



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0133141
(43) 공개일자 2018년12월13일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/36</i> (2006.01) <i>C01G 21/00</i> (2006.01)
 <i>C01G 53/00</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 2/10</i> (2006.01) <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/485</i> (2010.01) <i>H01M 4/505</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/525</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/366</i> (2013.01)
 <i>C01G 21/00</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-0069725
 (22) 출원일자 2017년06월05일
 심사청구일자 2017년06월05일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 조재필
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김준혁
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|--|---|

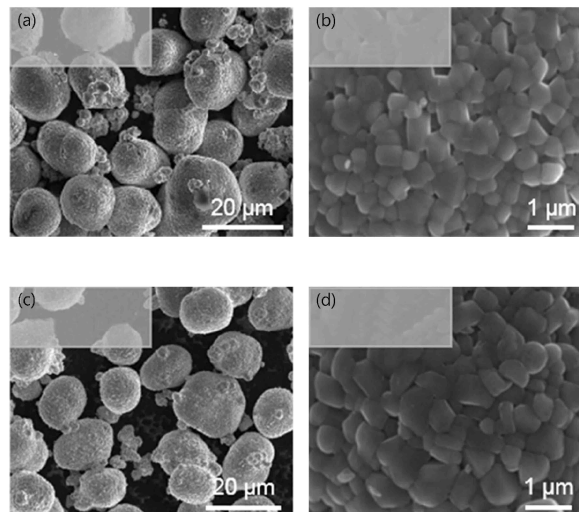
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 본 발명의 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 양극 활물질; 및 상기 양극 활물질의 표면에 형성된 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 코팅층;을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/42 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2/1022 (2013.01)

H01M 2/1072 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질; 및

상기 양극 활물질의 표면에 형성된 $\text{Li}_a\text{Pb}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅층은, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 20 % 지점 내지 40 % 지점까지의 구간의 코발트 농도가 80 % 지점 이상 구간의 코발트 농도의 150 % 이상인 것인,

코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 Ni을 포함하고,

상기 코팅층은, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 30 % 지점까지 구간의 니켈 평균 농도보다 높은 코발트 평균 농도를 가지는 것인,

코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질 또는 이 둘을 포함하는 것인,

코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 2차 입자 평균 입경이 3 μm 내지 25 μm 인 것인,

코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 코발트 농도 구매 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극; 및

전해질 용액;을 포함하는,
리튬 이차전지.

청구항 7

제6항의 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하고,
모바일 디바이스, 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템 중 하나 이상에 포함되는,
리튬 이차전지 모듈.

청구항 8

인산코발트(cobalt phosphate)와 양극 활물질 전구체를 혼합하여 인산코발트-양극 활물질 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및
상기 인산코발트-양극 활물질 전구체 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는,
코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 열처리하는 단계는, 500 °C 내지 800 °C 온도에서 소성하는 단계인 것인,
코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 양극 활물질 전구체는, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질 또는 이 둘을 포함하는 것인,
코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 2차 입자 평균 입경이 3 μm 내지 25 μm 인 것인,
코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법을 이용하여 제조된 코발트 농도 구매 리튬 이차전지용 양극 활물질과 도전제, 유기바인더 또는 둘 다를 용매에 용해하여 양극 활물질 슬러리를 형성하는 단계; 및
상기 양극 활물질 슬러리를 건조하는 단계;를 포함하는,

리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 양극 활물질 슬러리를 건조하는 단계는, 금속 포일 상에 상기 양극 활물질 슬러리로 코팅층을 형성하고 80 ℃ 내지 200 ℃ 에서 1시간 이상 수행되는 것인,

리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 코발트 및 니켈을 포함하는 연료전지용 촉매전극을 위한 지지체, 그를 포함하는 연료전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 연료전지(fuel cell)란, 연료와 산화제를 전기 화학적으로 반응시켜 전기 에너지를 발생시키는 장치이다. 휴대용 전자기기 및 전기자동차 등 리튬 이차전지의 적용 분야가 확대되면서 고전력, 대용량, 장수명 리튬 이차전지에 대한 수요가 증대하고 있으며, 이는 고효율, 저비용, 및 생산성을 만족하는 리튬 이차전지 재료에 대한 연구 개발로 이어지고 있다. 다만, 리튬 이차전지는 충전 또는 방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있어 그를 해결하기 위한 연구가 지속적으로 수행되어왔다.

[0005] 리튬 이차전지의 양극 소재는 리튬 이차 전지 재료비의 40 % 가량을 차지하며 전지의 성능과 안전성에 미치는 영향이 지대하다. 이러한 양극 소재와 관련하여 충전 또는 방전의 반복에 따라 발생하는 문제를 개선하기 위한 기술의 필요성이 부각되었다. 그러나 상용화된 양극 활물질 LCO는 주원료인 코발트가 고가이며, 가격 불안정성, 환경 규제치가 높다는 점에서 제한적인 요소로 작용하고 있었다.

[0006] 그래서 최근에는 중대형 이차전지용 양극 활물질로서 LCO와 같은 구조를 가지는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 및 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) 등이 사용되었으며, 이는 원료 물질인 니켈이 저렴하고 높은 가역 용량을 가져 에너지 밀도를 증가시킬 수 있기 때문이었다.

[0007] 그러나 NCM 및 NCA 표면에 존재하는 잔류 리튬 화합물(LiOH , Li_2CO_3)은 충전 및 방전 과정에서 이산화탄소 가스를 발생시키며, 이는 셀의 안정성에 좋지 않은 영향을 미치는 결과가 보고된 바 있다. 또한, 비슷한 사이즈의 Ni^{2+} 와 Li^+ 이온으로 인해 양이온 혼합 층(Cation mixing layer)에서 가역 용량 및 사이클 수명 저하를 초래할 수 있어 문제가 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 리튬 이차전지의 양극 소재와 관련하여 코발트 소재를 포함하면서도 구조적 안정성을 개선하고 전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있는, 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명은 니켈이 풍부한(Ni-rich계) 양극 활물질 표면에 존재하는 잔류 리튬을 제거함과 동시에 양이온 혼합 층(Cation mixing layer) 및 양극 고체 전극 계면 층(Solid electrolyte interphase layer, SEI layer)을 안정

화시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 양극 활물질; 및 상기 양극 활물질의 표면에 형성된 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 코팅층;을 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅층은, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 20 % 지점 내지 40 % 지점까지의 구간의 코발트 농도가 80 % 지점 이상 구간의 코발트 농도의 150 % 이상인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 Ni을 포함하고, 상기 코팅층은, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 30 % 지점까지 구간의 니켈 평균 농도보다 높은 코발트 평균 농도를 가지는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은, 2차 입자 평균 입경이 $3 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 리튬 이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 코발트 농도 구배 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질 용액;을 포함한다.
- [0020] 본 발명의 리튬 이차전지 모듈은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하고, 모바일 디바이스, 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템 중 하나 이상에 포함되는 것이다.
- [0022] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은, 인산코발트(cobalt phosphate)와 양극 활물질 전구체를 혼합하여 인산코발트-양극 활물질 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 인산코발트-양극 활물질 전구체 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 열처리하는 단계는, 500°C 내지 800°C 온도에서 소성하는 단계인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 2차 입자 평균 입경이 $3 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따르는 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법은, 양극 활물질 표면에 코발트 농도 구배를 형성하여 양이온 혼합 층(Cation mixing layer)의 안정화 및 안정적인 표면층 구조를 확보할 수 있는 효과가 있다. 또한, 이산화탄소 가스를 방출시킬 수 있는 잔류 리튬 화합물을 제거함으로써, 높은 열적 안정성과 높은 전지 용량이 구현 가능해지고, 상온과 고온에서의 전지 수명을 모두 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0028] 또한, 본 발명에 따르는 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법은, 양극 표면에 P_xO_y , Li_xPO_y 코팅 입자를 형성하여, 상기 코팅 입자들이 전지의 운전 시 양극 입자 내부로 성장함에 따라 양극 고체 전극 계면 층(SEI layer)을 안정화 시킴과 동시에 양극 내부의 전이금속 용출 현상을 억제하는 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은, 본 발명의 비교예(도 1(a) 및 (b)) 및 실시예(도 1(c) 및 (d))에 따르는 양극 활물질의 주사전자현미경 (SEM) 사진이다.
- 도 2는, 본 발명의 비교예(도 2(a)) 및 실시예(도 2(b))에 따르는 양극 활물질의 코팅층 구조 및 그에 포함된 Ni 및 P 성분의 확인을 위한 HR-TEM 현미경 사진 및 EDX data이다.
- 도 3은, 본 발명의 비교예(도 3(a)) 및 실시예(도 3(b))에 따르는 코팅층이 형성된 후, 형성된 2차 입자 표면 위의 코팅층 입자에 대한 HR-TEM 현미경 사진 및 EELS 분석 결과 그래프이다.
- 도 4는, 본 발명의 비교예(도 5(a)) 및 실시예(도 5(b))에서 형성된 양극 활물질에 대한 코발트 농도 구배 확인을 위한 EELS 분석 결과 그래프이다.
- 도 5는, 본 발명의 비교예(도 6(a) 및 (b)) 및 실시예(도 6(c) 및 (d))에서 형성된 양극 활물질에 대한 입자 표면 구조 분석 결과를 나타내는 현미경 사진이다.
- 도 6은, 본 발명의 비교예 및 실시예에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 25 °C(도 7(a)) 및 60 °C(도 7(b)) 환경에서 반복 사이클을 실시하여 수명 특성을 Capacity로 평가한 그래프이다.
- 도 7은, 본 발명의 비교예(도 8(a)) 및 실시예(도 8(b) 및 (c))에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 60 °C에서 200 사이클을 실시한 후, 입자 내부의 구조 및 성분 확인을 위한 HR-TEM 현미경 사진 및 EDX data 이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 60 °C에서 200 사이클을 실시한 후, 양극 활물질 입자 표면에 대한 EELS 분석 결과 그래프이다.
- 도 9는, 본 발명의 실시예에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 60 °C에서 200 사이클을 실시한 후, 양극 활물질 입자 내부의 EDX 분석 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0032] 아래 설명하는 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있다. 아래 설명하는 실시예들은 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 이들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 실시예에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 실시예를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0034] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0035] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조 부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0037] 리튬 이차전지용 양극 활물질
- [0038] 본 발명의 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 양극 활물질; 및 상기 양극 활물질의 표면에 형성

된 $\text{Li}_a\text{Pb}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 코팅층;을 포함한다.

- [0039] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질의 중요한 특징은 양극 활물질 표면에 리튬 금속 및 인산화물을 함유하는 코팅층이 형성된 것이다. 상기 코팅층은 $\text{Li}_a\text{Pb}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 것일 수 있다. 상기 코팅층의 존재로 인해 리튬 이차전지에 Ni-rich계 양극 활물질을 사용할 경우, 양극 활물질 표면에 형성되는 잔류 리튬을 제거할 수 있다. 또한, 상기 코팅층의 존재로 인해 양극 활물질의 양이온 혼합 층(Cation mixing layer) 및 고체 전극 계면 층(SEI layer)을 안정화할 수 있는 효과가 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅층은, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 20 % 지점 내지 40 % 지점까지의 구간의 코발트 농도가 80 % 지점 이상 구간의 코발트 농도의 150 % 이상인 것일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 양극 활물질은 표면에 형성된 코팅층에 코발트 농도 구배가 형성된 것일 수 있다. 이 때, 코발트 농도 구배는 양극 활물질 표면으로부터 코팅층 외면까지의 구간을 나누어 생각할 때, 양극 활물질에 상대적으로 가까이 위치한 일부 제1 영역의 코발트 농도가 상대적으로 멀리 위치한 일부 제2 영역의 코발트 농도보다 높도록 형성되는 것일 수 있다. 일 예로서, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 20 % 지점 내지 40 % 지점까지의 구간의 코발트 농도가 80 % 지점 이상 구간의 코발트 농도보다 높게 형성될 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 20 % 지점 내지 40 % 지점까지의 구간의 코발트 농도가 80 % 지점 이상 구간의 코발트 농도의 150 % 이상인 것일 수 있다. 바람직하게 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 20 % 지점 내지 40 % 지점까지의 구간의 코발트 농도가 80 % 지점 이상 구간의 코발트 농도의 180 % 이상인 것일 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 Ni를 포함하고, 상기 코팅층은, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 30 % 지점까지 구간의 니켈 평균 농도보다 높은 코발트 평균 농도를 가지는 것일 수 있다.
- [0045] 양극 활물질에 Ni를 포함할 경우, Ni은 가격이 저렴하고 높은 가역 용량을 가지기 때문에 리튬 이차전지의 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 효과가 있다. 다만, 이 경우 충전 또는 방전 시 이산화탄소를 발생시켜 셀의 안정성에 문제가 생기거나, 리튬 이온과 크기가 비슷한 니켈 이온의 존재로 인해 리튬 이차전지의 가역 용량, 사이클 수명 등에 문제가 생길 수 있다. 이 때, 본 발명의 일 측면에 따르면 상기 코발트 농도 구배가 형성된 코팅층을 양극 활물질 표면에 형성함으로써 니켈을 양극 활물질에 포함하였을 경우 발생할 수 있는 상술한 문제들이 모두 해결될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0048] 상기 실시예에 따르면, 양극 활물질은 니켈과 코발트 성분을 함께 함유하는 소재로 형성되는 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 2차 입자 평균 입경이 3 μm 내지 25 μm 인 것일 수 있다.
- [0051] 양극 활물질 표면의 잔류 리튬 화합물이 코발트 및 인산(phosphorous)과 반응하여 양극 활물질 표면에 입자 형태로 코팅 물질이 형성된 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질이 형성된다. 이 때, 상기 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질은 2차 입자 형태로 형성될 수 있다. 상기 2차 입자 형태는 1차 입자들이 응집되어 형성된 구형을 이루는 구조일 수 있다. 상기 2차 입자의 평균 입경은 3 μm 내지 25 μm 로 형성될 수 있다.
- [0053] 리튬 이차전지
- [0054] 한편, 본 발명의 다른 일 실시예에서는 리튬 이차전지가 제공된다.

- [0055] 본 발명의 리튬 이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따르는 코발트 농도 구배 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극; 및 전해질 용액;을 포함한다.
- [0057] 리튬 이차전지 모듈
- [0058] 한편, 본 발명의 또 다른 일 실시예에서는 리튬 이차전지 모듈이 제공된다. 상기 리튬 이차전지 모듈은, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하고, 모바일 디바이스, 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템 중 하나 이상에 포함되는 것이다.
- [0060] 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법
- [0061] 본 발명의 또 다른 일 실시예에서는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0063] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은, 인산코발트(cobalt phosphate)와 양극 활물질 전구체를 혼합하여 인산코발트-양극 활물질 전구체 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 인산코발트-양극 활물질 전구체 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함한다.
- [0064] 본 발명의 중요한 특징 중 하나는, 상기 혼합하는 단계에서 양극 활물질 전구체에 인산코발트 소재를 혼합하는 것이다. 이 때, 인산코발트는 양극 활물질 전구체와 함께 혼합되어 열처리되는 과정에서 양극 활물질 표면에 코팅층을 형성하게 된다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 인산코발트-양극 활물질 전구체 혼합물을 형성하는 단계의 상기 인산코발트와 상기 양극 활물질 전구체의 혼합 중량 비율은, 최종 결과물에서 양극 활물질 대비 인산코발트의 비율이 1 중량% 이상 3 중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 비율이 1 중량% 미만일 경우, 표면에 적절한 두께의 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 코팅층이 형성되지 않는 문제가 생길 수 있다. 이 경우 인산코발트 성분을 혼합함으로써 구현하고자 하는 본 발명 특유의 효과가 충분하게 구현되지 않을 수 있다. 한편, 상기 비율이 3 중량%를 초과할 경우 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질 내 인산코발트 성분이 과도하게 분포되어 리튬 이차전지 양극 활물질의 전기화학적 특성을 저해하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0068] 상기 양극 활물질은 Ni를 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 상기 코팅층은 상술한 코발트 농도 구배를 포함하도록 형성될 수 있다. 코발트 농도 구배는 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 20 % 지점 내지 40 % 지점까지의 구간의 코발트 농도가 80 % 지점 이상 구간의 코발트 농도의 150 % 이상인 것일 수 있다. 또한 코발트 농도 구배는 양극 활물질 표면으로부터 상기 코팅층의 외면까지의 구간 중, 30 % 지점까지 구간의 니켈 평균 농도보다 높은 코발트 평균 농도를 가지는 것일 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 전구체는, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Al}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-y-z}\text{O}_2$ ($0.8 < x \leq 1.5$)계 물질 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질은, 2차 입자 평균 입경이 3 μm 내지 25 μm 인 것일 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 열처리하는 단계는, 500 $^{\circ}\text{C}$ 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 소성하는 단계인 것일 수 있다. 상기 온도에서 소성하는 단계를 거쳐 상기 양극 활물질 표면에 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 코팅층이 형성될 수 있다.

- [0075] 상기 코팅층에 형성된 $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$ 입자는 양극 활물질의 전해액 함침성을 향상시키며, 상기 코팅 입자들이 전지의 운전 시 양극 입자 내부로 성장함에 따라 양극 고체 전극 계면 층(SEI layer)을 안정화 시킬 수 있다. 또한, 양극 내부의 전이금속 용출 현상을 억제할 수 있다.
- [0077] 리튬 이차전지용 양극의 제조방법
- [0078] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 리튬 이차전지용 양극의 제조방법이 제공된다.
- [0079] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극의 제조방법은, 상기 본 발명의 일 실시예에 따르는 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 이용하여 제조된 양극 활물질과 도전재, 유기바인더 또는 둘 다를 혼합하여 용매에 용해하여 양극 활물질 슬러리를 형성하는 단계; 및 상기 양극 활물질 슬러리를 건조하는 단계;를 포함한다.
- [0080] 이 때, 상기 도전재는 예를 들어 카본 블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유, 활성탄, 탄소나노로드 등을 포함하는 카본 소재일 것일 수 있다. 상기 유기 바인더는 예를 들어 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 유기 고분자 소재일 것일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 슬러리를 건조하는 단계는, 금속 포일 상에 상기 양극 활물질 슬러리로 코팅층을 형성하고 80 °C 내지 200 °C 에서 1시간 이상 수행되는 것일 수 있다.
- [0083] 상기 건조하는 단계는 80 °C 내지 200 °C 에서 1시간 이상 수행되는 것일 수 있다. 상기 건조하는 단계는 바람직하게는 100 °C 이상에서 2시간 이상 수행되는 것일 수 있다. 일 예로서, 상기 건조하는 단계는 알루미늄 포일과 같은 금속 포일 상에 상기 양극 활물질 슬러리로 코팅층을 형성하고 건조하는 것일 수 있다.
- [0085] 실시예
- [0086] 본 발명의 일 실시예로서, 양극 활물질로 NCA ($\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.14}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$) 소재를 선택하고, 인산코발트(cobalt phosphate)와 기계적으로 혼합하였다. 그 후, 500 °C 내지 800 °C 온도를 유지하며 소성하였다. 소성하는 단계 후, $\text{Li}_a\text{P}_b\text{O}_c$ 입자($0 \leq a \leq 1$, $0 < b \leq 2$, $0 < c \leq 5$)를 포함하는 코팅층이 형성된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 확보하였다. 상기 리튬 이차전지용 양극 활물질의 코팅층에서 코발트 성분의 농도 구배가 형성된 것을 확인하였다.
- [0088] 또한, 폴리비닐리덴 플루오라이드 유기 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시킨 후, 이 용액에 상기 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질을 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 비율은 중량비 기준으로 94:3:3으로 혼합하였다. 이 후, 형성한 슬러리를 Al 포일에 코팅하고, 120 °C 에서 2시간 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0089] 제조된 상기 양극 및 리튬 금속으로 음극을 제조하고, 전해액으로 1.3M LiPF_6 in EC/EMC/DMC=3/4/3(v/v) 혼합 용액을 사용하여, 반쪽 전지인 CR2032 사이즈의 코인 전지를 제조하였다.
- [0091] 비교예
- [0092] 상기 실시예와 작용효과의 대비를 위한 본 발명의 비교예로서, 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 를 선택하고 인산코발트(cobalt phosphate)와 기계적으로 혼합하는 과정이 없다는 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 양극 활물질을 형성하였다. 이 후, 상기 실시예와 동일한 방법으로 음극 및 전해액을 형성하고 동일하게 반쪽 전지인 CR2032 사이즈의 코인 전지를 제조하였다.
- [0094] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 각각의 양극 활물질 및 반쪽 전지를 이용하여 다양한 실험을 통해 본 발명의 일 실시예에 따르는 코발트 농도 구배 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그를 이용하여 형성된 리튬 이차전지의

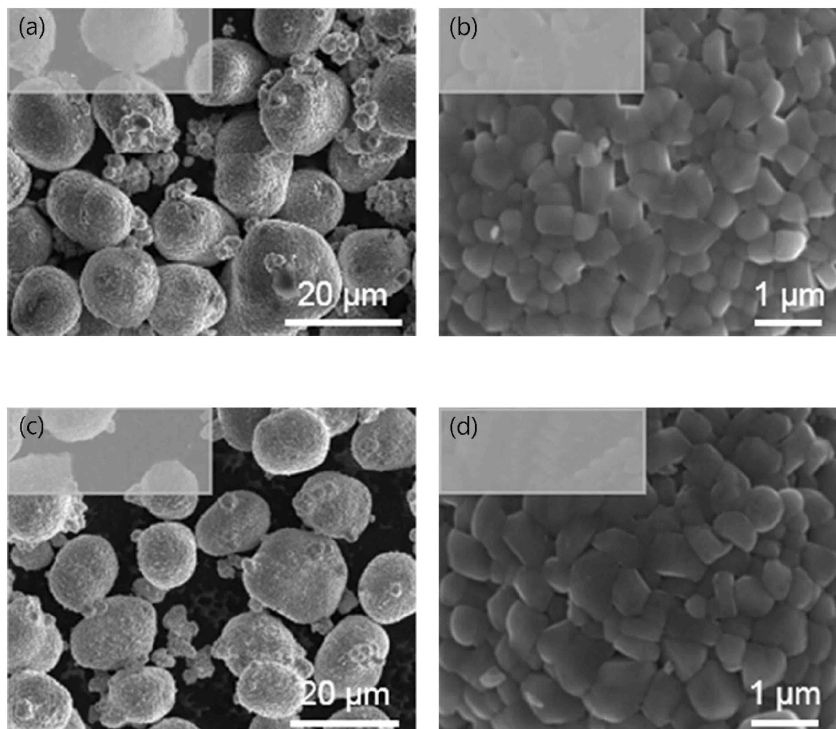
우수한 효과를 확인할 수 있었다.

- [0096] 도 1은, 본 발명의 비교예(도 1(a) 및 (b)) 및 실시예(도 1(c) 및 (d))에 따르는 양극 활물질의 주사현미경 사진이다.
- [0097] 도 1을 통해 비교예와 실시예의 경우에 형성된 양극 활물질 표면의 코팅층 입자 구조를 확인할 수 있다.
- [0099] 도 2는, 본 발명의 비교예(도 2(a)) 및 실시예(도 2(b))에 따르는 양극 활물질의 코팅층 구조 및 그에 포함된 Ni 및 P 성분의 확인을 위한 현미경 사진(HR-TEM) 및 EDX data이다.
- [0100] 도 2(b)를 통해 본 발명의 실시예에서 형성된 양극 활물질의 코팅층 내부에 Ni 및 P 성분이 포함되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0102] 도 3은, 본 발명의 비교예(도 3(a)) 및 실시예(도 3(b))에 따르는 코팅층이 형성된 후, 형성된 2차 입자 표면 위의 코팅층 입자에 대한 현미경 사진 및 EELS 분석 결과 그래프이다.
- [0103] 도 3(a) 및 (c)의 원(붉은 색 점선)으로 표시된 부분을 EELS 분석한 결과가 도 3(b) 및 (d)에 도시되어 있다. 상기 비교예와 실시예의 경우에 각각의 코팅층의 입자는 전혀 상이한 성분을 포함하고 있음을 확인할 수 있다. 실시예의 경우에 비교예의 결과에 비할 때 Li-K 피크가 나타나지 않고 있다.
- [0105] 도 4는, 본 발명의 비교예(도 4(a)) 및 실시예(도 4(b))에서 형성된 양극 활물질에 대한 코발트 농도 구배 확인을 위한 EELS 분석 결과 그래프이다.
- [0106] 비교예의 경우에 코발트 농도는 니켈에 비해 큰 폭의 차이를 가지며 형성되고 있음에 비해, 실시예의 경우에는 코발트 농도가 니켈 성분보다도 상대적으로 높게 형성되는 구간이 존재함을 확인할 수 있다. 또한, 코발트 농도는 양극 활물질 표면으로부터 비교적 가까운 제1 영역의 농도가 양극 활물질 표면으로부터 비교적 멀리 떨어진 제2 영역의 농도에 비해 높게 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0108] 도 5는, 본 발명의 비교예(도 5(a) 및 (b)) 및 실시예(도 5(c) 및 (d))에서 형성된 양극 활물질에 대한 입자 표면 구조 분석 결과를 나타내는 사진이다.
- [0109] 도 5(a) 및 (c)의 사각형(붉은색 실선)으로 표현된 구간을 확대한 사진이 도 5(b) 및 (d)에 도시되어 있다.
- [0111] 도 6은, 본 발명의 비교예 및 실시예에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 25 ℃(도 6(a)) 및 60 ℃(도 6(b)) 환경에서 반복 사이클을 실시하여 수명 특성을 Capacity로 평가한 그래프이다.
- [0112] 실시예의 경우에는 25 ℃ 및 60 ℃ 각 경우 모두, 반복 사이클의 실시에도 불구하고 성능 저하의 폭이 완화됨을 확인할 수 있다.
- [0114] 도 7은, 본 발명의 비교예(도 7(a)) 및 실시예(도 7(b) 및 (c))에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 60 ℃에서 200 사이클을 실시한 후, 입자 내부의 구조 및 성분 확인을 위한 현미경 사진(HR-TEM) 및 EDX data 이다.
- [0116] 도 8은, 본 발명의 실시예에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 60 ℃에서 200 사이클을 실시한 후, 양극 활물질 입자 표면에 대한 사진(도 8 (a)) 및 EELS 분석 결과 그래프(도 8(b))이다.
- [0117] 도 8(a)의 원(붉은색 점선)으로 표시된 부분에 대해 EELS 분석을 수행한 결과 그래프가 도 8(b)에 도시되어 있다.

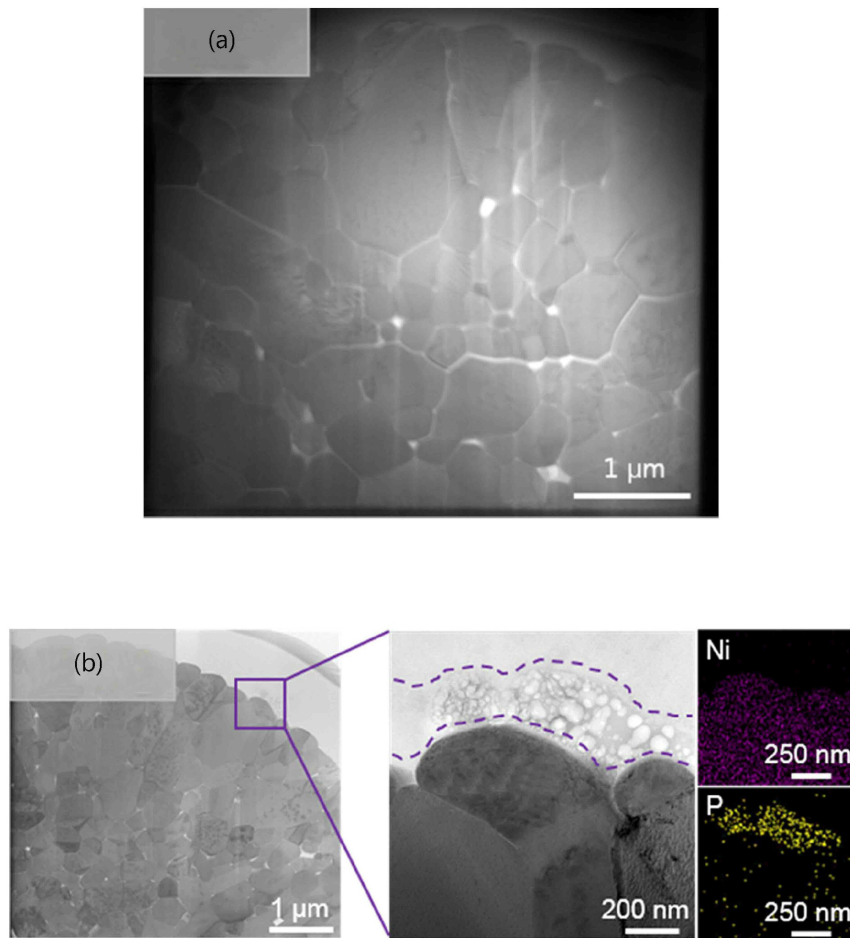
- [0119] 도 9는, 본 발명의 실시예에서 형성한 양극을 포함하여 제조한 반쪽전지에 대해 60 ℃에서 200 사이클을 실시한 후, 입자 표면에 대한 사진(도 9 왼쪽) 및 양극 활물질 입자 내부의 EDX 분석 결과 그래프(도 9 오른쪽)이다.
- [0120] 도 9 왼쪽 사진의 흰색 사각형(흰색 채색된 부분)으로 표시된 부분에 대해 EDX 분석을 수행한 결과 그래프가 도 9 오른쪽에 도시되어 있다.
- [0122] 본 발명의 실시예를 비교예와 대비해 본 상기 실험들을 통해서, 본 발명의 실시예에 따르면 양극 활물질 표면에 코발트 농도 구배를 형성할 수 있고, 표면 층에 형성된 코팅층을 통해 양극 활물질 표면의 구조적 안정성이 확보됨을 확인하였다.
- [0124] 또한, 본 발명의 실시예를 이용하여 제조된 리튬 이차전지용 양극 및 그를 포함하는 리튬 이차전지는 높은 열적 안정성을 가지고 및 높은 전지 용량의 구현이 가능해 진다는 것을 확인하였다. 또한, 상기 리튬 이차전지는 상온 및 고온에서의 반복 사이클에도 불구하고 전지의 수명이 공통적으로 향상되는 효과가 있다는 것을 확인하였다.
- [0126] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0127] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

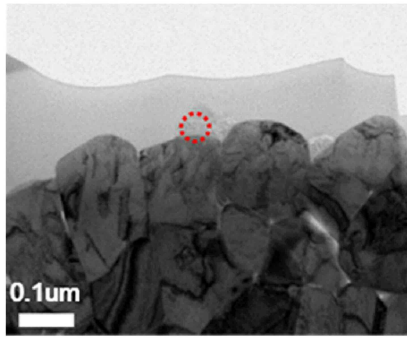
도면1



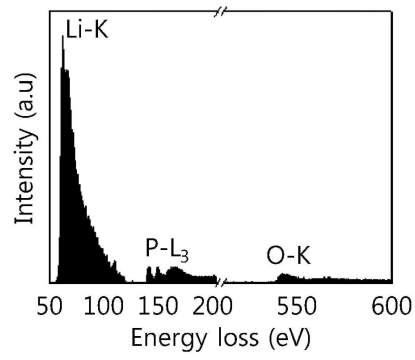
도면2



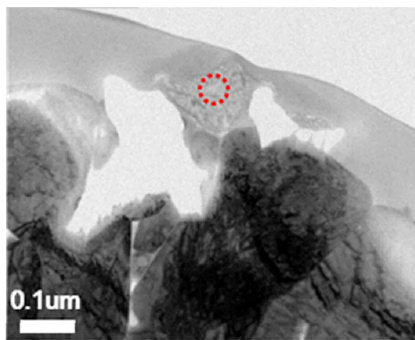
도면3



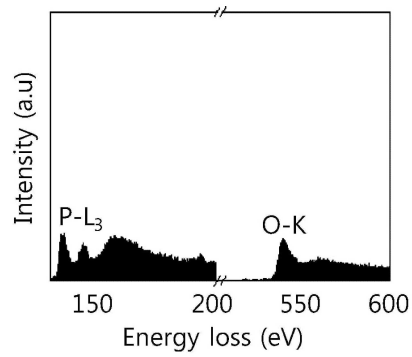
(a)



(b)

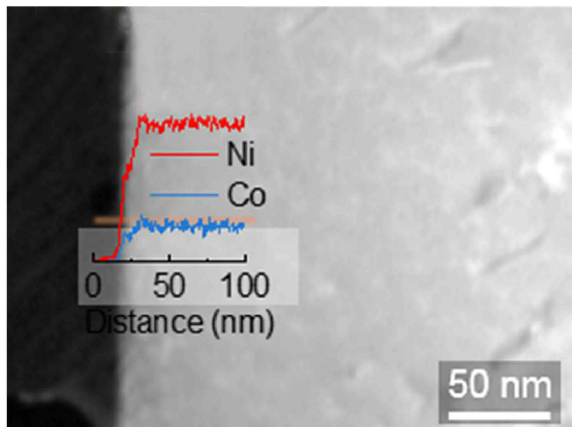


(c)

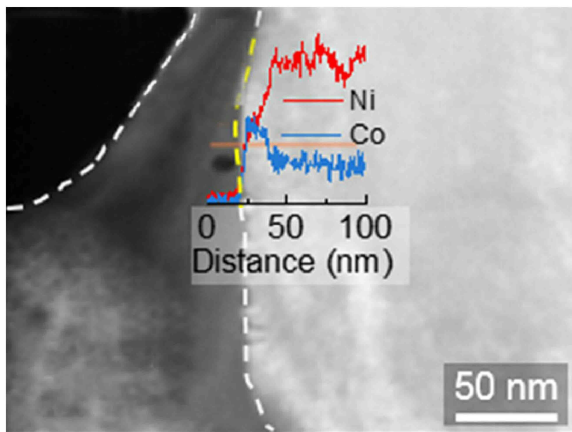


(d)

도면4

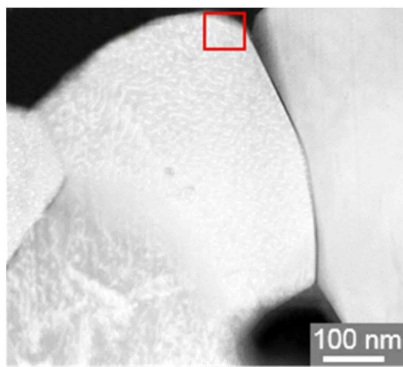


(a)

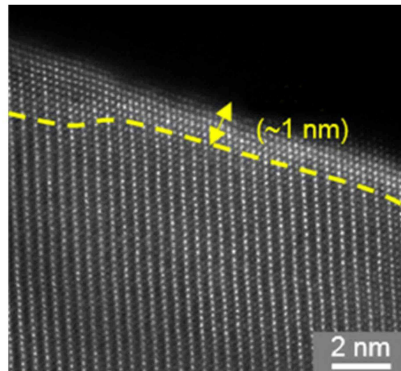


(b)

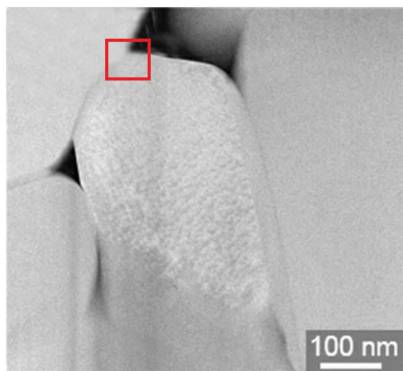
도면5



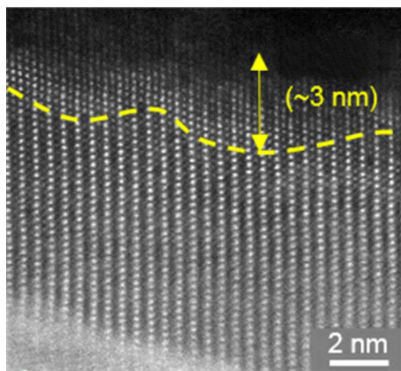
(a)



(b)

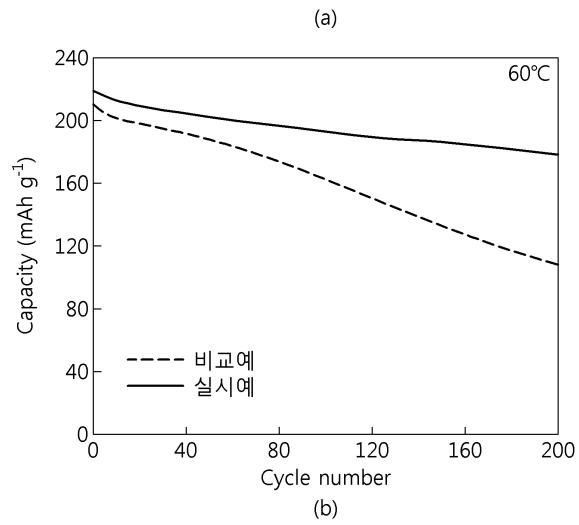
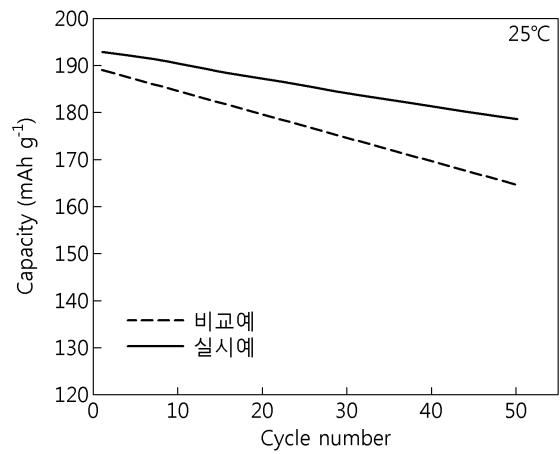


(c)

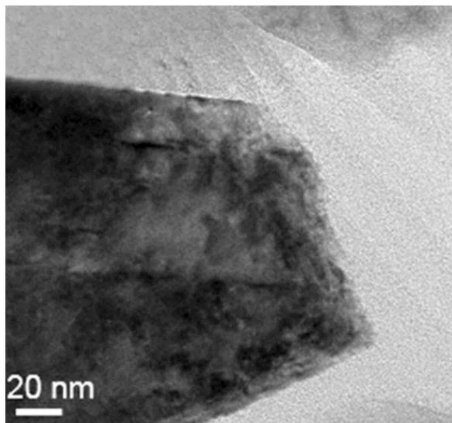


(d)

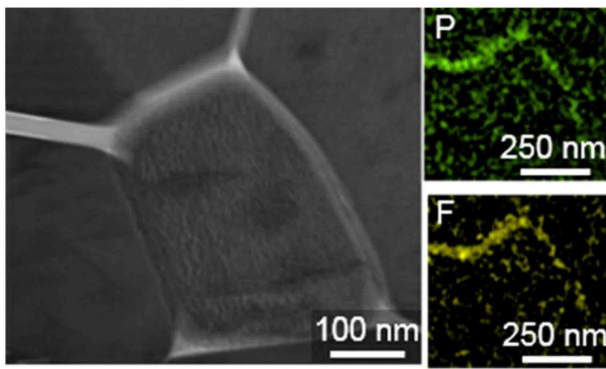
도면6



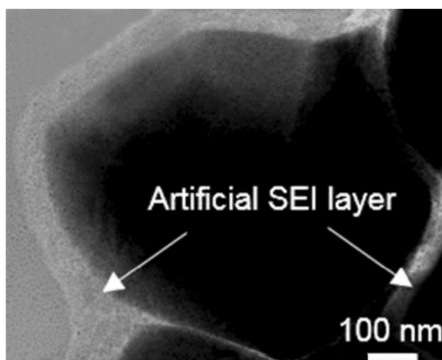
도면7



(a)

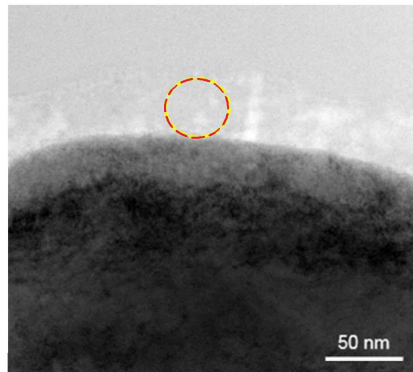


(b)

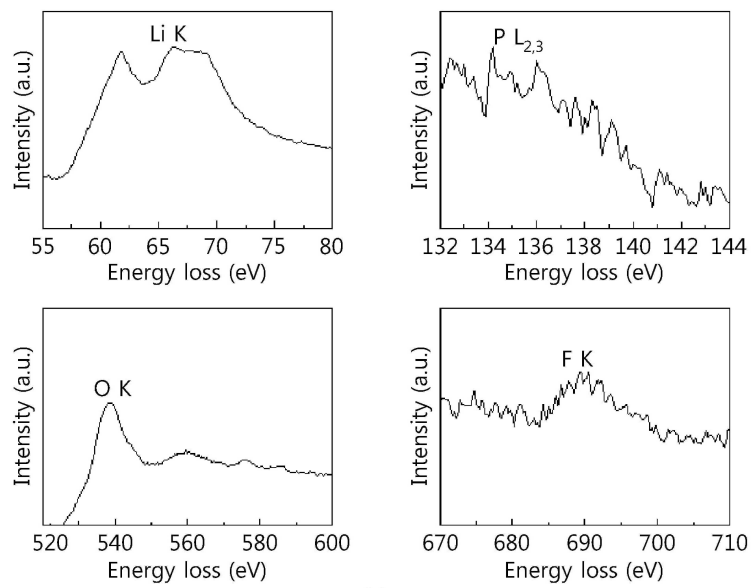


(c)

도면8



(a)



(b)

도면9

