

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0031305
(43) 공개일자 2020년03월24일**(51) 국제특허분류(Int. Cl.)**
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)**(52) CPC특허분류**
C01G 53/50 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)**(21) 출원번호** 10-2018-0110158**(22) 출원일자** 2018년09월14일

심사청구일자 2019년12월11일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)**(72) 발명자**
최상순
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내**채화석**대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극재의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 리튬 이차전지용 양극재**(57) 요약**

본 발명은 평균 입경(D₅₀)이 10 μ m 내지 30 μ m인 제1 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제1 가소성품을 수득하는 단계; 상기 제1 양극 활물질 전구체와 평균 입경(D₅₀)이 상이한 제2 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제2 가소성품을 수득하는 단계; 상기 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 해쇄하는 단계; 및 해쇄된 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품을 혼합하고, 본소성하여 양극재를 수득하는 단계;를 포함하는, 양극재의 제조 방법, 상기 제조 방법에 의해 제조된 양극재, 상기 양극재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

김재근

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

강성훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

평균 입경(D₅₀)이 10 μ m 내지 30 μ m인 제1 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제1 가소성품을 수득하는 단계;

상기 제1 양극 활물질 전구체와 평균 입경(D₅₀)이 상이한 제2 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제2 가소성품을 수득하는 단계;

상기 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 해쇄하는 단계; 및

해쇄된 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품을 혼합하고, 본소성하여 양극재를 수득하는 단계;를 포함하는, 양극재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질은 1 : 1.03~1.1의 당량비로 혼합하는 것인, 양극재의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질은 1 : 1.01~1.07의 당량비로 혼합하는 것인, 양극재의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 양극 활물질 전구체는 평균 입경(D₅₀)이 3 μ m 내지 7 μ m인, 양극재의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가소성은 500 $^{\circ}$ C 내지 800 $^{\circ}$ C에서 3시간 내지 24시간 동안 수행되는 것인, 양극재의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 해쇄된 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품은 0.5~0.9 : 0.1~0.5의 중량비로 혼합하는 것인, 양극재의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 본소청은 700℃ 내지 950℃에서 3시간 내지 24시간 동안 수행되는 것인, 양극재의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

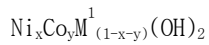
상기 양극재를 수득한 후, 수세하는 공정을 더 포함하는, 양극재의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질 전구체 및 제2 양극 활물질 전구체는 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 양극재의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$0.6 \leq x < 1.0$, $0 < y \leq 0.4$, $0.6 < x+y \leq 1.0$ 임.

청구항 10

평균 입경(D₅₀)이 10μm 내지 30μm인 제1 양극 활물질; 및

상기 제1 양극 활물질보다 평균 입경이 작은 제2 양극 활물질;을 포함하고,

상기 제1 양극 활물질의 리튬 당량과 상기 제2 양극 활물질의 리튬 당량이 상이한, 양극재.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D₅₀)이 3μm 내지 7μm인, 양극재.

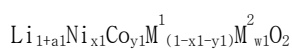
청구항 12

제10항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 것이고,

상기 제2 양극 활물질은 하기 화학식 3으로 표시되는 것인, 양극재.

[화학식 2]



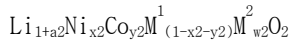
상기 화학식 2에서,

M¹은 Mn 또는 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고,

M^2 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, In, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이고,

$0.002 \leq a1 \leq 0.1$, $0.6 \leq x1 \leq 1.0$, $0 < y1 \leq 0.4$, $0.6 \leq x1 + y1 \leq 1.0$, $0 \leq w1 \leq 0.05$ 임.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

M^1 은 Mn 또는 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고,

M^2 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, In, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이고,

$0.002 \leq a2 \leq 0.1$, $0.6 \leq x2 \leq 1.0$, $0 < y2 \leq 0.4$, $0.6 \leq x2 + y2 \leq 1.0$, $0 \leq w2 \leq 0.05$ 임.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 0.5~0.9 : 0.5~0.1의 중량비로 포함되는, 양극재.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 양극재는 2.8g/cc 내지 4.0g/cc의 탭밀도를 가지는 것인, 양극재.

청구항 15

제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 양극재를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극.

청구항 16

제15항에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극재의 제조 방법, 상기 양극재의 제조 방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 양극재, 상기 양극재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 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.

- [0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 산화물이 이용되고 있으며, 이중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO₂의 리튬 코발트 산화물이 주로 사용되었다. 그러나, LiCoO₂는 탈 리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 또 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [0005] 상기 LiCoO₂를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간 복합금속 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMn₂O₄ 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄ 등) 또는 리튬 니켈 복합금속 산화물(LiNiO₂ 등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200 mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈 복합금속 산화물에 대한 연구 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, 상기 LiNiO₂는 LiCoO₂와 비교하여 열안정성이 열위하고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 과열 및 발화를 초래하는 문제가 있었다. 이에 따라 LiNiO₂의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈의 일부를 코발트로 치환한 LiNi_{1-α}Co_αO₂(α=0.1~0.3) 또는, 니켈의 일부를 Mn, Co 또는 Al로 치환한 리튬니켈코발트금속 산화물이 개발되었다.
- [0006] 그러나, 상기 리튬니켈코발트금속 산화물의 경우, 용량이 낮다는 문제점이 있었다. 상기 리튬니켈코발트금속 산화물의 용량을 증가시키기 위하여, 니켈의 함량을 증가시키거나 또는 양극 활물질의 단위 부피당 충전 밀도를 증가시키는 방법이 연구되었다.
- [0007] 상기 리튬니켈코발트 금속 산화물 중의 니켈의 함량을 증가시키는 경우, 리튬 니켈코발트금속 산화물 중의 니켈이 Ni²⁺로 유지되려는 경향으로 인해, 그 표면에 LiOH 및 Li₂CO₃ 등 리튬 부산물이 다량 생성된다는 문제점이 있었다. 이와 같이, 표면에 리튬의 함량이 높은 리튬 니켈코발트금속 산화물을 사용할 경우, 리튬 이차전지에 주입된 전해액과 부산물이 과반응함으로써 리튬 이차전지에서 스웰링(swelling) 현상을 야기할 수 있어, 이를 포함하는 이차전지는 전지 성능을 충분히 발휘할 수 없었다.
- [0008] 또는 충전 밀도를 증가시켜 높은 에너지 밀도를 갖는 전극을 제조하기 위해 양극 활물질을 압연할 경우, 상기 양극 활물질이 손상되어 전지의 수명 특성이 크게 저하되는 문제점이 있었다.
- [0009] 따라서, 스웰링 현상의 발생을 억제하며, 용량이 높은 양극재를 제공함으로써, 전지에 적용 시 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있는 양극재의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1718057호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제 1 기술적 과제는 평균 입경(D₅₀)이 상이한 이종의 양극 활물질을 포함하는 양극재의 제조 시, 전구체의 평균 입경(D₅₀)에 따라 리튬 화합물과의 당량비를 조절하여, 단위 부피당 충전 밀도가 높고, 소성 균일도가 우수한 양극재의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 제2 기술적 과제는, 평균 입경(D₅₀)이 상이한 이종의 양극 활물질을 포함하되, 평균 입경(D₅₀)에 따라 리튬 화합물의 최적의 당량비를 적용한 양극재를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 제3 기술적 과제는 상기 양극재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 제4 기술적 과제는 상기 양극을 포함하여, 용량 및 저항 특성이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 평균 입경(D₅₀)이 10 μ m 내지 30 μ m인 제1 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제1 가소성품을 수득하는 단계; 상기 제1 양극 활물질 전구체와 평균 입경(D₅₀)이 상이한 제2 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제2 가소성품을 수득하는 단계; 상기 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 해쇄하는 단계; 및 해쇄된 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품을 혼합하고, 본소성하여 양극재를 수득하는 단계;를 포함하는, 양극재의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 평균 입경(D₅₀)이 10 μ m 내지 30 μ m인 제1 양극 활물질; 및 상기 제1 양극 활물질보다 평균 입경이 작은 제2 양극 활물질;을 포함하고, 상기 제1 양극 활물질의 리튬 당량과 상기 제2 양극 활물질의 리튬 당량이 상이한 양극재를 제공한다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 양극재를 포함하는, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 평균 입경(D₅₀)이 10 μ m 이상인 대입경을 가지는 제1 양극 활물질 및 평균 입경(D₅₀)이 7 μ m 이하인 소입경을 가지는 제2 양극 활물질을 혼합하여 사용함으로써, 제1 양극 활물질들의 빈공간 사이에 제2 양극 활물질들이 채워져, 단위 부피 당 충전 밀도가 개선되어, 생산성 및 용량이 향상된 양극재를 제공할 수 있다.

[0026] 더불어, 상기 양극재의 제조 시, 양극 활물질 전구체의 평균 입경(D₅₀)에 따라 양극 활물질 전구체와 리튬 화합물과의 당량비를 조절하여 가소성을 수행하고, 평균입경(D₅₀)이 상이한 이종의 양극 활물질을 혼합한 후 본소성을 수행함으로써, 대입경을 가지는 제1 양극 활물질 및 소입경을 가지는 제2 양극 활물질 모두 균일한 소성 균일도를 나타낼 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0029] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0031] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0032] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

양극 활물질의 제조 방법

[0035] 일반적으로, 이차전지용 양극의 용량을 향상시키기 위하여, 고함량의 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 산화물의

제조 시, 표면에 리튬 부산물이 다량 생성된다는 문제점이 있었다. 이를 해결하기 위해 수세공정을 수행함으로써 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 존재하는 리튬 부산물을 제거할 수 있었다.

[0036] 그러나, 상기 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경이 $7\mu\text{m}$ 이하의 소입경으로만 형성될 경우, 여과 시 소입경의 리튬 전이금속 산화물 또한 함께 여과될 수 있어 양극 활물질의 수득률이 적어지고, 여과 시 여과 시간이 길어짐에 리튬 부산물이 과도하게 제거되어 양극재의 전기화학적 특성(용량 및 수명 특성)이 열위해질 수 있다. 또한, 건조 시 수분 증발 속도가 느리기 때문에, 오히려 건조 공정 중에 리튬 부산물이 재생성되는 경유도 있다. 또한, 상기 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경이 $7\mu\text{m}$ 이하의 소입경으로만 형성되거나 또는 상기 리튬 전이금속 산화물의 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 이상의 대입경으로만 형성될 경우, 단위 부피당 충전 밀도가 낮아 일정한 부피의 도가니에 소분 시 생산성 향상에 한계가 있다는 문제점이 있었다.

[0037] 따라서, 평균 입경이 $7\mu\text{m}$ 이하의 소입경으로 이루어진 리튬 전이금속 산화물과, 평균 입경이 $10\mu\text{m}$ 이상의 대입경으로 이루어진 리튬 전이금속 산화물을 혼합하여 사용함으로써 리튬 부산물의 제거가 용이하고, 단위 부피당 충전 밀도가 우수한 양극재를 제조할 수 있었다.

[0039] 그러나, 상기 양극재를 제조하기 위해서, 평균 입경(D_{50})이 상이한 2종의 양극 활물질 전구체를 혼합하고 이를 리튬 함유 원료 물질과 함께 소성할 경우, 양극 활물질 전구체의 크기에 따라 비표면적이 다르기 때문에 리튬 함유 원료 물질과의 반응성이 달라져, 평균 입경(D_{50})이 상대적으로 큰 대입경의 양극 활물질은 부분적으로 미소성될 수 있고, 평균 입경(D_{50})이 상대적으로 작은 소입경의 양극 활물질은 과소성이 일어나, 양극재의 소성 균일도가 달라져, 이를 전지에 적용 시 수명 특성 및 저항 특성이 저하된다는 문제점이 있었다.

[0041] 이에, 본 발명자들은 용량 특성을 개선할 수 있는 양극재를 개발하기 위해, 평균 입경이 상이한 2종의 양극 활물질 전구체를 사용하되, 양극 활물질 전구체의 평균 입경(D_{50})에 따라 최적화된 당량비로 리튬 함유 원료 물질과 혼합한 후 가소성을 수행한 2종의 가소성품을 혼합하고 본소성을 수행함으로써, 최종 제조된 양극재의 소성 균일도가 우수하고, 전극 밀도가 개선되어, 이를 전지에 적용 시 수명 특성 및 저항 특성이 개선됨을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0043] 이하, 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법에 대해 구체적으로 설명한다.

[0045] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법은, 평균 입경(D_{50})이 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인 제1 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제1 가소성품을 수득하는 단계; 상기 제1 양극 활물질 전구체와 평균 입경(D_{50})이 상이한 제2 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제2 가소성품을 수득하는 단계; 상기 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 해쇄하는 단계; 및 해쇄된 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품을 혼합하고, 본소성하여 양극재를 수득하는 단계;를 포함하는 것이다.

[0047] 이하, 각 단계별로 보다 자세하게 설명한다.

[0048] 먼저, 평균 입경(D_{50})이 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 인 제1 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제1 가소성품을 수득한다.

[0050] 이와 별도로, 상기 제1 양극 활물질 전구체와 평균 입경(D_{50})이 상이한 제2 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질을 혼합하고, 가소성하여 제2 가소성품을 수득한다.

[0051] 예를 들면, 상기 제2 양극 활물질 전구체는, 상기 제1 양극 활물질 전구체보다 평균 입경(D_{50})이 작으며, 바람직하게는 상기 제2 양극 활물질 전구체는 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $4\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수

있다.

- [0053] 상기 제1 양극 활물질 전구체와 상기 제2 양극 활물질 전구체의 입자의 평균 입경(D₅₀)에 따라 리튬 함유 원료 물질과의 반응성이 상이하기 때문에, 평균 입경(D₅₀)에 따라 최적화된 당량으로 리튬 화합물을 혼합해야만 추후 소성 균일도가 우수한 양극재를 제조할 수 있다.
- [0055] 구체적으로, 평균 입경이 10 μ m 내지 30 μ m인 제1 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질은 1 : 1.03~1.1의 당량비, 보다 바람직하게는 1 : 1.05~1.09의 당량비로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0057] 평균 입경(D₅₀)이 3 μ m 내지 7 μ m인 제2 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질은 1 : 1.01~1.07의 당량비, 보다 바람직하게는 1 : 1.01~1.05의 당량비로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0059] 상기 제1 양극 활물질 전구체 및/또는 상기 제2 양극 활물질 전구체는 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0060] [화학식 1]
- [0061] $Ni_xCo_yM^{1-(x-y)}(OH)_2$
- [0062] 상기 화학식 1에서, $0.6 \leq x < 1.0$, $0 < y \leq 0.4$, $0.6 < x+y \leq 1.0$ 임.
- [0064] 상기 화학식 1로 표시되는 니켈-코발트-망간 수산화물은 시판되는 제품을 구입하여 사용하거나, 당해 기술 분야에 잘 알려진 니켈-코발트-망간 수산화물의 제조 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0065] 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 니켈-코발트-망간 수산화물은 니켈 함유 원료 물질, 코발트 함유 원료 물질 및 망간 함유 원료 물질을 포함하는 금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 공침 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.
- [0066] 상기 니켈 함유 원료 물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $Ni(OH)_2$, NiO , $NiOOH$, $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$, $NiC_2O_2 \cdot 2H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiSO_4$, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0067] 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는 $Co(OH)_2$, $CoOOH$, $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$ 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0068] 상기 망간 함유 원료 물질은, 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물; $MnCO_3$, $Mn(NO_3)_2$, $MnSO_4$, 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 금속 용액은 니켈 함유 원료 물질, 코발트 함유 원료 물질 및 망간 함유 원료 물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조되거나, 또는 니켈 함유 원료 물질의 수용액, 코발트 함유 원료 물질의 수용액, 망간 함유 원료 물질의 수용액을 혼합하여 제조된 것일 수 있다.
- [0070] 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , CH_3COONH_4 , NH_4CO_3 또는 이

들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0071] 상기 염기성 화합물은 NaOH, KOH 또는 Ca(OH)₂ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0072] 상기 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 10.5 내지 13, 바람직하게는 11 내지 13이 되는 양으로 첨가될 수 있다.

[0073] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기하에서, 40℃ 내지 70℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0074] 상기와 같은 공정에 의해 니켈-망간-코발트 수산화물의 입자가 생성되고, 반응용액 내에 침전된다. 침전된 니켈-망간-코발트 수산화물 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 전이금속 전구체를 얻을 수 있다.

[0076] 상기 리튬 원료 물질로는, 당해 기술 분야에서 알려져 있는 다양한 리튬 원료 물질이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 리튬 함유 탄산염(예를 들어, 탄산리튬 등), 리튬 함유 수화물(예를 들어 수산화리튬 I수화물(LiOH·H₂O) 등), 리튬 함유 수산화물(예를 들어 수산화리튬 등), 리튬 함유 질산염(예를 들어, 질산리튬(LiNO₃) 등), 리튬 함유 염화물(예를 들어, 염화리튬(LiCl) 등) 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는 상기 리튬 원료 물질은 수산화리튬 및 탄산 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

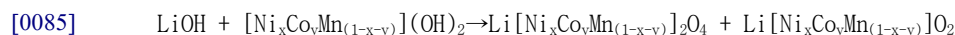
[0078] 한편, 상기 제1 가소성품 또는 제2 가소성품 제조 시, 상기 가소성은 각각 독립적으로 500℃ 내지 800℃에서 3시간 내지 24시간, 바람직하게는 550℃ 내지 700℃에서 3시간 내지 12시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0080] 상기 온도 범위에서 가소성을 수행함으로써, 리튬 함유 원료 물질로부터 기인한 리튬 이온이 제1 양극 활물질 전구체 및/또는 제2 양극 활물질 전구체 각각으로 확산되는 것일 수 있으며, 이때 제1 양극 활물질 전구체 및/또는 제2 양극 활물질 전구체 각각에 존재하던 수분이나 기체 등을 제거함으로써, 결과적으로 제조된 제1 가소성품 또는 제2 가소성품의 단위 부피당 밀도가 증가될 수 있다.

[0082] 구체적으로, 상기 가소성에 의해 상기 리튬 원료 물질과, 상기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질 전구체 및/또는 제2 양극 활물질 전구체가 각각 반응하면서, 스피넬 구조를 갖는 리튬 니켈코발트망간 산화물과 층상 구조를 갖는 리튬 니켈코발트망간 산화물의 씨드(seed)가 혼합된 제1 가소성품 및/또는 제2 가소성품이 형성되게 된다.

[0083] 이와 관련하여, 하기 반응식 1은 리튬 원료 물질로 LiOH를 사용하고, 양극 활물질 전구체로 상기 화학식 1로 표시되는 니켈망간코발트 수산화물을 사용하였을 때 가소성 시에 발생하는 반응을 예시한 것이다.

[0084] [반응식 1]



[0087] 또한, 상기 가소성은 산소 분위기 또는 대기 분위기에서 수행될 수 있다. 상기한 바와 같이 온도범위에서 가소성을 수행할 경우, 스피넬 구조의 리튬 니켈코발트망간계 산화물이 형성되게 되는데, 이와 같은 스피넬 구조는 상기 반응식 1에 기재된 바와 같이 산화 과정을 통해 형성되기 때문에, 산소 분압이 높은 조건에서 결정 크기(crystal size)가 증가하고, 양이온 혼합(cation mixing)값이 줄어들게 된다. 따라서, 상기 가소성은 산소 분압이 높은 산소 분위기 또는 대기 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.

- [0089] 또한, 상기 제1 가소성품을 수득하기 위한 가소성 및 상기 제2 가소성품을 수득하기 위한 가소성은 동일한 온도에서 수행될 수 있고, 또는 평균 입경이 상대적으로 큰 제1 양극 활물질 전구체를 이용하는 제1 가소성품을 수득하기 위한 가소성이, 제2 가소성품을 수득하기 위한 가소성보다 높은 온도, 바람직하게는 20℃ 이상 높은 온도에서 수행될 수 있다.
- [0091] 한편, 상기 제1 가소성품 및/또는 제2 가소성품은 리튬 원료 물질 및 상기 화학식 1로 표시되는 전구체 이외에, 필요에 따라 선택적으로, 활물질의 안정성 및 물성을 향상하기 위한 도핑 원소 M²-함유 원료 물질을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 도핑원소 M²-함유 원료 물질은, 도핑원소 M²(상기 M²는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, In, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나임)-함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물 등 상기한 용매에 용해될 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0093] 이어서, 상기 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 해쇄한다.
- [0094] 구체적으로, 상기 가소성을 통해 형성된 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 해쇄한다.
- [0095] 상기 해쇄는 당해 기술 분야에 알려진 일반적인 해쇄 방법을 이용하는 것일 수 있으며, 예를 들면, 볼밀, 제트밀, 체질(sieving) 등을 통해 수행할 수 있다.
- [0096] 예를 들면, 상기 가소성을 통해 형성된 제1 가소성품 및 제2 가소성품은, 부분적으로 입자의 응집 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 상기 응집된 입자를 해쇄함으로써 이후 본소성 시, 소성 균일도를 개선할 수 있다.
- [0098] 마지막으로, 상기 해쇄된 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품을 혼합하고, 본소성한다.
- [0100] 상기 해쇄단계를 거친 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품은 0.5~0.9 : 0.5~0.1의 중량비, 바람직하게는 0.6~0.9 : 0.4~0.1의 중량비로 혼합하는 것일 수 있다.
- [0102] 상기 해쇄단계를 거친 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 혼합함으로써, 평균 입경(D₅₀)이 10 μ m 내지 30 μ m인 제1 가소성품의 빈 공간 내에, 상대적으로 평균 입경(D₅₀)이 작은 제2 가소성품이 위치하게 되어, 단위 부피 당 충전 밀도가 더욱 증가하는 것일 수 있으며, 동일 소성로 내에서 소성하더라도 단위 부피 당 충전 밀도 개선에 의해 더 많은 양의 양극재를 제공할 수 있는 것이다.
- [0103]
- [0104] 예를 들면, 상기 해쇄된 제1 가소성품 및 해쇄된 제2 가소성품을 혼합하고, 이를 한번에 소성함으로써, 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 소성하여 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 제조한 후, 이를 혼합하는 경우에 비해 공정 시간 저감에 따른 비용 저감이 가능할 수 있다. 또한, 본 발명과 같이 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 혼합하고 이를 한번에 본소성할 경우, 단위 부피당 충전밀도가 더욱 증가되어 양극재의 생산성이 증가할 수 있다. 더불어, 수세 시 양극재의 손상을 최소화할 수 있어, 전기화학적 특성을 개선할 수 있다.
- [0105] 상기 본소성은 700℃ 내지 950℃에서 3시간 내지 24시간, 바람직하게는 730℃ 내지 900℃에서 5시간 내지 12시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0107] 상기 본소성에 의해, 제1 가소성품 및 제2 가소성품에 존재하던 스피넬 구조가 하기 반응식 2와 같이, 층상 구조로 변환되는 것일 수 있으며, 층상 구조의 리튬 니켈코발트망간 산화물 씨드는 결정이 성장하는 것일 수 있다.
- [0108] [반응식 2]

[0109] $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c]_2\text{O}_4 + 1/2\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Li}[\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c]\text{O}_2$

[0110] 상기 반응식 2에 기재된 바와 같이, 층상 구조의 리튬 니켈망간코발트 산화물 형성 과정은 환원 과정이기 때문에, 산소 분압이 낮은 조건에서 수행되는 것이 구조 형성에 유리할 수 있다. 구체적으로는, 상기 2차 열처리를 낮은 산소 분압에서 수행할 경우, 결정 크기가 증가하고, 양이온 혼합(cation mixing)이 줄어들 수 있다. 구체적으로 층상 구조가 형성되는 2차 열처리를 산소 분압이 20% 이하인 조건에서 수행할 수 있거나, 보다 구체적으로는 상기 2차 열처리는 질소 분위기, 대기(공기) 분위기, 진공 분위기, 또는 질소 및 공기가 급기되지 않은 분위기에서 수행될 수 있으며, 이에 따라 물성 및 전기화학 특성이 우수한 양극 활물질이 제조될 수 있다.

[0112] 한편, 상기 본소성을 통해 수득한 상기 양극재를 수득한 후, 수세하는 공정을 더 포함할 수 있다.

[0113] 예를 들면, 상기 수세 공정은 10℃ 내지 40℃, 바람직하게는 10℃ 내지 25℃의 수세 용액(바람직하게는, 증류수)에 상기 양극재를 혼합한 후, 교반 및 여과함으로써 수행되는 것일 수 있다. 상기 수세 용액은 양극재의 무게 대비 50% 내지 300%, 바람직하게는 50% 내지 200%로 투입하여 양극재를 수세하는 것일 수 있다. 그러나, 리튬 부산물의 제거 측면에서는 상기 수세 용액의 투입량은 특별히 제한되지 않을 수 있다.

[0114] 상기 수세 공정에 의해 양극재 표면의 리튬 부산물이 상기 수세 용액 내에 해리되어 양극재 표면으로부터 제거될 수 있다.

[0115]

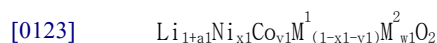
[0116] **양극 활물질**

[0117] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질의 제조 방법에 의해 제조된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0119] 구체적으로, 상기 양극 활물질은 평균 입경(D₅₀)이 10 μm 내지 30 μm 인 제1 양극 활물질; 및 상기 제1 양극 활물질보다 평균 입경이 작은 제2 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 양극 활물질의 리튬 당량과 상기 제2 양극 활물질의 리튬 당량이 상이할 수 있다.

[0121] 구체적으로, 상기 제1 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

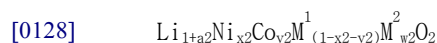
[0122] [화학식 2]



[0124] 상기 화학식 2에서, M¹은 Mn 또는 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, M²는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, In, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이고, 0.002 ≤ a1 ≤ 0.1, 0.6 ≤ x1 ≤ 1.0, 0 < y1 ≤ 0.4, 0.6 ≤ x1 + y1 ≤ 1.0, 0 ≤ w1 ≤ 0.05임.

[0126] 상기 제2 양극 활물질은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0127] [화학식 3]



[0129] 상기 화학식 3에서, M¹은 Mn 또는 Al로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이고, M²는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, In, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나이고, 0.002 ≤ a2 ≤ 0.1, 0.6 ≤ x2 ≤ 1.0, 0 < y2 ≤ 0.4, 0.6 ≤ x2 + y2 ≤ 1.0, 0 ≤ w2 ≤ 0.05임.

- [0131] 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D₅₀)이 3 μ m 내지 7 μ m, 바람직하게는 4 μ m 내지 5 μ m일 수 있다.
- [0133] 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 0.5~0.9 : 0.5~0.1의 중량비, 바람직하게는 0.6~0.9 : 0.4~0.1의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 제1 양극 활물질 및 상기 제2 양극 활물질이 상기 범위로 포함될 경우, 충전 밀도를 최대화할 수 있고, 수세 공정 시 여과 시간을 저감할 수 있다. 또한, 전기 화학적 특성(용량 및 수명 특성)을 개선할 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 양극 활물질의 함량이 상기 범위 이상으로 많을 경우, 용량은 증가하지만 수명 특성이 악화될 수 있다. 반면, 상기 제1 양극 활물질의 함량이 상기 범위 이상으로 많은 경우, 수명 특성은 개선되지만, 용량이 낮아지는 단점이 있다. 또한, 제1 양극 활물질만 존재하는 경우, 전극 압연 시 입자 깨짐에 의해 소입경의 양극 활물질을 포함하는 경우에 비해 수명 특성이 악화되는 단점이 있다.
- [0135] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 양극재는, 리튬을 제외한 전이금속 산화물 총 몰수에 대하여 니켈의 함량이 60몰% 이상, 바람직하게는 70몰% 이상, 더 바람직하게는 80몰% 이상의 고함량으로 니켈을 포함함으로써, 고함량의 니켈 포함에 따른 용량 특성을 개선할 수 있는 양극재를 제공할 수 있다.
- [0137] 더불어, 평균 입경(D₅₀)이 상이한 이종의 양극 활물질, 구체적으로, 평균 입경(D₅₀)이 10 μ m 내지 30 μ m인 제1 양극 활물질과 평균 입경이 3 μ m 내지 7 μ m인 제2 양극 활물질을 포함함으로써, 평균 입경(D₅₀)이 상대적으로 큰 제1 양극 활물질의 빈 공간 내에, 평균 입경(D₅₀)이 상대적으로 작은 제2 양극 활물질이 위치하게 되어, 단위 부피당 충전 밀도가 더욱 증가하는 것일 수 있으며, 상기 양극재는 2.8g/cc 내지 4.0g/cc의 탭밀도, 더욱 바람직하게는 3.0g/cc 내지 3.6g/cc의 탭밀도를 가지는 것일 수 있다.
- [0139] **양극**
- [0140] 또한, 본 발명은 상기 양극재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다. 구체적으로, 상기 이차전지용 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극재층을 포함하며, 상기 양극재층은 본 발명에 따른 양극재를 포함하는 것이다.
- [0141] 이때, 상기 양극재로서 상술한 바와 동일한 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하는 양극재를 사용함으로써, 높은 압연 밀도를 가지는 양극을 제공한다.
- [0142] 이때, 상기 양극재는 상술한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.
- [0144] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극재의 접촉력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0146] 상기 양극재층은 상기 양극재와 함께, 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함할 수 있다.
- [0147] 이때 상기 양극재는 양극재층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [0149] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬

유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극재층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0151] 상기 바인더는 양극재 입자들 간의 부착 및 양극재와 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 제생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극재층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0153] 상기 양극은 상기한 양극재를 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극재 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극재층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[0155] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극재, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[0157] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극재층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0159] **리튬 이차전지**

[0160] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제조할 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0161] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[0162] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0164] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[0165] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0167] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0168] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_{β} ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.
- [0169] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0171] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0172] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0174] 예를 들면, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [0176] 상기 음극 활물질층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0178] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌

테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0180] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0181] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0182] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; 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; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0184] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 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.

[0186] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0188] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극재를 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[0189] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0190] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드

전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0191] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0192] 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.

[0194] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0196] **실시예**

[0197] **실시예 1**

[0198] 제1 양극 활물질 전구체로서 평균 입경(D₅₀)이 16 μ m인 Ni_{0.85}Co_{0.075}Mn_{0.075}(OH)₂ 20kg에 LiOH를 1.09 당량(10.29kg)이 되도록 혼합하고, 650 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 가소성하여, 제1 가소성품을 제조하였다.

[0199] 이어서, 제2 양극 활물질 전구체로서 평균 입경(D₅₀)이 4 μ m인 Ni_{0.83}Co_{0.08}Mn_{0.09}(OH)₂ 20kg에 LiOH를 1.05 당량(9.75kg)이 되도록 혼합하고, 650 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 가소성하여, 제2 가소성품을 제조하였다.

[0200] 이때, 상기 제1 가소성품의 탭밀도는 2.8g/cc였고, 제2 가소성품의 탭밀도는 1.8g/cc였다.

[0201] 상기에서 제조한 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 각각 air classified mill(ACM)에 투입하여 해쇄하였다. 이어서, 제1 가소성품과 제2 가소성품을 8:2의 부피비로 혼합한 후, 770 $^{\circ}$ C에서 15시간 동안 본소성하여 이차전지용 양극재를 제조하였다.

[0202] 상기에서 제조한 양극재, 카본블랙 도전재, 및 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더를 96.5 : 1.5 : 2의 중량비로 혼합하고, 이를 NMP 용매 중에서 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 양극 형성용 조성물을 두께가 20 μ m인 알루미늄 호일에 도포한 후, 건조하고, 롤 프레스를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0203] 음극으로 Li 금속을 사용하였다.

[0204] 상기에서 제조한 양극과 음극을 두께 20 μ m의 분리막과 함께 적층하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC):플루오로벤젠(FB)를 3:4:3의 부피비로 혼합한 혼합용매에 1M의 LiPF₆를 용해시킨 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지(코인형 반쪽 전지)를 제조하였다.

[0206] **실시예 2**

[0207] 제1 양극 활물질 전구체로서 평균 입경(D₅₀)이 13 μ m인 Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂ 20kg에 LiOH를 1.05 당량(9.75kg)이 되도록 혼합하고, 600 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 가소성하여, 제1 가소성품을 제조하였다.

[0208] 이어서, 제2 양극 활물질 전구체로서 평균 입경(D₅₀)이 4 μ m인 Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)₂ 20kg에 LiOH를 1.03 당량(9.56kg)이 되도록 혼합하고, 600 $^{\circ}$ C에서 10시간 동안 가소성하여, 제2 가소성품을 제조하였다. 이때, 상기 제1 가소성품의 탭밀도는 2.7g/cc였고, 제2 가소성품의 탭밀도는 1.8g/cc였다.

[0209] 상기에서 제조한 제1 가소성품 및 제2 가소성품을 8:2의 부피비로 혼합한 후, 750 $^{\circ}$ C에서 15시간 동안 본소성하였고, 이를 이차전지용 양극재로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0211] **비교예 1**

[0212] 실시예 1에서 제조한 제1 가소성품을 해쇄한 후, 770℃에서 15시간 동안 본소성하였고, 이를 이차전지용 양극재로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0214] **비교예 2**

[0215] 실시예 1에서 제조한 제2 가소성품을 해쇄한 후, 750℃에서 15시간 동안 본소성하였고, 이를 이차전지용 양극재로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0217] **비교예 3**

[0218] 실시예 1에서 제조한 제1 가소성품을 770℃에서 본소성하여 제1 양극 활물질을 제조하였다. 한편, 실시예 2에서 제조한 제2 가소성품을 750℃에서 본소성하여 제2 양극 활물질을 제조하였다. 상기에서 제조한 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 8:2의 부피비로 혼합하고, 이를 이차전지용 양극재로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0220] **비교예 4**

[0221] 실시예 2에서 제조한 제1 가소성품을 750℃에서 본소성하여 제1 양극 활물질을 제조하였다. 한편, 실시예 2에서 제조한 제2 가소성품을 730℃에서 본소성하여 제2 양극 활물질을 제조하였다. 상기에서 제조한 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 8:2의 부피비로 혼합하고, 이를 이차전지용 양극재로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법을 이용하여 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0223] **실험예 1: 양극재의 탭 밀도**

[0224] 100mL의 용기에 실시예 1~2, 비교예 1~4에서 수득한 양극재 50g을 충전한 후, 일정한 조건으로 진동시켜 얻어지는 입자의 겉보기 밀도를 측정하였다. 구체적으로, 탭밀도 시험기(LINEAR WEIGHING MACHINE STAV-II, J.Engelsmann AG 社)를 이용하여 상기 양극재의 탭밀도를 측정하였다.

표 1

	양극재의 탭 밀도(g/cc)
실시예 1	3.2
실시예 2	3.22
비교예 1	3.17
비교예 2	2.56
비교예 3	1.64
비교예 4	3.15

[0226] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~2에서 제조한 양극재의 경우, 비교예 1~4에서 제조한 양극재에 비해 탭 밀도가 높은 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 양극재 제조 시, 동일 용량의 반응 용기를 사용하더라도 양극재의 생성율이 더욱 향상될 것을 예측할 수 있었다.

[0228] **실험예 2: 양극재의 용량 특성 확인**

[0229] 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조한 리튬 이차전지 각각에 대하여 상온(25℃)에서 0.2C 정전류로 4.25V 까지 0.005C cut off로 충전을 실시하였다. 이후, 0.2C 정전류로 2.5V가 될때까지 방전을 실시하여 충전용량 및 방전용량을 측정하였고, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0230]

	코인셀 용량	
	충전용량 (mAh/g)	방전용량 (mAh/g)
실시예 1	229.2	204.2
실시예 2	242.3	220.0
비교예 1	227.2	202.2
비교예 2	220.6	200.8
비교예 3	225.9	201.4
비교예 4	241.5	218.1

[0231]

상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1~2에서 제조한 이차전지의 경우, 단위 부피 당 충전밀도가 개선되어 비교예 1~2에서 제조한 이차전지에 비해 충전용량 및 방전용량 모두 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[0232]

또한, 양극재 제조 시, 평균 입경이 상이한 2종의 양극 활물질을 각각 제조한 후 혼합한 비교예 3 및 4 각각의 경우, 동일 조성에서 가소성품을 혼합하고 소성하여 제조한 실시예 1 및 2에 비해 충전용량 및 방전용량이 열위하였다.

[0234]

실험예 3: 리튬 이차전지의 수명 특성 확인

[0235]

실시예 1~2, 비교예 1~4에서 각각 제조한 리튬 이차전지의 수명 특성을 측정하였다.

[0236]

구체적으로, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조한 리튬 이차전지 각각에 대하여 고온(45℃)에서 0.2C 정전류로 4.25V까지 0.005C cut off로 충전을 실시하였다. 이후, 0.2C 정전류로 2.5V가 될때까지 방전을 실시하였다. 상기 충전 및 방전 거동을 1 사이클로 하여, 이러한 사이클을 30회 반복 실시한 후, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에 따른 리튬 이차전지의 수명 특성을 측정하였고, 이를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0237]

	30번째 사이클에서 용량 유지율(%)
실시예 1	96
실시예 2	93.4
비교예 1	93.7
비교예 2	94.6
비교예 3	94.7
비교예 4	92.7

[0238]

상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조한 이차전지의 경우, 단위 부피 당 충전밀도가 개선되어 비교예 1~2에서 제조한 이차전지에 비해 충전용량 및 방전용량 모두 개선된 것을 확인할 수 있었다.

[0239]

또한, 양극재 제조 시, 평균 입경이 상이한 2종의 양극 활물질을 각각 제조한 후 혼합한 비교예 3 및 4 각각의 경우, 동일 조성에서 가소성품을 혼합하고 소성하여 제조한 실시예 1 및 2에 비해 수명 특성이 열위한 것을 확인하였다.

[0241]

실험예 4: 리튬 이차전지의 저항 특성 확인

[0242]

상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조한 리튬 이차전지의 45℃에서의 저항 특성을 각각 확인하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 제조한 리튬 이차전지를 45℃에서 0.2C 정전류로 충전시킨 후, 60초 동안 0.2C 정전류로 방전시켜 60초 동안의 전압 강하를 측정하였고, 이를 전류 값으로 나눠 45℃에서의 저항을 측정하였다. 저항 증가율은 첫 번째 사이클 대비 저항 증가량을 백분율로 계산하였고, 이를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

[0243]

30번째 사이클에서 저항 증가율 (%)	
실시예 1	50.3
실시예 2	126.5
비교예 1	82.1
비교예 2	74.1
비교예 3	82.8
비교예 4	151.2

[0244]

상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조한 리튬 이차전지의 경우, 평균 입경이 상이한 이종의 양극재가 균일하게 소성됨에 따라 저항 증가율이 개선되었다.

[0245]

실시예 1의 양극 활물질과 동일한 조성을 갖는 비교예 1 및 2의 경우, 각각 대입경의 양극재 및 소입경의 양극재만을 포함하기 때문에, 각각 양극재가 균일하게 소성됨에 따라 저항 증가율 또한 낮은 것을 확인할 수 있었다.

[0246]

또한, 양극재 제조 시, 평균 입경이 상이한 2종의 양극 활물질을 각각 제조한 후 혼합한 비교예 3 및 4 각각의 경우, 동일 조성에서 가소성품을 혼합하고 소성하여 제조한 실시예 1 및 2에 비해 저항 특성이 열위한 것을 확인할 수 있었다.