, 상기 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0063] 니켈계 전이금속 수산화물 및 리튬염을 혼합하여 혼합물을 제조하고; 상기 혼합물을 금속 승온 조건으로 800° C 내지 1000° C에서 1차 열처리하여 미반응 잔류 리튬을 함유하는 제1 소성물을 제조한다.
- [0064] 상기 니켈계 전이금속 수산화물은 평균 입경이 15 μ m 내지 20 μ m인 대입경 2차 입자와 평균 입경이 2 μ m 내지 5 μ m인 소입경 2차 입자가 90 : 10 내지 50 : 50 중량비로 혼합될 수 있다.
- [0065] 상기 혼합물에서, Li/(Ni+Co+Mn)의 몰비는 0.99 이상, 예를 들어, 1.00 내지 1.25의 범위로 조절할 수 있다. 혼합물에서 Li/(Ni+Co+Mn)의 몰비가 상기 범위에 해당되는 경우, 1차 열처리로부터 제조되는 제1 소성물 중 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 표면에 다량의 리튬이 잔류할 수 있다. 이러한 잔류 리튬은 2차 열처리 단계에서 코발트계 전이금속 수산화물과 반응하여 양극 활물질을 제조하는데 이용될 수 있다.
- [0066] 상기 금속 승온 조건은 제1 혼합물을 4°C/min 내지 6°C/min의 승온 속도로 25°C 내지 100°C에서 1차 열처리의 반응온도인 800°C 내지 1000°C까지 승온하는 공정을 포함할 수 있다. 이러한 공정을 통하여 양이온 혼합(cation mixing)을 방지하고 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 표면에 다량의 미반응 잔류 리튬을 발생시킬 수 있다.
- [0067] 상기 1차 열처리는 공기 분위기 또는 산화성 가스 분위기에서 반응온도인 800°C 내지 1000°C에서 1 내지 4시간 동안 수행할 수 있다. 상기 1차 열처리는 고온(800°C 내지 1000°C) 및 공기 분위기 또는 산화성 가스 분위기에 서 단시간(1 내지 4시간)동안 열처리함으로써, 반응에 참여하지 않는 니켈계 전이금속 수산화물이 다량 존재할 수 있고, 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 표면에 다량의 미반응 잔류 리튬을 발생시킬 수 있다. 이러한 공정을 통하여 Ni²⁺ 상태가 억제되어 Li 사이트로의 Ni²⁺의 이동이 저감되므로, 양이온 혼합을 개선할 수 있다.
- [0068] 한편, 산화성 가스 분위기는 공기에 산소가 더 포함된 기체 분위기를 말한다. 산화성 가스 분위기에서 산소의 함량은 20 부피% 내지 40 부피%일 수 있다.
- [0069] 한편, 상기 1차 열처리 공정은 장입 높이를 5cm 이상, 예를 들어 5cm 내지 8cm로 할 수 있다. 열처리 공정을 혼합물을 열처리 설비에 5cm 이상 높이에서 투입하면서 실시하면 생산량이 증가함에 따라 생산 가격이 감소하여 경제적이다. 또한 제1 소성물 중 니켈계 전이금속 산화물의 표면에 잔류하는 다량의 리튬은 2차 열처리에서 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 제조하는데 사용된다.
- [0070] 상기 제1 소성물에 코발트계 전이금속 수산화물을 혼합하고 750° C 내지 950° C에서 2차 열처리한다.
- [0071] 상기 2차 열처리는 5°C/min 내지 10°C/min의 승온 속도로 25°C 내지 100°C에서 2차 열처리의 반응온도인 750°C 내지 950°C까지 승온하고, 750°C 내지 950°C에서 10시간 내지 15시간 동안 유지한 후, 5°C/min 내지 10°C/min의 감온 속도로 25°C 내지 100°C까지 감온하는 조건으로 실시할 수 있다.
- [0072] 상기 2차 열처리 공정은 산소의 함량이 40 부피% 내지 100 부피%인 산소 분위기에서 실시할 수 있다.
- [0073] 상기 코발트계 전이금속 수산화물은 Co(OH)₂일 수 있다.
- [0074] 상기 코발트계 전이금속 수산화물은 평균 입경이 100nm 내지 200nm일 수 있다.
- [0075] 상기 평균 입경 범위에 해당하는 코발트계 전이금속 수산화물을 사용하는 경우, 2차 열처리 과정에서 제조되는 리튬 코발트계 전이금속 산화물은 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자 표면에 단순히 코팅되는 것이 아니라 상기 2차 입자 표면층의 1차 입자 사이에 흡수되는 방식으로 포함될 수 있다.
- [0076] 상기 코발트계 전이금속 수산화물은 최종 생성물인 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물이 5 내지 15 중량부로 포함될 수 있도록 조절하여 투입될 수 있다.
- [0077] 코발트계 전이금속 수산화물의 함량이 상기 범위에 해당되는 경우, 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있다.

- [0078] 상기 리튬염은 수산화리튬, 탄산리튬, 황산리튬 및 질산리튬 중에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0079] 상기 소입경 니켈계 전이금속 수산화물 2차 입자는 침상형, 판상형 또는 이들의 조합의 형태를 가질 수 있다. 상기 양극 활물질 제조 방법으로부터 제조된 소입경의 니켈계 전이금속 산화물 2차 입자는 침상형, 판상형 또는 이들의 조합의 형태를 그대로 유지할 수 있다. 이에 따라, 양극 활물질 분말의 펠렛 밀도 및 양극의 합제 밀도가 향상될 수 있다. 반면에, 대입경 2차 입자와 소입경 2차 입자 니켈계 전이금속 산화물을 각각 별도로 제조한 후, 이를 혼합하고 열처리하여 양극 활물질을 제조하는 경우, 최종 생성물에서 소입경 2차 입자를 포함하는 니켈계 리튬 전이금속 산화물은 구형의 형태일 수 있다. 이러한 경우 상술한 펠렛 밀도 및 합제 밀도는 개선되지 않는다.
- [0080] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조 방법에 의하여, 상기 일 구현예에 따른 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함하는 니켈계 리튬 전이금속 산화물을 포함하고, 상기 2차 입자는 코어와 코어를 둘러싸는 표면층을 포함하고, 상기 표면층은 복수의 1차 입자 및 상기 1차 입자 사이에 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0081] 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0082] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되고, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0083] 상기 양극 활물질 층에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질 층은 바인더 및 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 바인더 및 상기 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0084] 상기 바인더로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌 부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 상기 도전재로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0086] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박(foil), 니켈 박 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 위에 형성된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0088] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0089] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는, 탄소 물질로서 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0091] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 원소이며, Si은 배제된다.), Sn, SnO₂, Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 원소이며, Sn은 배제된다.) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조

합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

- [0092] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.
- [0093] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극 활물질 층은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0095] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0096] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0097] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로니트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설펜화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0098] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 증점제로 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0099] 상기 도전재로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0100] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0101] 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.
- [0102] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0103] 상기 비수성 유기용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 디부틸 에테르, 테트라글라이미, 디글라이미, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란, 시클로헥사논, 에틸알코올, 이소프로필 알코올, R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 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, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0104] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0105] 또한 상기 유기용매는 방향족 탄화수소계 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도

벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합에서 선택되는 것이다.

[0106] 상기 전해질은 비닐렌 카보네이트 또는 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0107] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0108] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 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.

[0109] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0110] 도 1에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.

[0111] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40) 및 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.

[0112] 이하 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기 실시예는 일 예시일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0113] 실시예

[0114] 실시예 1

[0115] (양극 활물질 제조)

[0116] 리튬 카보네이트(Li_2CO_3) 및 니켈계 전이금속 수산화물인 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 를, $\text{Li} : (\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ 가 1.01 : 1.00 몰비가 되도록 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 이때, $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 는 조성이 동일하고 서로 다른 입경을 가지는 대입경 및 소입경 화합물을 8 : 2 중량비로 혼합한 것이다.

[0117] 상기 제1 혼합물을 5 °C/min으로 25 °C에서 900 °C까지 승온하고, 900 °C에서 2시간 동안 유지한 후, 5 °C/min으로 25 °C까지 감온하는 조건으로 1차 열처리하여 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 로 표현되는 대입경 및 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 로 표현되는 소입경의 니켈계 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 제1 소성물을 제조하였다. 한편, 상기 1차 열처리 공정은 장입 높이를 5cm가 되게 하고, 대기 분위기에서 실시하였다.

[0118] 제1 소성물에 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를, 최종 생성물인 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 나노 사이즈의 코발트계 리

튴 전이금속 산화물이 5 중량부로 포함될 수 있도록 조절하여 혼합하고, 이를 5 °C/min로 25 °C에서 850 °C까지 승온하고, 850 °C에서 10시간 동안 유지한 후, 5 °C/min로 25 °C까지 감온하는 조건으로 2차 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 로 표현되는 대입경 및 $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 로 표현되는 소입경의 니켈계 리튬 전이금속 산화물이 8 : 2 중량비로 혼합되고, 상기 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 표면층에 LiCoO_2 를 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 한편, 상기 2차 열처리는 산소(O_2) 분위기에서 실시하였다.

[0119] 이때, 상기 대입경 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 의 평균 입경(D50)은 $19.5\mu\text{m}$, 상기 소입경 $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 의 평균 입경(D50)은 $2.6\mu\text{m}$, 상기 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 평균 입경(D50)은 100 nm이었다.

[0120] (양극 제조)

[0121] 상기 양극 활물질 94 중량%, 케첸 블랙 3 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 3 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 박에 코팅, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0122] (반쪽 전지 제조)

[0123] 제조된 양극, 리튬 금속 대극 및 전해질을 이용하여 통상의 방법으로 2032형 반쪽 전지를 제조하였다. 상기 전해질은 1.0M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(50 : 50 부피비)를 사용하였다.

[0124] **실시예 2**

[0125] 제1 소성물에 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를, 최종 생성물인 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 나노 사이즈의 코발트계 리튬 전이금속 산화물이 10 중량부로 포함될 수 있도록 조절하여 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 양극 활물질을 제조하였고, 상기 양극 활물질을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같이 양극 및 반쪽 전지를 제조하였다

[0126] **비교예 1**

[0127] 상용품 NCM622($\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$, 유미코아 사)을 양극 활물질로 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같이 양극 및 반쪽 전지를 제조하였다

[0128] **비교예 2**

[0129] 제1 소성물에 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 을 대신하여 평균입경(D50)이 $4.5\mu\text{m}$ 인 Co_3O_4 를, 최종 생성물인 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 코발트 산화물이 5 중량부로 포함될 수 있도록 조절하여 혼합하고, 이를 20L Powder Mixer에 넣고 2400rpm으로 5분간 혼합하여 건식 코팅한 것 이외에는 실시예 1과 같이 양극 활물질을 제조하였고, 상기 양극 활물질을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같이 양극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0130] **비교예 3**

[0131] 제1 소성물에 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 을 대신하여 평균입경(D50)이 $4.5\mu\text{m}$ 인 Co_3O_4 를, 최종 생성물인 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 코발트 산화물이 10 중량부로 포함될 수 있도록 조절하여 혼합하고, 이를 20L Powder Mixer에 넣고 2400rpm으로 5분간 혼합하여 건식 코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 양극 활물질을 제조하였고, 상기 양극 활물질을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 같이 양극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0132] **참고예 1**

[0133] $\text{Co}(\text{OH})_2$ 를 최종 생성물인 양극 활물질 총중량 100 중량부를 기준으로 코발트계 리튬 전이금속 산화물이 15 중량부로 포함될 수 있도록 조절하여 혼합한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 양극 활물질, 양극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0134] **참고예 2**

[0135] $\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$ 는 소입경이 아닌 대입경 2차 입자만 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 같이 양극 활물질, 양극 및 반쪽 전지를 제조하였다.

[0136] **평가예 1: 펄셋 밀도 및 극판 합제 밀도의 측정**

[0137] 실시예 1, 2, 비교예 1 내지 비교예 3, 참고예 1 및 2에서 제조된 양극 활물질 및 양극을 사용하여 양극 활물질의 펠렛 밀도와 극판의 합제 밀도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0138] 한편, 펠렛 밀도는 상기 양극 활물질 3.0000 g(오차범위 ± 0.0004 g) 범위 내에서 측정하여 기록하였으며, 상기 양극 활물질을 13 mm 사이즈의 KBr Pellet Die를 이용해 프레스 4 ton 에서 30초 동안 유지하여 높이의 감소분을 측정한 후 부피당 무게를 측정하였다.

[0139] 또한, 극판 합제밀도는 "극판 합제 무게"를 "극판 합제 두께"로 나누어 측정하였으며, 상기 "극판 합제 무게"는 "단위 면적당 극판 무게"에서 "단위 면적당 기재 무게"를 감하여 계산하였고, 상기 "극판 합제 두께"는 "극판 두께"에서 "기재 두께"를 감하여 계산하였다.

표 1

	펠렛 밀도(g/cm^3)	극판 합제 밀도(g/cm^3)
실시예 1	3.51	3.61
실시예 2	3.45	3.58
비교예 1	3.34	3.52
비교예 2	3.42	3.57
비교예 3	3.35	3.53
참고예 1	3.43	3.56
참고예 2	3.29	3.40

[0141] 실시예 1 및 2에서 제조된 양극 활물질의 펠렛 밀도는 비교예 1 내지 3에서 제조된 양극 활물질에 비하여 증가하였으며, 극판 합제 밀도도 이와 같은 결과를 나타내었다.

[0142] **평가예 2: 코발트계 리튬 전이금속 산화물 코팅층 평가**

[0143] * EDS(Energy dispersive x-ray spectroscopy) 측정 사진

[0144] 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 단면을 EDS로 분석하여, 양극 활물질 내부(코어) 및 표면(표면층)에 Ni, Co, Mn이 잘 분포되어 있음을 확인하였고, 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자의 각 지점(Spot)의 원자(atomic)mol%를 측정하였다. 그 중 Co 원소가 분포되어 있는 양극 활물질 단면 EDS 사진을 측정하여 도 2에 나타내었다.

[0145] 도 2에 나타난 것과 같이, Co 원소는 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자내부에 전체적으로 분포되어 있음을 확인할 수 있고, 특히 2차 입자의 표면에서 약 200nm의 깊이에 해당하는 표면층 영역에 Co 원자가 높은 밀도로 존재하는 것을 알 수 있는데, 이것은 Co(OH)_2 와 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자 표면에 존재하는 잔류 리튬이 반응하여 생성된 나노 사이즈의 LiCoO_2 가 표면층에 집중적으로 흡수되어 존재하는 것임을 알 수 있다.

[0146] * 미분용량(dQ/dV)-전압 충전 곡선 분석

[0147] 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 반쪽 전지를 0.2C로 1회 충방전한 후, 동일한 방법으로 2회 충방전을 실시하였다. 도 3a는 1회 미분용량(dQ/dV)-전압 충전 곡선을 측정하여 나타낸 것이고, 도 3b는 상기 1회 미분용량(dQ/dV)-전압 충전 곡선을 전압 범위 3.8 내지 4.0V 부분만 확대하여 나타낸 그래프이다.

[0148] 도 3a에서 전압 범위 3.8 내지 4.0V 부분에서 나타나는 피크는 $\text{LCO}(\text{LiCoO}_2)$ 의 존재를 의미한다. 실시예 1과 비교예 2에서 각각 제조된 양극 활물질은 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자의 표면에 상이한 조건으로 코발트 화합물을 코팅하였는데, 도 3b를 확인한 결과 실시예 1에서는 상기 피크가 나타나지 않으나 비교예 2에서는 상기 피크가 확연하게 나타나는 차이를 발견할 수 있었다. 이에 본 발명자는 실시예 1에서 양극 활물질 제조시 서로 다른 평균 입경을 가지는 바이모달(bimodal) 2차 입자 니켈계 리튬 전이금속 산화물을 사용하고, 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 잔류 리튬이 나노 사이즈의 코발트계 전이금속 수산화물과 반응함으로써, LCO가 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자의 표면층으로 흡수되어 존재한다는 것을, 도 3b에서 피크가 나타나지 않는 것으로 확인할 수 있었다. 반면에 비교예 2에서 양극 활물질 제조시에는 상술한 실시예 1에서의 조건이 충족되지 않기 때문에 비교예 2에서 실시예 1과 동일한 함량의 코발트 화합물을 코팅하더라도 LCO가 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자 표면에 섬 모양(island type)으로 존재하거나 이와는 별개로 존재하여 니켈계 리튬 전이금속 산화물과 단순 혼합된 형태로 존재한다는 것을, 도 3b에서 LCO 피크가 나타나는 것으로 확

인할 수 있었다.

[0149] 또한, 실시예 2는 실시예 1과 동일한 조건에서 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 투입 함량을 더욱 증가시킴에 따라 LCO 피크가 조금씩 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 니켈계 리튬 전이금속 산화물 2차 입자 표면층에 LCO가 흡수되어 존재하는 동시에 2차 입자의 표면에도 LCO가 형성되어 있음을 알 수 있었다.

[0150] **평가예 3: 초기 충방전 용량 및 충방전 효율 평가**

[0151] 실시예 1, 2, 비교예 1 내지 비교예 3, 참고예 1 및 2에서 제조된 반쪽 전지를 0.2C로 1회 충방전을 실시하여 충전 용량, 방전 용량 및 충방전 효율을 구했다. 이 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	충전 용량(mAh/g)	방전 용량(mAh/g)	충방전 효율(%)
실시예 1	184.72	174.32	94.37 %
실시예 2	184.08	172.94	93.95 %
비교예 1	187.25	167.78	89.60 %
비교예 2	184.65	170.93	92.57 %
비교예 3	183.65	169.33	92.20 %
참고예 1	183.06	170.65	93.22 %
참고예 2	183.93	167.11	90.86 %

[0153] 상기 표 2에 나타난 것과 같이, 실시예 1 및 2에서 제조된 반쪽 전지의 충방전 효율이 비교예 1 내지 3에 비해 더 우수함을 알 수 있다.

[0154] **평가예 4: 고온 사이클 수명 특성 평가**

[0155] 실시예 1, 2, 비교예 1 내지 비교예 3, 참고예 1 및 2에서 제조된 반쪽 전지를 고온(45℃), 정전류-정전압의 조건에서 1.0C(1C=160mAh/g)로, 4.3V 및 0.05C 컷-오프 조건으로 충전하고, 정전류의 조건에서 1.0C로, 3.0V 컷-오프 조건으로 방전하는 충방전을 100회 실시하여, 방전 용량을 측정하였다. 하기 수학적 식 1에 따라 계산된 100th 사이클에서의 용량 유지율을 표 3에 나타내었고, 이에 따른 고온 사이클 수명 그래프를 도 4에 나타내었다.

[0156] [수학적 식 1]

[0157] 100th 사이클에서의 용량 유지율[%] = [100th 사이클에서의 방전용량 / 1st 사이클에서의 방전용량] X 100

표 3

	고온 사이클 수명특성 용량 유지율[%] (45℃ / 100 cycle)
실시예 1	97.20 %
실시예 2	96.46 %
비교예 1	76.90 %
비교예 2	96.36 %
비교예 3	95.90 %
참고예 1	95.85 %
참고예 2	90.07 %

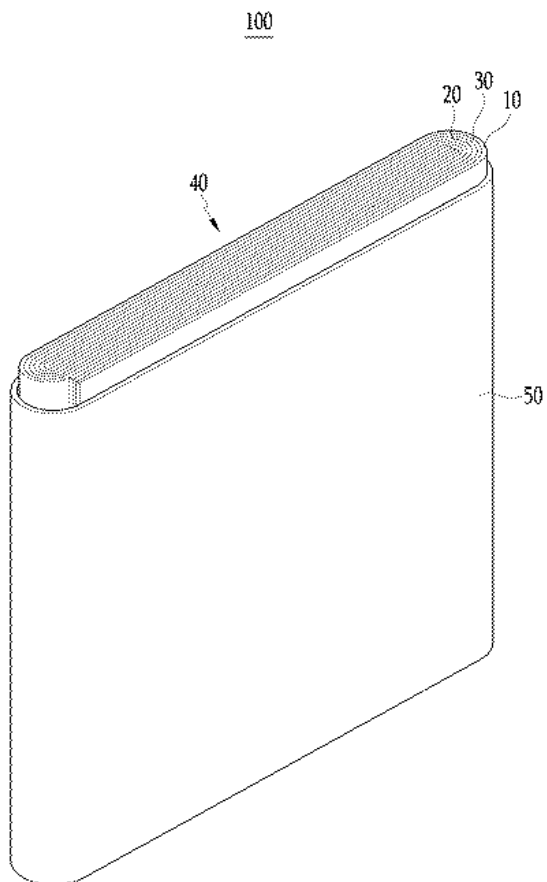
[0159] 상기 표 3에 나타난 것과 같이, 실시예에서 제조된 반쪽 전지의 고온 방전 용량 유지율이, 비교예에서 제조된 반쪽 전지에 비하여 우수함을 알 수 있다. 또한, 도 4에 나타난 것과 같이 실시예 1 및 2에서 제조된 반쪽 전지의 고온 사이클 수명 특성이 비교예 1 내지 3에 비해 향상되었음을 확인할 수 있다. 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

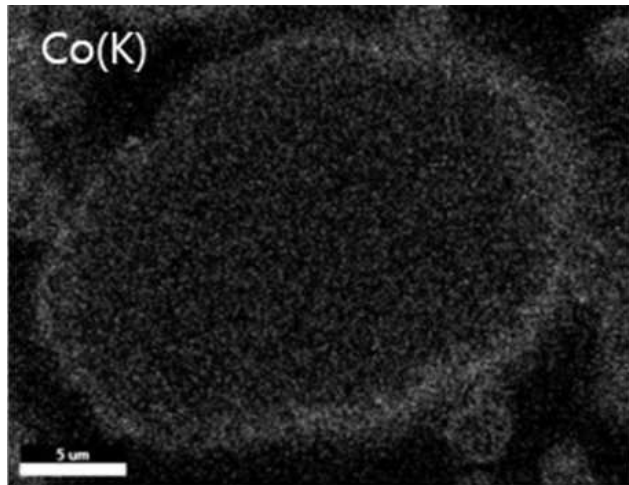
- [0160]
- 10: 양극
 - 20: 음극
 - 30: 세퍼레이터
 - 40: 전극 조립체
 - 50: 전지 케이스
 - 100: 리튬 이차 전지

도면

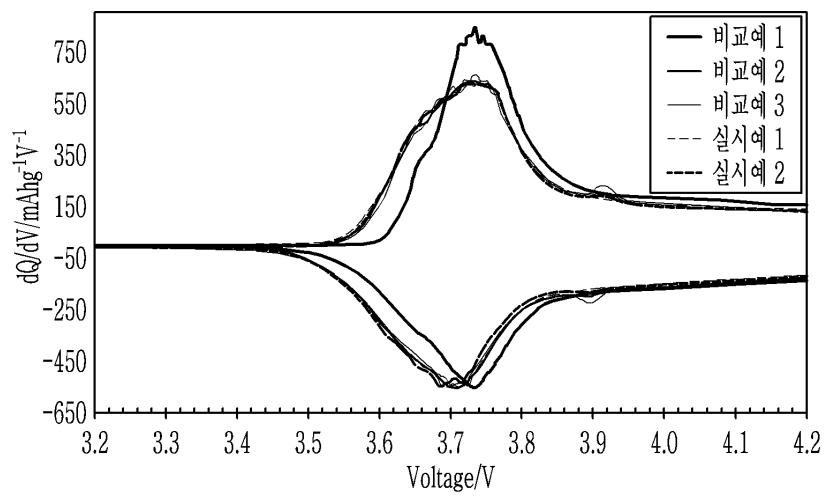
도면1



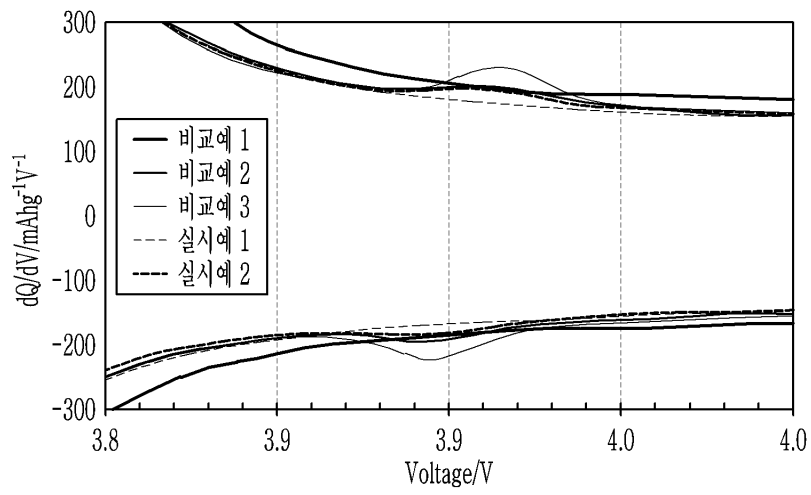
도면2



도면3a



도면3b



도면4

