



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0076601
(43) 공개일자 2018년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/525 (2010.01) C01G 51/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)
C01G 51/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0180932

(22) 출원일자 2016년12월28일

심사청구일자 2016년12월28일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

조재필

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조웅래

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

윤문수

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인 무한

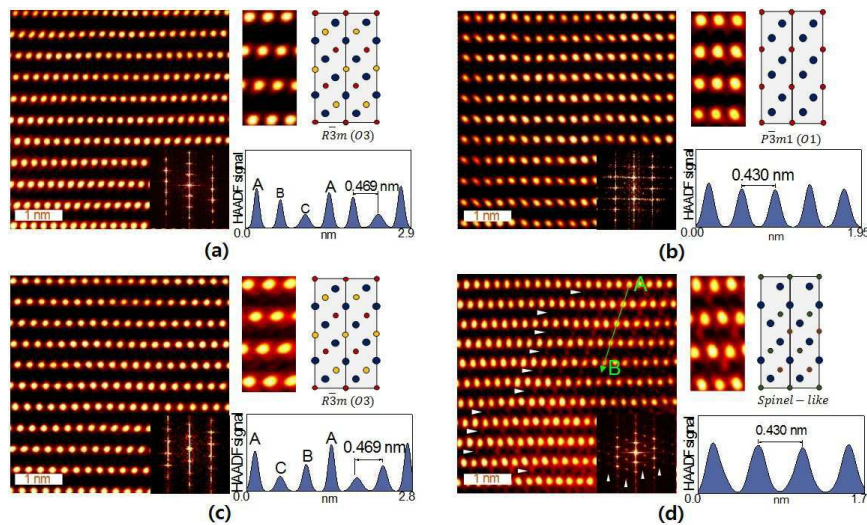
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극활물질, 그의 제조방법, 및 그를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질, 그의 제조방법, 및 그를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은, 층상 구조를 가지고, 리튬코발트 산화물 내 리튬 자리에 니켈(Ni)이 도핑된 형태로 치환된다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C01G 53/42 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

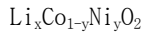
명세서

청구범위

청구항 1

층상 구조를 가지고, 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물을 포함하는 양이온 혼합층(cation mixing layer)을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극활물질:

[화학식 1]



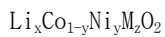
상기 화학식 1에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양이온 혼합층은, 전이금속을 더 포함하는, 하기 화학식 2로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극활물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 이고, $0 < z < 0.05$ 이고, M은 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것임.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양이온 혼합층의 두께는 1 nm 내지 300 nm인 것인, 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 단결정 입자인 것인, 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제4항에 있어서,

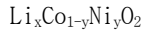
상기 단결정 입자의 평균 직경은 1 μm 내지 30 μm 인 것인, 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 6

리튬 전구체, 코발트 전구체 및 니켈 전구체를 혼합한 후 열처리하여 리튬코발트 산화물을 제조하는 단계를 포함하고,

하기 화학식 1로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물을 포함하는 양이온 혼합층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 임.

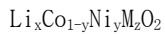
청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬코발트 산화물을 제조하는 단계는, 전이금속 전구체를 추가적으로 혼합하여,

하기 화학식 2로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 이고, $0 < z < 0.05$ 이고, M은 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것임.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 열처리하는 700°C 내지 $1,100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질, 그의 제조방법, 및 그를 포함하는 리튬 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. 리튬 이차전지는 리튬 이온의 산화 환원 반응을 이용하여 충전 및 방전하는 전지로서, 이온 교환막을 사이에 두고 형성된 양극, 음극, 그리고 전해액으로 이루어진다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어진다. 특히, 고온에서는 이러한 문제가 더욱 심각하다. 이러한 이유는 전지내부의 수분이나 기타 다른 영향으로 인해 전해질이 분해되거나 활물질이 열화되고, 또한 전지의 내부저항이 증가되어 생기는 현상 때문이다. 리튬 이차전지를 전기 자동차를 비롯한 보다 대용량 전지를 요구하는 시스템을 위해, 양극 활물질의 가역용량을 늘리고 수명특성을 증가시킬 필요성이 있다. 이를 위해 고용량 양극재로서 니켈 리치 물질, 혹은 리튬 리치 물질 등이 개발되고 있지만, 공침법을 통한 합성으로 인해 필연적으로 낮은 전극 밀도(니켈 리치 = ~ 2.8 g/cc, 리튬 리치 = ~2.6 g/cc)를 갖게 된다. 이러한 낮은 전극 밀도는 니켈 리치 물질과 리튬 리치 물질이 높은 가역용량을 가짐에도 불구하고, 전극 밀도가 높은 리튬 코발트 산화물 물질(~ 4.0 g/cc)에 비해 낮은 부피당 에너지 밀도를 나타내는 원인이 된다.

[0004] 종래의 리튬코발트 산화물의 경우, 이론용량 274 mAh/g에 달하는데 반해, 충전 시 리튬이온의 탈리와 그에 따른 음이온 간의 정전기적 반발력 증가로 인해 전체 구조의 비가역적 변화가 발생하고, 이 때문에 가역용량이 160 mAh/g 가량으로 상당한 제약을 받아왔다. 따라서, 리튬 코발트 산화물은 그 높은 전극 밀도에도 불구하고 고에너지 밀도 소재로 사용되기 어렵다. 낮은 에너지 밀도를 가지는 양극 물질을 대체하기 위한 차세대 리튬 코발트 산화물 물질이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 고전압에서도 비가역적 구조 변화를 억제하여, 전극밀도의 손실 없이 가역용량 및 전압 수명이 향상된 리튬 이차전지용 양극활물질, 그의 제조방법, 및 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것에 있다.

[0006] 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

[0007] 일 실시예에 따르면, 층상 구조를 가지고, 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물을 포함하는 양이온 혼합층(cation mixing layer)을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다:

[0008] [화학식 1]

[0009] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$

[0010] 상기 화학식 1에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 임.

[0011] 일 측에 따르면, 상기 양이온 혼합층은, 전이금속을 더 포함하는, 하기 화학식 2로 표시되는 니켈-도핑된 리튬 코발트 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다:

[0012] [화학식 2]

[0013] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$

[0014] 상기 화학식 2에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 이고, $0 < z < 0.05$ 이고, M은 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것임.

[0015] 일 측에 따르면, 상기 양이온 혼합층의 두께는 1 nm 내지 300 nm인 것일 수 있다.

[0016] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 단결정 입자인 것일 수 있다.

[0017] 일 측에 따르면, 상기 단결정 입자의 평균 직경은 1 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다.

[0018] 다른 실시예에 따르면, 리튬 전구체, 코발트 전구체 및 니켈 전구체를 혼합한 후 열처리하여 리튬코발트 산화물을 제조하는 단계를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물을 포함하는 양이온 혼합층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공한다:

[0019] [화학식 1]

- [0020] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$
- [0021] 상기 화학식 1에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 임.
- [0022] 일 측에 따르면, 상기 리튬코발트 산화물을 제조하는 단계는, 전이금속 전구체를 추가적으로 혼합하여, 하기 화학식 2로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다:
- [0023] [화학식 2]
- [0024] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$
- [0025] 상기 화학식 2에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 이고, $0 < z < 0.05$ 이고, M은 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것임.
- [0026] 일 측에 따르면, 상기 열처리하는 700°C 내지 $1,100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 또 다른 실시예에 따르면, 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은, 고전압에서도 용량 및 전극 밀도의 손실이 없이 고 에너지 밀도를 가지며, 도핑된 형태의 니켈 이온이 산소 이온간의 정전기적 반발력을 줄여 비가역적 구조 변화를 억제하며, 이를 통해 용량 및 전압 수명 특성이 기존 리튬 코발트 옥사이드 대비 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 리튬코발트 산화물에 니켈 도핑을 통해 얻는 효과를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 비교예 리튬코발트 산화물(LCO)과 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 용량, 평균방전전압 및 에너지 수명 특성을 비교한 그래프이다 ($3.0 \text{ V} - 4.5 \text{ V}$, 90 mA g^{-1} @ 25°C).
- 도 3은 본 발명의 비교예 리튬코발트 산화물(LCO)과 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 사이클 안정성을 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 표면 양이온 혼합층을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 리튬코발트 산화물(LCO) 및 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 모폴로지를 나타낸 도면이다.
- 도 6은 비교예 리튬코발트 산화물(LCO) 및 본 발명의 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 구조변화 비교 STEM 이미지이다 ((a) LiCoO_2 충방전 전, (b) LiCoO_2 충방전 후, (c) $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 충방전 전, (d) $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 충방전 후).
- 도 7은 비교예 리튬코발트 산화물(LCO) 및 본 발명의 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 구조변화 비교 in-situ XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 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.
- [0031] 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.

- [0032] 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.
- [0033] 이하, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극활물질, 그의 제조방법, 및 그를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] 일 실시예에 따르면, 층상 구조(layered structure)를 가지고, 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물을 포함하는 양이온 혼합층(cation mixing layer)을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다:
- [0035] [화학식 1]
- [0036] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$
- [0037] 상기 화학식 1에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 임.
- [0038] 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은, 종래의 양극 물질 (낮은 에너지 밀도)을 대체하기 위한 차세대 물질로 고안된 것으로서, 종래의 리튬코발트 산화물의 장점인 전극 밀도는 유지하고, 단점인 낮은 가역용량을 보완하기 위해 니켈 도핑된 리튬코발트 산화물을 합성하였고, 이는 리튬 이차전지로 응용할 수 있다.
- [0039] 도 1은 리튬코발트 산화물에 니켈 도핑을 통해 얻는 효과를 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 1을 참조하면, X-선 회절 분석을 기초로 공간군 $R\bar{3}m$ 을 결정 구조 모델에 사용했을 때 결정 구조를 알 수 있다. 리튬 전이금속 산화물은, 충전 상태에서 리튬 층으로부터 리튬이 탈리되면 전이금속 층의 산소 원자들간 반발력에 의해 결정 구조가 팽창하면서 불안정해지고, 이에 따라 충방전 반복에 의해 결정구조가 변화함으로써, 용량 및 사이클 특성이 급격히 감소된다. 그러나, 니켈(Ni)이 도핑되는 경우, 전이금속 층에 자리하던 니켈 이온들은 충방전을 거치면서 양이온 혼합(cation mixing)을 통해 리튬 층으로 이동하게 된다. 이렇게 리튬 층에 자리잡은 니켈 이온은 고전압으로 충전 시 발생하는 음이온 간의 정전기적 반발력을 효과적으로 차단할 수 있으며, 이로 인해 기존 리튬코발트 산화물의 낮은 가역용량의 원인인 구조 열화 메커니즘인 01/02 상으로의 비가역적 구조 변화를 억제할 수 있다. 이와 같은 도핑된 니켈이온의 기작을 통해 우수한 구조적 안정성을 나타내며, 이는 곧 용량 및 전압의 수명 특성 향상으로 나타날 수 있다. 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질에서 리튬 층에 위치하는 Ni은 Ni^{2+} 인 것이 바람직하다. Ni^{2+} 의 경우, Li^+ 와 그 크기가 유사하여 리튬 층의 리튬 사이트에 용이하게 삽입될 수 있다.
- [0040] 일 측에 따르면, Li^+ 와 Ni^{2+} 의 양극활물질 구조 내에서의 양이온 혼합(cation mixing)의 정도에 따라 가역용량 및 수명특성을 향상시킬 수 있다. 상기 양이온은 본 발명에 따른 실시예에서는 Li^+ 와 Ni^{2+} 를 의미하는 것일 수 있다. 리튬코발트 산화물 내의 가역용량 및 수명특성과 열적 안정성을 향상시키기 위하여 상기 y의 범위를 0.05 내지 0.20으로 한정된 니켈(Ni)이 도핑된 것일 수 있다.
- [0041] 일 측에 따르면, 상기 양이온 혼합층은 전이금속을 더 포함하는, 하기 화학식 2로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다:
- [0042] [화학식 2]
- [0043] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$
- [0044] 상기 화학식 2에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 이고, $0 < z < 0.05$ 이고, M은 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것임.
- [0045] 일 측에 따르면 상기 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물 또는 상기 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물은 리튬코발트 산화물 내 리튬이 결합할 자리에 니켈(Ni)이 도핑된 형태일 수 있다. 상기 리튬코발트 산화물 또는 리튬코발트 전이금속 산화물에 니켈이 도핑된 경우, 구조안정성이 향상되어 결합구조를 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 구조안정성 저하에 대한 우려가 없고, 전지의 가역용량 및 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0046] 일 측에 따르면 상기 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물 또는 상기 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물은 층

상 구조(layered structure)를 가질 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.

- [0047] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 내 니켈(Ni)의 함량은, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 100 몰%에 대하여 5 몰% 내지 20 몰%인 것일 수 있다. 상기 니켈(Ni)의 함량이 5 몰% 미만인 경우 원하는 구조적 안정성을 기대할 수 없어서 가역용량 및 사이클 특성의 향상을 기대하기 어려울 수 있고, 20 몰% 초과인 경우 가역용량 저하를 초래할 수 있다.
- [0048] 일 측에 따르면, 상기 양이온 혼합층의 두께는 1 nm 내지 300 nm인 것일 수 있다. 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물은 상기 리튬 층에 니켈(Ni) 이온이 도핑되어 전이금속 층들을 상호 결합하는 것일 수 있다. 상기 도핑된 니켈이 결정구조를 안정화시킴으로써 리튬의 흡장 및 방출에 의해 결정구조가 붕괴되는 것을 방지할 수 있다. 산소 탈리에 의한 추가적인 구조 붕괴가 일어나지 않고 더 이상의 Ni^{2+} 의 발생을 방지함으로써 수명특성과 안전성이 동시에 향상되는 바, 가역용량 및 사이클 특성이 크게 향상될 수 있고, 원하는 수준의 레이트 특성을 발휘할 수 있다. 즉, 충전 과정에서 리튬이 방출되는 경우에도 리튬 층에 삽입되어 있는 Ni 이온의 산화수 값이 유지되면서 결정 구조의 붕괴가 발생하지 않고, 잘 발달된 층상 구조를 유지할 수 있어서, 이러한 특성을 가진 리튬 이차전지용 양극활물질을 사용하여 제조되는 리튬 이차전지는 고용량이고 높은 사이클 안정성을 발휘할 수 있다.
- [0049] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 단결정 입자인 것일 수 있다.
- [0050] 일 측에 따르면, 상기 단결정 입자의 평균 직경은 1 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다. 리튬 이차전지용 양극활물질은 1차 입자가 뭉쳐서 형성된 2차 입자로 구성될 수 있으며, 2차 입자의 평균 입경이 상기 범위 내일 경우, 양극활물질의 제조가 용이해지고, 리튬이온의 이동거리가 적절하여 효율 특성이 우수해진다.
- [0051] 다른 실시예에 따르면, 리튬 전구체, 코발트 전구체 및 니켈 전구체를 혼합한 후 열처리하여 리튬코발트 산화물을 제조하는 단계를 포함하고, 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물을 포함하는 양이온 혼합층을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공한다:
- [0052] [화학식 1]
- [0053] $Li_xCo_{1-y}Ni_yO_2$
- [0054] 상기 화학식 1에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 임.
- [0055] 일 측에 따르면, 상기 리튬코발트 산화물을 제조하는 단계는, 리튬 전구체, 코발트 전구체 및 코발트 전구체를 한 번에 혼합한 후 열처리하는 것일 수 있다.
- [0056] 일 측에 따르면, 상기 리튬 전구체는 리튬 함유 수산화물(hydroxide), 황산염(sulfate), 알콕시화물(alkoxide), 옥살산염(oxalate), 인산염(phosphate), 할로겐화물(halide), 옥시할로겐화물(oxyhalide), 황화물(sulfide), 산화물(oxide), 과산화물(Peroxide), 아세트산염(acetate), 질산염(nitrate), 탄산염(carbonate), 구연산염(citrate), 프탈산염(phthalate) 및 과염소산염(perchlorate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 리튬전구체는, 예를 들어, Li_2CO_3 , $LiNO_3$, $LiNO_2$, $LiOH$, $LiOH \cdot H_2O$, LiH , LiF , $LiCl$, $LiBr$, LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi 및 $Li_3C_6H_5O_7$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0057] 일 측에 따르면, 상기 코발트 전구체는, 코발트 함유 수산화물(hydroxide), 황산염(sulfate), 알콕시화물(alkoxide), 옥살산염(oxalate), 인산염(phosphate), 할로겐화물(halide), 옥시할로겐화물(oxyhalide), 황화물(sulfide), 산화물(oxide), 과산화물(Peroxide), 아세트산염(acetate), 질산염(nitrate), 탄산염(carbonate), 구연산염(citrate), 프탈산염(phthalate) 및 과염소산염(perchlorate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 코발트 전구체는, 예를 들어, Co_3O_4 , $Co(OH)_2$, CoO , $CoOOH$, $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 일 측에 따르면, 상기 니켈 전구체는, 니켈 함유 수산화물(hydroxide), 황산염(sulfate), 알콕시화물(alkoxide), 옥살산염(oxalate), 인산염(phosphate), 할로겐화물(halide), 옥시할로겐화물(oxyhalide), 황화물(sulfide), 산화물(oxide), 과산화물(Peroxide), 아세트산염(acetate), 질산염(nitrate), 탄산염(carbonate),

구연산염(citrate), 프탈산염(phthalate) 및 과염소산염(perchlorate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상기 니켈 전구체는, 예를 들어, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CHCOO})_2$ 및 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 일 측에 따르면, 상기 니켈 전구체의 혼합은 리튬코발트 산화물 100 몰%에 대하여 5 몰% 내지 20 몰%인 것일 수 있다. 상기 니켈(Ni)의 함량이 5 몰% 미만인 경우 원하는 구조적 안정성을 기대할 수 없어서 가역용량 및 사이클 특성의 향상을 기대하기 어려울 수 있고, 20 몰% 초과인 경우 가역용량 저하를 초래할 수 있다.

[0060] 일 측에 따르면, 상기 코발트 전구체와 리튬 전구체의 혼합은 Li/Co 몰비가 $1 \leq \text{Li/Co}$ 몰비의 조건을 충족하도록 하는 양으로 혼합될 수 있다. 상기한 함량 범위로 혼합될 때, 층상 구조를 갖는 리튬코발트 산화물이 형성될 수 있다. 보다 구체적으로는 개선효과의 현저함을 고려할 때, 코발트 전구체와 리튬 전구체의 Li/Co 몰비가 $1 \leq \text{Li/Co}$ 몰비 ≤ 1.2 의 조건을 충족하도록 하는 양으로 혼합될 수 있다.

[0061] 일 측에 따르면, 상기 리튬코발트 산화물을 제조하는 단계는, 전이금속 전구체를 추가적으로 혼합하여, 하기 화학식 2로 표시되는 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물을 포함하는 것일 수 있다:

[0062] [화학식 2]

[0063] $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$

[0064] 상기 화학식 2에서, $0.97 < x < 1.06$ 이고, $0.05 < y < 0.20$ 이고, $0 < z < 0.05$ 이고, M은 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것임.

[0065] 일 측에 따르면, 상기 전이금속 전구체는, 전이금속, 예를 들어, 티타늄(Ti), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 탄탈륨(Ta), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 지르코늄(Zr) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 함유하는 수산화물(hydroxide), 황산염(sulfate), 알콕시화물(alkoxide), 옥살산염(oxalate), 인산염(phosphate), 할로겐화물(halide), 옥시할로겐화물(oxyhalide), 황화물(sulfide), 산화물(oxide), 과산화물(peroxide), 아세트산염(acetate), 질산염(nitrate), 탄산염(carbonate), 구연산염(citrate), 프탈산염(phthalate) 및 과염소산염(perchlorate)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0066] 일 측에 따르면, 상기 혼합은 기계적 밀링법에 의해 수행되는 것일 수 있다. 상기 기계적 밀링법에 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. 상기 기계적 믹싱 처리 시간은 가변적이지만, 예를 들어, 20 분 내지 10 시간, 또는, 30 분 내지 3 시간 동안 수행하는 것일 수 있다.

[0067] 일 측에 따르면, 상기 기계적 믹싱 시 물, 에탄올과 같은 알코올계 용매 등을 부가하여 믹싱 효율을 높일 수 있다. 상기 용매의 함량은 리튬 전구체, 코발트 전구체 및 니켈 전구체의 총합량 100 중량부를 기준으로 하여 100 중량부 내지 3,000 중량부인 것일 수 있다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 전구체가 골고루 용해된 혼합물을 얻을 수 있다. 상기 혼합은, 예를 들어, 20℃ 내지 80℃, 예를 들어 60℃에서 수행하는 것일 수 있다.

[0068] 일 측에 따르면, 상기 열처리는 700℃ 내지 1,100℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 바람직하게는, 750℃ 내지 1,050℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리 온도가 700℃ 미만이면 리튬 및 코발트 전구체가 충분히 용융되지 않으므로 리튬 전이금속 산화물 상에 전이금속이 그대로 남아 있거나, 리튬 전이금속 산화물로 전환되더라도 균일한 리튬코발트 산화물을 형성할 수 없어, 단위무게당 방전 용량의 저하, 사이클 특성의 저하 및 작동 전압의 저하 우려가 있고, 1,100℃를 초과하면 높은 온도로 인해 반응이 너무 빨리 이루어져 리튬 전이금속 산화물의 표면에 균일한 리튬코발트 산화물을 형성할 수 없고, 부반응물의 생성으로 인해 단위무게당 방전용량의 저하, 사이클 특성의 저하 및 작동 전압의 저하 우려가 있다.

[0069] 일 측에 따르면, 상기 기계적 혼합 및 열처리는 동시 또는 순차적으로 수행되는 것일 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물과 전이금속을 상기 기계적 밀링법에 의해 혼합한 후, 혼합물을 상기 온도 범위에서 열처리할 수 있거나, 또는 상기 밀링 장치 내에서 혼합과 열처리를 동시에 수행할 수 있다.

[0070] 일 측에 따르면, 상기 열처리는 대기 중에서 또는 산소 분위기 하에서 수행될 수 있으며, 2 시간 내지 30 시간

동안 실시되는 것이 혼합물의 입자간의 확산 반응이 충분히 이루어질 수 있다.

- [0071] 상기 열처리에 의해, 상기 리튬코발트 산화물 또는 상기 리튬코발트 전이금속 산화물 중 리튬이 결합할 자리에 니켈(Ni)로 도핑되는 것일 수 있다. 상기 리튬코발트 산화물 또는 리튬코발트 전이금속 산화물에 니켈이 도핑된 경우, 구조안정성이 향상되어 결합구조를 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 구조안정성 저하에 대한 우려가 없고, 전지의 가역용량 및 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0072] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법은 리튬 이온전지용 양극활물질이 고상법을 통해 합성되어 단결정의 형상을 띄고, 높은 정도의 압착에도 입자가 깨지지 않아, 공침법을 통해 합성된 니켈 리치 및 리튬 리치 물질에 비해 현저히 높은 전극 밀도를 가질 수 있다. 또한, 고상법을 통한 리튬코발트 산화물은 물질의 합성은 기존 산업계에서 널리 사용되고 있는 만큼, 실질적인 적용의 측면에서 가격경쟁력과 공정성이 우수하다. 평균 방전 전압의 관점에서도 리튬코발트 산화물 물질(3.9 V)은 니켈 리치(3.8 V) 및 리튬 리치 물질(3.6 V)에 비해 이점을 갖기 때문에, 전이금속의 대부분이 코발트인 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물 또는 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물 물질 또한 방전 전압에서의 이점을 공유할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법에 의하여 제조된 리튬 이차전지용 양극활물질은, 4.45 V 이상의 고전압에서도 용량 및 전극 밀도의 손실이 없어 고에너지 밀도를 가질 수 있고, 도핑된 니켈 이온이 산소 이온간의 정전기적 반발력을 줄여 비가역적 구조 변화를 억제할 수 있다. 또한, 기존 리튬코발트 산화물 대비, 용량 및 전압 수명 특성이 향상된 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물 또는 니켈-도핑된 리튬코발트 전이금속 산화물을 합성할 수 있다.
- [0074] 또 다른 실시예에 따르면, 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0075] 일 측에 따르면, 상기 양극은 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.
- [0076] 일 측에 따르면, 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 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.
- [0077] 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, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0078] 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.
- [0079] 일 측에 따르면, 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능할 수 있다. 상기 도전제는, 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.
- [0080] 일 측에 따르면, 본 발명은 상기 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

- [0081] 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 더욱 함유하기도 한다.
- [0082] 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 사용한다. 또한 도전재, 결합제 및 용매는 전술한 양극의 경우와 동일하게 사용된다.
- [0083] 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.
- [0084] 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 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 조합으로 만들어질 수 있다. 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.
- [0085] 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 쇠상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, ?-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 단독또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 환상 카보네이트와 쇠상 카보네이트와의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0086] 일 측에 따르면, 전해질로서, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li₃N 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.
- [0087] 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.
- [0088] 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.
- [0089] 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.
- [0090] 본 발명의 일 실시예 따른 리튬 이차전지는 본 발명의 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 양극을 포함함으로써 4.45 V 이상의 고전압에서도 용량 및 전극 밀도의 손실이 없어 고에너지 밀도를 가지고, 니켈 이온이 산소 이온간의 정전기적 반발력을 줄여 비가역적 구조 변화를 억제할 수 있다. 이를 통하여, 기존 리튬코발트 산화물 양극활물질을 포함한 리튬 이차전지에 비하여, 용량 및 전압 수명 특성이 대비 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0091] 일 측에 따르면, 상기 리튬 이차전지는 복수 개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다. 리튬 이차전지는 전도도 향상에 의해, 우수한 사이클 충방전 효율 및 용량을 나타낼 수 있다. 충방전 속도에 따른 저항이 감소하여, 고속 충방전을 구현할 수 있고 충방전 과정 중 전극 표면에서의 부반응이 억제되고 양극

표면에서의 전해질 분해를 효과적으로 방지할 수 있어, 전지 수명이 길어진다. 이와 같이 가역용량, 고율특성 및 수명특성이 우수하므로 전기 자동차(electric vehicle; EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle; PHEV) 등의 하이브리드 자동차에 적합할 수 있다.

[0092] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사항이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0093] [실시예]

[0094] LiNO_3 분말, Co_3O_4 분말 및 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 분말을 $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}$ 몰비가 1.00:0.90:0.10이 되도록 하는 양으로 혼합한 후 750 °C에서 15 시간 동안 열처리하여 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물층 10 nm를 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질 (평균 입경: 3 μm)을 제조하였다. 제조한 리튬 이차전지용 양극활물질을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0095] 제조한 양극활물질, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 80 : 10 : 10의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물 (점도: 5,000 mPa · s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다. 제조한 양극과 리튬 메탈 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)/디메틸카보네이트(DMC)/에틸메틸카보네이트(EMC) (EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.15 M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다.

[0096] [비교예]

[0097] 리튬 이차전지용 양극활물질로서 LiCoO_2 (LCO) (평균 입경: 3 μm)을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0098] 도 2는 본 발명의 비교예 리튬코발트 산화물(LCO)과 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 용량, 평균방전전압 및 에너지 수명 특성을 비교한 그래프이다 (3.0 V - 4.5 V, 90 mA g^{-1} @ 25°C). 도 2를 참조하면, 비교예의 LCO에 비해 실시예의 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)을 사용한 이차전지의 경우, 고전압 (4.5 V) 수명 평가 시, 용량, 평균방전전압, 방전에너지 유지율이 향상된 것을 알 수 있다.

[0099] 도 3은 본 발명의 비교예 리튬코발트 산화물(LCO)과 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 사이클 안정성을 보여주는 그래프이다. 25°C에서 20, 40, 60 및 80 사이클 조건으로 충방전을 실시한 후 초기 충방전 특성을 평가하였다. 도 3을 참조하면, 비교예의 LCO에 비해 실시예의 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)을 양극활물질로 포함하는 경우 니켈이 도핑되어 표면을 안정화시켜 향상된 사이클 안정성을 나타내었다.

[0100] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 표면 양이온 혼합층을 나타낸 도면이다. 니켈 이온들은 충방전을 거치면서 양이온 혼합을 통해 리튬 층으로 이동한 것을 확인하여 층상 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0101] 리튬코발트 산화물(LCO, LiCoO_2) 및 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO, $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$)에 대하여 주사전자현미경을 이용하여 결정 구조를 각각 관찰하였다. 도 5는 본 발명의 리튬코발트 산화물(LCO) 및 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 모폴로지를 나타낸 도면이다. 도 5를 참조하면, 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)은 단결정의 형상을 띄고 평균 입경이 3 μm 인 것을 확인할 수 있다.

[0102] 도 6은 비교예 리튬코발트 산화물(LCO) 및 본 발명의 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 구조변화 비교 STEM 이미지이다 ((a) LiCoO_2 충방전 전, (b) LiCoO_2 충방전 후, (c) $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 충방전 전, (d) $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 충방전 후). 비교예의 LCO의 경우, 반복된 충방전 후, 산소 적층 구조가 뒤틀리면서 01 구조로의 상전이가 발생하는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 10 mol% 니켈-도핑된 LCO의 경우, 기존의 산소 적층 구조인 03 구조를 유지하되, 양이온 혼합을 통해 리튬 층으로 전이된 Ni 이온들이 발견되었다.

[0103] 도 7은 비교예 리튬코발트 산화물(LCO) 및 본 발명의 실시예에 따른 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물(Ni-doped LCO)의 구조변화 비교 in-situ XRD 그래프이다. 비교예의 LCO를 고전압까지 충전했을 때 발생하는 구조변화는 XRD 피크 중 (003) 피크의 변화를 통해 관찰할 수 있었다. 비교예의 LCO에서 0.6 mol 이상의 리튬 이온이 빠져

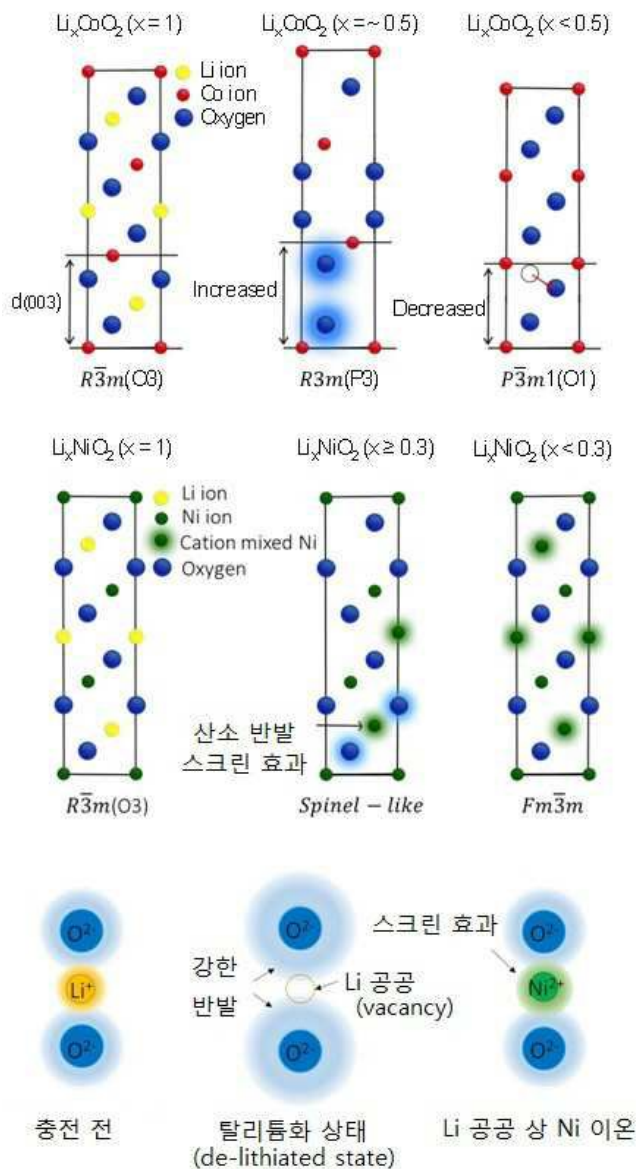
나오면서 발생하는 c축 방향 구조변화가 Ni이 10 몰% 도핑된 물질에서는 0.7 mol 이상의 리튬이 빠져나와야 발생하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 구조적 안정성을 유지하면서 사용 가능한 리튬 이온 양이 0.1 mol (약 30 mAhg⁻¹) 가량 상승한 것을 확인할 수 있다. 본 발명의 실시예에 따르면, 니켈-도핑된 리튬코발트 산화물은 내부에 존재하는 양이온 혼합층의 안정화 및 안정한 표면 구조를 확보할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0104]

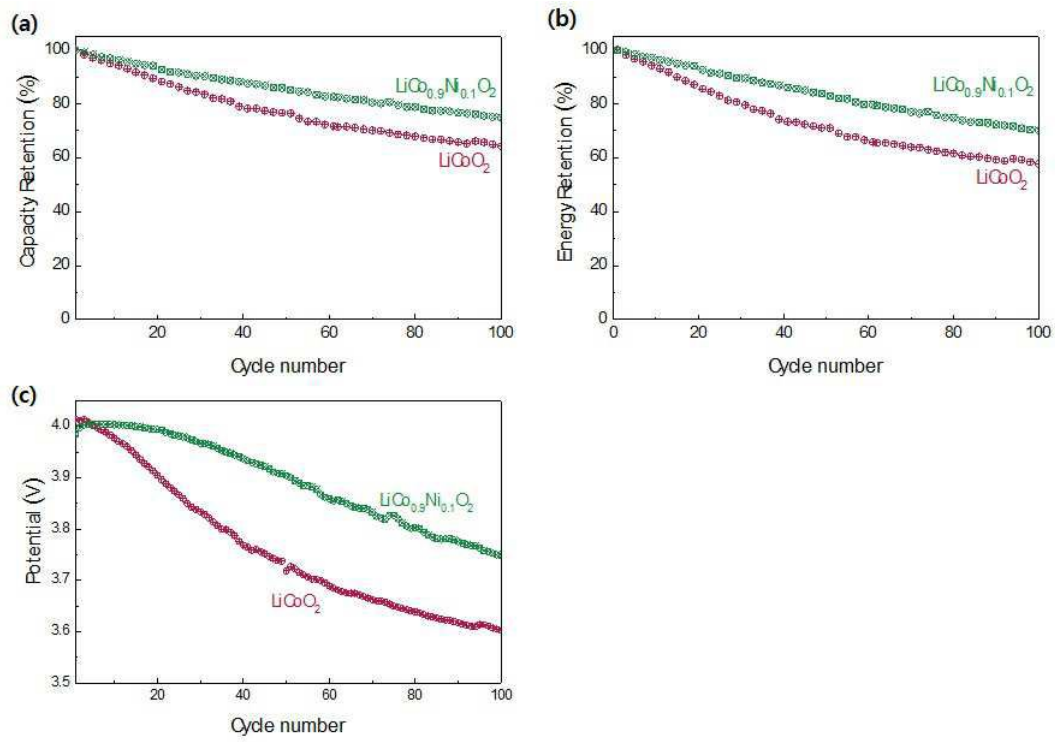
이상과 같이 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 그러므로, 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 제한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.

도면

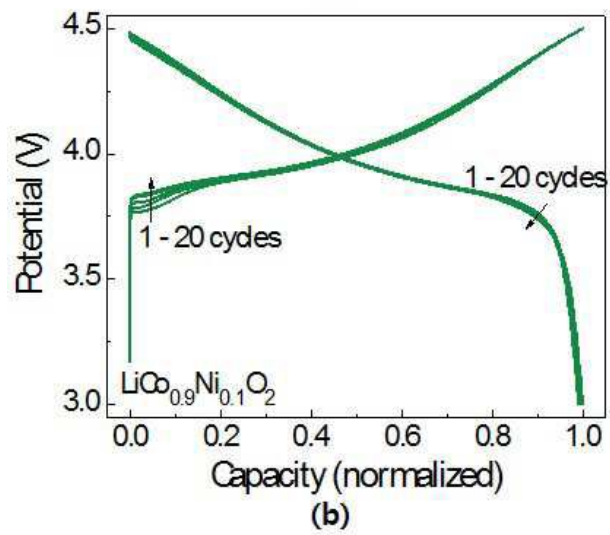
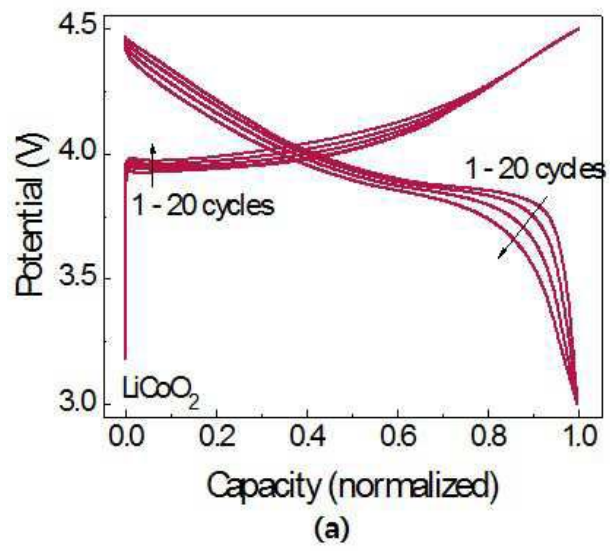
도면1



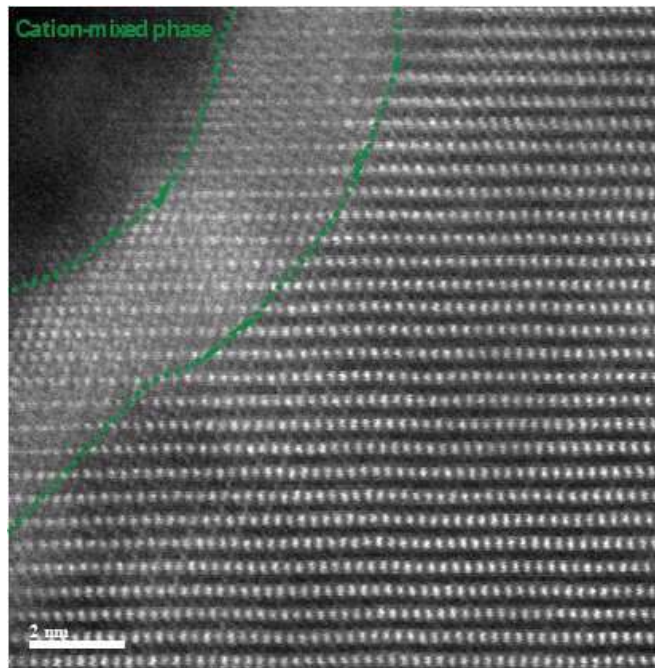
도면2



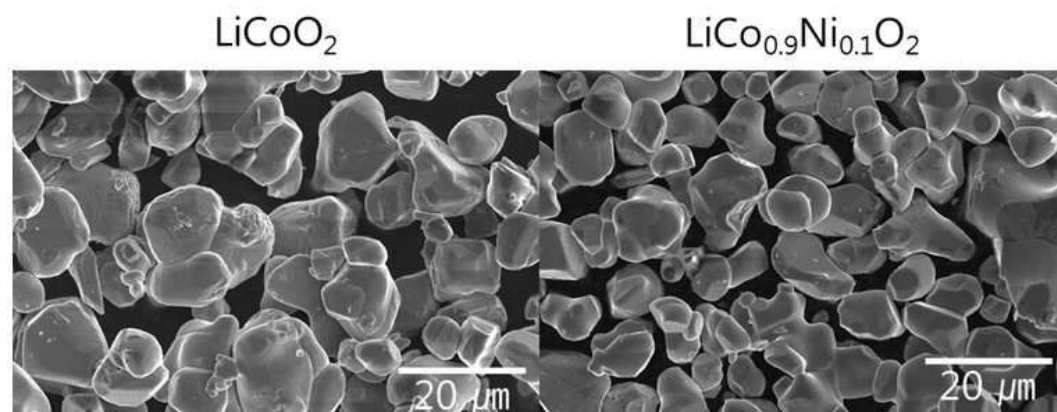
도면3



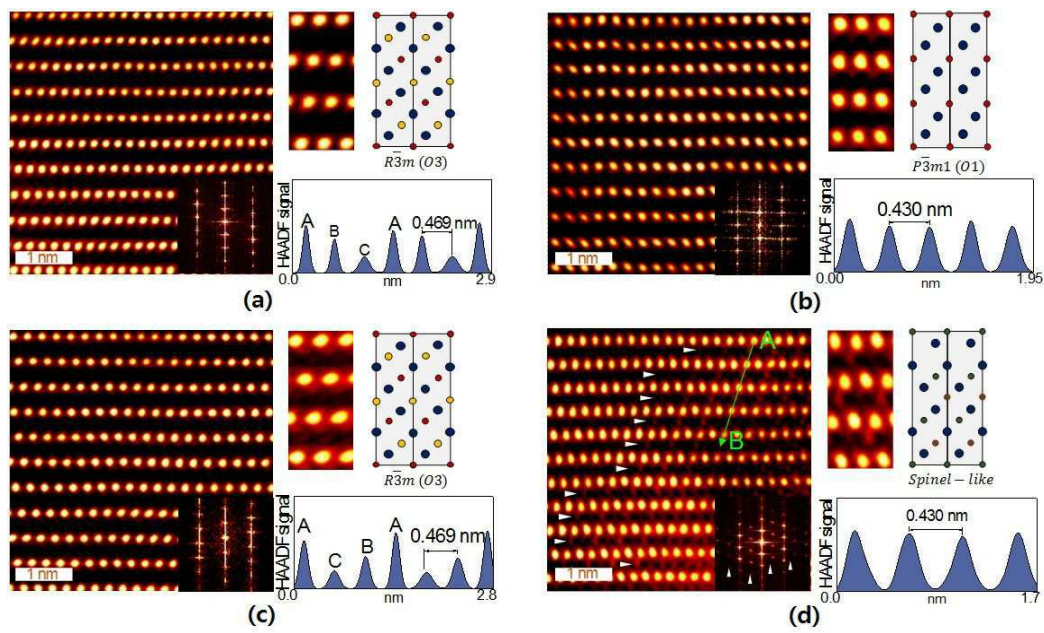
도면4



도면5



도면6



도면7

