



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0102679
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2025.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/50 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2023-0194598
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인
(주)포스코퓨처엠
경상북도 포항시 남구 신탄로 110 (청림동)
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
이기승
경상북도 구미시 산동읍 첨단기업1로 87, 포스코퓨처엠
임태은
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 화학과 5호관 408호 (송도동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

전체 청구항 수 : 총 9 항

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

(57) 요약

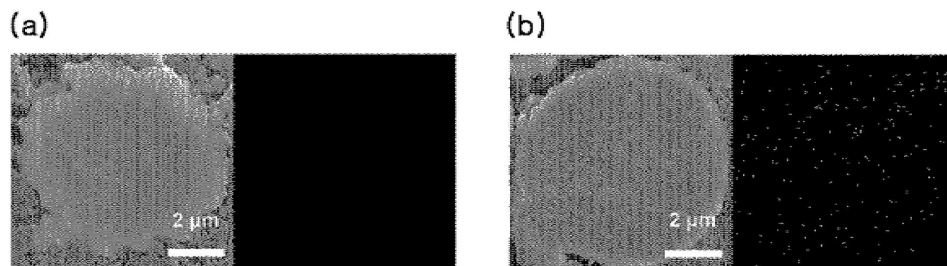
본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질의 입자강도는 120MPa 이상이고, 210~212℃에서 측정된 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 발열 피크가 20 내지 30mWmg⁻¹인, 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[화학식 1]



(여기서, $0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

허준원

인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 화학과 5호관 408호 (송도동)

이병준

경상북도 구미시 산동읍 침단기업1로 87, 포스코퓨처엠피

김정한

경상북도 구미시 산동읍 침단기업1로 87, 포스코퓨처엠피

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질로서,

상기 양극 활물질의 입자강도는 120MPa 이상이고, 210~212℃에서 측정된 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 발열피크가 20 내지 30mWmg⁻¹인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



(여기서, $0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 입자강도는 120 내지 150MPa인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 분석 결과 I_{003}/I_{004} 의 비율이 1.20 내지 1.25인, 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 금속 수산화물을 준비하는 단계;

상기 금속 수산화물, 리튬 원료 물질 및 Ti를 포함하는 도핑 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
상기 혼합물을 770℃ 내지 820℃의 온도에서 14시간 내지 16시간 동안 소성하여 금속 산화물 형태의 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 Ti를 포함하는 도핑 원료 물질의 투입량은, 상기 금속 수산화물을 기준으로 0.01몰% 내지 0.03몰%인, 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 Ti를 포함하는 도핑 원료 물질은 루타일(Rutile) 상인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 6

집전체, 및 상기 집전체의 일면 상에 형성된 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 활물질층을 포함하며,

하기 식 (1)로 표시되는 첫번째 사이클 내지 100 사이클에서의 R_{CEI} 의 증가율이 20 내지 50%인, 리튬 이차전지용 양극.

[화학식 1]



(여기서, $0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)

식 (1): R_{CEI} 증가율(%) = $\{(100 \text{ 사이클 후 } R_{CEI} - \text{첫번째 사이클 후 } R_{CEI}) / \text{첫번째 사이클 후 } R_{CEI}\} \times 100$

청구항 7

제6항에 있어서,

하기 식 (2)로 표시되는 첫번째 사이클 내지 100 사이클에서의 R_{CT} 증가율이 50 내지 100%인, 리튬 이차전지용 양극.

식 (2): R_{CT} 증가율(%) = $\{(100 \text{ 사이클 후 } R_{CT} - \text{첫번째 사이클 후 } R_{CT}) / \text{첫번째 사이클 후 } R_{CT}\} \times 100$

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 양극 활물질의 입자강도가 120MPa 이상이고, 210~212℃에서 측정된 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 발열피크가 20 내지 30mWmg⁻¹인, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 9

하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 대향하여 위치하는 음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되어 있는 분리막; 및

전해질;을 포함하는 리튬 이차전지.

[화학식 1]



(여기서, $0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[0002] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 저장하는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 차이에 의하여 전기 에너지를 저장하는 리튬 이차전지가 있다.

[0003] 상기 리튬 이차전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 복합산화물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiMnO_2 등의 복합 산화물들이 연구되고 있다.

[0005] 상기 양극 활물질들 중에 LiCoO_2 은 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다. LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 열적 안정성이 우수하고 가격이 저렴하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 고온 특성이 열악하다는 문제점이 있다. 또한, LiNiO_2 계 양극 활물질은 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, Li과 전이금속 간의 양이온 혼합(cation mixing) 문제로 인해 합성이 어려우며, 그에 따라 레이트

(rate) 특성에 큰 문제점이 있다.

[0006] 또한, 이러한 양이온 혼합의 심화 정도에 따라 다량의 Li 부산물이 발생하게 되고, 이들 Li 부산물의 대부분은 LiOH 및 Li_2CO_3 의 화합물로 이루어져 있어서, 양극 페이스트 제조 시 겔(gel)화되는 문제점과 전극 제조 후 충/방전 진행에 따른 가스 발생의 원인이 된다. 잔류 Li_2CO_3 는 셀의 스웰링 현상을 증가시켜 사이클을 감소시킬 뿐만 아니라 배터리가 부풀어 오르는 원인이 된다.

[0007] 이러한 단점을 보완하기 위해 이차전지 양극 활물질로서, Ni 함량이 60% 이상인 Ni-rich 양극 활물질의 수요가 증가하기 시작하였다. 특히, 이러한 Ni-rich 양극 활물질은 Ni의 일부가 Co, Mn 또는 Al로 치환된 복합산화물로서 제안되고 있다. 그러나, 이러한 Ni-rich 양극 활물질은 고용량 특성을 나타내는 반면, 양극 활물질 중 Ni 함량이 증가함에 따라 Li/Ni 양이온 혼합에 의한 구조적 불안정성이 초래되는 문제점이 있다. 이러한 양극 활물질의 구조적 불안정성에 의해 고온뿐만 아니라 상온에서도 리튬 이차전지가 급격히 열화될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 문제를 해결하기 위한 본 발명의 목적은, 산소와 결합 친화력이 강한 Ti 도핑하여 양극 활물질의 층상구조에서 격자 산소와 강한 결합을 형성함으로써 구조적 안정성이 향상된 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

[0009] 또한 본 발명의 목적은, 구조적 안정성이 우수하여 열 안정성 및 기계적 특성 향상으로 전기화학적 특성이 우수하며, 사이클 수명 성능이 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

[0010] 본 문서에서 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한하지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질의 입자강도는 120MPa 이상이고, 210~212℃에서 측정된 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 발열피크가 20 내지 30mWmg⁻¹ 일 수 있다.

[0012] [화학식 1]

[0013] $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ti}_w]\text{O}_2$

[0014] (여기서, $0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)

[0015] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질의 입자강도는 120 내지 150MPa 일 수 있다.

[0016] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질의 X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 분석 결과 I_{003}/I_{004} 의 비율이 1.20 내지 1.25일 수 있다.

[0017] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 금속 수산화물을 준비하는 단계; 상기 금속 수산화물, 리튬 원료 물질 및 Ti를 포함하는 도핑 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 770℃ 내지 820℃의 온도에서 14시간 내지 16시간 동안 소성하여 금속 산화물 형태의 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 Ti를 포함하는 도핑 원료 물질의 투입량은, 상기 금속 수산화물을 기준으로 0.01몰% 내지 0.03몰%일 수 있다.

[0018] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Ti를 포함하는 도핑 원료 물질은 루타일(Rutile) 상일 수 있다.

[0019] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극은, 집전체, 및 상기 집전체의 일면 상에 형성된 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 활물질층을 포함하며, 하기 식 (1)로 표시되는 첫번째 사이클 내지 100 사이클에서의 R_{CEI} 의 증가율이 20 내지 50% 일 수 있다.

- [0020] [화학식 1]
- [0021] $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ti}_w]\text{O}_2$
- [0022] ($0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)
- [0023] 식 (1): R_{CEI} 증가율(%) = $\{(100 \text{ 사이클 후 } R_{\text{CEI}} - \text{첫번째 사이클 후 } R_{\text{CEI}}) / \text{첫번째 사이클 후 } R_{\text{CEI}}\} \times 100$
- [0024] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 이차전지용 양극은, 하기 식 (2)로 표시되는 첫번째 사이클 내지 100 사이클에서의 R_{CT} 증가율이 50 내지 100%일 수 있다.
- [0025] 식 (2): R_{CT} 증가율(%) = $\{(100 \text{ 사이클 후 } R_{\text{CT}} - \text{첫번째 사이클 후 } R_{\text{CT}}) / \text{첫번째 사이클 후 } R_{\text{CT}}\} \times 100$
- [0026] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질의 입자강도가 120MPa 이상이고, 210~212℃에서 측정된 시차 주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 발열피크가 20 내지 30mWmg^{-1} 일 수 있다.
- [0027] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되어 있는 분리막; 및 전해질;을 포함할 수 있다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029] $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ti}_w]\text{O}_2$
- [0030] (여기서, $0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)

발명의 효과

- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산소와 결합 친화력이 강한 Ti 도핑하여 층상구조의 격자 산소와 강한 결합을 형성함으로써 구조적 안정성이 향상되어 열 안정성 및 기계적 특성 향상으로 전기화학적 특성이 우수하며, 사이클 수명 성능이 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0032] 본 개시에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 개시가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 표면 형태를 나타낸 SEM 사진이다. 도 1(a)는 비교예의 양극 활물질을, 도 1(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 중 Ti 분포를 나타낸 EDS 사진이다. 도 2(a)는 비교예의 양극 활물질을, 도 2(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 X-선 회절 분석 결과를 나타낸 도이다. 도 3(a)는 비교예의 양극 활물질을, 도 3(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 층상구조를 확인하기 위한 TEM 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 화학적 상태를 확인하기 위한 XPS 분석 결과를 나타낸 도이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 입자강도 분석 결과를 나타낸 도이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 DSC 측정 결과를 나타낸 도이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 셀의 초기 충/방전 특성을 나타낸 도이다. 도 8(a)는 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 셀이고, 도 8(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 셀의 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 셀의 충방전 사이클에 대응되는 용량전압 미분값(dQ/dV) 측정 결과를 나타낸 도이다. 도 9(a)는 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 셀이고, 도 9(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 셀의 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지용 양극의 단면을 측정된 SEM 사진이다. 도 10(a)는 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극이고, 도 10(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극의 사진이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지용 양극의 상전이 정도를 관찰한 TEM 사진이다. 도 11(a)는 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극이고, 도 11(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극의 사진이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지용 양극의 내부저항을 전기화학적 임피던스 분광법으로 측정한 결과를 나타낸 도이다. 도 12(a)는 초기 사이클 후 EIS 곡선을, 도 12(b)는 100사이클 후 EIS 곡선이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지용 양극의 표면 조성 변화를 확인하기 위한 XPS 분석 결과를 나타낸 도이다.

도 14a는 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클링 후 회수된 리튬 이차전지용 양극을 이용하여 재조립한 셀의 초기 충/방전 곡선을 나타낸 도이다.

도 14b는 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클링 후 회수된 사이클링 후 회수된 리튬 이차전지용 양극을 이용하여 재조립한 셀의 사이클링 거동을 나타낸 도이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클링 후 회수된 리튬 이차전지용 양극을 이용하여 양극의 CV 곡선을 나타낸 도이다. 도 15(a)는 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극이고, 도 15(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극의 결과이다.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 사이클링 후 회수된 리튬 이차전지용 양극을 이용하여 양극의 사이클링 시 표면 조성 변화를 확인하기 위한 XPS 분석 결과를 나타낸 도이다. 도 16(a)는 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극이고, 도 16(b)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 양극의 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하에서는 본 발명의 실시예를 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상을 충분히 전달하기 위해 제시하는 것이다. 본 발명은 여기에서 제시한 실시예만으로 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 도면은 본 발명을 명확히 하기 위해 설명과 관계없는 부분의 도시를 생략하고, 이해를 돕기 위해 구성요소의 크기를 다소 과장하여 표현할 수 있다.
- [0035] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0036] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0038] [화학식 1]
- [0039] $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{Ti}_w]\text{O}_2$
- [0040] (여기서, $0.90 \leq x$, $0.01 \leq y \leq 0.10$, $0.01 \leq z \leq 0.10$, $0.01 \leq w \leq 0.03$)
- [0041] 상기 화학식 1에서, x, y, z, w가 상기 범위에 속하지 않을 경우 양극 활물질의 구조적 안정성과 부반응 억제를 달성하기 어려울 수 있고, 상대적으로 용량에 기인하는 Ni의 양이 감소되기 때문에 전지 용량이 감소할 수도 있다.
- [0042] 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질은 니켈-코발트-망간 양극 활물질에 Ti를 도핑하여 니켈-코발트-망간 양

극 활물질의 층상 구조에서 격자 산소(lattice oxygen)와 강한 결합을 형성함으로써, 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시키고, 이로 인해 기계적 특성 및 열 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0043] 즉, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질은 Ni-rich 니켈-코발트-망간 양극 활물질에 산소와 강한 친화력을 가지는 Ti를 도핑하여 층상 구조의 격자 산소와 강한 결합에 의해 양극 활물질에 도입됨으로써, 양극 활물질의 결정 구조를 안정화하여 Ni-rich 조건에서도 구조적 안정성이 우수하며, 열 안정성 및 기계적 특성 향상으로 전기화학적 특성이 우수하며, 사이클 수명 성능을 향상시킬 수 있다.

[0044] 상기 화학식 1의 양극 활물질 중 Ti는 0.01몰% 내지 0.03몰%로 포함되는 것이 바람직하다. Ti 농도가 0.01몰% 미만일 경우에는 양극 활물질의 구조적 안정화 효과가 열위할 수 있으며, 0.03몰%를 초과할 경우에는 양극 활물질의 1차 입자의 성장이 매우 둔화되어 양극 활물질의 비표면적이 증가해 전해질과의 부반응을 초래함으로써 오히려 활물질의 구조적 안정성 및 사이클 성능을 저하시킬 수 있다.

[0045] 또한 상기 화학식 1의 양극 활물질 중 Ti는 루타일(rutile)상인 것이 바람직하는데, 상기 Ti가 루타일상을 가질 경우 양극 활물질의 층상구조에서 산소와 더 강하게 결합할 있어, Ni-rich 층상계 양극 활물질의 구조적 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, Ti 원료가 루타일상을 가질 때 상기 Ti를 포함하는 양극 활물질 제조 시 소성 단계에서 소성 온도에 따른 Ti 원료의 추가적인 결정상 변화(예를 들어, 아나타제(anatase)상에서 루타일상으로 변화)를 방지함으로써 Ti 도핑 효과를 증대시키고 층상구조를 더욱 균일하고 안정적으로 형성할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질은 입자강도가 120MPa 이상일 수 있다.

[0047] 상기 양극 활물질의 입자강도가 상기 범위 내일 경우에는 양극 활물질의 기계적 특성이 향상되어 부피 변화로 인한 미세균열 형성을 억제할 수 있으며, 장기적으로 사이클 성능을 효과적으로 개선할 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질의 입자강도는 120MPa 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 120MPa 내지 150MPa인 것이다.

[0048] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질은 210~212℃에서 측정된 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)에 의한 발열피크가 20 내지 30mWmg⁻¹일 수 있다.

[0049] 발열반응은 고온에서 부분적 또는 완전히 박리된 양극 활물질의 층상 구조가 파괴되어 나타나는데, 본 발명에서는 양극 활물질의 층상 구조에 Ti를 도입함으로써 양극 활물질의 구조적 안정성이 증가하여 고온에서 층상 구조의 파괴를 감소시킬 수 있으며 이로써 발열피크가 감소하게 된다.

[0050] 상기 양극 활물질의 210~212℃에서 측정된 시차주사열량계에 의한 발열피크가 상기 범위 내일 경우에는 양극 활물질의 구조적 안정성이 향상되어, 열 안정성 및 기계적 특성의 개선 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 양극 활물질의 210~212℃에서 측정된 시차주사열량계에 의한 발열피크가 20 내지 30mWmg⁻¹인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20~25mWmg⁻¹인 것이다.

[0051] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질은 X-선 회절(x-ray diffraction, XRD) 분석 결과 I₀₀₃/I₀₀₄의 비율이 1.20 내지 1.25일 수 있다.

[0052] 일반적으로 I₀₀₃/I₀₀₄의 비율이 1.20보다 큰 경우, 양극 활물질 내 양이온 혼합이 잘 제어되어 층상 구조를 잘 유지하고 있음을 의미한다.

[0053] 상기 양극 활물질의 I₀₀₃/I₀₀₄의 비율이 상기 범위 내일 경우에는 양극 활물질의 층상 구조에서 Ti가 산소와 강한 결합을 형성할 수 있어 구조적 안정성이 향상될 수 있다. 따라서, 양극 활물질의 I₀₀₃/I₀₀₄의 비율은 1.20 내지 1.25인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1.20 내지 1.23인 것이다.

[0054] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 금속 수산화물을 준비하는 단계; 상기 금속 수산화물, 리튬 원료 물질 및 Ti를 포함하는 도핑 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 770℃내지 820℃의 온도에서 14시간 내지 16시간 동안 소성하여 금속 산화물 형태의 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0055] 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하되, 니켈의 농도가 90몰% 이상인 금속 수산화물을 준비한다. 일 실시예에 따르면, 상기 금속 수산화물에서 니켈의 농도는 92몰%이고, 코발트 및 망간의 농도는 각각 4몰%일 수 있다.

[0056] 성가 리튬 원료 물질은 리튬의 수산화물 또는 리튬염 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬의 수산화물로는 수

산화리튬(LiOH) 등이 사용될 수 있으며, 리튬염으로는 탄산리튬(Li₂CO₃), 염화리튬(LiCl) 등의 리튬 무기염염; 아세트산 리튬(LiCH₃COO), 옥살산리튬((COOLi)₂) 등의 리튬 유기산염 및 이들의 수화물 등이 사용될 수 있다.

- [0057] 상기 Ti를 도핑하는 도핑 원료 물질은 루타일(rutile) 상인 것이 바람직하다. 상기 루타일상은 예를 들어 미세 결정 격자 형태의 TiO₂로 이루어질 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 Ti를 도핑하는 도핑 원료 물질이 루타일상을 가질 경우 양극 활물질의 층상구조에서 산소와 더 강하게 결합할 있어, Ni-rich 층상계 양극 활물질의 구조적 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다
- [0059] 상기 금속 수산화물, 리튬 원료 물질 및 Ti를 도핑하는 도핑 원료 물질을 혼합하고, 770℃ 내지 820℃의 온도에서 14시간 내지 16시간 동안 소성하여 금속 산화물 형태의 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0060] 상기 소성 시 온도가 770℃ 미만이거나, 14시간 미만으로 소성할 경우에는 리튬 원료 물질과 금속 수산화물 또는 Ti 도핑 원료 물질간의 반응이 잘 이루어지지 않을 수 있고, 820℃를 초과하거나, 16시간을 초과하여 소성할 경우에는 활물질의 입자 사이즈가 너무 증가하여 전지 특성이 감소하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0061] 또한 본 발명은 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극은, 집전체 및 상기 집전체의 일면 상에 형성된 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 리튬 이차전지용 양극은 하기 식 (1)로 표시되는 첫번째 사이클 내지 100 사이클에서의 R_{CEI}의 증가율이 20 내지 50%일 수 있다.
- [0063] 식 (1): R_{CEI}의 증가율(%) = {(100 사이클 후 R_{CEI} - 첫번째 사이클 후 R_{CEI}) / 첫번째 사이클 후 R_{CEI}} × 100
- [0064] 전극의 구조적 변형은 R_{CEI} 및 R_{CT}와 같은 내부 저항에도 영향을 미치는데, 내부 저항이 크게 증가할 경우 사이클링 시 구조적 변형으로 인해 리튬 이온의 이동이 어려울 수 있다. 또한, 전극의 구조적 변형은 양극 활물질의 표면적을 증가시키기 때문에 양극 활물질의 계면에서는 전해질 분해와 같은 추가적인 기생 반응을 발생시킬 수 있다.
- [0065] 따라서, 상기 양극은 상기 식 (1)로 표시되는 첫번째 사이클 내지 100 사이클에서의 R_{CEI}의 증가율이 20 내지 50%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 25 내지 40%인 것이다. R_{CEI}의 증가율이 상기 범위 내일 경우에는 전극의 구조적 변형을 방지할 수 있어 리튬 이온의 이동이 원활하며, 양극 활물질의 계면에서 추가적인 기생 반응의 발생을 방지할 수 있다.
- [0066] 또한 리튬 이차전지용 양극은 하기 식 (2)로 표시되는 첫번째 사이클 내지 100 사이클에서의 R_{CT}의 증가율이 50 내지 100%일 수 있다.
- [0067] 식 (2): R_{CT}의 증가율(%) = {(100 사이클 후 R_{CT} - 첫번째 사이클 후 R_{CT}) / 첫번째 사이클 후 R_{CT}} × 100
- [0068] 상기 R_{CT}의 증가율은 50 내지 100%인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70 내지 95%인 것이다. R_{CT}의 증가율이 상기 범위 내일 경우에는 상기 범위 내일 경우에는 전극의 구조적 변형을 방지할 수 있으며, 양극 활물질의 계면에서 전해질 분해와 같은 추가적인 기생 반응의 발생을 방지할 수 있다.
- [0069] 또한 상기 리튬 이차전지용 양극은 당 분야에서 통상적으로 사용되는 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 전극을 제조할 수 있다.
- [0070] 상기 바인더의 비제한적인 예로는 폴리(비닐리덴 플루오르화물), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸 셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필 셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머, 술폰화 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머, 스티렌 부틸렌 고무, 불소 고무 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 상기 용매의 비제한적인 예로는 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane), 물 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 용매들은 집전체 표면에 대해 소망하는 수준으로 슬러리 도포층이 만들어질 수 있도록 적절한

수준의 점도를 제공한다.

- [0072] 상기 도전재는 리튬이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않고 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서, 우수한 전기전도성을 갖는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있다.
- [0073] 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탱카 블랙, 썬밀 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그래핀이나 그래파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자; 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 양극에 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극 활물질에 코팅 등 당분야에 공지된 통상적인 방법을 사용할 수 있다. 또한 경우에 따라서는 양극 활물질에 도전성의 제2피복층이 부가됨으로 인해 상기와 같은 도전재의 첨가를 대신할 수도 있다.
- [0075] 상기 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 그의 비제한적인 예로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸(STS), 알루미늄(Al), 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO_2), FTO(F doped SnO_2), 및 이들의 합금과, 알루미늄(Al) 또는 스테인리스 스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 은(Ag) 등을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 집전체는 호일, 필름, 시트, 편칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.
- [0077] 또한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극; 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재되어 있는 분리막; 및 전해질;을 포함할 수 있다.
- [0078] 리튬 이차전지는 통상적으로 음극, 분리막 및 양극을 포함하는 단위셀을 포함하는 것으로서, 이러한 단위 셀이 기본적으로 적어도 하나 이상, 바람직하게는 다수의 단위 셀이 포함된다. 단위 셀은, 극성이 다른 전극 사이에 분리막이 개재된 단위 셀 구조를 적어도 하나 이상 포함하되 최외측에 위치한 양 전극의 극성이 서로 다른 단위 셀 구조를 갖거나, 또는 극성이 다른 전극 사이에 분리막이 개재된 단위 셀 구조를 적어도 하나 이상 포함하되 최외측에 위치한 양 전극의 극성이 서로 같은 단위 셀 구조를 가질 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 실시예에 있어서 음극은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 음극 활물질을 집전체에 도포된 형태로 제조할 수 있다.
- [0080] 상기 음극 활물질로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용가능하며, 그의 비제한적인 예로는 비정질 카본 또는 정질 카본을 포함하며, 구체적으로는 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 상기 분리막의 비제한적인 예로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌 부텐 공중합체, 에틸렌 헥센 공중합체 및 에틸렌 메타크릴레이트 공중합체 등으로 제조한 다공성 고분자 필름이 단독 또는 2종 이상 적층된 것일 수 있다. 이외에 통상적인 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등의 다공성 부직포를 사용할 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 또한, 상기 다공성 분리막은 당업계에 알려져 있는 바와 같이 무기물 입자 및 바인더를 포함하는 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [0083] 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 약 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 등일 수 있다.
- [0084] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오르화물, 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(polypropylene glycol), 톨루엔 다이이소시아네이트(toluene diisocyanate), 폴

리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR) 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해질은 A^+B^- 와 같은 구조의 염을 포함할 수 있다. 여기서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 등이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. B^- 는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , $N(CN)_2^-$, SCN^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$ 등의 음이온이 사용될 수 있으며, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0086] 이러한 A^+B^- 구조의 염은 유기용매에 용해 또는 해리될 수 있다. 유기용매의 예로는 전지의 충방전 과정에서 산화반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없고, 예를 들어 니트릴계 용매, 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤 등일 수 있다.

[0087] 전지의 제조 시 전해질의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다.

[0088] 상기와 같은 리튬 이차전지는 원통형, 각형, 파우치형 이차전지 일 수 있으나, 충방전 디바이스에 해당하는 것이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0089] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이러한 실시예의 기재는 본 발명의 실시를 예시하기 위한 것일 뿐 이러한 실시예의 기재에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범 위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의하여 결정되는 것이기 때문이다.

[0090] 제조예 1. 양극 활물질 제조

[0091] (실시예 1~3. Ti가 도핑된 양극 활물질 제조)

[0092] $Ni_{0.92}Co_{0.04}Mn_{0.04}(OH)_2$ 및 LiOH을 1.00:1.05의 몰비로 혼합하여 교반한 후, TiO_2 (제품명: PMT-N1, 제조사: Rovalues, 순도: 99.9%, 1차입자 크기: 10~30nm, 비표면적: 20~50m²/g)를 하기 표 1의 몰 비율로 상기 혼합물에 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 790℃의 용광로에 넣고 산소 분위기에서 15시간 동안 소성하였다. 소성 후 혼합물을 실온으로 냉각하여 양극 활물질을 회수하였다.

[0093] (비교예. 양극 활물질 제조)

[0094] 먼저 $Ni_{0.92}Co_{0.04}Mn_{0.04}(OH)_2$ 및 LiOH을 1.00:1.05의 몰비로 혼합하여 교반하였다. 이어서, 상기 혼합물을 790℃의 용광로에 넣고 산소 분위기에서 15시간 동안 소성하였다. 소성 후 혼합물을 실온으로 냉각하여 양극 활물질을 회수하였다.

표 1

구분	TiO_2 몰 비율 (몰%)
실시예 1	0.01
실시예 2	0.02
실시예 3	0.03
비교예	-

[0096] 실험예 1. 양극 활물질의 입자크기 분석

[0097] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 제조한 양극 활물질의 입자 크기를 입자크기 분석기(bettersizer S, Bettersize)를 사용하여 분석하고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0098] 도 1에 도시한 바와 같이, 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 제조한 양극 활물질 모두 전체적인 입자 크기는 Ti의 양에 관계없이 거의 비슷한 수준으로 나타났으며, Ti를 도핑한 실시예 1 내지 3의 양극 활물질의 경우 평균 입자크기(D50)가 14.25 μ m로, 비교예의 양극 활물질(14.68 μ m)과 대비하여 약간 작게 나타났다.

[0099] 실험예 2. 양극 활물질의 표면 형태 분석

[0100] 또한 상기 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질을 주사전자현미경(SEM; JSM-7800F, JEOL)을 사용한 SEM-EDS(Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy) 분석을 통해 상기 양극 활물질의 표면 형태와 양극 활물질 중 Ti 분포를 확인하였다. 그 결과는 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0101] 도 1(a) 및 1(b)에 나타난 바와 같이, 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질 모두 소성 후 구형의 형태를 나타내는 것으로 관찰되었다. 그러나 비교예에서 제조한 양극 활물질의 2차 입자의 경우 Ti가 도핑된 실시예 2의 양극 활물질의 2차 입자보다 약간 더 큼을 확인할 수 있었으며, 이같은 결과는 Ti 도핑이 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 1차 및 2차 입자의 크기를 감소시켰음을 의미하는 것이다.

[0102] 추가 EDS 분석 결과, Ti가 도핑된 실시예 2의 양극 활물질에서 Ti의 균일한 분포를 확인할 수 있었으며, 이는 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 층상구조에 Ti가 잘 매립되어 있음을 나타내는 것이다.

[0103] 또한 도 2(a) 및 2(b)는 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질의 단면 SEM 사진으로, Ti가 도핑된 실시예 2의 양극 활물질의 경우 2차 입자에 Ti가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0104] 실험예 3. 양극 활물질의 구조 분석

[0105] 상기 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질의 구조는 X-선 회절 분석기(XRD, SmartLab, 리가쿠) 및 투과 전자현미경(TEM; TALOS F200X, FEI)을 사용하여 분석하고, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0106] 도 3에 도시한 바와 같이, 상기 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질 모두 소성 공정 후 층상 구조가 형성되었음을 알 수 있는 고유한 XRD 피크를 나타내었다. 또한 I_{003}/I_{004} 의 비율과 관련하여 비교예 1의 양극 활물질과 Ti가 도핑된 실시예 2의 양극 활물질이 각각 1.27 및 1.21로, 1.20보다 큰 I_{003}/I_{004} 의 비율 값을 나타내었으며, 이는 Ti를 도핑하여도 양극 활물질의 제조 중 양이온 혼합이 잘 제어되었음을 나타내는 것이다.

[0107] 또한, 도 4의 TEM 사진과 같이, 비교예의 양극 활물질과 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질 모두 층상 구조가 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있었다.

[0108] 실험예 4. 양극 활물질의 화학적 상태 분석

[0109] 상기 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질의 화학적 상태는 X-선 광전자 분광기(XPS, K-알파, 씨모 사이언티픽)를 사용하여 측정하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0110] XPS 분석 결과 도 5에 도시한 바와 같이, 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 경우 비교예의 양극 활물질과 대비하여 층상 구조에서 Ti^{4+} 가 우세하게 나타났으며, 이는 Ti가 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 층상 구조의 격자 산소에 강하게 결합된 결과로서, Ti 도핑이 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 구조적 안정성을 증가시킬 수 있음을 의미하는 것이다.

[0111] 실험예 5. 양극 활물질의 입자강도 분석

[0112] 상기 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질의 입자강도를 마이크로 인텐더(MCT-W500-E, Shimadzu)를 사용하여 측정하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0113] 도 6에 나타난 바와 같이, 비교예의 양극 활물질의 경우 117.6MPa에서 변형된 반면, 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 경우에는 139.8MPa에서 변형됨을 확인할 수 있었으며, 이같은 변화를 통하여 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 경우 비교예 1의 양극 활물질에 비해 기계적 특성이 18.9%가 증가된 결과를 나타냄을 알 수 있었다. 양극 활물질의 기계적 특성이 향상되게 되면, 향상된 기계적 특성으로 인해 c축을 따라 발생하는 부피 변화로 인한 기계적 응력을 견딜 수 있기 때문에 Ti 도핑이 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 미세균열 형성을 억

제하는데 효과적일 것이다.

[0114] 실험예 6. 양극 활물질의 열 안정성 측정

[0115] 상기 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질의 열 안정성은 10℃/min의 스캔 속도로 실온에서 300℃까지의 범위에서 차동 주사 열량계(DSC, DSC N-650, Scinco M&T)를 사용하여 측정하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0116] 도 7에 나타난 바와 같이, 비교예의 양극 활물질의 발열피크는 207.2℃에서 관찰된 반면, 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 경우에는 211.1℃에서 발열피크가 덜 선명하게 나타남을 확인할 수 있었다. 발열 반응은 고온에서 부분적으로 또는 완전히 박리된 양극 활물질의 층상구조가 파괴되기 때문에 나타내는데, 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질의 경우 Ni-rich 양극 활물질의 층상 구조에 Ti가 도입되어 양극 활물질의 구조적 안정성이 증가시키고, 그 결과 양극 활물질의 층상 구조의 파괴를 감소시켜 DSC 프로파일의 발열 열이 감소된 결과를 보임을 알 수 있었다.

[0117] 제조예 2. 리튬 이차전지 양극 및 리튬 이차전지 셀 제조

[0118] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 제조한 양극 활물질을 이용하여 다음과 같이 리튬 이차전지 양극 및 리튬 이차전지 셀을 제조하였다.

[0119] (리튬 이차전지 양극 제조)

[0120] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예에서 제조한 각각의 양극 활물질 1.8g에 폴리(비닐리덴 플루오르화물) 0.1g(Kureha), 도전제 0.1g(C-ENERGY, Super-C)을 1.3mL의 N-메틸피롤리돈(Ashland)에 잘 분산시켰다. 그 다음 상기 혼합물들을 1 시간 동안 교반한 후 알루미늄 집전체에 캐스팅하였다. 상기 양극들을 120℃에서 3시간 동안 건조한 다음 진공오븐에서 12시간 동안 건조하였다. 상기 실시예 1~3 및 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 양극들의 평균 로딩밀도는 $10.60 \pm 0.3 \text{ mg/cm}^{-2}$ 이었다.

[0121] (리튬 이차전지 셀 제조)

[0122] 상기 실시예 1~3 및 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 각각의 양극, LI 음극, 폴리(플로필렌)/폴리(에틸렌)/폴리(프로필렌) 분리막, 전해질(EC:EMC=1:2, 1.0M LiPM₆, 동화 일렉트로라이트)로 조립하여 리튬 이차전지 셀을 제조하였다.

[0123] 실험예 7. 초기 충전/방전 특성 및 사이클링 거동 측정

[0124] 상기 제조한 리튬 이차전지 셀을 0.1℃(1.0℃=210mAg⁻¹)에서 2 사이클 동안 프리사이클링한 후, 0.5℃에서 100 사이클 동안 사이클로(Wonatech, WECS3000)를 사용하여 초기 쿨롱 효율, 비방전용량 및 사이클링 거동을 측정하고, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 이때, 전위 사이클 범위(Potential cycling ranges)는 3.0~4.3V이었다.

[0125] 도 8(a)에 도시한 바와 같이, 비교예 1의 양극 활물질을 이용한 셀의 경우 87.8%의 쿨롱 효율과 208.9mAg⁻¹의 비방전 용량(discharge-specific capacity)을 나타내었다. 반면, Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 셀의 경우에는 비방전 용량이 실시예 1은 202.5mAg⁻¹, 실시예 2는 190mAg⁻¹, 실시예 3은 184.9mAg⁻¹로 감소하게 나타났다. 또한 초기 쿨롱 효율은 실시예 1은 85.9%, 실시예 2는 82.6%, 실시예 3은 79.9%로 감소하게 나타났다. 실시예 1 내지 3에서 제조한 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 셀에서 초기 쿨롱 효율이 감소한 것은 셀에서 리튬 이온(Li⁺)이 감소했기 때문이다.

[0126] 그럼에도 불구하고, 도 8(b)에 도시한 바와 같이 실시예 1 내지 3에서 제조한 양극 활물질을 이용한 셀의 경우 비교예의 양극 활물질(52.2%)을 이용한 셀과 대비하여 실시예 1은 67.5%, 실시예 2는 88.0%, 실시예 3은 97.6%로 더 높은 사이클링 유지율을 나타내었다. 이는 Ti의 혼입이 Ni-rich 층상계 양극 활물질을 구조적으로 안정화시켰음을 의미하는 것으로, Ti를 도핑하여 구조적 안정성을 높이면 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 사이클링 거동이 개선될 것임을 확인할 수 있었다.

[0127] 실험예 8. dQ/dV 측정

[0128] 상기 실시예 2 및 비교예에서 제조한 양극 활물질을 이용하여 제조한 리튬 이차전지 셀의 25, 50, 75번째 충전 전 사이클에 대응되는 용량전압 미분값(dQ/dV)을 측정하고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0129] 도 9(a)에 도시한 바와 같이, 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극에서 H1+M 및 H2+H3에 해당하는 피크는 사이

클 수가 증가함에 따라 더 약해지고 더 편극화되는 현상을 나타내었다. 이같은 현상은 비교예의 양극 활물질이 파괴되어 심각한 Li^+ 인터칼레이션 반응이 발생한 결과임을 알 수 있었다. 반면, 도 9(b)에 도시한 바와 같이 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극의 경우에는 H1+M 및 H2+H3의 상전이가 그대로 남아있었으며, 이같은 결과는 Ti 도핑을 통한 구조적 안정성 향상이 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 사이클링 유지력을 증가시킴을 의미하는 것이다.

[0130] 실험예 9. 양극의 표면 형태 분석

[0131] Ti 도핑에 따른 사이클링 성능 효과를 살펴보기 위하여, 사이클링된 양극 단면을 SEM 및 TEM을 사용하여 분석하고, 그 결과를 도 10 및 도 11에 나타내었다.

[0132] 도 10(a)에 도시한 바와 같이, 사이클링된 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 양극 활물질 전체 영역에서 많은 미세 균열이 발견되었으며, 이는 사이클링 시 양극 활물질에서 발생한 피로 반응이 심각한 결과임을 알 수 있었다. 반면, 도 10(b)와 같이 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 미세균열은 나타났으나, 이는 비교예보다 현저히 경미한 수준으로, 100회 사이클 후에도 구형 모양을 유지하고 있음을 확인할 수 있었다.

[0133] 또한 TEM 분석 결과, 도 11(a)에 나타난 바와 같이 사이클링된 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 33.3nm의 심각한 암염 상전이를 보였으며, 이는 비교예의 양극 활물질에서 심각한 구조 변형이 발생했음을 나타내는 것이다. 반면, 도 11(b)에 나타난 바와 같이 사이클링된 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 10.0nm 미만의 상전이가 관찰되었으며, 이는 dQ/dV 분석 결과와 일치하는 결과임을 확인할 수 있었다.

[0134] 실험예 10. 양극의 저항 거동 측정

[0135] 양극 활물질의 구조적 변형이 저항 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 충전된 양극의 내부저항은 진폭이 1MHz~1mHz인 전위차계(VSP, Biologic)를 사용하여 전기화학적 임피던스 분광법으로 측정하였다(1MHz~10mV). 상기 실시예 2 및 비교예의 양극 활물질을 이용하여 제조한 양극(작동 전극)과 Li 음극(카운터 및 기준 전극)으로 구성된 셀을 사용하여 순환 전압 측정법(CV)에 의해 측정하였다. 셀의 전위는 0.1mVs-1 스캔 속도로 3.0V(vs. Li/Li^+)에서 4.5V(vs. Li/Li^+)까지 스캔하였다. 그 결과를 하기 식 (3)을 통해 초기 사이클에서 100 사이클에서의 R_{CEI} 증가율 및 R_{CT} 증가율을 계산하고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 12에 나타내었다.

[0136] 식 (3): 저항(R) 증가율(%) = {(100번째 사이클 후 R - 첫번째 사이클 후 R) / 첫번째 사이클 후 R} × 100

표 2

구분	실시예 2 (Ti 0.02몰% 도핑)		비교예	
	$R_{\text{CEI}}(\Omega)$	$R_{\text{CT}}(\Omega)$	$R_{\text{CEI}}(\Omega)$	$R_{\text{CT}}(\Omega)$
첫번째 사이클 후	11.6	14	6.4	88
100 사이클 후	15.5	26.4	14	262
저항(R) 증가율(%)	33.6	88.6	118.7	2877.3

[0138] 상기 표 2 및 도 12에 나타난 바와 같이, 첫번째 사이클링 후 R_{CEI} 및 R_{CT} 에 해당하는 내부 저항은 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극에서 각각 R_{CEI} 11.6Ω, R_{CT} 14.0 Ω으로 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극(R_{CEI} :6.4Ω, R_{CT} :8.8Ω) 보다 약간 크게 나타났다(도 12(a)). 또한 도 12(b)에 나타난 바와 같이, 100 사이클 후에는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 첫번째 사이클과 비교하여 거의 유사한 내부저항(R_{CEI} :15.5Ω, R_{CT} :26.4Ω)을 나타내었으나, 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극의 경우에는 전하 이동 저항에서 내부 저항이 크게 증가하여(R_{CEI} :14.0Ω, R_{CT} :262.0Ω) 사이클링 시 구조적 변형으로 인해 Li^+ 이동에 어려움이 있음을 알 수 있었다. 이 같은 구조적 변형은 전해질 분해를 가속화할 수 있는 양극의 표면적을 증가시켜야 하기 때문에 양극의 계면에서 전해질 분해와 같은 추가적인 기생 반응을 일으킬 수 있다.

[0139] 실험예 11. 양극의 표면 조성 변화

- [0140] 양극의 표면 조성변화는 XPS를 사용하여 측정하고, 그 결과를 도 13에 나타내었다.
- [0141] 도 13에 나타난 바와 같이, C 1s 스펙트럼에서 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극은 탄소 전도체 및 바인더에서 유래한 C-C(285.0eV, 9.80%) 및 C-F(290.5eV, 1.32%)의 더 높은 면적 피크 비율을 나타내었다. 이러한 C 1s 피크의 비율이 높을수록 전해질 분해가 더 적게 발생하여 XPS 스펙트럼에서 상대적으로 더 높게 나타나게 된다. 반면, 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극은 전해질에서 분해된 부가물에 할당된 XPS 결과에서 더 큰 C=O(286.9eV, 4.15%) 및 RCOOR(288.9eV, 2.97%) 비율을 나타내었다.
- [0142] 이러한 분광학적 거동은 일반적으로 O 1s 및 F 1s 스펙트럼에서 관찰된다. 전해질 분해를 나타내는 것으로 간주될 수 있는 상대 피크 비율, 예를 들어 RLiO(O 1s에 530.5eV), C=(O 1s에 532.1eV), C-O(O 1s에 533.3eV), LiF(F 1s에 685.2eV), Li_xPOF_{yz}(F 1s에 686.6eV), Li_xPF_y(F 1s에 688.5eV)는 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극에서보다 사이클링 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극에서 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 Ti의 도핑이 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 구조적 안정성을 증가시킬 뿐 아니라, Ni-rich 층상계 양극 활물질의 계면 안정성 향상에 기여하여 현저히 향상된 사이클링 성능을 제공한다는 것을 알 수 있었다.
- [0143] 실험예 11. 회수된 양극의 사이클링 거동
- [0144] 구조적 안정화가 셀의 사후, 즉 회수된 양극의 사이클링 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 다음과 같이 실험하였다.
- [0145] 셀을 4.3V(vs. Li/Li⁺)로 0.1C 비율로 충전하였다. 충전이 완료된 후, 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 셀을 해체한 후 양극을 회수하였다. 그 다음, 회수된 양극 4mg을 팬에 넣고 전해질 6mg을 첨가하여 세척하고, 상기 세척된 양극과 새로운 리튬음극/전해질/분리막을 사용하여 셀을 재조립하였다.
- [0146] 재조립한 셀의 초기 충/방전 곡선을 도 14(a)에, 재조립한 셀의 사이클링 거동을 도 14(b)에 나타내었다.
- [0147] 도 14(a)에 나타난 바와 같이, 회수한 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극으로 셀을 재조립한 경우 133.8mAhg⁻¹의 비방전 용량을 나타내었으며, 이는 초기 사이클보다 약 36%p 낮은 수치였다. 이같은 결과는 심각한 구조적 변형이 발생하여 새로운 리튬음극/전해질/분리막을 사용하더라도 가역적인 Li⁺ 상호 작용 반응이 허용되지 않기 때문이다. 이와는 달리, 회수된 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극으로 셀을 재조립한 경우 185.8mAhg⁻¹의 비방전 용량을 나타내었으며, 이 같은 결과는 사이클링 시 비가역 반응이 4.3mAhg⁻¹만 발생했음을 나타내는 것이다.
- [0148] 또한 도 14(b)에 나타난 바와 같이, 회수한 양극을 이용하여 셀을 재조립한 후 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극으로 셀을 제조한 경우 초기 사이클에서 160mAhg⁻¹ 이상의 높은 비방전 용량을 나타내었으며, 사이클 수가 증가되어도 비방전 용량의 감소 없이 유지함을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극으로 셀을 재조립한 경우 초기 사이클에서 120mAhg⁻¹ 이하의 비방전 용량을 나타내었다.
- [0149] 또한 상기 회수된 양극의 CV 곡선을 도 15에 나타내었다.
- [0150] 도 15(a)에 나타난 바와 같이, 회수된 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 석출과 박리에 해당하는 대부분의 피크가 거의 사라져 사이클링 시 층상구조가 심하게 변형되었음을 알 수 있었다. 반면, 도 15(b)에 나타난 바와 같이, 회수된 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 사이클링 후에도 가역적인 석출/탈리튬화 피크가 관찰되었다.
- [0151] 또한 상기 회수된 양극의 XPS 분석 결과를 도 16에 나타내었다.
- [0152] 도 16(a)에 나타난 바와 같이, Ni 2p 스펙트럼에서 회수된 비교예의 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 Ni³⁺보다 Ni²⁺의 비율이 더 높게 나타났다(Ni²⁺:Ni³⁺의 비율: 1.40). 반면, 도 16(b)에 나타난 바와 같이, 회수된 실시예 2의 Ti가 도핑된 양극 활물질을 이용한 양극의 경우 Ni 2p 스펙트럼에서 Ni²⁺보다 Ni³⁺가 더 높은 비율로 나타났다(Ni²⁺:Ni³⁺의 비율: 1.15).
- [0153] Ni-rich 양극 활물질의 층상 구조가 사이클링 시 압연 상으로 전환되면, 양극 활물질에서 Ni²⁺의 상대적 비율이 Ni³⁺에 비해 증가하며, 이러한 결과가 Ti의 도핑이 Ni-rich 층상계 양극 활물질의 구조 안정성을 종합적으로 개

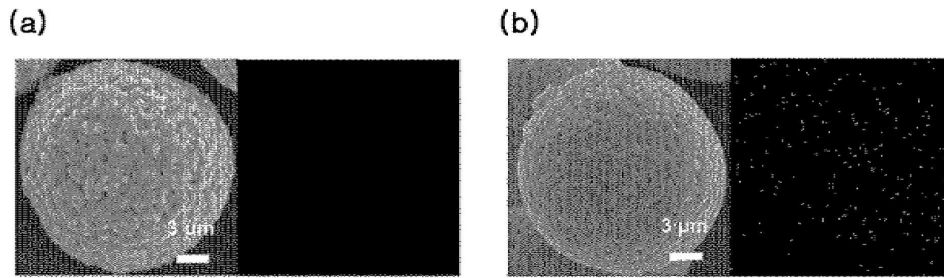
선하여 높은 전위 충전 상태에서도 장시간의 사이클링 거동을 향상시킴을 나타내는 것으로 해석할 수 있다.

[0154]

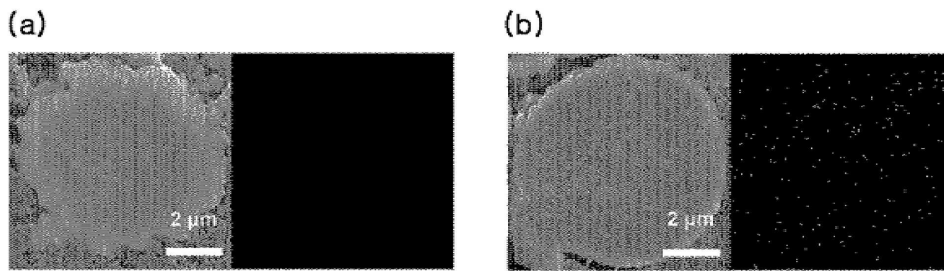
이상으로 개시된 발명의 실시예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 개시된 발명은 상술한 특정의 실시예에 한정되지 아니하며 청구범위에서 청구하는 요지를 벗어남 없이 개시된 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능할 수 있다.

도면

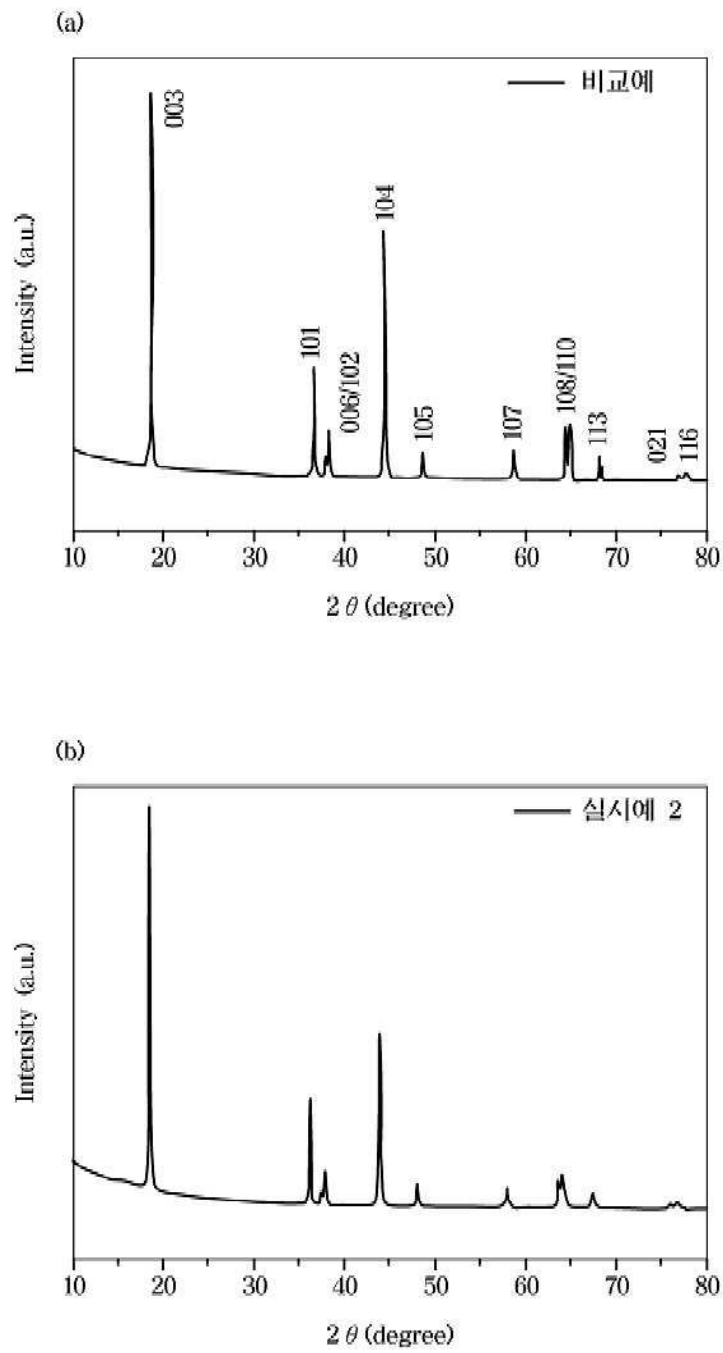
도면1



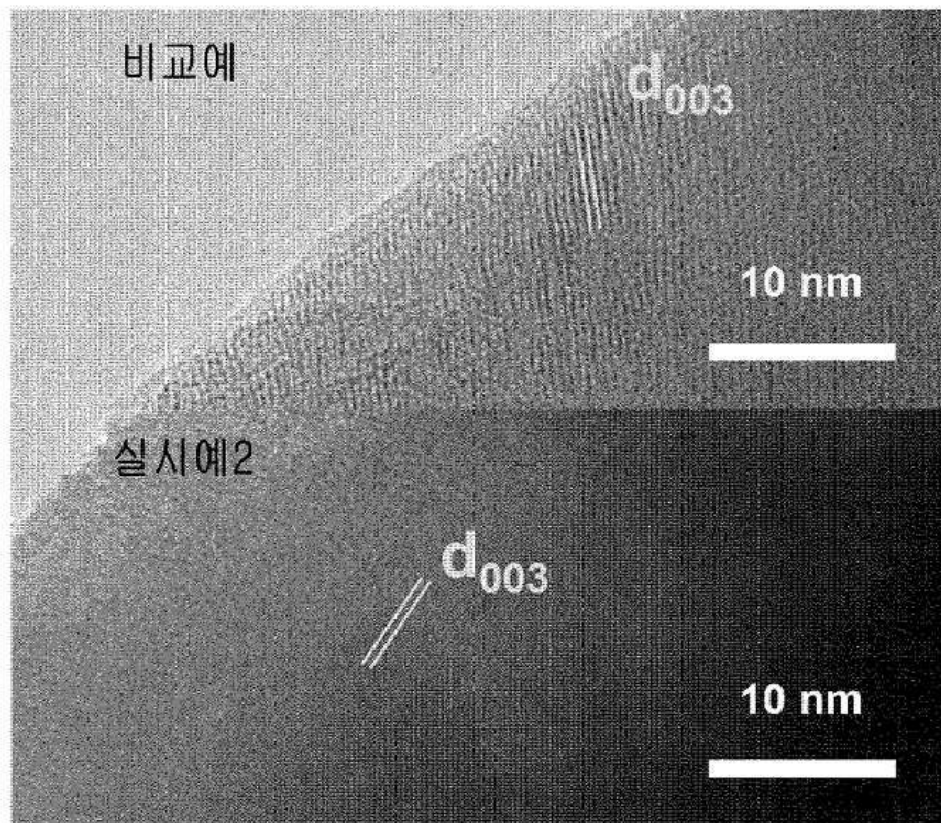
도면2



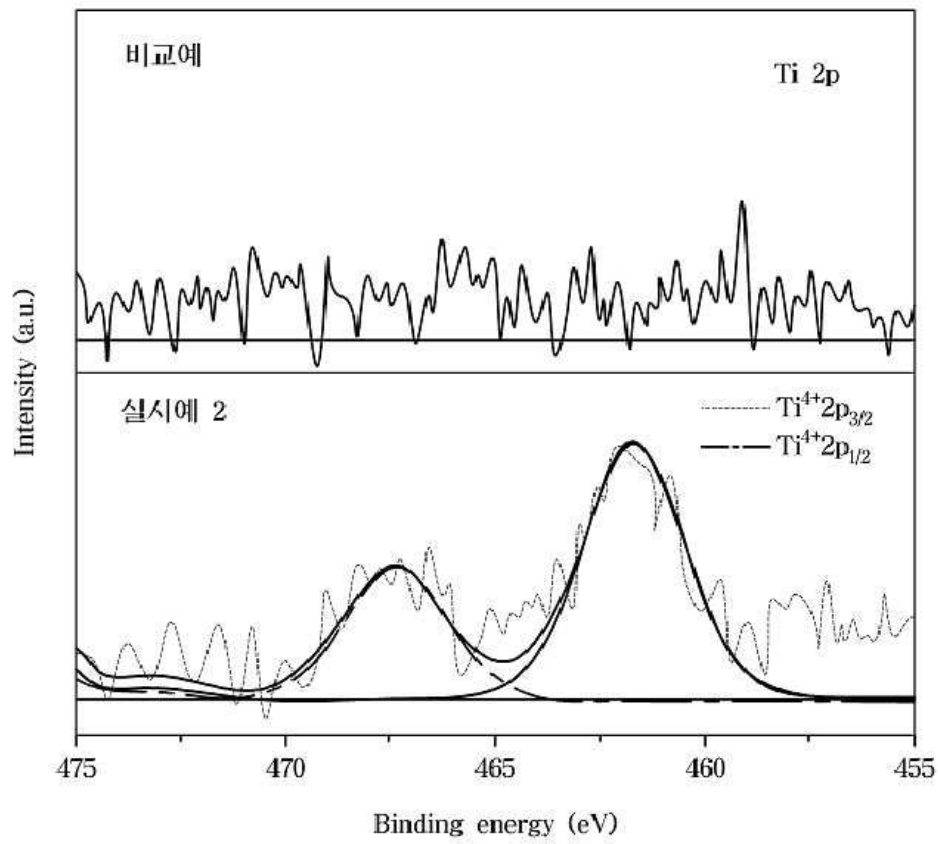
도면3



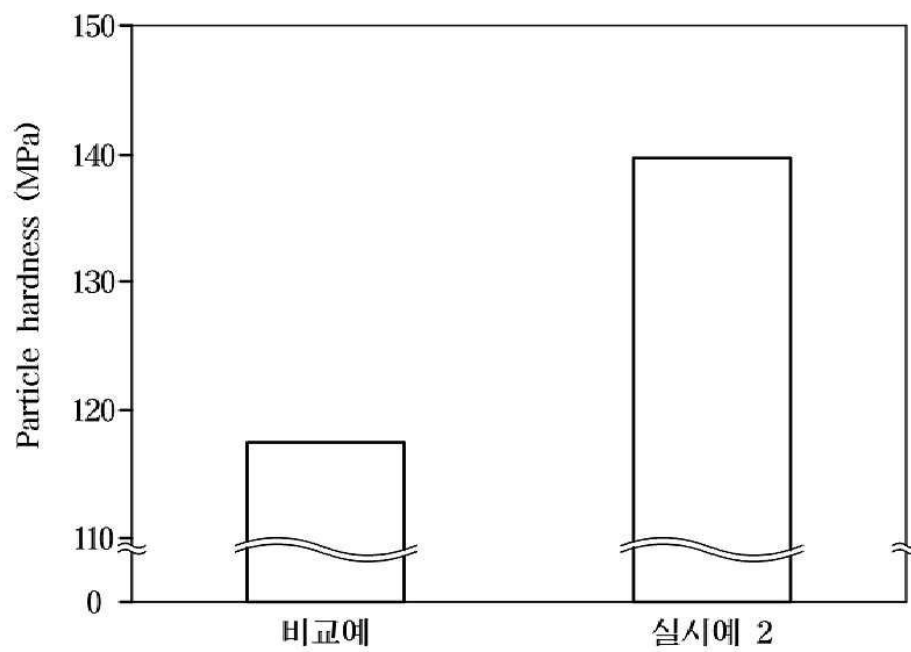
도면4



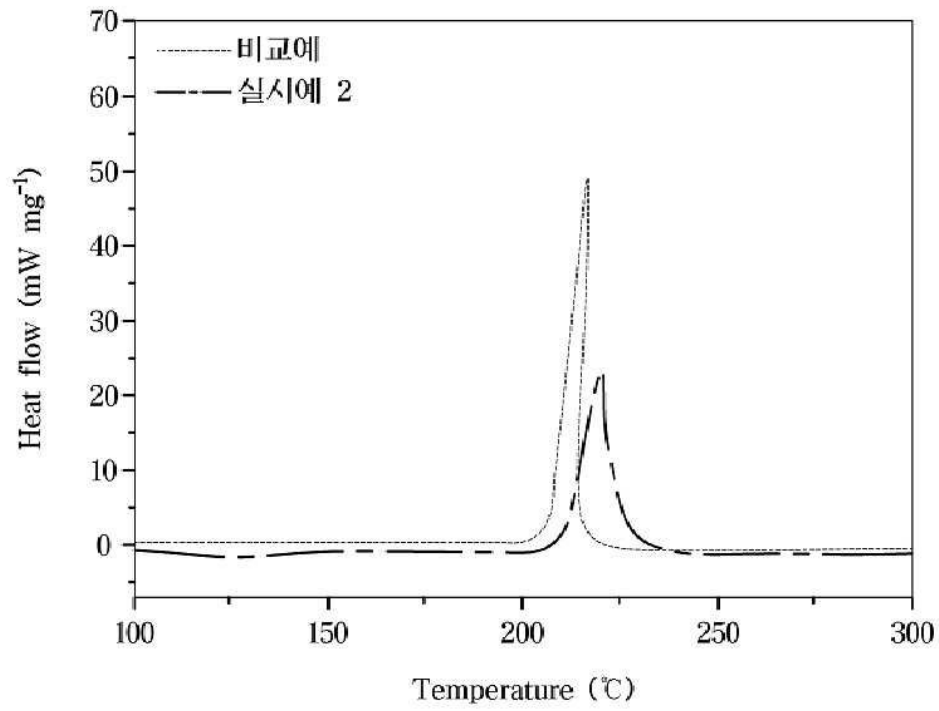
도면5



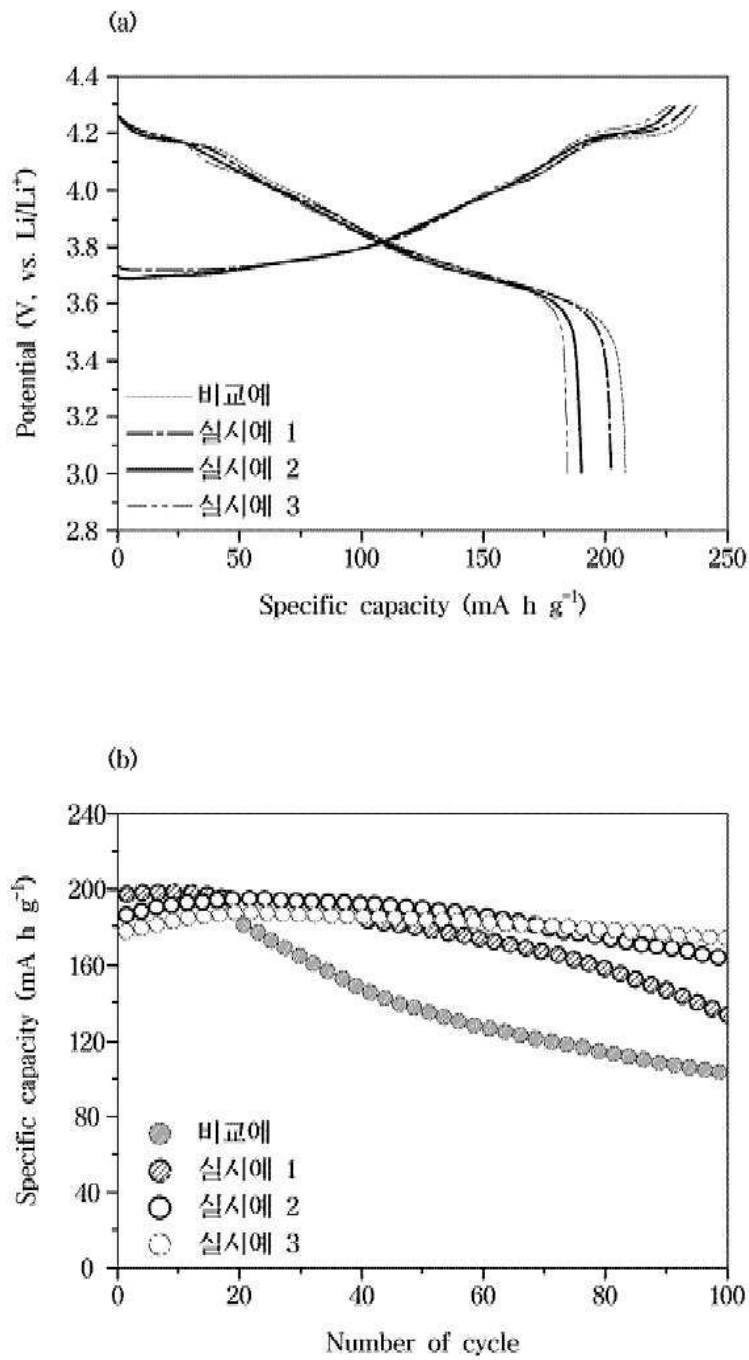
도면6



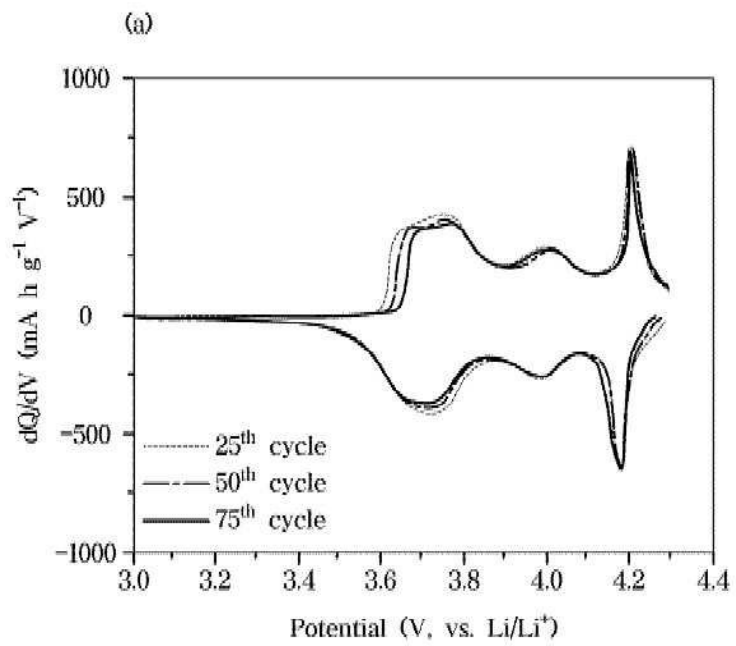
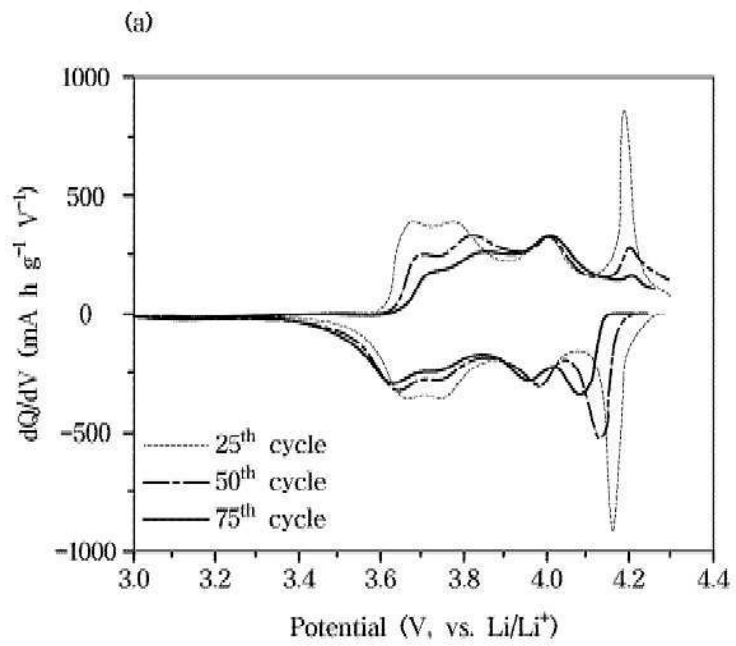
도면7



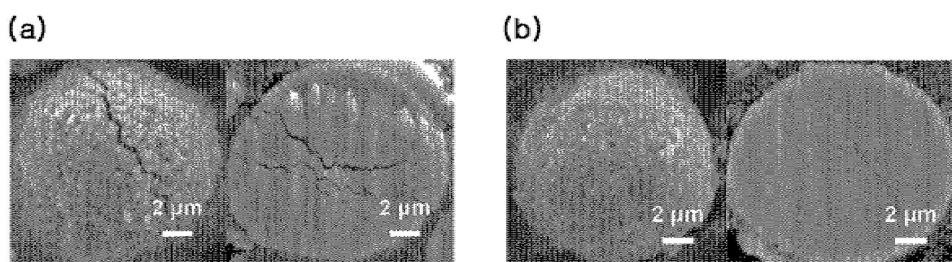
도면8



도면9

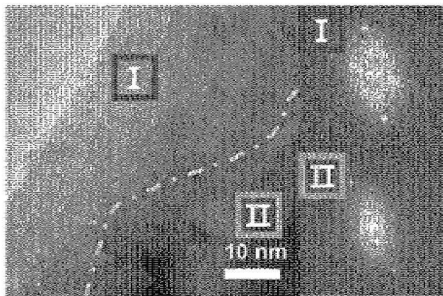


도면10

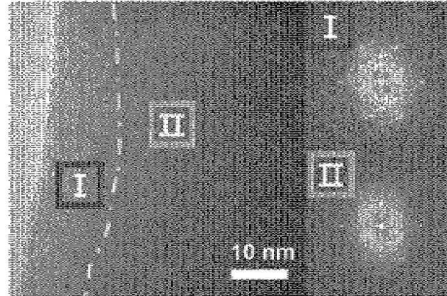


도면11

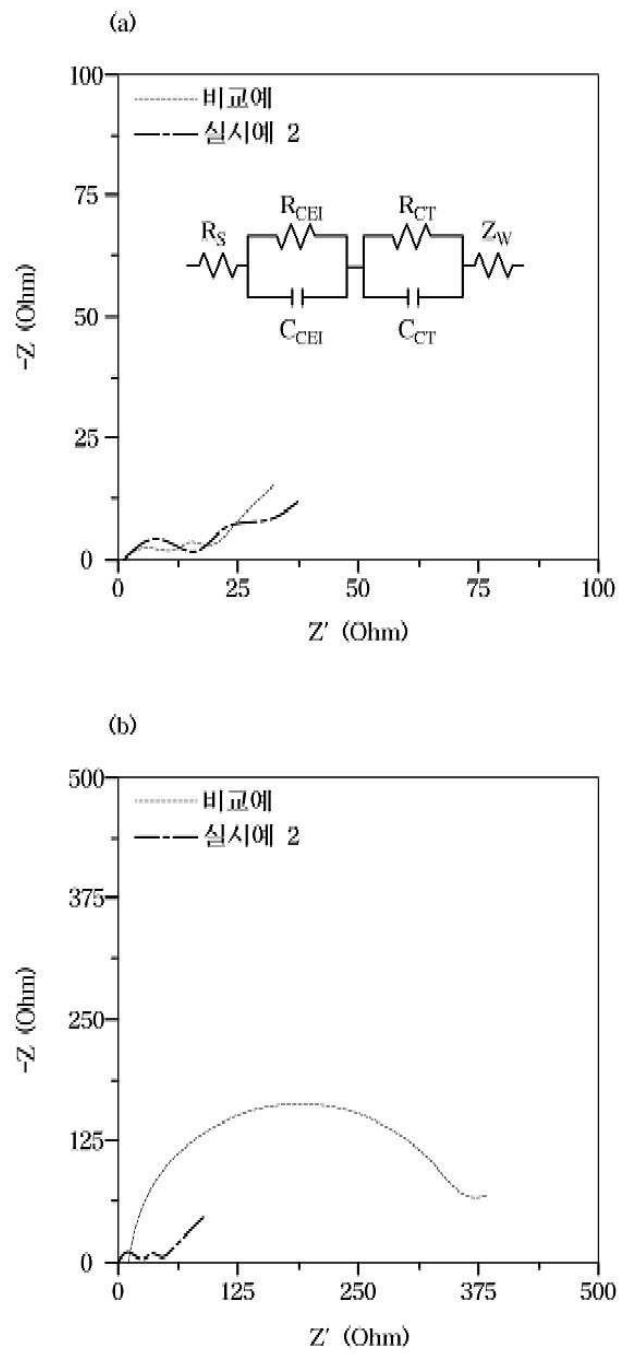
(a)



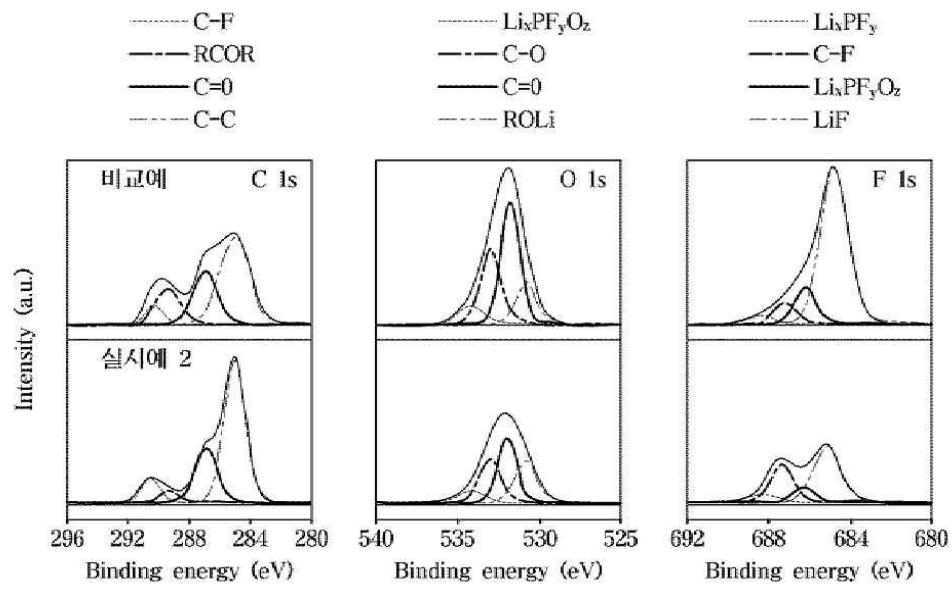
(b)



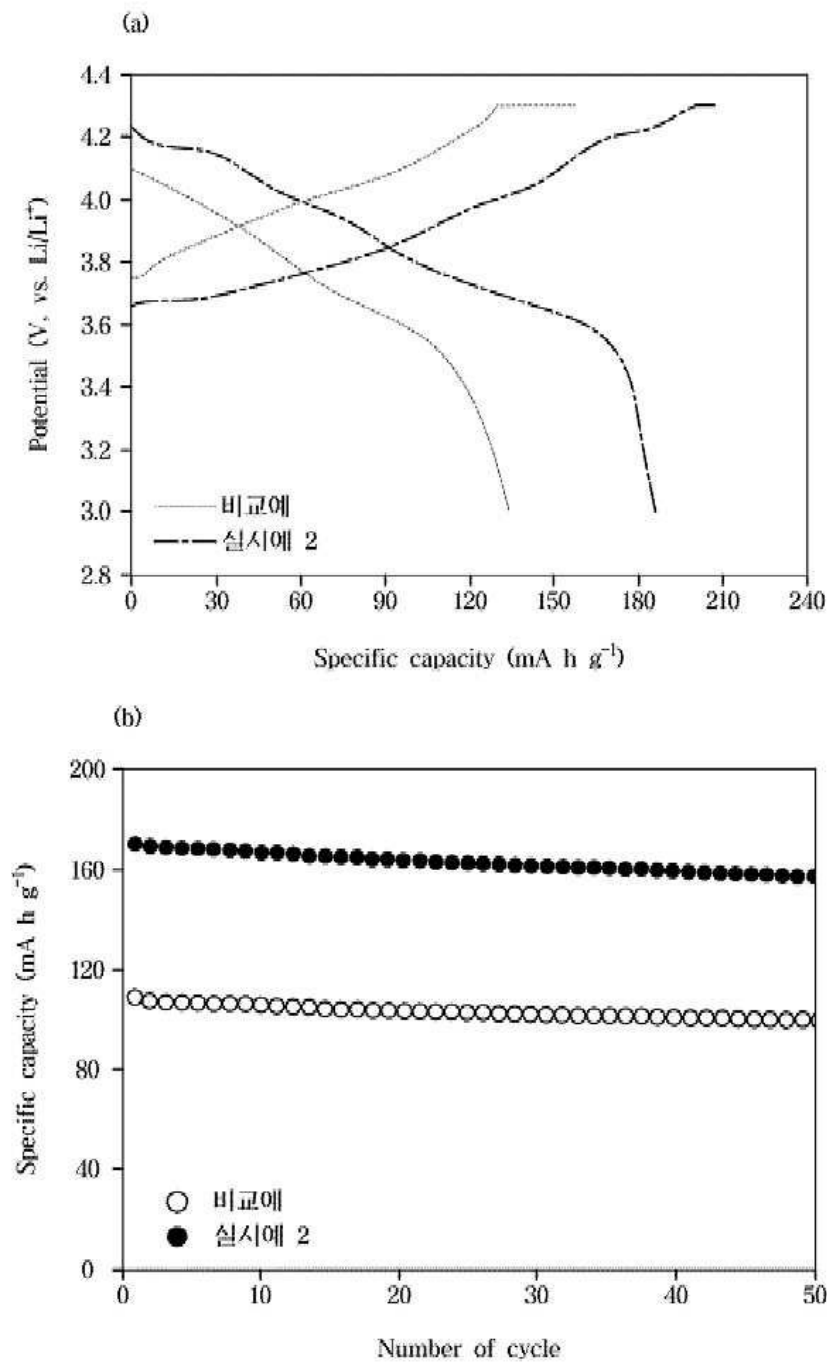
도면12



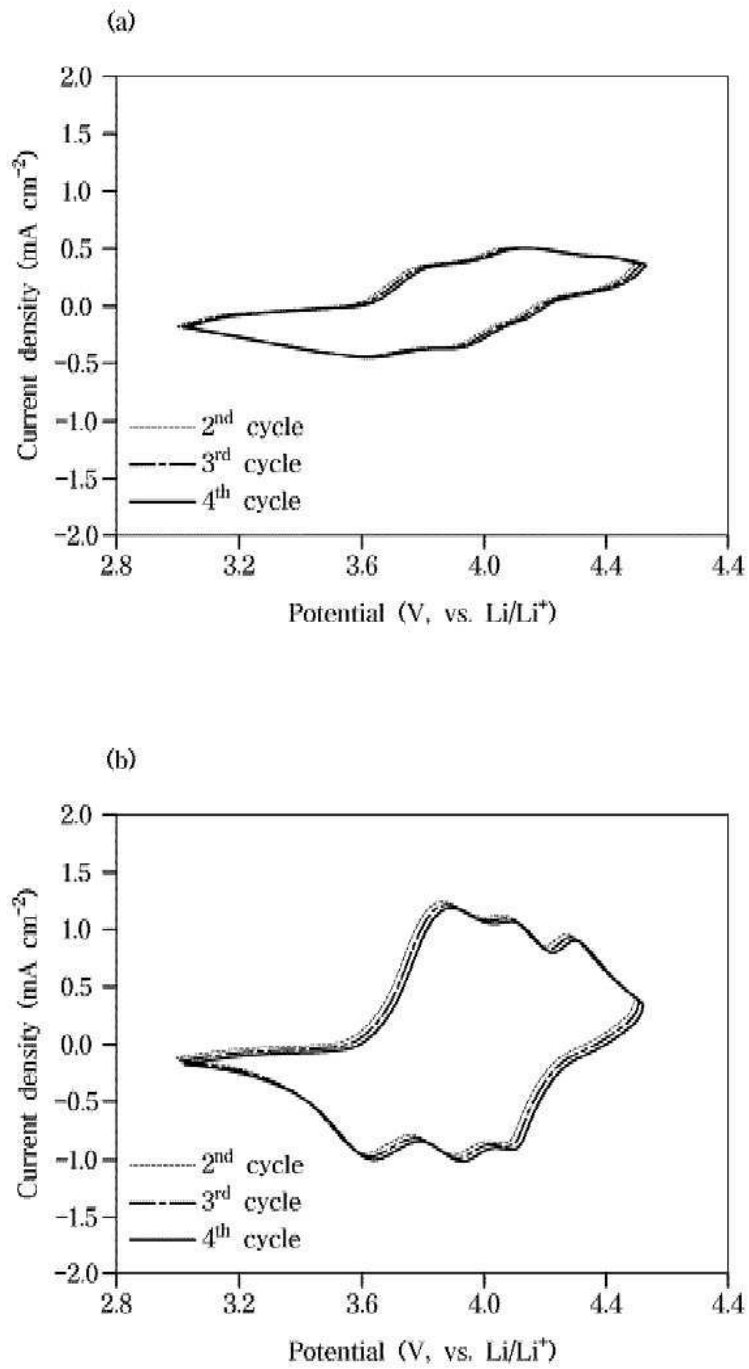
도면13



도면14



도면15



도면16

