(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0123164
(43) 공개일자 2016년10월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01G 51/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01G 51/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0053355
(22) 출원일자 2015년04월15일
심사청구일자 2015년04월15일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)
김혜정
울산광역시 중구 다운17길 7 (다운동)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 23 항

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

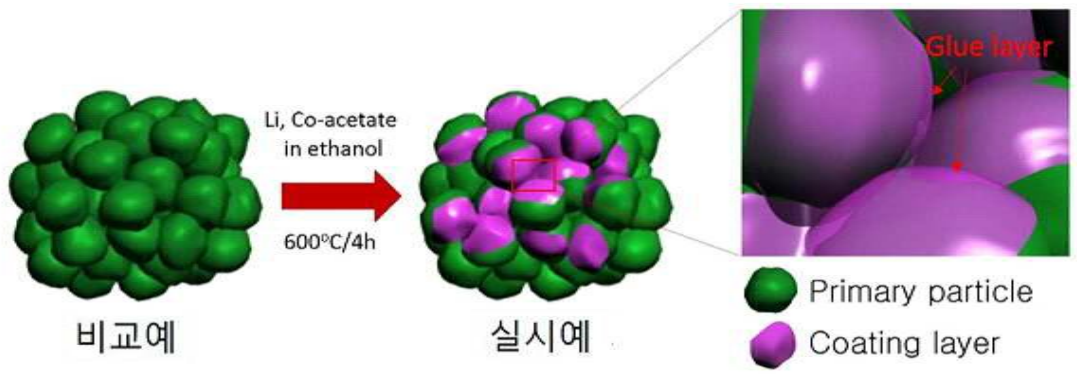
(57) 요 약

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자; 및 상기 이차 입자 내부의 공극에 위치하고, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자 중 일부 또는 전부의 표면을 피복하,는 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막;을 포함하고, 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[화학식 1] Li_xCoO_2

(상기 화학식 1에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자; 및

상기 이차 입자 내부의 공극에 위치하고, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자 중 일부 또는 전부의 표면을 피복하며, 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막;을 포함하고,

상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은,

하기 화학식 1로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]

Li_xCoO_2

(상기 화학식 1에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅막은,

상기 복수의 리튬 금속 복합 산화물 입자 전부의 표면을 연속적으로 피복하는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅막 내 코발트의 함량은,

상기 제1 코팅막 전체 100 몰%에 대해, 5 내지 50 몰%인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은,

$LiCoO_2$인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 코팅막의 두께는,

0.001 내지 20 ㎚인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 내 제1 코팅막의 함량은,

상기 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 제1 코팅막은 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 이차 입자의 표면을 피복하고, 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제2 코팅막;을 더 포함하는,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 제2 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은,

하기 화학식 2로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 2]

Li_xCoO_2

(상기 화학식 2에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 제2 코팅막의 두께는,

5 내지 20 ㎚인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질 내 제2 코팅막의 함량은,

상기 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 제2 코팅막은 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 상기 이차 입자는 98 내지 99.5 중량% 포함되고, 상기 제1 코팅막은 0.5 내지 2 중량% 포함되고, 상기 제2 코팅막은 잔부로 포함되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자는 각각,

하기 화학식 3으로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 3]

$Li_aNi_{1-x-y}Co_xM_yO_{2+\alpha}$

(상기 화학식 3에서, $0.9<a<1.5$, $0<x<0.5$, $0<y<1$, $-0.1\leq \alpha \leq 0.1$이고, M은 Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, Al, Mn, Mg, V 및 희토류 원소를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.)

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 이차 입자의 평균 입경은,

5 내지 15 ㎛인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 14

복수의 일차 입자를 포함하는 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말을 준비하는 단계;

리튬 원료 물질, 코발트 원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 준비하는 단계;

상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계; 및

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;를 포함하고,

상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;에서, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 상기 코팅 조성물이 주입되고,

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 의해, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자 내부 공극에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막이 형성되며,

상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은,

하기 화학식 4로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 4]

Li_xCoO_2

(상기 화학식 4에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;는,

상기 코팅 조성물 내 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질이 반응하여 스피넬 구조의 반응 생성물이 형성되는 단계; 및

상기 스피넬 구조의 반응 생성물이 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 주입되는 단계;를 포함하는,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;는,

상기 코팅 조성물 내 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질이 반응하여 스피넬 구조의 반응 생성물이 형성되는 단계; 및

상기 스피넬 구조의 반응 생성물이 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 주입됨과 동시에, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 외부에 도포되는 단계;를 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 의해,

상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자 내부 공극에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막이 형성됨과 동시에,

상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 표면에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제2 코팅막이 형성되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제14항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;는,

400 내지 600 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;는,

3 내지 5 시간 동안 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

제14항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;는,

산화성 분위기에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 21

제14항에 있어서,

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계; 이전에,

상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 건조하는 단계;를 더 포함하는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 22

제14항에 있어서,

리튬 원료 물질, 코발트 원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 준비하는 단계;는,

상기 코팅 조성물 전체 100 중량%에 대해, 상기 리튬 원료 물질은 1 내지 2 중량% 포함되고, 상기 코발트 원료 물질은 90 내지 93 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되도록 준비하는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 23

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하며,

상기 양극은 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0002] 현재 각종 전자 기기의 구동용 전원으로 리튬 이차 전지가 널리 사용되고 있다.

[0003] 이와 관련하여, 휴대용 기기 등의 소형 분야에서는 전지를 소형화 및 경량화하면서도 에너지 밀도를 향상시키기 위한 연구가 주로 이루어지고 있는 한편, 전기 차량(Electric Vehicle) 등의 대형 분야에서는 고용량이면서도, 고온 및 고전압에서 안정성이 확보되는 전지를 개발하기 위한 연구가 중요하게 인식되고 있다.

[0004] 이러한 각 분야의 용도에 부합하는 전지를 구현하기 위하여, 다양한 양극 활물질이 검토되고 있다.

[0005] 구체적으로, 가장 널리 연구되어 온 양극 활물질은 $LiCoO_2$이지만, 이에 비하여 단위 중량당 높은 방전용량을 가지는 니켈계 리튬 금속 산화물이 최근 주목 받고 있다.

[0006] 그런데, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물의 경우, 전지의 지속적인 충전 및 방전에 따라 구조적, 열적 안정성이 저하되는 것이 문제된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 앞서 지적된 문제점을 해소하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자; 및 상기 이차 입자 내부의 공극에 위치하고, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자 중 일부 또는 전부의 표면을 피복하며, 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막;을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 니켈계 리튬 금속 산화물 분말을 준비하는 단계; 리튬 원료 물질, 코발트 원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 준비하는 단계; 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물 내 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질을 반응시키고, 상기 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질의 반응 생성물을 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 분말을 이루는 복수의 입자 중 일부 또는 전부의 표면에 분포시켜, 양극 활물질 전구체로 수득하는 단계; 및 상기 양극 활물질 전구체를 열처리하여, 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 양극 활물질 중 어느 하나를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자; 및 상기 이차 입자 내부의 공극에 위치하고, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자 중 일부 또는 전부의 표면을 피복하는 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막;을 포함하고, 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0011] [화학식 1] Li_xCoO_2

[0012] (상기 화학식 1에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

[0013] 구체적으로, 상기 제1 코팅막에 관한 설명은 다음과 같다.

[0014] 상기 제1 코팅막은, 상기 복수의 리튬 금속 복합 산화물 입자 전부의 표면을 연속적으로 피복하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 코발트를 포함하는 화합물인 것일 수 있다. 이때, 상기 제1 코팅막 내 코발트의 함량은, 상기 제1 코팅막 전체 100 몰%에 대해, 5 내지 50 몰%일 수 있다.

[0016] 구체적으로, 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, $LiCoO_2$일 수 있다.

[0017] 상기 제1 코팅막의 두께는, 0.001 내지 20 ㎚일 수 있다.

[0018] 상기 양극 활물질 내 제1 코팅막의 함량은, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 제1 코팅막은 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0019] 한편, 상기 이차 입자의 표면을 피복하고, 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제2 코팅막;을 더 포함할 수 있고, 이 경우에 관한 설명은 다음과 같다.

[0020] 상기 제2 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0021] [화학식 2] Li_xCoO_2

[0022] (상기 화학식 2에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

[0023] 상기 제2 코팅막의 두께는, 5 내지 20 ㎚일 수 있다.

[0024] 상기 양극 활물질 내 제2 코팅막의 함량은, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 제2 코팅막은 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[0025] 구체적으로, 상기 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 상기 이차 입자는 98 내지 99.5 중량% 포함되고, 상기 제1 코팅막은 0.5 내지 2 중량% 포함되고, 상기 제2 코팅막은 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0026] 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자는 각각, 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0027] [화학식 3] $Li_aNi_{1-x-y}Co_xM_yO_{2+\alpha}$

[0028] (상기 화학식 3에서, $0.9<a<1.5$, $0<x<0.5$, $0<y<1$, $-0.1\leq\alpha\leq0.1$이고, M은 Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, Al, Mn, Mg, V 및 희토류 원소를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.)

[0029] 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경은, 200 ㎚ 내지 15 ㎛일 수 있다.

[0030] 상기 이차 입자의 평균 입경은, 5 내지 15 ㎛일 수 있다.

[0031] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 복수의 일차 입자를 포함하는 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말을 준비하는 단계; 리튬 원료 물질, 코발트 원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 준비하는 단계; 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계; 및 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;를 포함하고, 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;에서, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 상기 코팅 조성물이 주입되고, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 의해, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자 내부 공극에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막이 형성되며, 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 4로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0032] [화학식 4] Li_xCoO_2

[0033] (상기 화학식 4에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

[0034] 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0035] 상기 혼합은, 60 내지 80℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 구체적으로, 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;는, 상기 코팅 조성물 내 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질이 반응하여 스피넬 구조의 반응 생성물이 형성되는 단계; 및 상기 스피넬 구조의 반응 생성물이 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 주입되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0037] 이와 독립적으로, 상기 코팅 조성물 내 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질이 반응하여 스피넬 구조의 반응 생성물이 형성되는 단계; 및 상기 스피넬 구조의 반응 생성물이 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 주입됨과 동시에, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 외부에 도포되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0038] 이 경우, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 의해, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자 내부 공극에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막이 형성됨과 동시에, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 표면에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제2 코팅막이 형성되는 것일 수 있다.

[0039] 한편, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 관한 구체적인 설명은 다음과 같다.

[0040] 상기 소성은, 400 내지 600 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0041] 상기 소성은, 3 내지 5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0042] 상기 소성은, 산화성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다.

[0043] 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계; 이전에, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0044] 다른 한편, 리튬 원료 물질, 코발트 원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 준비하는 단계;는, 상기 코팅 조성물 전체 100 중량%에 대해, 상기 리튬 원료 물질은 1 내지 2 중량% 포함되고, 상기 코발트 원료 물질은 90 내지 93 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되도록 준비하는 것일 수 있다.

[0045] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0046] 본 발명의 일 구현예 및 다른 일 구현예에 따르면, i) 니켈계 리튬 금속 산화물을 포함하는 이차 입자에 의하여 단위 중량당 높은 방전용량을 발현하면서도, ii) 상기 이차 입자 내부의 공극에 위치하고, 상기 이차 입자를 이루는 입자들 중 일부 또는 전부의 표면을 피복하며, 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막에 의하여 기계적, 열적 안정성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법을 각각 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함함으로써, 충방전 효율, 고

율 특성 및 고온에서의 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다. 특히, 일반적으로 알려진 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 상온보다 높은 온도에서 수명 특성이 저하되는 반면, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 상온과 동등의 수명 특성을 보일 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은, 실시예 1의 양극 활물질 이차 입자 표면에 대한 주사전자현미경 분석 사진이다.

도 4는, 실시예 1의 양극 활물질의 압력 밀도 측정에 의해 형성된 펠렛(pellet)의 사진 및 해당 시료 표면에서의 주사전자현미경 분석 사진이다.

도 5는, 도 4에 나타난 주사전자현미경 분석 사진에 대해 2배 확대한 주사전자현미경 분석 사진이다.

도 6은, 비교예 1의 양극 활물질 이차 입자 표면에 대한 주사전자현미경 분석 사진이다.

도 7는, 비교예 1의 양극 활물질의 압력 밀도 측정에 의해 형성된 펠렛(pellet)의 사진 및 해당 시료 표면에서의 주사전자현미경 분석 사진이다.

도 8는, 도 7에 나타난 주사전자현미경 분석 사진에 대해 2배 확대한 주사전자현미경 분석 사진이다.

도 9는, 실시예 1의 양극 활물질 이차 입자 내부의 두 일차 입자 사이에 대한 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 10 및 11은 각각, 도 9에서 표시된 영역을 확대하여 나타낸 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 12는, 실시예 1의 양극 활물질 이차 입자 내부의 코팅막에 대한 구조 정보를 보여주는 고속 퓨리에 변환 사진이다.

도 13은, 비교예 1의 양극 활물질 이차 입자 내부의 두 일차 입자 사이에 대한 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 14 및 15은 각각, 도 13에서 표시된 영역을 확대하여 나타낸 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 16은, 비교예 1의 양극 활물질 이차 입자 내부의 일차 입자에 대한 구조 정보를 보여주는 고속 퓨리에 변환 사진이다.

도 17은 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다

도 18은, 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 율별 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 19는, 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 고온 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 20 내지 22는, 제작예 1 및 2, 비교제작예 1 내지 3의 각 리튬 이차 전지에 대해, 상온 및 고온 수명 특성을 나타낸 각 그래프이다.

도 23은, 제작예 1의 리튬 이차 전지에서 회수된 양극 활물질에 대한, 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 24는, 도 23의 확대된 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 25는, 비교제작예 1의 리튬 이차 전지에서 회수된 양극 활물질에 대한, 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 26은, 도 25의 확대된 투과전자현미경 분석 사진이다.

도 27은, 제작예 1의 리튬 이차 전지에서 회수된 양극 활물질에 대한, 화학적 정보를 나타내는 EDXS 분석 이미지이다.

도 28은, 비교제작예 1의 리튬 이차 전지에서 회수된 양극 활물질에 대한, 화학적 정보를 나타내는 EDXS 분석 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명

이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0050] 여기서, "일차 입자"는 하나의 결정립(grain 또는 crystallite)를 의미한다. 그리고 "이차 입자"는 상기 일차 입자의 응집에 의하여 얻어지는 응집체를 의미하며, 서로 다른 일차 입자 사이의 공극 및 경계를 포함할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자; 및 상기 이차 입자 내부의 공극에 위치하고, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자 중 일부 또는 전부의 표면을 피복하며, 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막;을 포함하고, 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0052] [화학식 1] Li_xCoO_2

[0053] (상기 화학식 1에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

[0054] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, i) 기본적으로 니켈계 리튬 금속 산화물을 포함하는 이차 입자에 의하여 단위 중량당 높은 방전용량을 발현하면서도, ii) 상기 이차 입자 내부의 공극에 위치하고, 상기 이차 입자를 이루는 입자(즉, 일차 입자)들 중 일부 또는 전부의 표면을 피복하며, 상기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막에 의하여 기계적, 열적 안정성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 해당된다.

[0055] 도 1은, 이러한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 개략적으로 도시한 것이며, 이를 참고하여 설명한다.

[0056] 일반적으로, 니켈계 리튬 금속 산화물은 단위 중량당 높은 방전 용량을 발현하는 물질이지만, 이를 양극 활물질로 적용하는 전지는 고온 또는 고율 조건에서 점차 성능이 저하되어, 상용화되기에 곤란한 문제가 있다.

[0057] 구체적으로, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물은 일차 입자들끼리 서로 견고하게 접착되지 못하며, 이들이 응집된 이차 입자는 물리적인 압착에 의해 쉽게 부서질 정도로 기계적 강도가 약하다.

[0058] 나아가, 전지에 상기 이차 입자를 양극 활물질로 적용하여 구동할 경우, 상기 일차 입자들의 부피 팽창이 서로 다른 양상으로 나타남에 따라 상기 이차 입자의 표면에 미세 균열(micro-crack)이 발생하고, 상기 이차 입자의 내부로 전해질이 침투되어 상기 일차 입자들과의 부반응이 유발되며, 결국 전지의 전기 화학적 특성이 수명이 급락하게 된다.

[0059] 이러한 문제점들은, 상기 제1 코팅막에 의하여 해소될 수 있다.

[0060] 구체적으로, 상기 제1 코팅막은, 상기 일차 입자들을 서로 접착시키는 역할을 함으로써 상기 이차 입자의 기계적 강도를 향상시키며, 상기 이차 입자 내부의 공극에 위치함으로써 전해질의 침투를 방지하며, 스피넬 구조를 가지는 상기 화학식 1의 화합물을 포함함으로써 리튬과 반응하더라도 부피 팽창이 억제될 수 있다. 이에 따라, 전지의 충방전 효율, 고온에서의 수명 특성을 개선할 수 있다.

[0061] 나아가, 상기 제1 코팅막은 상기 일차 입자들 사이에서 전자 이동의 교량 역할하여, 전지의 고율 특성을 향상시키는 데 기여할 수 있다.

[0062] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관하여 자세히 설명하기로 한다.

[0063] 우선, 상기 제1 코팅막에 관한 설명은 다음과 같다.

[0064] 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 리튬 및 코발트를 포함하는 화합물인 것일 수 있다. 이에 따라, 상기 제1 코팅막은 다양한 산화 상태에서도 구조적인 안정성을 유지할 수 있다.

[0065] 구체적으로, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0066] [화학식 1] Li_xCoO_2 (상기 화학식 1에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

[0067] 상기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 화합물은, 상기 일차 입자와의 반응성이 없는 것이므로, 전지를 지속적으로 구동하더라도 용량의 저하가 방지될 수 있다.

[0068] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 화합물은, 상기 제1 코팅막은 리튬 원료 물질, 코발트원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물의 졸-겔 반응을 유도하여 얻어진 생성물일 수 있다.

[0069] 이는, 리튬 코발트 산화물 그 자체를 습식으로 코팅하거나 기계적으로 밀링하여 형성된 코팅막과 달리, 상기 일차 입자를 완전히 피복하면서 치밀한 상태를 갖는 코팅막일 수 있다. 이에 따라, 상기 일차 입자의 부피 팽창에 의하여 상기 이차 입자의 표면에 균열(micro-crack)이 발생되는 것을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0070] 이때, 상기 제1 코팅막은, 상기 복수의 리튬 금속 복합 산화물 입자 전부의 표면을 연속적으로 피복하는 것일 수 있다. 여기서, "연속적으로" 피복한다는 것은, 아일랜드(island) 타입의 불연속적인 코팅막이 아니라 하나의 연속적인(continuous) 단일 코팅막임을 의미한다. 또한, 상기 복수의 리튬 금속 복합 산화물 입자 "전부"의 표면을 피복함으로써, 상기 이차 입자의 기계적 강도를 더욱 개선할 수 있다.

[0071] 이때, 상기 제1 코팅막 내 코발트의 함량은, 상기 제1 코팅막 전체 100 몰%에 대해, 5 내지 50 몰%, 예를 들어 10 내지 25 몰%일 수 있다. 이러한 농도 범위에서, 상기 제1 코팅막에 의해 적절한 기계적 강도가 확보될 수 있다.

[0072] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 화합물은, $LiCoO_2$일 수 있다.

[0073] 상기 제1 코팅막의 두께는, 0.001 내지 20 ㎚, 예를 들어 0.001 내지 10 ㎚일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 두께일 때, 상기 양극 활물질의 방전 용량이 저하되지 않고, 결과적으로 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[0074] 상기 양극 활물질 내 제1 코팅막의 함량은, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 제1 코팅막은 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것일 수 있다. 만약 2 중량부를 초과한다면, 양극 활물질의 방전 용량이 지나치게 감소될 수 있고, 0.5 중량부 미만인 경우에는 그 함량이 지나치게 낮아 상기 제1 코팅막을 도입하는 실효성이 없다.

[0075] 한편, 상기 이차 입자의 표면을 피복하고, 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제2 코팅막;을 더 포함할 수 있고, 이 경우에 관한 설명은 다음과 같다.

[0076] 상기 제2 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0077] [화학식 2] Li_xCoO_2

[0078] (상기 화학식 2에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

[0079] 상기 제2 코팅막의 두께는, 5 내지 20 ㎚일 수 있다.

[0080] 상기 양극 활물질 내 제2 코팅막의 함량은, 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자가 응집된 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 제2 코팅막은 0.5 내지 2 중량부로 포함되는 것일 수 있다. 만약 2 중량부를 초과한다면, 양극 활물질의 방전 용량이 지나치게 감소될 수 있고, 0.5 중량부 미만인 경우에는 그 함량이 지나치게 낮아 상기 제1 코팅막을 도입하는 실효성이 없다.

[0081] 구체적으로, 상기 양극 활물질 전체 100 중량%에 대하여, 상기 이차 입자는 98 내지 99.5 중량% 포함되고, 상기 제1 코팅막은 0.5 내지 2 중량% 포함되고, 상기 제2 코팅막은 잔부로 포함되는 것일 수 있다.이는, 상기 이차 입자 100 중량부를 기준으로 한정된, 상기 제1 코팅막 및 상기 제2 코팅막의 함량을 고려한 것이다.

[0082] 후술되는 실시예 1 내지 4의 각 양극 활물질은 상기 각 성분의 함량 범위를 만족하며, 특히 실시예 3의 양극 활물질 100 중량% 중 상기 이차 입자가 차지하는 함량이 99.5 중량%이라는 것은, 상기 이차 입자 함량의 상한을 잘 뒷받침한다. 또한, 실시예 4의 양극 활물질 100 중량% 중 상기 이차 입자가 차지하는 함량이 98 중량%이라는

것은, 상기 이차 입자 함량의 하한을 잘 뒷받침한다.

[0083] 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자는 각각, 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0084] [화학식 3] $Li_aNi_{1-x-y}Co_xM_yO_{2+\alpha}$

[0085] 상기 화학식 3에서, $0.9<a<1.5$, $0<x<0.5$, $0<y<1$, $-0.1\leq\alpha\leq0.1$이고, M은 Mg, Ti, Zr, Nb, Mo, Al, Mn, Mg, V 및 희토류 원소를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

[0086] 구체적으로, 상기 화학식 3에서, $0.9<x<1.1$, $0<x<0.5$, $0<y<0.5$일 수 있고, 1-x-y의 범위는 0.4 내지 1 일 수 있다. 예를 들어, 1-x-y의 범위는 0.5 내지 0.6일 수 있다. 이처럼 니켈의 함량이 풍부한(rich) 니켈계 리튬 금속 산화물은 에너지 밀도가 높다.

[0087] 예를 들면, 상기 화학식 3이 NCA($LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$), 811 NCM($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$), 및 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$인 경우의 각 니켈계 리튬 금속 산화물을 사용할 수 있다. 후술되는 본 발명의 실시예들에서는, 상기 화학식 3에서 M이 Al 또는 Mn인 경우의 각 니켈계 리튬 금속 산화물을 사용하였다.

[0088] 상기 복수의 니켈계 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경은, 200 ㎚ 내지 15 ㎛일 수 있다.

[0089] 상기 이차 입자의 평균 입경은, 5 내지 15 ㎛일 수 있다. 이러한 범위의 평균입경을 가질 때, 극판 합제 밀도가 감소되지 않으며, 결과적으로 안전성 및 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다. 이때, 상기 이차 입자가 구형이 아닌 경우에는, 상기 평균 입경은 장축 길이를 나타낸다.

[0090] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 복수의 일차 입자를 포함하는 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말을 준비하는 단계; 리튬 원료 물질, 코발트 원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 준비하는 단계; 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계; 및 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;를 포함하고, 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;에서, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 상기 코팅 조성물이 주입되고, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 의해, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자 내부 공극에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막이 형성되며, 상기 제1 코팅막에 포함된 스피넬 구조의 화합물은, 하기 화학식 4로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0091] [화학식 4] Li_xCoO_2

[0092] (상기 화학식 4에서, $0.95<x\leq1.05$이다.)

[0093] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은, 전술한 특성을 가지는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는 방법에 해당된다.

[0094] 구체적으로, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자 내부 공극에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막을 형성하기 위하여, 리튬 코발트 산화물 그 자체를 습식으로 코팅하거나 기계적으로 밀링하지 않고, 리튬 원료 물질, 코발트원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물의 졸-겔 반응을 유도하는 것이다.

[0095] 이때, 상기 졸-겔 반응을 통하여 형성된 제1 코팅막은, 상기 화학식 4로 표시되는 스피넬 구조의 화합물을 포함하고, 상기 일차 입자를 완전히 피복하면서 치밀한 상태를 갖는 코팅막일 수 있음은 전술한 바와 같다.

[0096] 이하, 전술한 내용과 중복되는 설명은 생략하고, 상기 각 단계에 대해 자세히 설명하기로 한다.

[0097] 우선, 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0098] 상기 혼합은, 60 내지 80℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 분말

의 양에 따라, 상기 혼합에 소요되는 시간은 30 분 내지 1 시간일 수 있다.

[0099] 이러한 온도 범위에서, 상기 코팅 조성물의 졸-겔 반응이 유도되며, 상기 화학식 1로 표시되는 스피넬 구조의 제1 코팅막이 형성될 수 있다.

[0100] 구체적으로, 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말 및 상기 코팅 조성물을 혼합하여, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 수득하는 단계;는, 상기 코팅 조성물 내 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질이 반응하여 스피넬 구조의 반응 생성물이 형성되는 단계; 및 상기 스피넬 구조의 반응 생성물이 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 주입되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0101] 이와 독립적으로, 상기 코팅 조성물 내 리튬 원료 물질 및 코발트 원료 물질이 반응하여 스피넬 구조의 반응 생성물이 형성되는 단계; 및 상기 스피넬 구조의 반응 생성물이 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 내부 공극으로 주입됨과 동시에, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 외부에 도포되는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0102] 이 경우, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 의해, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자 내부 공극에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제1 코팅막이 형성됨과 동시에, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 이차 입자의 표면에 스피넬 구조의 화합물을 포함하는 제2 코팅막이 형성되는 것일 수 있다.

[0103] 한편, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계;에 관한 구체적인 설명은 다음과 같다.

[0104] 상기 소성은, 400 내지 600 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 소성 온도가 400℃ 미만이면, 상기 복수의 일차 입자의 표면에 제1 코팅막이 연속적으로(continuous) 형성되지 않을 수 있을 뿐만 아니라, 상기 하기 화학식 4로 표시되는 스피넬 구조의 화합물이 형성되지 않을 수 있다. 이와 달리, 상기 소성 온도가 600℃를 초과하면, 상기 코발트 원료 물질이 상기 일차 입자 내부로도 확산될 수 있고, 이에 따라 상기 일차 입자의 중심으로 갈수록 코발트의 농도가 증가하는 농도 구배가 형성될 수 있다.

[0105] 상기 소성은, 3 내지 5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 소성이 5 시간을 초과하여 장시간 수행될 경우, 상기 코팅 조성물이 상기 일차 입자와 반응하여, 상기 제1 코팅막으로 형성되기 어렵다. 이와 달리, 상기 소성이 3 시간 미만으로 단시간 수행될 경우, 상기 상기 화학식 4로 표시되는 스피넬 구조의 화합물이 형성되기 어렵다.

[0106] 상기 소성은, 산화성 분위기에서 수행되는 것일 수 있다. 이러한 산화성 분위기에서, 상기 코팅 조성물의 졸-겔 반응이 유도될 수 있다.

[0107] 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 소성하는 단계; 이전에, 상기 코팅 조성물이 도포된 니켈계 리튬 금속 산화물을 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0108] 구체적으로, 상기 건조는 120 내지 160 ℃의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0109] 이 외, 상기 코팅 조성물 및 상기 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말은 각각 다음과 같이 준비될 수 있다.

[0110] 리튬 원료 물질, 코발트 원료 물질, 및 용매를 포함하는 코팅 조성물을 준비하는 단계;는, 상기 코팅 조성물 전체 100 중량%에 대해, 상기 리튬 원료 물질은 1 내지 2 중량% 포함되고, 상기 코발트 원료 물질은 90 내지 93 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되도록 준비하는 것일 수 있다.

[0111] 이러한 각 물질의 농도 범위를 만족하는 코팅 조성물을 준비할 경우, 상기 코팅 조성물의 졸-겔 반응에 의해 상기 화학식 1 및 상기 화학식 2로 표시되는 스피넬 구조의 제1 코팅막 및 제2 코팅막이 각각 형성될 수 있다.

[0112] 상기 복수의 일차 입자를 포함하는 이차 입자 형태의 니켈계 리튬 금속 산화물 분말을 준비하는 단계;는, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물의 전구체 및 리튬 전구체를 혼합하는 단계; 및 상기 니켈계 리튬 금속 산화물의 전구체 및 리튬 전구체의 혼합물을 800℃내지 1000℃의 공기 분위기에서 10 내지 20시간 동안 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0113] 이때, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물의 전구체는, 니켈 전구체 및 다른 전이금속의 전구체를 공침시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 니켈계 리튬 금속 산화물의 전구체는, 니켈 및 다른 금속들을 포함하는 수산화물일 수 있다.

[0114] 보다 구체적으로, 상기 다른 금속으로는 코발트, 니켈 등을 들 수 있다. 이와관련하여, 상기 코발트의 전구체로는, 코발트 아세테이트, 코발트 설페이트, 코발트 나이트레이트 등을 사용할 수 있다. 그리고, 상기 니켈의 전구체로는, 니켈 아세테이트, 니켈 설페이트, 니켈 나이트레이트 등을 사용할 수 있다.

[0115] 또한, 상기 리튬 전구체는 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH) 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 리튬 전구체라면 모두 가능하다.

[0116] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0117] 구체적으로, 상기 양극은 집전체; 및 상기 집전체 상에 배치된 양극 활물질층;을 포함한다.

[0118] 상기 양극은, 예를 들어 상기 양극 활물질 및 결착제 등을 포함하는 양극 활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기 양극 활물질 조성물이 동박(copper foil), 알루미늄박 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.

[0119] 구체적으로, 상기 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0120] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0121] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0122] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0123] 상기 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0124] 다음으로, 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극 활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.

[0125] 상기 음극 활물질로는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 보다 구체적으로, 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속, 전이금속 산화물, 전이금속 황화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리가 가능한 물질, 전도성 고분자 등이 사용될 수 있다.

[0126] 상기 음극 활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는, 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질 조성물 및/또는 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에

기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0127] 상기 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량 역시, 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0128] 도 2는, 상기 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

[0129] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0130] **실시예 1: $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질**

[0131] **(1) $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$의 전구체 제조**

[0132] 우선, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$의 전구체인 $Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_2$를 다음 과정에 의하여 제조하였다.

[0133] 니켈 전구체인 $NiSO_4(H_2O)_6$, 코발트 전구체 $CoSO_4$를 90:10(니켈 전구체:코발트 전구체)의 몰비로 물에 첨가하여, 전구체 수용액을 제조하였다.

[0134] 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하여, 상기 전구체 수용액을 중화시켰다. 그 결과 침전된 침전물은 $Ni_{0.89}Co_{0.11}(OH)_2$이며, 이를 여과, 수세, 및 80 ℃에서 건조시키는 과정을 순차적으로 진행하여, 상기 $Ni_{0.89}Co_{0.11}(OH)_2$ 분말을 수득하였다.

[0135] 상기 $Ni_{0.89}Co_{0.11}(OH)_2$ 분말에 $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$ 분말 및 에탄올을 투입하여 혼합한 뒤, 80 ℃의 진공 오븐에서 건조시켜, 목적했던 $Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_2$ 분말을 수득하였다. 이때, 상기 $Al(OH)(C_2H_3O_2)_2$ 분말의 투입량은, $Ni_{1-x}Co_{0.1}Al_x(OH)_2$의 화학식에서 x가 0.05 몰이 되도록 결정하였다.

[0136] **(2) $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 제조**

[0137] 상기 $Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_2$ 분말에 리튬 전구체인 LiOH를 1: 1.03($Ni_{0.80}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_2$:LiOH)의 몰비로 투입하여 혼합한 후, 노(furnace)에 넣고 건조 공기를 흘려주면서 450 ℃에서 5시간 동안 소성한 다음, 750 ℃에서 18 시간 동안 소성시켜, 목적했던 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자(평균 입경: 약 7 ㎛)를 얻었다.

[0138] **(3) $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질의 제조**

[0139] 리튬 아세테이트 0.546 g, 코발트 아세테이트 2.665 g을 에탄올 50 ml에 투입하고 혼합하여, 코팅 조성물을 제조하였다.

[0140] 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ (NCA) 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 코팅 조성물 1 중량부를 첨가하고, 약 60 ℃에서 30 분 동안 혼합하며 졸-겔 반응을 유도하고, 용매를 완전히 제거하였다.

[0141] 그 결과물을 약 150 ℃에서 진공 건조한 다음, 약 600 ℃에서 4 시간 동안 소성하여, 최종적으로 양극 활물질(평균 입경: 약 7 ㎛)을 수득하였다.

[0142] 이때, 상기 수득된 양극 활물질은 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ (NCA) 이차 입자를 포함하며, 이를 이루는 일차 입자의 결정 구조는 층상 구조(R-3m)인 것으로 확인되었다.

[0143] 또한, $LiCoO_2$ 코팅막이 상기 이차 입자의 내부 공극(제1 코팅막) 및 외부(제2 코팅막)에 모두 형성되어 있고, 상기 $LiCoO_2$ 코팅막의 결정 구조는 스피넬 유사 구조(Fd-3m)인 것으로 확인되었다.

[0144] 상기 이차 입자를 이루는 일차 입자의 결정 구조, 상기 제1 코팅막 및 상기 제2 코팅막의 결정구조는, 후술되는

평가예들을 통해 확인된 것이다.

[0145] 아울러, 상기 수득된 양극 활물질 전체 100 중량%에서, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자는 99 중량%, 그리고 $LiCoO_2$ 코팅막은 1 중량%인 것으로 확인되었다.

[0146] 이때, 상기 $LiCoO_2$ 코팅막의 함량이 1 중량%인 것은, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극에 위치하는 제1 코팅막 및 그 외부에 위치하는 제2 코팅막 전체를 총괄한 함량을 의미한다.

[0147] **실시예 2: $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질**

[0148] $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자 대신 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자를 제조하였다는 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[0149] 아울러, 상기 수득된 양극 활물질 전체 100 중량%에서, 상기 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자는 99 중량%, 그리고 $LiCoO_2$ 코팅막은 1 중량인 것으로 확인되었다.

[0150] 이때, 상기 $LiCoO_2$ 코팅막의 함량이 1 중량%인 것은, 상기 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극에 위치하는 제1 코팅막 및 그 외부에 위치하는 제2 코팅막 전체를 총괄한 함량을 의미한다.

[0151] 구체적으로, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자를 제조하는 과정은 다음과 같다.

[0152] **(1) $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 의 전구체 제조**

[0153] 우선, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$의 전구체인 $Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}(OH)_2$를 다음 과정에 의하여 제조하였다.

[0154] 니켈 전구체인 $NiSO_4(H_2O)_6$, 코발트 전구체 $CoSO_4(H_2O)_6$, 및 망간 전구체 $MnSO_4(H_2O)_6$를 80:10:10(니켈 전구체:코발트 전구체:망간 전구체)의 몰비로 물에 첨가하여, 전구체 수용액을 제조하였다.

[0155] 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하여, 상기 전구체 수용액을 중화시켰다. 그 결과 침전된 침전물은 $Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}(OH)_2$이며, 이를 여과, 수세, 및 80 ℃에서 건조시키는 과정을 순차적으로 진행하여, 상기 $Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}(OH)_2$ 분말을 수득하였다.

[0156] **(2) $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자의 제조**

[0157] 상기 $Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}(OH)_2$ 분말에 리튬 전구체인 LiOH를 1: 1.03($Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}(OH)_2$:LiOH)의 몰비로 투입하여 혼합한 후, 노(furnace)에 넣고 건조 공기를 흘려주면서 450 ℃에서 5시간 동안 소성한 다음, 750 ℃에서 18 시간 동안 소성시켜, 목적했던 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자(평균 입경: 약 10 ㎛)를 얻었다.

[0158] **실시예 3: $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질**

[0159] 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ (NCA) 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 코팅 조성물 1 중량부를 첨가하고, 약 60 ℃에서 30 분 동안 혼합하며 졸-겔 반응을 유도하였다는 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[0160] 아울러, 상기 수득된 양극 활물질 전체 100 중량%에서, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자는 99.5 중량%, 그리고 $LiCoO_2$ 코팅막은 0.5 중량인 것으로 확인되었다.

[0161] 이때, 상기 $LiCoO_2$ 코팅막의 함량이 1 중량%인 것은, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극에 위치하는 제1 코팅막 및 그 외부에 위치하는 제2 코팅막 전체를 총괄한 함량을 의미한다.

[0162] **실시예 4: $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질**

[0163] 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ (NCA) 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 코팅 조성물 1 중량부를 첨가하고, 약 60 ℃에서 30 분 동안 혼합하며 졸-겔 반응을 유도하였다는 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정을 수행하여, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극 및 외부에 $LiCoO_2$ 코팅막이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[0164] 아울러, 상기 수득된 양극 활물질 전체 100 중량%에서, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자는 98 중량%, 그리고 $LiCoO_2$ 코팅막은 2 중량%인 것으로 확인되었다.

[0165] 이때, 상기 $LiCoO_2$ 코팅막의 함량이 1 중량%인 것은, 상기 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극에 위치하는 제1 코팅막 및 그 외부에 위치하는 제2 코팅막 전체를 총괄한 함량을 의미한다.

[0166] **비교예 1: $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자**

[0167] 실시예 1에서 제조된 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자를 양극 활물질로 사용하였다.

[0168] **비교예 2: $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 외부에만 코팅막이 형성된 양극 활물질**

[0169] 실시예 1에서 제조된 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 외부에만 코팅막을 형성하였다.

[0170] 구체적으로, 암모늄 바나데이트(ammonium vanadate) 0.3 g을 에탄올 35 ml에 투입하고 혼합하여, 코팅 조성물을 제조하였다.

[0171] 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ (NCA) 이차 입자 100 중량부에 대해, 상기 코팅 조성물 1 중량부를 첨가하고, 약 60 ℃에서 30 분 동안 혼합하며 졸-겔 반응을 유도하였다,

[0172] 그 결과물을 약 150 ℃에서 진공 건조한 다음, 약 600 ℃에서 4 시간 동안 소성하여, 최종적으로 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ (NCA) 이차 입자 외부에 상기 암모늄 바나데이트 코팅막이 형성된 양극 활물질(평균 입경: 약 7 ㎛)을 수득하였다.

[0173] **비교예 3: $Li[Ni_{0.8}Co_{0.10}Mn_{0.10}]O_2$ 이차 입자**

[0174] 실시예 2에서 제조된 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.10}Mn_{0.10}]O_2$ 이차 입자를 양극 활물질로 사용하였다.

[0175] **제작예 1: 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)의 제조**

[0176] 실시예 1에서 수득된 양극 활물질 분말과 탄소 도전재(Super P)를 92:4(양극 활물질 분말:탄소 도전재)의 중량비로 균일하게 혼합한 후, PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더 용액을 첨가하여 양극 활물질 분말:탄소 도전재:바인더=92:4:4의 중량비가 되도록 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0177] 닥터 블레이트를 사용하여, 두께 15㎛의 알루미늄 집전체 위에 상기 양극 활물질 슬러리를 200㎛ 두께로 코팅하고, 110℃에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연하여 두께 50 ㎛의 양극판을 제조하였다.

[0178] 상기 양극판을 사용하여, 리튬 금속을 상대 전극으로 하고, 폴리에틸렌 격리막(separator, STAR 20, Asahi)과 1.15M $LiPF_6$가 EC(에틸렌 카보네이트)+EMC(에틸메틸카보네이트)+DMC(디메틸 카보네이트) (3:3:4 부피비)에 녹아 있는 용액을 전해질로 사용하여 2032R 규격의 코인 셀을 제조하였다.

[0179] **제작예 2 내지 4: 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)의 제조**

[0180] 실시예 1의 양극 활물질 대신, 실시예 2 내지 4의 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동

일한 방법으로 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)를 각각 제조하였다.

[0181] **비교제작예 1 내지 3: 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)의 제조**

[0182] 실시예 1의 양극 활물질 대신, 비교예 1 내지 3의 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법으로 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)를 각각 제조하였다.

[0183] **평가예 1: 압력 밀도 측정**

[0184] 실시예 1 및 비교예 1의 각 양극 활물질을 펠렛으로 제작하여, 각각에 대한 압력 밀도를 측정하였다. 구체적으로, 실시예 1 및 비교예 1의 각 양극 활물질 분말에, 약 25MPa (=254.93kgf/cm^2)의 압력을 30초간 가하여, 각각을 펠렛 형태로 제작하며, 압력 밀도를 측정하였다.

[0185] 각 펠렛의 압력 밀도는, 비교예 1의 경우 3.34g/cc로 측정되었고, 실시예 1의 경우 3.41g/cc로 측정되었다.

[0186] 이처럼 실시예 1의 압력 밀도가 비교예 1에 비하여 높다는 것은, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자로만 이루어진 비교예 1의 양극 활물질에 비하여, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극(제1 코팅막) 및 외부(제2 코팅막)에 형성된 $LiCoO_2$ 코팅막에 의하여 기계적 강도가 향상된 것을 의미한다.

[0187] **평가예 2: 전자주사현미경(SEM) 실험**

[0188] 평가예 1에서 압력 밀도를 측정하기 전 및 후, 실시예 1 및 비교예 1의 각 양극 활물질에 대해 전자주사현미경(SEM) 사진을 촬영하여, 그 결과를 도 3 내지 8에 나타내었다.

[0189] 도 3 내지 5는 실시예 1의 양극 활물질에 대한 것이고, 구체적으로, 평가예 1에서 압력 밀도를 측정하기 전 양극 활물질 분말을 촬영한 SEM 사진은 도 3이고, 압력 밀도를 측정한 후 펠렛의 상단부를 촬영한 SEM 사진은 도 4 및 5이다. 또한, 도 4의 내부에 삽입된 사진은, 압력 밀도를 측정한 후 펠렛의 외부를 촬영한 사진이다.

[0190] 도 6 내지 8는 비교예 1의 양극 활물질에 대한 것이고, 구체적으로, 평가예 1에서 압력 밀도를 측정하기 양극 활물질 분말을 촬영한 SEM 사진은 도 6이고, 압력 밀도를 측정한 후 펠렛의 상단부를 촬영한 SEM 사진은 도 6 및 7이다. 또한, 도 6의 내부에 삽입된 사진은, 압력 밀도를 측정한 후 펠렛의 외부를 촬영한 사진이다.

[0191] 도 4 및 5를 참고하면, 실시예 1의 양극 활물질에 기계적인 압력을 가하더라도, 2차 입자가 구형의 형태를 유지하는 것으로 확인된다. 그에 반면, 도 7 및 8을 참고하면, 비교예 1의 양극 활물질은, 기계적인 압력에 의하여 2차 입자가 형태를 알아볼 수 없을 정도로 붕괴된 것이 확인된다.

[0192] 이를 통해, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자로만 이루어진 비교예 1의 양극 활물질에 비하여, 상기 $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자의 내부 공극(제1 코팅막) 및 외부(제2 코팅막)에 형성된 $LiCoO_2$ 코팅막에 의하여 기계적 강도가 향상된 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

[0193] **평가예 3: 주사투과전자현미경 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) 분석**

[0194] 실시예 1 및 비교예 1의 각 양극 활물질에 대해 주사투과전자현미경 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) 사진을 촬영하여, 그 결과를 도 9 내지 16에 나타내었다. 이를 통해, 각각의 이차 입자를 이루는 서로 다른_일차 입자 사이의 계면에 대한 구조적 정보를 얻고자 하였다.

[0195] 도 9 내지 12은 실시예 1의 양극 활물질에 대한 것이고, 구체적으로, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자 내부에 위치하는 일차 입자들 간 경계를 촬영한 STEM 사진이 도 9이고, 도 9에서 사각형으로 표시된 영역을 확대하여 촬영한 STEM 사진이 도 10 및 11이다.

[0196] 도 13 내지 16은 비교예 1의 양극 활물질에 대한 것이고, 구체적으로, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}]O_2$ 이차 입자 내부에 위치하는 일차 입자들 간 경계를 촬영한 STEM 사진이 도 13이고, 도 12에서 사각형으로 표시된 영역을 확대하여

촬영한 STEM 사진이 도 14 및 15이다.

[0197] 도 14 및 15를 참고하면, 비교예 1의 양극 활물질은 서로 다른 일차 입자들 사이에 수 나노(㎚) 크기의 빈 공간이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 나아가, 도 도 16을 참고하면, 상기 일차 입자의 결정 구조는 층상 구조(삼방정계, 공간군 R3m)임을 알 수 있다.

[0198] 그에 반면, 도 10 및 11을 참고하면, 실시예 1의 양극 활물질은 서로 다른 일차 입자들 사이에 빈 공간이 존재하지 않음을 확인할 수 있다. 나아가, 도 12를 참고하면, 서로 다른 일차 입자들 사이를 채우고 있는 코팅막(제1 코팅막)의 결정 구조는 스피넬 구조(입방정계, 공간군 Fd-3m) 임을 알 수 있다.

[0199] **평가예 3: 리튬 이차 전지의 충방전 특성**

[0200] 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 방전 시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1 C의 정전류로 방전하였다. 그 첫 번째 사이클 특성을 나타낸 것이, 도 17이다.

[0201] 이어서, 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 상기 첫 번째 사이클과 마찬가지의 조건으로 하되 0.5C의 정전류로 충전을 실시한 후, 방전 시 0.1C의 정전류 대신 0.2C, 0.5C, 1C, 3C, 5C, 7C, 10C의 정전류로 방전을 각각 실시하였다. 이때의 사이클 특성을 나타낸 것이, 도 18이다.

[0202] 상기 충방전 실험을 통하여 얻은 충방전 효율 및 고율 특성은 하기 식 1로 표시된다.

[0203] [식 1]

[0204] 고율특성[%]=[1C(두번째 사이클) 방전 용량/0.2C(첫번째 사이클) 방전 용량]×100

[0205] 도 18를 참고하면, 제작예 1에 따라 제조된 리튬 이차 전지는, 비교제작예 1의 경우에 비하여 개선된 고율 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0206] **평가예 4: 리튬 이차 전지의 수명 특성 평가**

[0207] **(1) 제작예 1 및 비교제작예 1의 고온 수명 특성 비교**

[0208] 고온에서의 수명 특성을 비교하기 위해, 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 60℃에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.3V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 방전시에 전압이 3.0V에 이를 때까지 1CC의 정전류로 방전하는 사이클을 300회 반복하였다.

[0209] 이러한 충방전 실험 결과를 도 19에 나타내었으며, 이를 참고하면, 제작예 1의 리튬 이차 전지는 비교제작예 1에 비하여, 고온에서 전지의 충방전을 거듭하더라도 용량이 저하되지 않고, 개선된 수명 특성이 나타남을 알 수 있다.

[0210] **(2) 제작예 1 및 비교제작예 1의 고율 상온 수명 특성 비교**

[0211] 고율 방전시의 수명 특성을 비교하기 위해, 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 상온에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.3V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 방전시에 전압이 3.0V에 이를 때까지 1C의 정전류로 방전하는 사이클을 100회 반복하였다.

[0212] 이러한 충방전 실험 결과를 도 20에 나타내었으며, 이를 참고하면, 제작예 1의 리튬 이차 전지는 비교제작예 1에 비하여, 고율에서 전지의 충방전을 거듭하더라도 용량이 저하되지 않고, 개선된 수명 특성이 나타남을 알 수 있다.

[0213] **(3) 제작예 1 및 2, 비교제작예 1 내지 3의 고온 및 고율 수명 특성 비교**

[0214] 고율 및 고온 방전시의 수명 특성을 비교하기 위해, 제작예 1 및 2, 비교제작예 1 내지 3의 각 리튬 이차 전지에 대해, 60 ℃에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.3V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 방전 시에 전압이 3.0V에 이를 때까지 1C의 정전류로 방전하는 사이클을 100회 반복하였다.

[0215] 이러한 충방전 실험 결과를 도 20 내지 22에 나타내었으며, 이를 참고하면, 제작예 1 및 2의 각 리튬 이차 전지는 비교제작예 1 내지 3 에 비하여, 고온 및 고율에서 전지의 충방전을 거듭하더라도 용량이 저하되지 않고, 개

선된 수명 특성이 나타남을 알 수 있다.

[0216] **(4) 주사투과전자현미경 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) 분석**

[0217] 고온 및 고율 수명 특성 평가 후, 제작예 1 및 비교제작예 1의 각 리튬 이차 전지에서 회수된 각 양극 활물질에 대해, 주사투과전자현미경 (Scanning Transmission Electron Microscopy: STEM) 사진을 촬영하여, 그 결과를 도 23 내지 26에 나타내었다.

[0218] 도 23 및 24는 제작예 1의 리튬 이차 전지에서 회수된 양극 활물질에 대한 것이고, 60 ℃ 고온에서 300 사이클 충방전을 실시했음에도 이차 입자 내부 형상이 유지됨을 확인 할 수 있다.

[0219] 도 25 및 26은 비교제작예 1의 리튬 이차 전지에서 회수된 양극 활물질에 대한 것이고, 60 ℃ 고온에서 300 사이클 충방전을 실시한 결과 이차 입자의 내부에서 상당한 붕괴가 진행되었음을 알 수 있다.

[0220] 또한, 도 27 및 도 28를 참고할 때, 비교제작예 1의 리튬 이차 전지에서 회수된 양극 활물질은 제작예 1보다 극심한 전해액 부반응이 일어나, 이차 입자를 이루는 서로 다른 일차 입자 사이에 P와 F 이온들이 분포하고 있음을 알 수 있다.

[0221] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

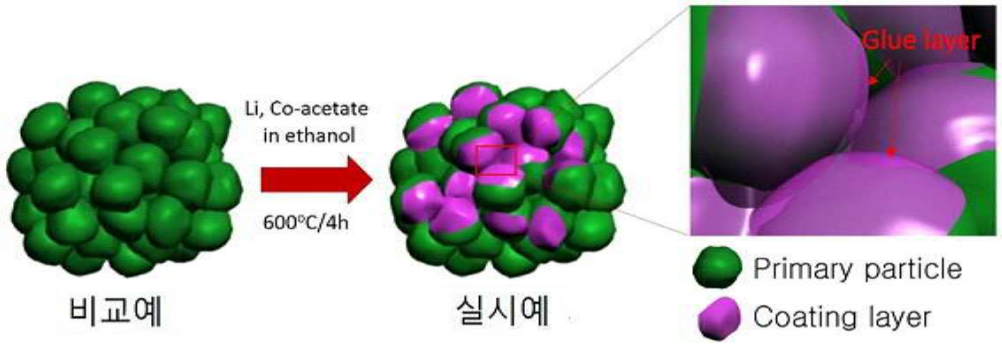
[0222] 1: 리튬 이차 전지 2: 음극

3: 양극 4: 세퍼레이터

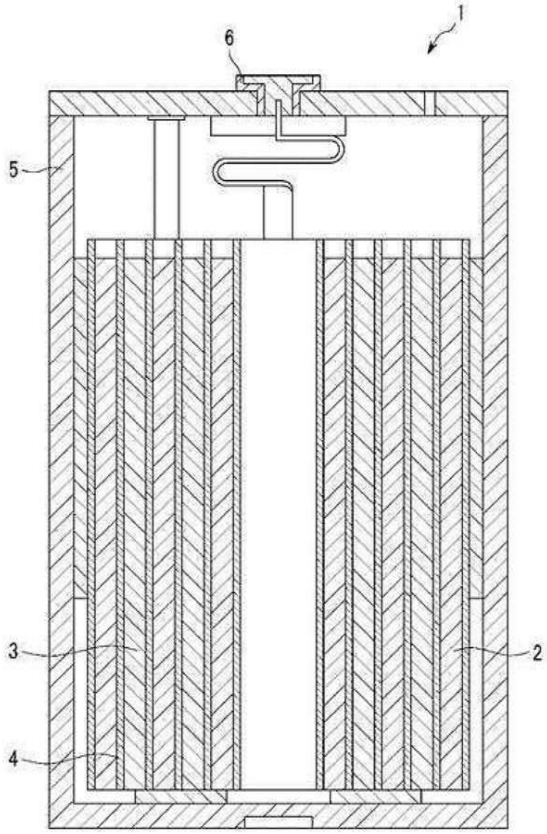
5: 전지 용기 6: 봉입 부재

도면

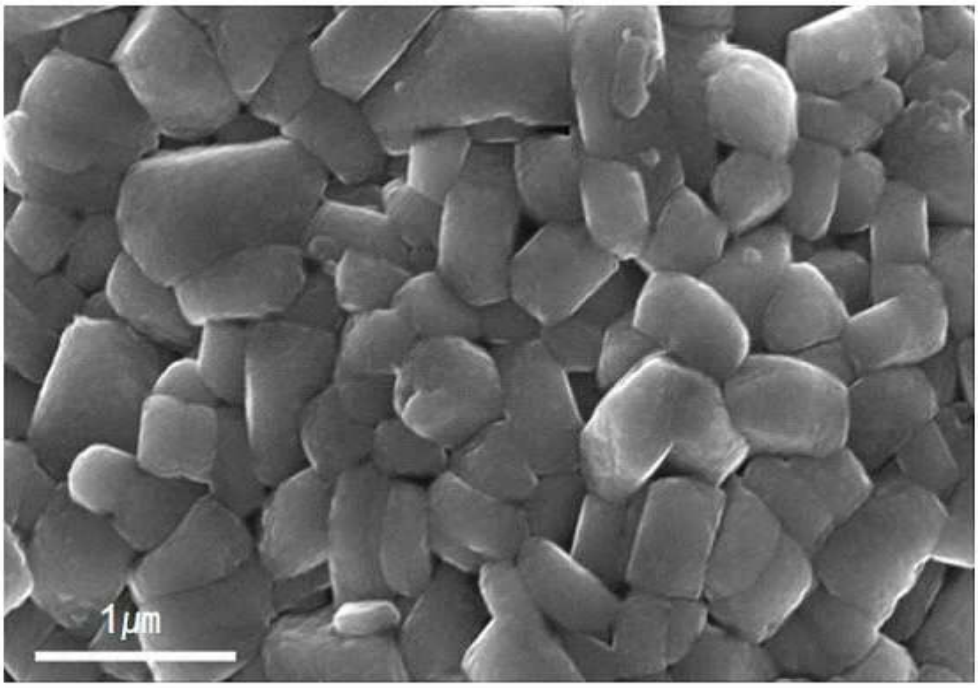
도면1



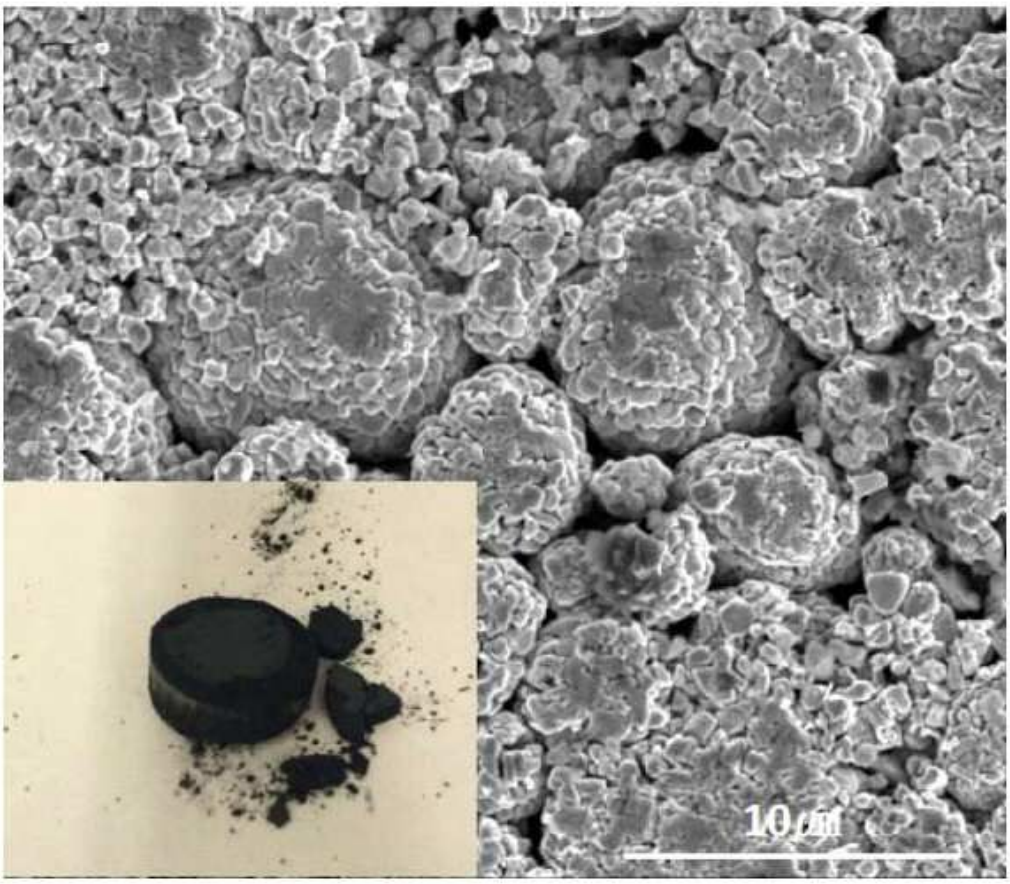
도면2



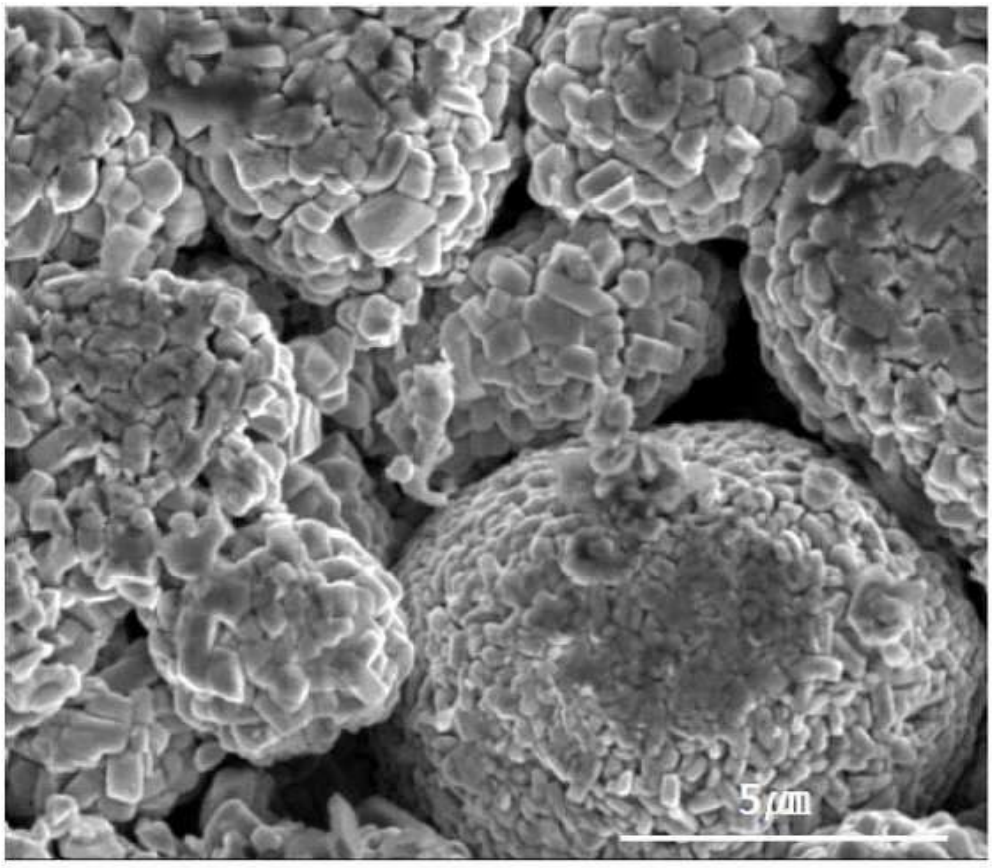
도면3



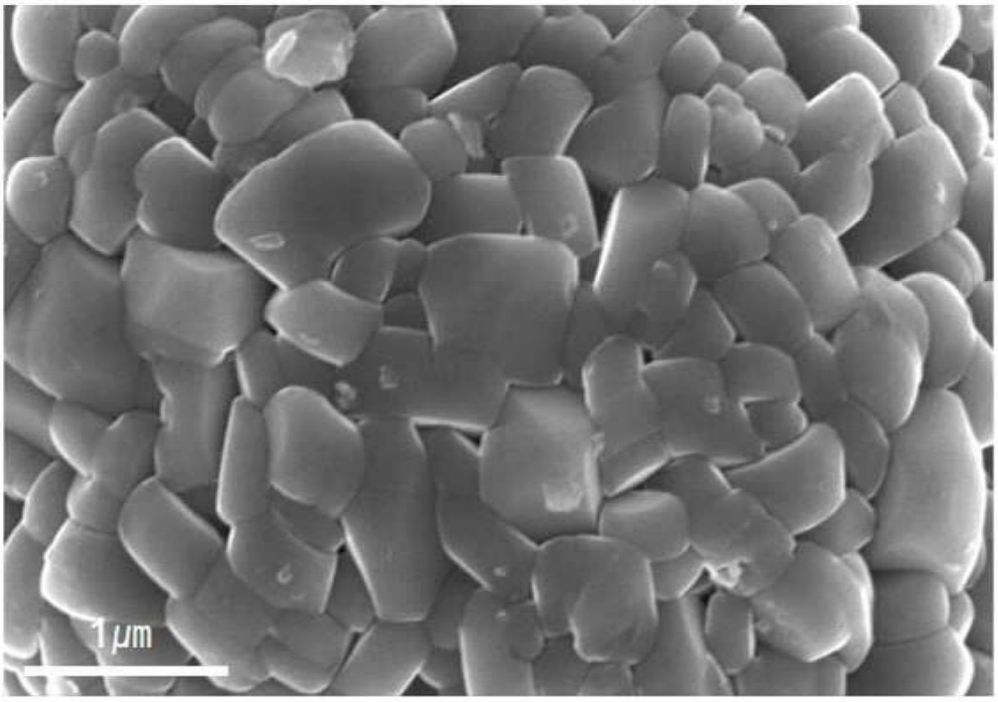
도면4



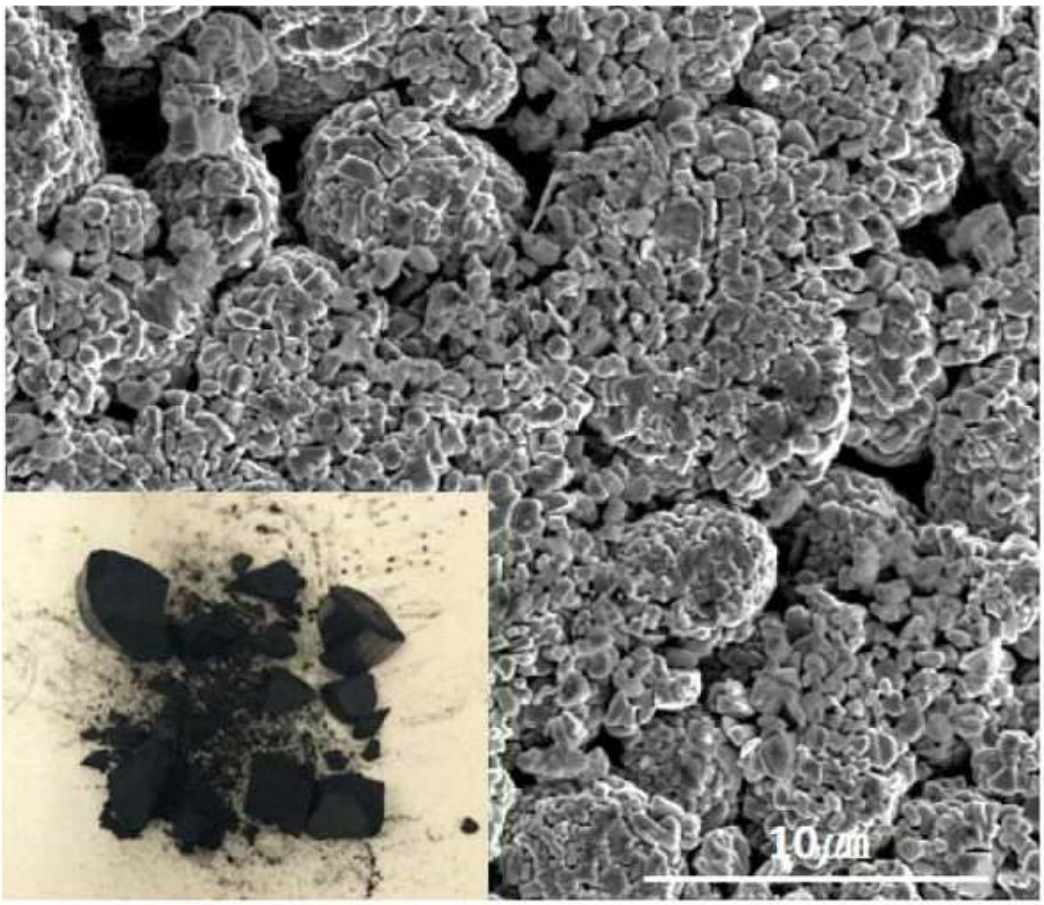
도면5



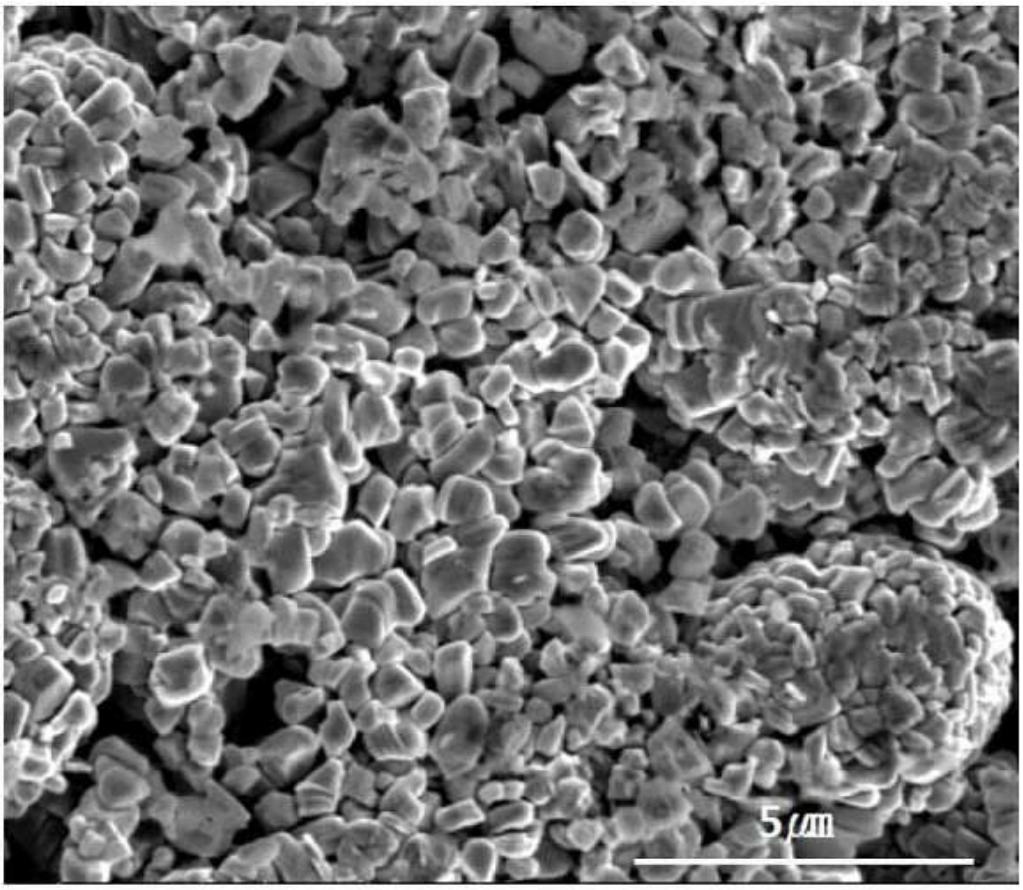
도면6



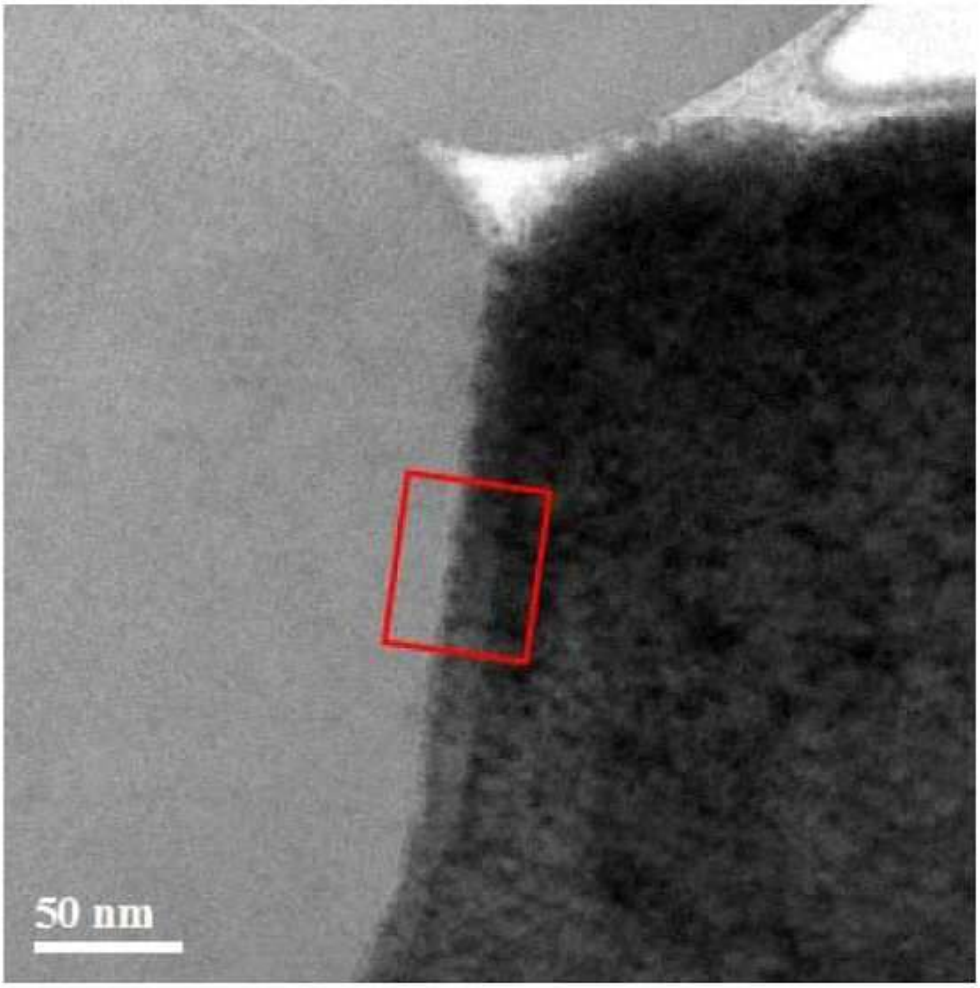
도면7



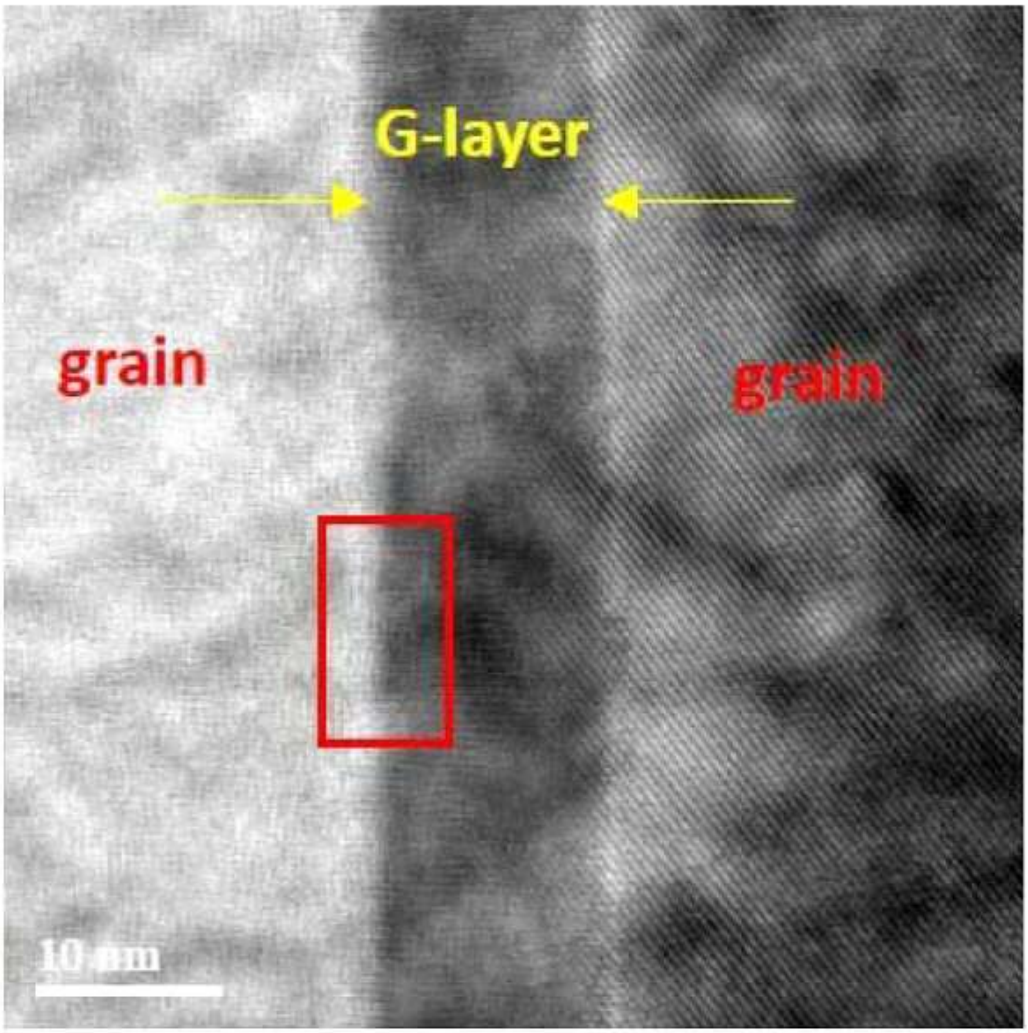
도면8



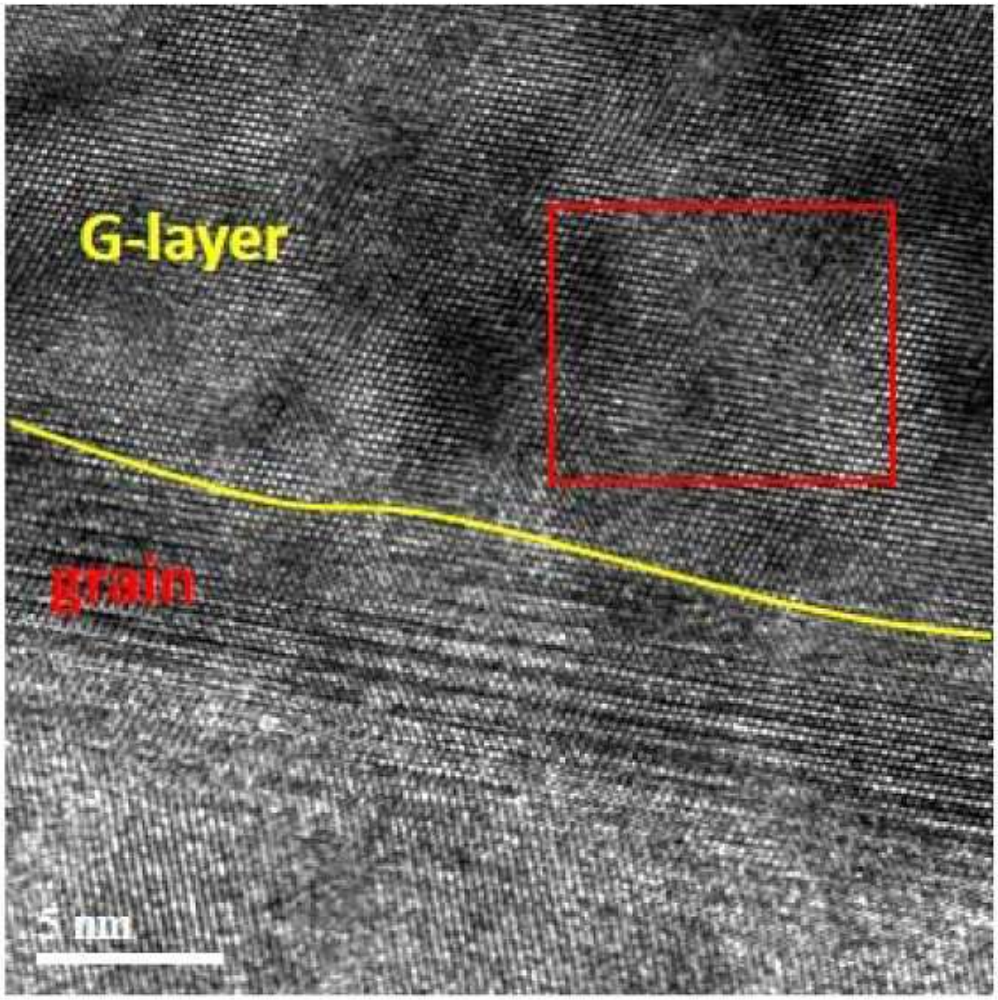
도면9



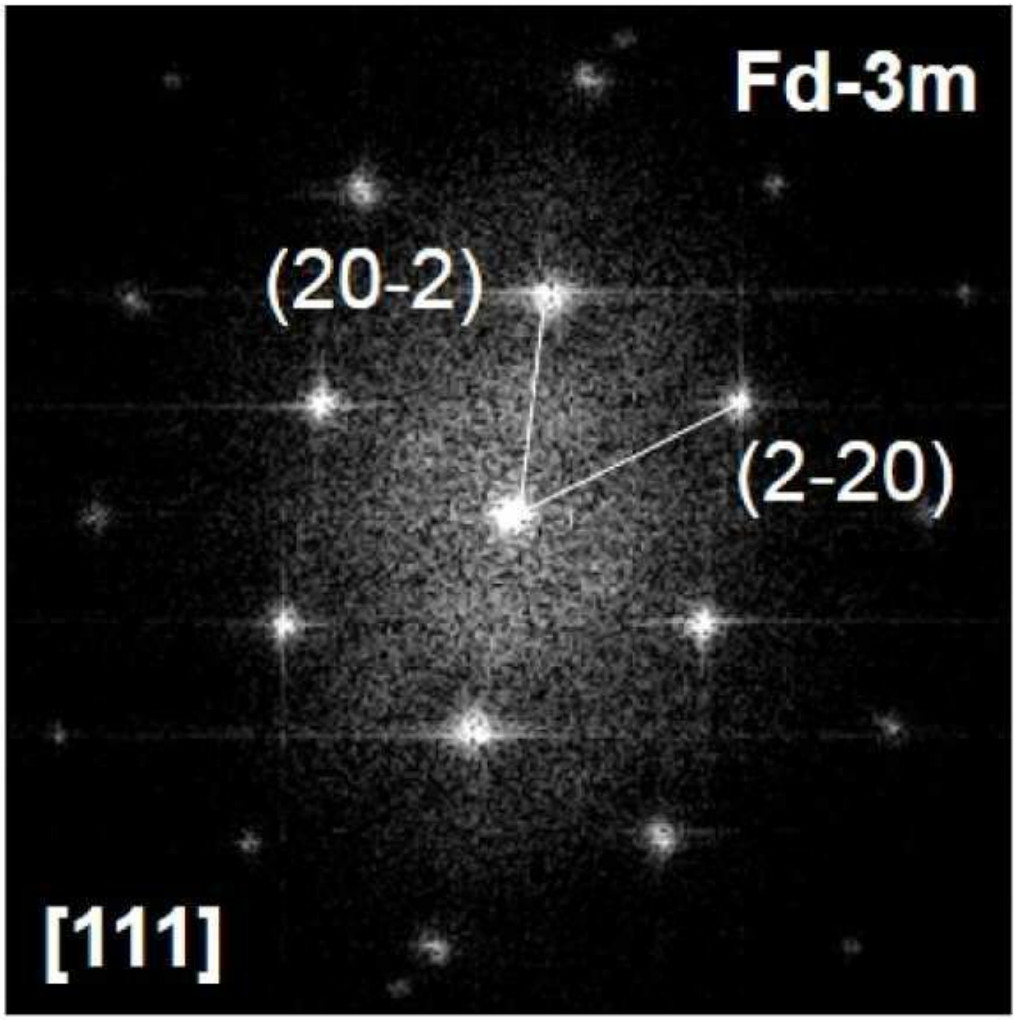
도면10



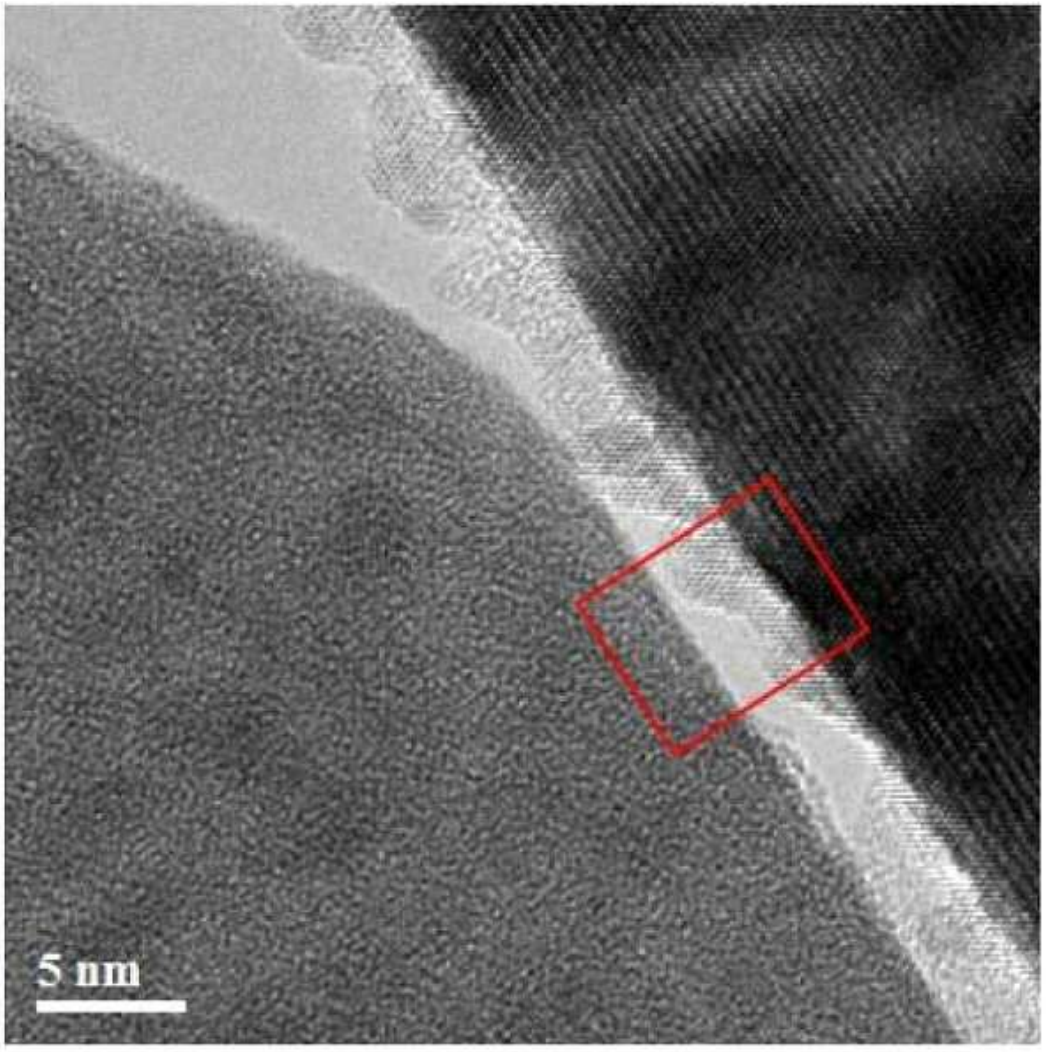
도면11



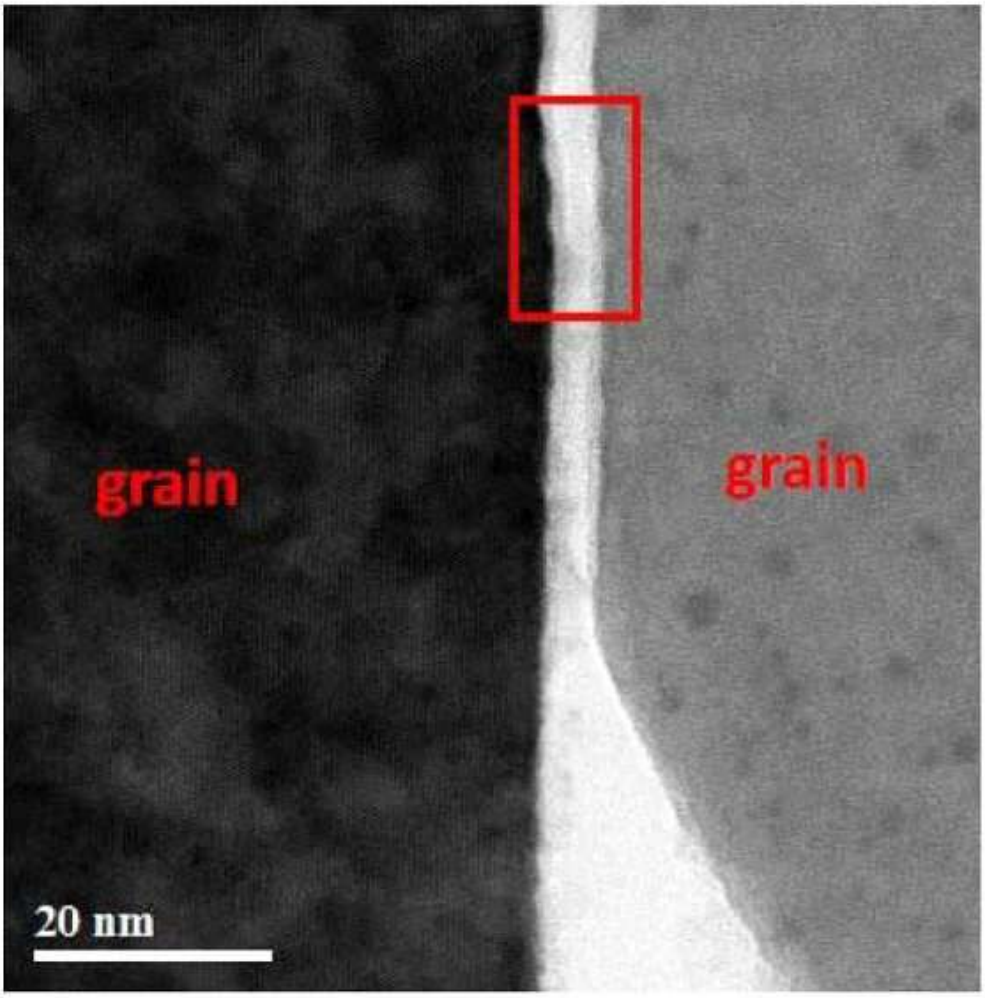
도면12



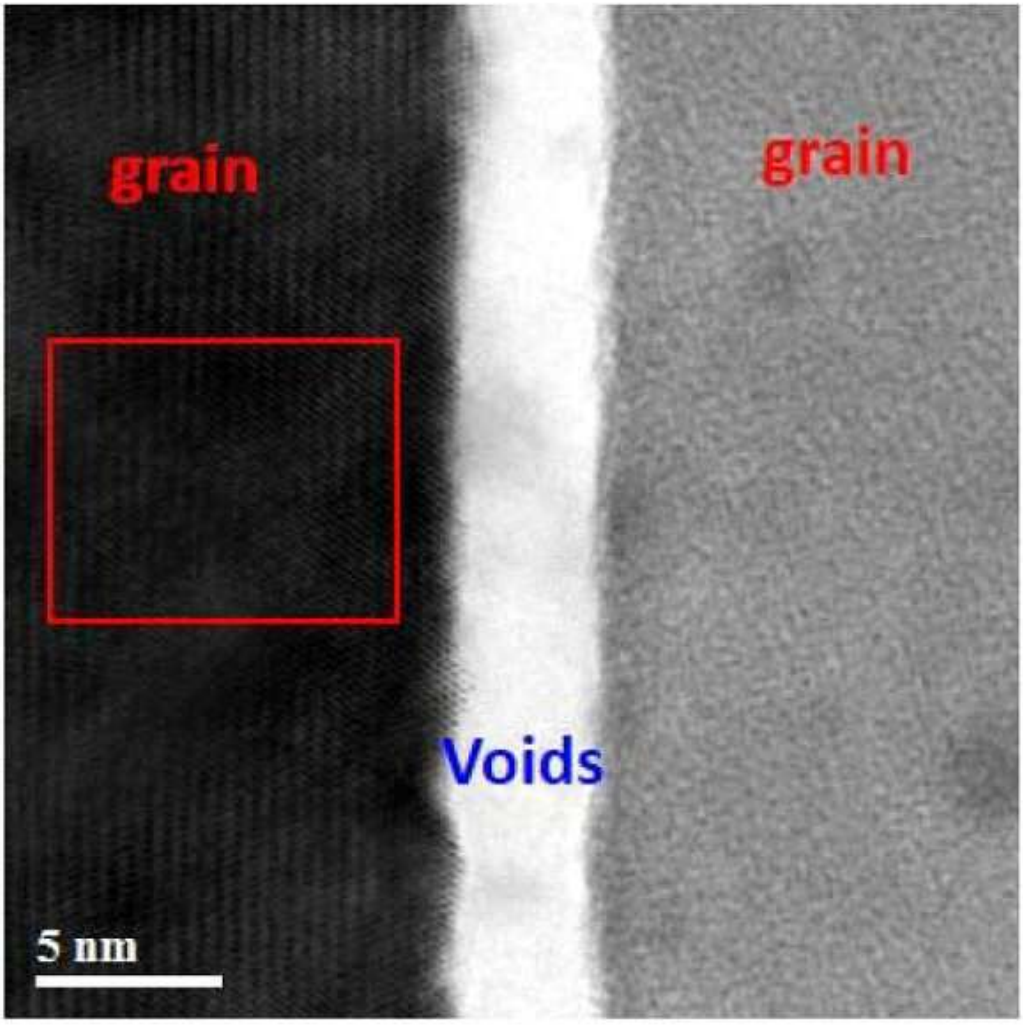
도면13



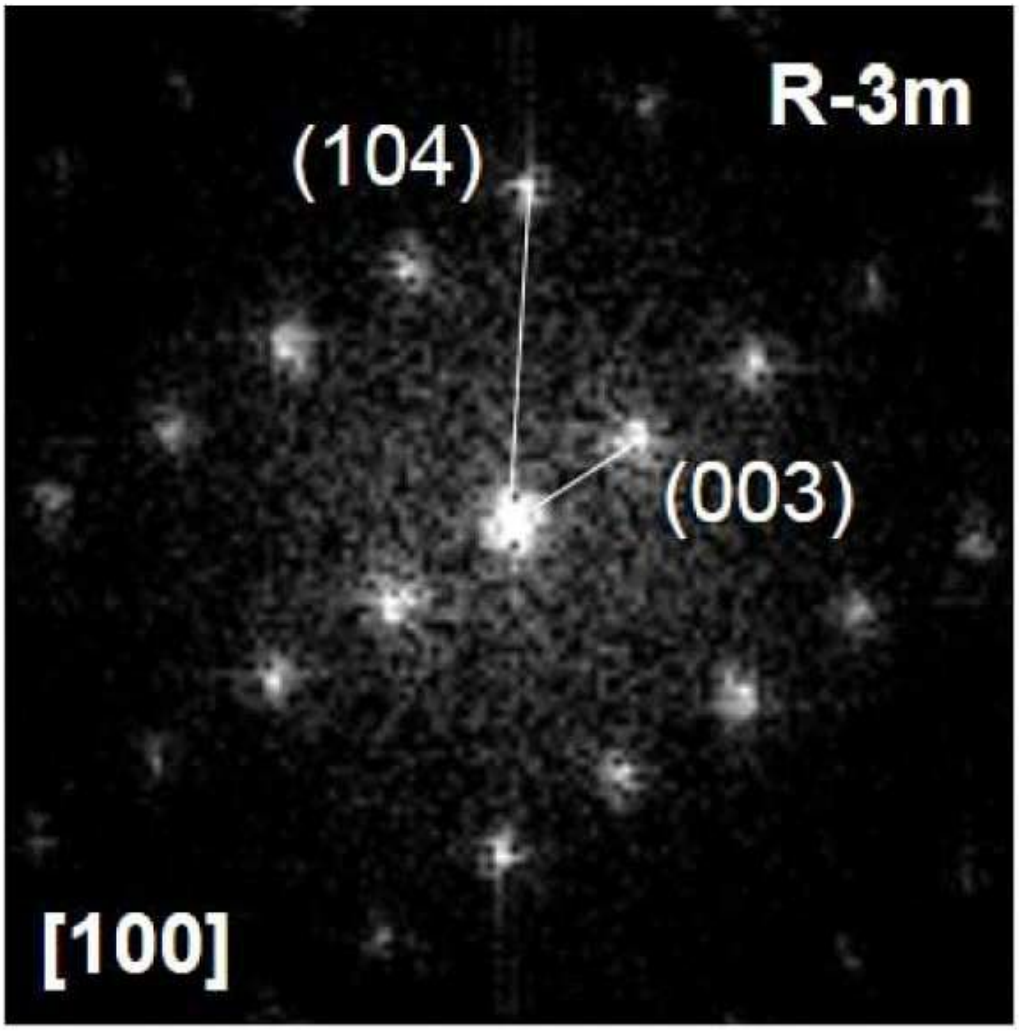
도면14



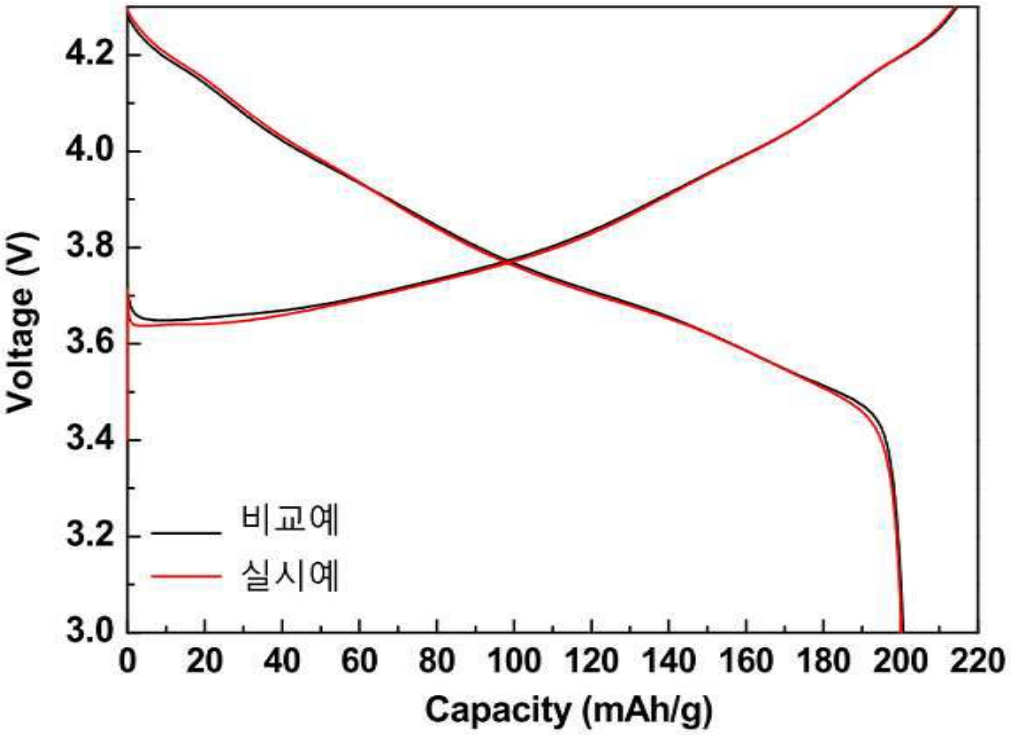
도면15



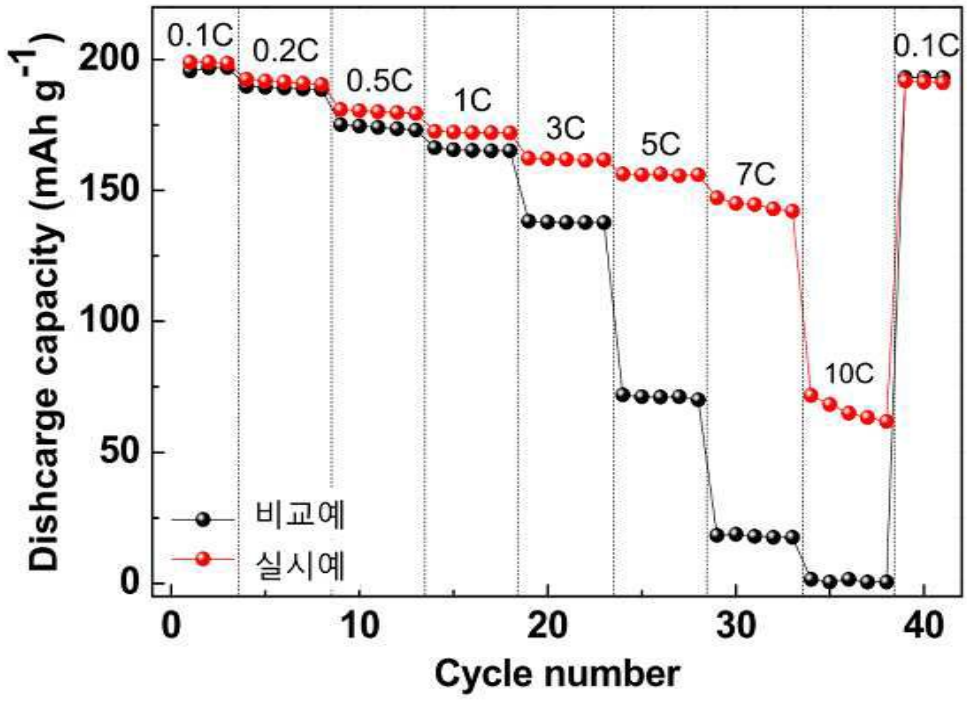
도면16



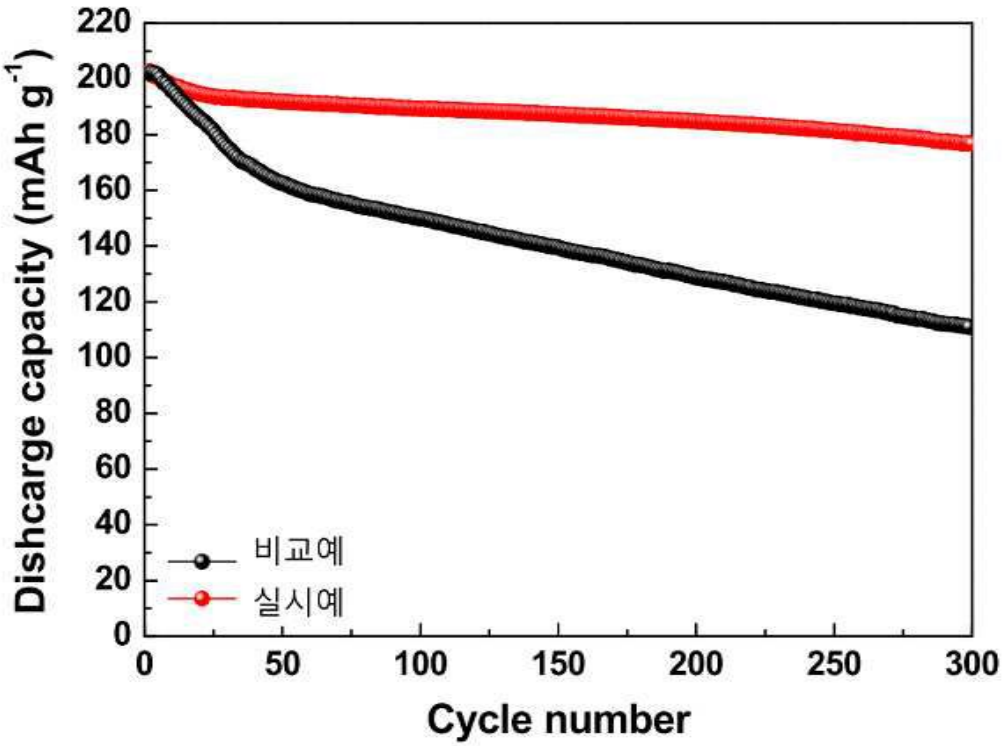
도면17


Voltage (V)
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
Capacity (mAh/g)
비교예
실시예

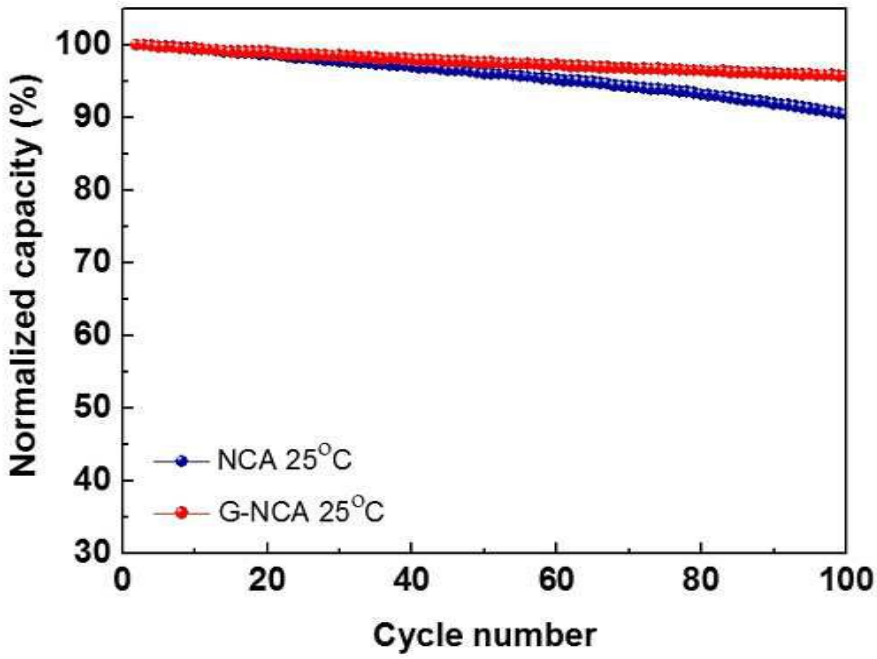
도면18


Dishcarge capacity (mAh g-1)
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
Cycle number
0.1C
0.2C
0.5C
1C
3C
5C
7C
10C
0.1C
비교예
실시예

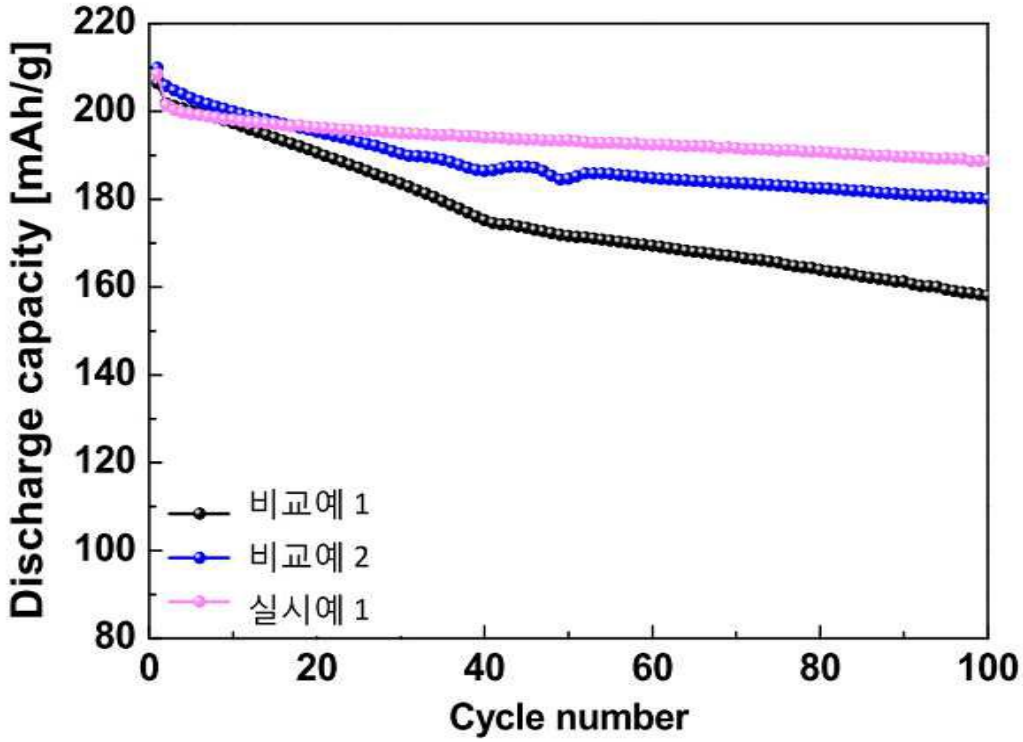
도면19


Dishcarge capacity (mAh g-1)
Cycle number
비교예
실시예
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
0
50
100
150
200
250
300

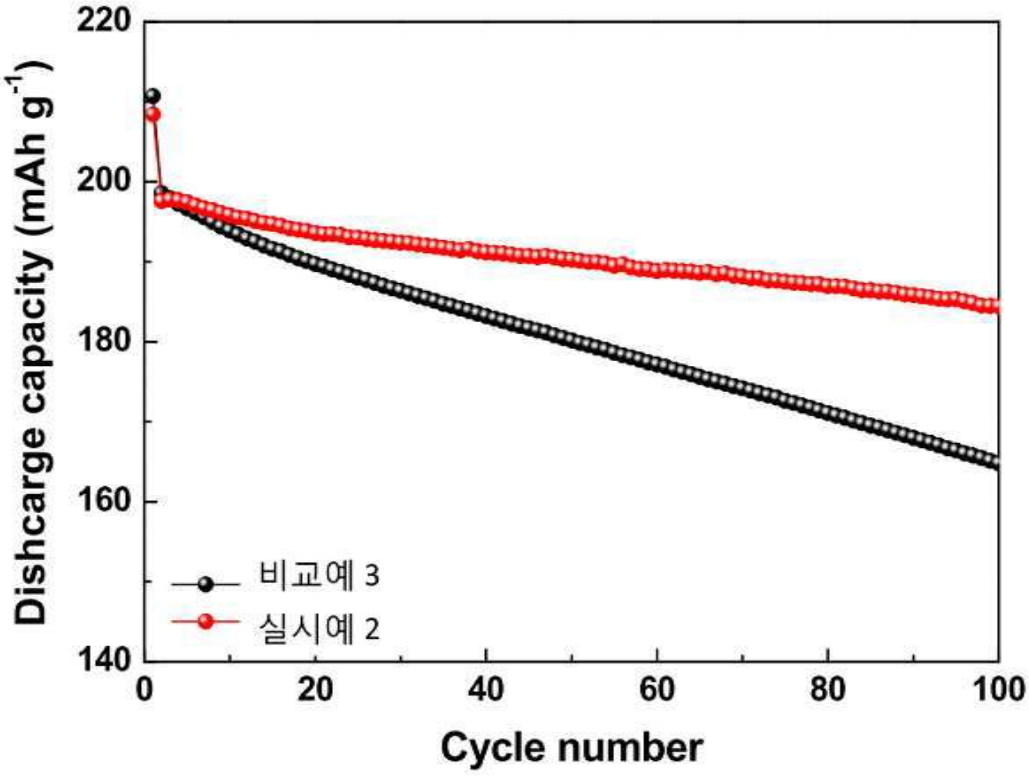
도면20


Normalized capacity (%)
Cycle number
NCA 25°C
G-NCA 25°C
30
40
50
60
70
80
90
100
0
20
40
60
80
100

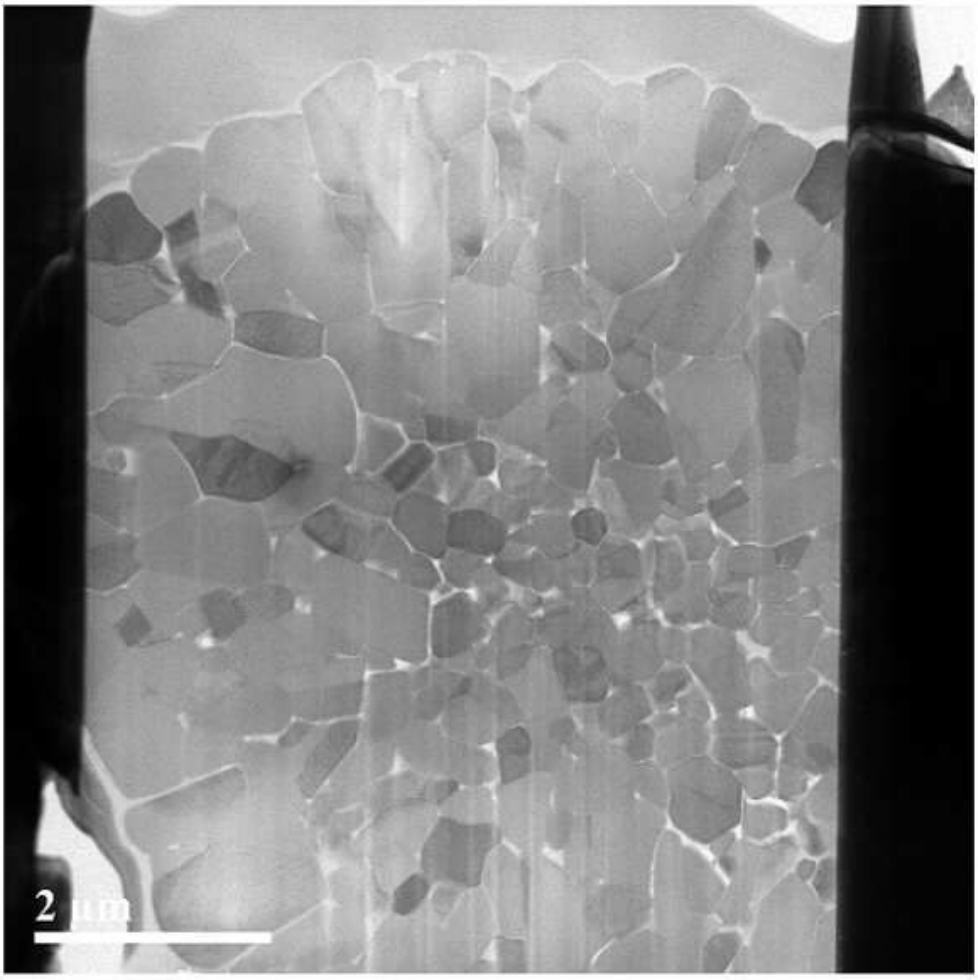
도면21


Discharge capacity [mAh/g]
Cycle number
220
200
180
160
140
120
100
80
0
20
40
60
80
100
비교예 1
비교예 2
실시예 1

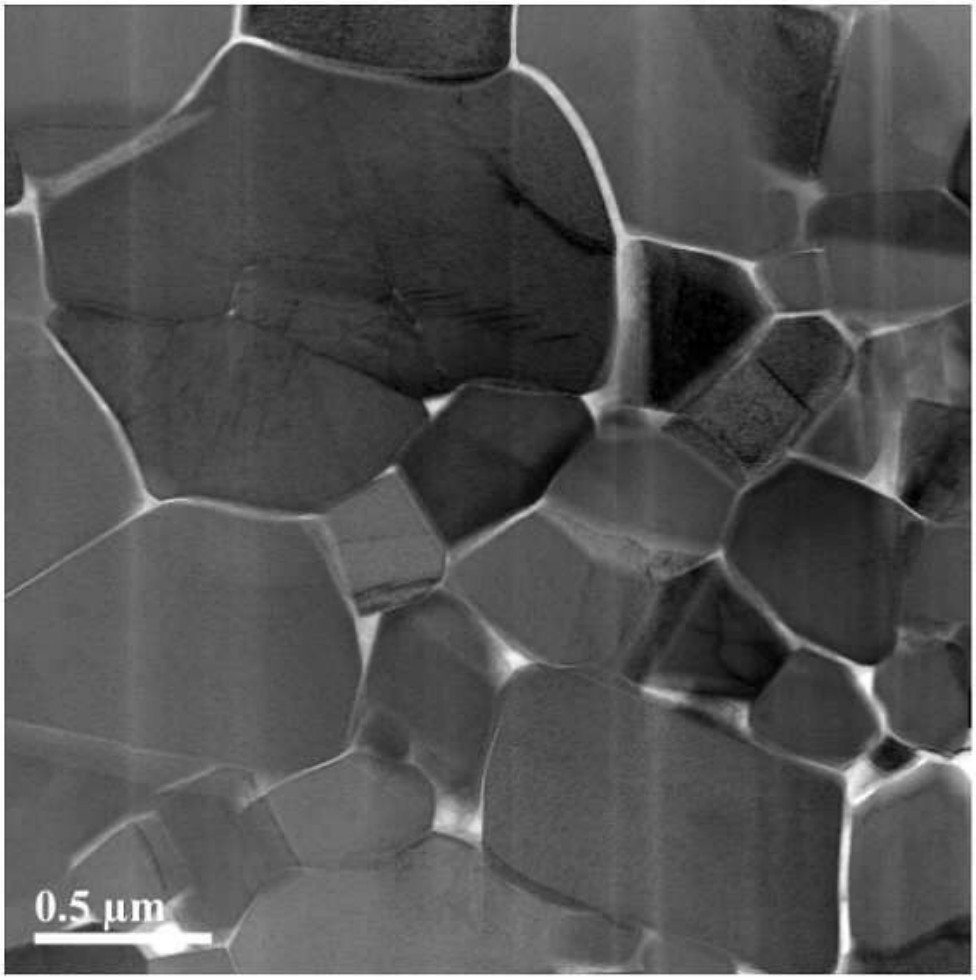
도면22


Dishcarge capacity (mAh g-1)
Cycle number
220
200
180
160
140
0
20
40
60
80
100
비교예 3
실시예 2

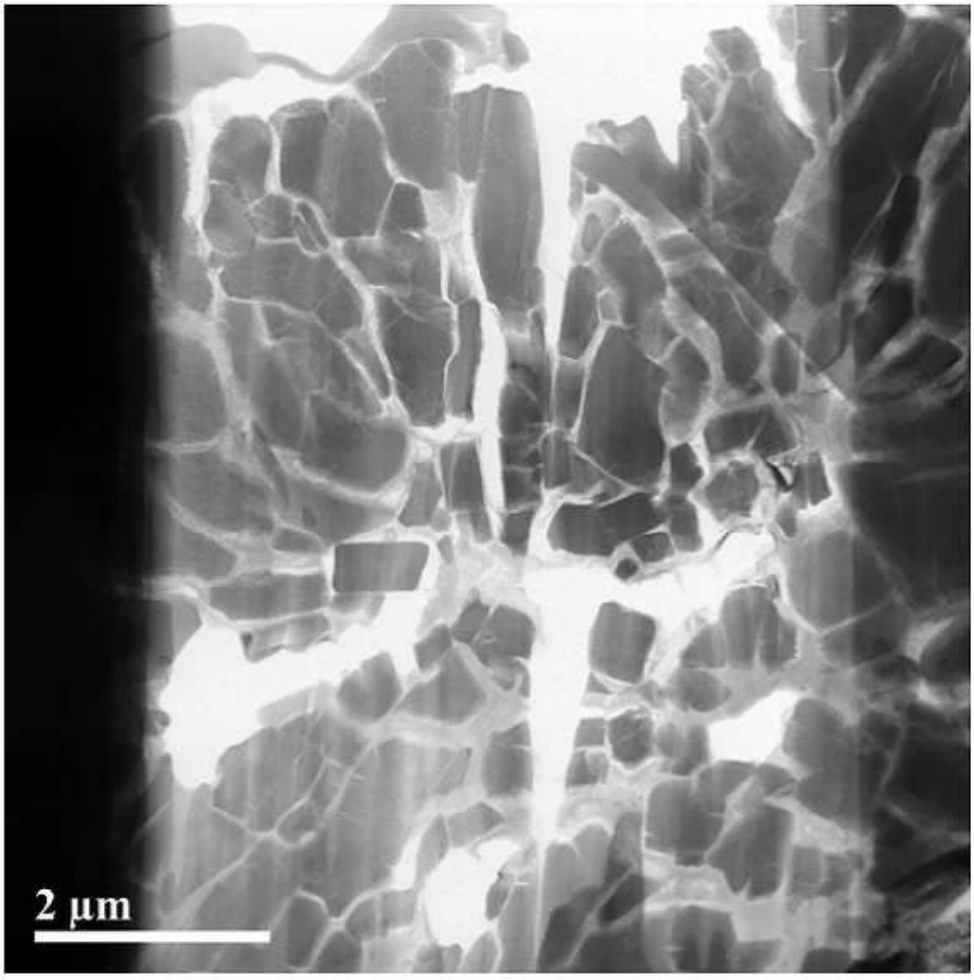
도면23



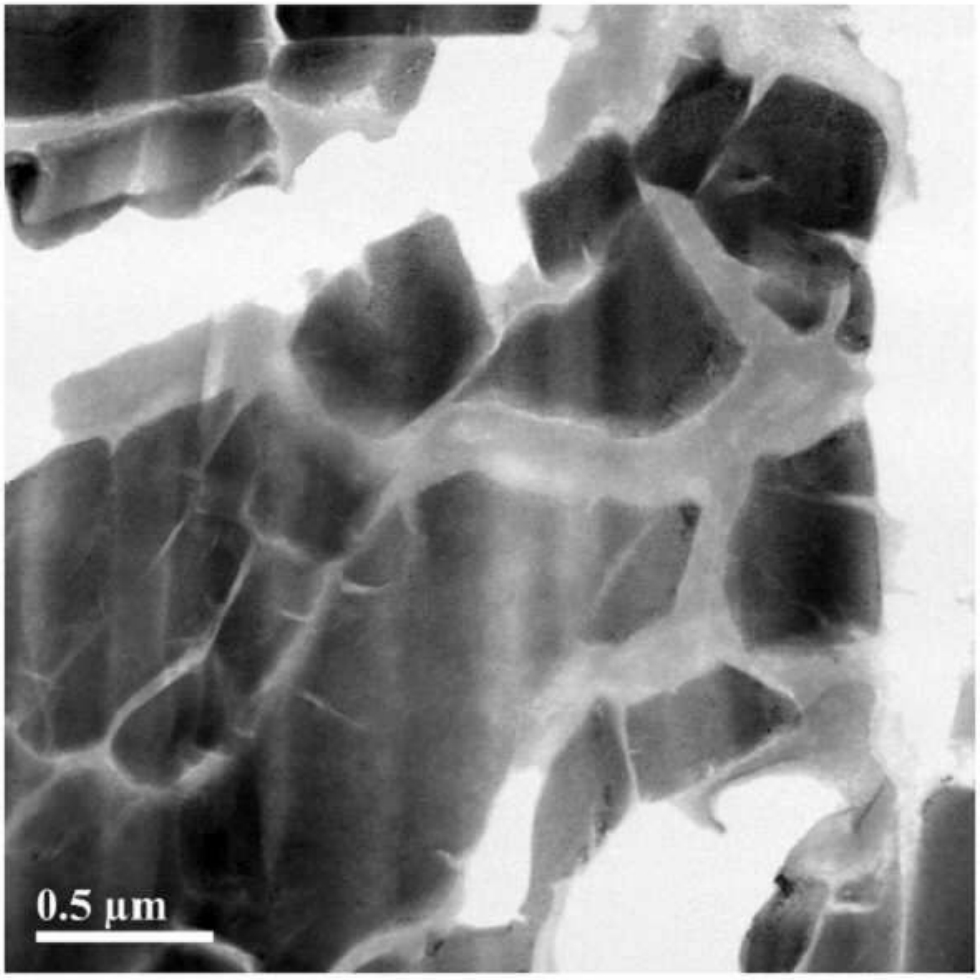
도면24



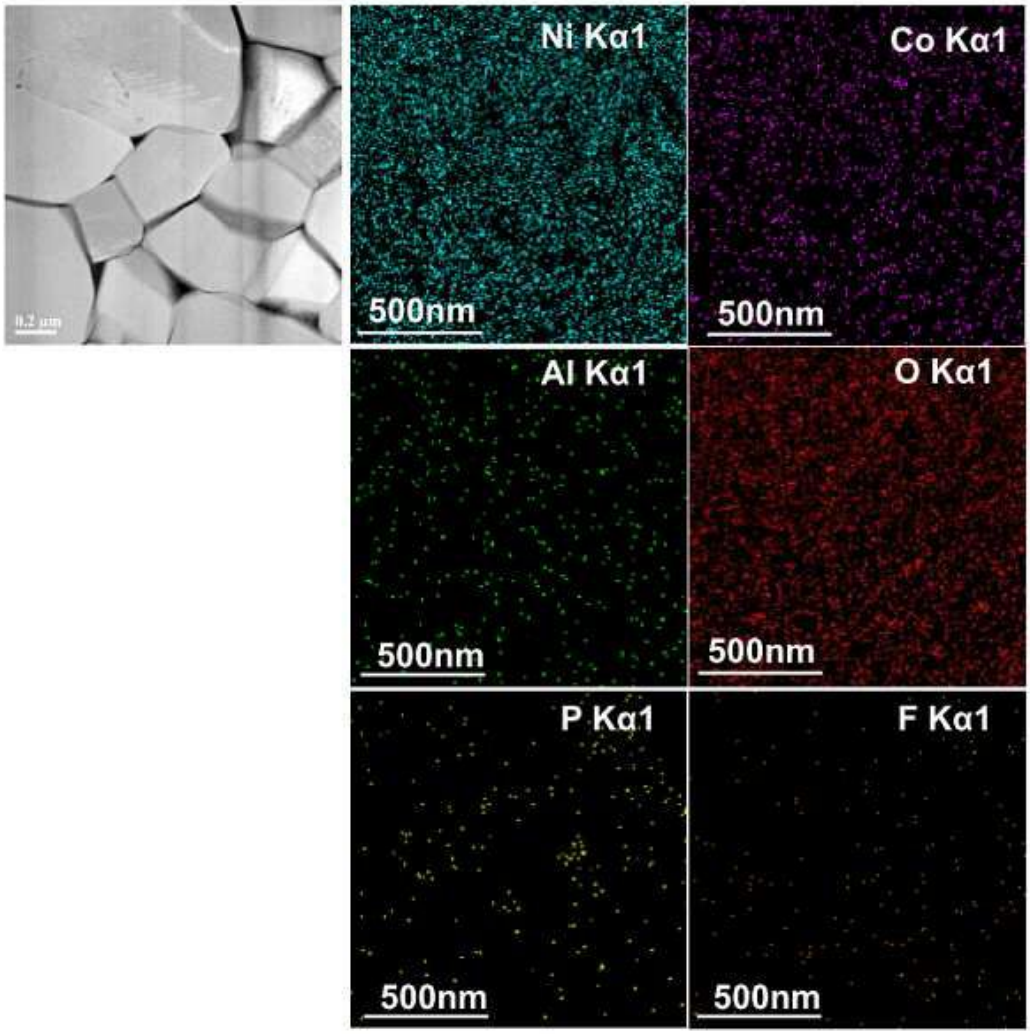
도면25



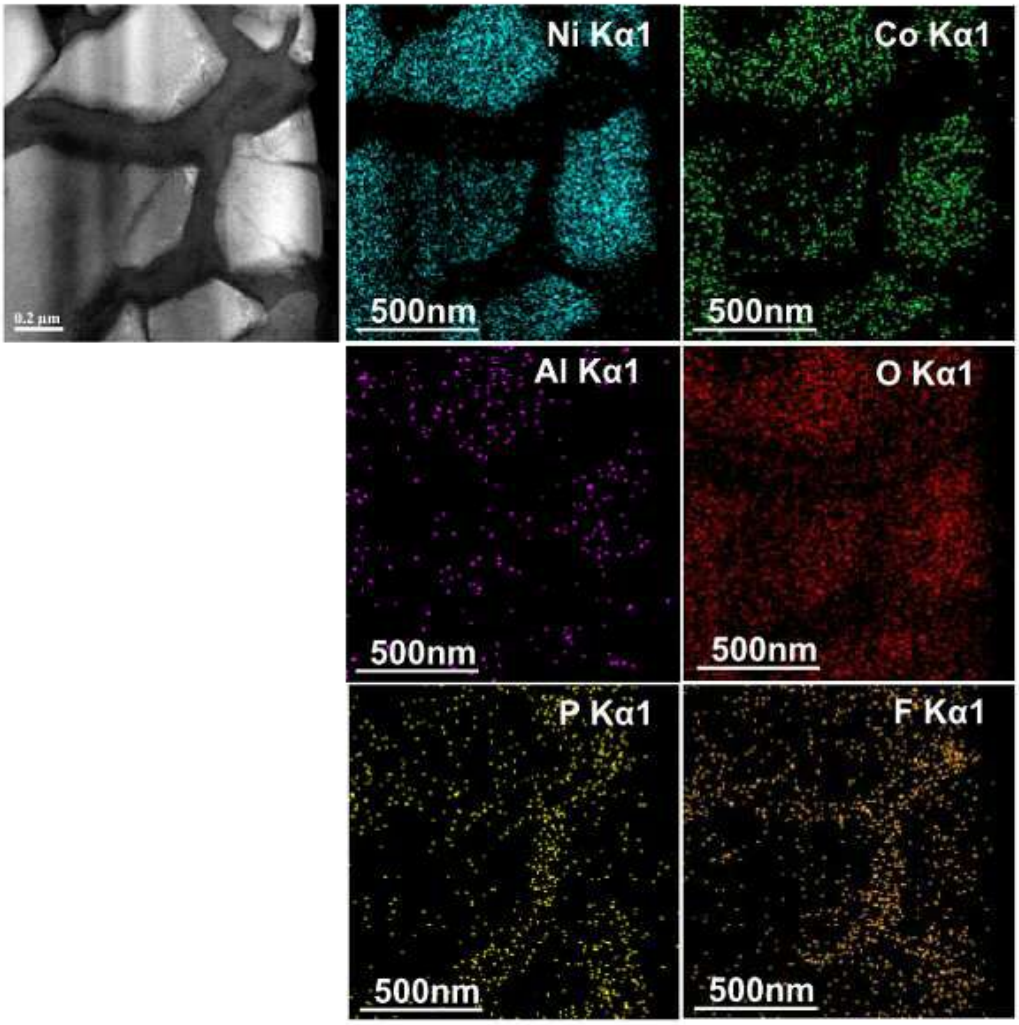
도면26



도면27


Ni Kα1
500nm
Co Kα1
500nm
Al Kα1
500nm
O Kα1
500nm
P Kα1
500nm
F Kα1
500nm

도면28


0.2 μm
Ni Kα1
500nm
Co Kα1
500nm
Al Kα1
500nm
O Kα1
500nm
P Kα1
500nm
F Kα1
500nm