(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0004042
(43) 공개일자 2024년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0082087
(22) 출원일자 2022년07월04일
심사청구일자 2022년07월04일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김천중
대전광역시 유성구 대학로 99, 공학 1호관 140호 (궁동, 충남대학교)
전형권
대전광역시 유성구 대학로 99 공학 1호관, 140호 (궁동, 충남대학교)
(74) 대리인
특허법인오암

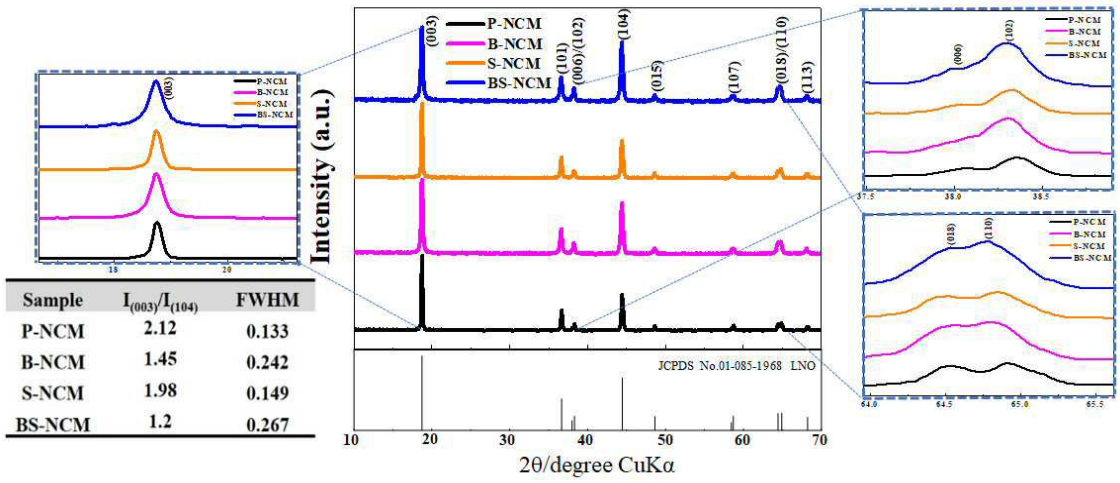
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 B 및 Sn이 도핑된 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, B 및 Sn을 도핑함으로써 니켈의 함량이 높은 양극에서 발생하는 1) 표면에서의 전해액 부반응, 2) 결정 구조 붕괴, 3) 산소 방출, 4) 비활성 Ni^{4+} 발생, 5)양이온 혼합, 6) 전이금속 용출과 같은 종래의 문제점을 해결할 수 있는 양극을 제공함으로써, 리튬 이차전지의 수명을 향상할 수 있는 기술을 제공한다.

대 표 도 - 도2



Sample	$I_{(003)}/I_{(104)}$	FWHM
P-NCM	2.12	0.133
B-NCM	1.45	0.242
S-NCM	1.98	0.149
BS-NCM	1.2	0.267

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345351588
과제번호 2021R1A6A1A03043682
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구소지원사업(이공계분야)
연구과제명 나노공학연구소
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415173110
과제번호 20011287
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발(R&D)
연구과제명 8CRATE급 고출력(고방전율) 리튬이온이차전지 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질이되, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 니켈 함량이 10 내지 24 몰%이며, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질에 이종원소가 도핑되는 것을 특징으로 하는 Rhombohedral 구조의 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 상기 이종원소를 제외한 양극 활물질의 화학식이 $Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O_2$ (x는 $0.40 \leq x \leq 0.96$, y는 $0.01 \leq y \leq 0.30$, $x+y<1$)인 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 이종원소는 B 및 Sn 중 선택되는 1종 이상인 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질 내에 리튬과 각 이종원소의 몰 비율이 리튬:이종원소=1:0.01 내지 0.10인 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 격자 파라미터(Lattice parameter)는 $2.8700<a<2.8800$, $14.1800<c<14.1900$를 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 격자 파라미터(Lattice parameter)는 c/a 값이 4.930 내지 4.940인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 리튬 층과 전이금속 층이 교차로 적층된 것인 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 상기 이종원소가 리튬 층 내의 사면체 자리 또는 전이금속 층 내의 사면체 자리에 도핑되어 위치하는 것인 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 상기 이종원소가 전이금속 층 내의 전이금속의 팔면체 자리를 대체하도록 도핑되어 위치하는 것인 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 와이코프 위치(Wyckoff positions) 중 3b 또는 6c에 상기 이종원소가 위치한 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법에 있어서,

금속 산화물 전구체를 합성하는 단계;

상기 전구체, 도펀트 및 수산화 리튬으로 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 열처리한 다음 균일하게 분쇄하는 단계;

를 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체는 몰 농도가 1.0 내지 5.0 M인 전이금속 용액으로부터 형성되는 것인 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 전이금속 용액은 니켈 염, 코발트 염 및 망간 염 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 금속 산화물 전구체를 합성하는 단계에 있어, NaOH 수용액 및 암모니아수를 첨가하여 공침법을 수행하는 과정을 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 도펀트는 B 및 Sn 중 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제10항에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 17

제1항 내지 제10항에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 150 회의 충/방전 수행 후 하기 식 1로 계산되는 용량 유지율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[식 1]

n회 충/방전 시 용량 유지율(%) = (n회차 방전 시 용량/1회차 방전 시 용량) × 100

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 B 및 Sn이 도핑된 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] $Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O_2$, 통칭 NCM계 양극활물질은 높은 에너지밀도로 인해 가장 각광받는 양극 소재 중 하나이다. 특히, 에너지 밀도가 매우 중요한 전기차에 주로 사용되고 있으며, 주행거리를 더 확보하면서도 가격 경쟁력을 확보하기 위해 Co의 함량을 줄이는 동시에 Ni의 함량이 80% 이상인 양극에 관한 연구가 주로 진행되고 있다.

[0003] Ni-rich NCM(Ni의 함량이 높은 NCM계 양극활물질)은 에너지 밀도가 매우 높은 장점이 있으나, 전지에서 충/방전이 지속되면서 용량이 급격하게 감소하는 문제점이 있다. 이러한 문제점의 원인으로는 결정구조 붕괴, 산소 방출, 비활성 Ni^{4+} 생성, 전이금속 용출, 양이온 혼합 현상 및 활물질 표면에서 발생하는 전해액과의 부반응 등이 지목되고 있다.

[0004] Ni-rich NCM에서만 일어나는 4.2V 부근에서의 상변화로 인해 결정구조 내 c축의 급격한 감소가 발생하며, 이로 인한 활물질이 비등방성 격자 응력이 인가되고, 결국 산소 방출(oxygen release) 발생, 입자 파괴가 발생하고, 내부에 미세균열이 형성되어 활물질로써 기능하지 못하게 되어 용량 감소가 일어나게 된다.

[0005] 이러한 문제점을 해결하기 위해 양극 표면의 코팅 또는 화학적 도핑이 적용되고 있다. 표면 코팅은 NCM 입자의 표면에서 일어나는 전해액과의 부반응을 방지하기 위해 표면에 코팅 층을 만들어 NCM 입자와 전해액과의 직접적인 접촉을 피할 수 있다. 이러한 코팅 층으로는 금속 산화물(Al_2O_3, ZnO), phosphates($FePO_4$, $Ni(PO_4)_2$), 리튬 이온 전도체(Li_2TiO_3, Li_2SiO_3), 플루오르화 금속(AlF_3, LiF)를 사용한다.

[0006] 한편, 화학적 도핑은 결정 구조를 안정시킴으로써 용량 유지율을 개선시킬 수 있다. 주로 사용되고 있는 첨가제로는 B^{3+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Ti^{4+} 및 Sn^{4+} 등이 있으며, 충/방전시에 비활성 원소로써 결정구조를 유지하는 역할을 한다.

[0007] 최근 붕소의 도핑은 많은 연구에서 Ni-rich NCM의 용량유지율을 성공적으로 향상시켰다. 이는 산소와의 강한 결합 에너지를 기반으로 결정 구조를 충/방전 동안 안정하게 유지시켜주는 원리를 사용한다. 또한, 붕소 도핑의 경우 NCM의 일차입자의 모양을 변화시키는데, {010}면을 활성화시킴으로써 리튬 이온의 확산을 더 용이하도록 하는 효과가 있다.

[0008] 주석 도핑은 최근 Ni-rich NCM에서 사용되며, 다양한 연구 중에 있다. 고가의 양이온(high valent cation)인 주석 이온은 산소와 결합할 때, 산소가 가지는 전자를 강하게 당기는 역할을 한다. Ni-rich NCM에서 리튬 이온이 과잉으로 빠져나갈 때 불안정한 구조를 형성하게 되는데, 주석 이온이 산소와 강하게 결합하여 안정한 결정 구조를 유지시켜 준다.

[0009] 본 발명에서는 이러한 이종원소의 도핑을 통해 종래 Ni-rich NCM의 문제를 해결하는 한편, 두 가지의 이종원소를 동시에 도핑함으로써 양극활물질을 더욱 안정화하는 방법을 제공하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) (0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0096549호 (2018. 11. 20.)

(특허문헌 0002) (0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1583125호 (2014. 01. 06.)

(특허문헌 0003) (0003) 대한민국 등록특허공보 제10-2327052호 (2019. 11. 29.)

(특허문헌 0004) (0004) 미국 공개특허 2022-0181675 (2022. 06. 09.)

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) (0001) T. Weigel, F. Schipper, E. M. Erickson, F. A. Susai, B. Markovsky, and D. Aurbach, Structural and Electrochemical Aspects of LiNi0.8Co0.1Mn0.102 Cathode Materials Doped by Various Cations, ACS Energy Letters, 2019, 4, 2, 508-516.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 B 및 Sn이 도핑된 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0014] 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 양극활물질은 니켈의 함량이 10 내지 24 몰%이며, 코발트 및 망간을 포함하고, 이종원소가 도핑된 것일 수 있다.

[0015] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 결정 격자는 리튬 층과 전이금속 층이 교대로 적층되어 형성되는 Rhombohedral 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0016] 상기 이종원소는 B 및 Sn 중 선택되는 어느 하나 또는 둘 모두일 수 있으며, 후술하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법에서 사용하는 도펀트로부터 유래한 것일 수 있다. 이때, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 내에 리튬과 이종원소의 몰 비율이 리튬:이종원소=1:0.01 내지 0.10일 수 있다.

[0017] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 격자 파라미터(Lattice parameter)가 $2.8700<a<2.8800$, $14.1800<c<14.1900$ 일 수 있다. 이때, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 격자 파라미터의 비인 c/a가 4.930 내지 4.940인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 이와 같은 이종원소는 상기 Rhombohedral 구조 중 리튬 층 또는 전이금속 층 내의 사면체 자리에 도핑되어 위치하는 것일 수 있다. 또한, 상기 이종원소는 전이금속이 위치하는 팔면체 자리에 도핑되어 전이금속을 대체하여 위치하는 것일 수 있다.

[0019] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 와이코프 위치(Wyckoff positions) 중 3b 또는 6c에 상기 이종원소가 위치한 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0020] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법은 구체적으로, 금속 산화물 전구체를 합성하는 단계; 상기 전구체, 도펀트 및 수산화 리튬으로 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 열처리한 다음 균일하게 분쇄하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 상기 금속 산화물 전구체는 전이금속 용액으로부터 형성되는 것일 수 있다. 이때, 상기 전이금속 용액은 니켈 염, 코발트 염 및 망간 염 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 염의 음이온은 통상적으로 사용되는 음이온일 수 있으며, 예를 들어 SO_4^{2-}, Cl^- 및 NO^{3-}일 수 있다.

[0022] 위와 같은 전이금속 용액은 제조하고자 하는 리튬 이차전지의 양극활물질의 화학적 조성에 포함되는 전이금속의 염으로 구성된다.

[0023] 상기 금속 산화물 전구체를 제조하기 위한 상기 전이금속 용액의 몰 농도는 1.0 내지 5.0 M일 수 있다. 이러한 전이금속 용액을 제조한 다음, NaOH 수용액 및 암모니아수를 첨가하여 공침법을 수행함으로써 금속 산화물 전구체를 제조하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 도펀트는 제1도펀트 및 제2도펀트 중 선택되는 어느 하나 또는 둘의 혼합물을 포함하는 것이며, 상기 제1도펀트는 B를 포함하는 물질이고, 상기 제2도펀트는 Sn을 포함하는 물질일 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하며, 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0026] 상기 리튬 이차전지는 150 회의 충/방전 수행 후 하기 식 1로 계산되는 용량 유지율이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0027] [식 1]

[0028] n회 충/방전 시 용량 유지율(%) = (n회차 방전 시 용량/1회차 방전 시 용량) × 100

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 도핑된 이종원소를 통해 활물질의 결정구조를 안정시켜 전지의 충/방전 도중 발생할 수 있는 산소 또는 전이금속의 유출을 방지함으로써 전지의 충/방전에 따른 열화를 방지하여 수명을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 실시예 1, 비교예의 XRD(X-Ray Diffraction) 패턴을 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1 내지 3, 비교예의 XRD패턴을 나타낸 그래프이다.

도 3은 금속 산화물 전구체의 입자 크기 분포를 나타낸 그래프이다.

도 4는 금속 산화물 전구체의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다.

도 5는 비교예, 실시예 1 내지 3의 SEM 사진이다.

도 6은 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 관측한 실시예 1의 원소 분포를 나타낸 사진이다.

도 7은 EDS로 관측한 실시예 1의 원소 분포를 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1 및 비교예의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 그래프이다.

도 9는 실시예 1의 격자 구조를 나타낸 모식도이다.

도 10은 실시예 1 내지 3, 비교예로 제조한 전지의 성능을 측정한 그래프이다.

도 11은 실시예 1 및 비교예로 제조한 전지의 성능을 측정한 그래프이다.

도 12는 실시예 1 내지 3, 비교예로 제조한 전지의 dQ/dV를 나타낸 그래프이다.

도 13은 실시예 1 및 비교예로 제조한 전지의 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 측정하여 나타낸 나이퀴스트 플롯이다.

도 14는 충/방전 실험 후 실시예 1 및 비교예 전극을 분리하여 촬영한 SEM 사진이다.

도 15는 충/방전 중 실시간으로 측정한 실시예 1 및 비교예의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 16은 실시에 1 및 비교예의 충/방전 중 실시간 XRD 피크 패턴의 이동 경향과 충/방전 그래프를 동시에 나타낸 것이다.

도 17은 충/방전 실험 후 실시예 1 및 비교예 전극을 분리하여 XRD 패턴을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 18은 충/방전 실험 후 실시예 1 및 비교예 전극을 분리하여 XRD 패턴을 측정한 결과 중 Ni, B 및 Sn의 피크를 확대하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도

면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0033] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0034] 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 양극활물질은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하며, 특히 니켈의 함량이 10 내지 24 몰%일 수 있다. 이때, 상기 양극활물질 내 니켈의 함량은 바람직하게는 12 내지 24 몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 23 몰%일 수 있다.

[0035] 더욱 상세하게는, 본 발명에서 제공하는 양극활물질에서 도핑된 이종 원소를 제외한 화학식이 $Li(Ni_xCo_yMn_{1-x-y})O_2$인 경우, x는 $0.40 \leq x \leq 0.96$, y는 $0.01 \leq y \leq 0.30$이며, $x+y<1$일 수 있다. 이때, 바람직하게는 $0.48 \leq x \leq 0.96$, 더욱 바람직하게는 $0.80 \leq x \leq 0.96$일 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 양극활물질은 이종원소가 도핑된 것을 특징으로 한다.

[0037] 상기 이종원소는 B 및 Sn 중 선택되는 어느 하나 또는 둘 모두일 수 있으며, 후술하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법에서 사용하는 도펀트로부터 유래한 것일 수 있다.

[0038] 상기 이종원소 중 B는 양극활물질 중에 도핑됨으로써 산소와 강한 결합에너지를 가져, 충전 시 양극활물질에서 발생하는 리튬의 산화로 인해 야기될 수 있는 산소 방출을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0039] 또한, 상기 이종원소 중 Sn은 특히 본 발명에서와 같은 니켈이 고함량으로 포함된 양극활물질에서 효과가 뛰어난 것으로, 고가(high valent)의 양이온인 Sn^{4+} 이온이 산소와 결합할 때 산소의 전자를 강하게 당겨 산소가 방출되는 현상을 더욱 효과적으로 방지할 수 있다.

[0040] 나아가, 본 발명에서는 상기 B 및 Sn을 모두 도핑한 양극활물질을 제공하며, 이러한 도핑을 통해 니켈이 고함량으로 포함된 양극활물질에서 결정구조를 더욱 견고하게 유지하여 상변화에 의한 결정 내 비등방성 격자 응력을 약화시킴으로써 리튬 이차전지용 양극활물질의 수명을 증가시킬 수 있다.

[0041] 이와 같은 효과를 위해 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 리튬과 이종원소의 몰 비율이 리튬:이종원소=1:0.01 내지 0.10이 되도록 도핑된 것일 수 있다. 이와 같은 몰 비율을 유지함으로써 리튬이 과량 산화되어 결정구조에 빈 공간(vacancy)이 발생하더라도 산소의 방출을 방지할 수 있는 한편, 산소가 결정구조 내 잔류함으로써 활물질 내 전이금속과 산소 간의 전기적 인력이 강하게 작용하여 전이금속의 유출 역시 방지할 수 있다. 이때, 이종원소의 함량이 과도하게 높은 경우 격자구조가 변형될 수 있어 바람직하지 않을 수 있다. 상기 몰 비율은 바람직하게는 리튬:이종원소=1:0.01 내지 0.08, 더욱 바람직하게는 리튬:이종원소=1:0.01 내지 0.05일 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은 Rhombohedral 구조를 가지며, 더욱 구체적으로는 R-3m 공간군을 가진 층상형 구조일 수 있다. 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 더욱 상세한 구조는 도 9에서 시각적으로 확인할 수 있다.

[0043] 상기 이종원소는 이와 같은 Rhombohedral 구조 중 리튬 층 또는 전이금속 층 내의 사면체 자리에 도핑되어 위치하는 것일 수 있다. 구체적으로, B를 도핑하는 경우, B^{3+} 이온은 이온 반지름의 크기가 작으므로 전술한 바와 같은 리튬 층 또는 전이금속 층 내의 사면체 자리에 침입하여 위치할 수 있다. 이러한 사면체 자리는 리튬 층 및 전이금속 층 사이에 존재하는 산소와 맞닿은 곳에 위치하기 때문에 산소의 전자를 끌어당겨 산소의 방출을 방지할 수 있다.

[0044] 또한, B가 사면체 자리에 위치함으로써 전지의 충/방전 시 Ni^{2+}와 같은 전이금속 양이온이 리튬의 빈 자리로 이동하는 양이온 혼합 현상을 방지할 수 있다. 나아가, B는 산소와의 결합 에너지가 809 kJ/mol로 매우 강하기 때문에 충전 도중 빈 공간으로 인한 결정 구조가 붕괴될 수 있는 문제점을 방지할 수 있다.

[0045] 상기 이종원소는 전이금속이 위치하는 팔면체 자리에 도핑되어 전이금속을 대체하여 위치하는 것일 수 있다. 구체적으로, Sn을 도핑하는 경우, 전이금속 층 내 전이금속의 팔면체 자리가 Sn으로 치환되는 것일 수 있다.

[0046] Sn은 4가의 고가 양이온으로, 산소 원자의 전자를 전이금속 층 쪽으로 끌어당긴다. 이를 통해 산소 원자 간의

반발력을 줄여 산소 방출 현상을 방지할 수 있고, 결정 구조에 인가되는 응력을 줄이며, 나아가 미세 균열이 형성되는 현상을 방지할 수 있다.

[0047] 또한, Sn을 도핑하는 경우 양극활물질 일차입자의 형상이 막대모양으로 형성될 수 있는데, 이와 같은 일차입자는 리튬 이온의 확산에 필요한 에너지가 줄어들어 이차전지의 성능과 수명에 바람직한 영향을 갖는다.

[0048] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 격자 파라미터(Lattice parameter)가 2.8700<a<2.8800, 14.1800<c<14.1900일 수 있다. 이때, 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 격자 파라미터의 비인 c/a가 4.930 내지 4.940인 것을 특징으로 할 수 있다. 이와 같은 특징은 상기 리튬 이차전지용 양극활물질에 도핑되는 B가 사면체 자리에 위치하여 c축의 성장이 억제되고 a축의 성장을 촉진하게 됨으로써 나타난다.

[0049] 상기 리튬 이차전지용 양극활물질은 와이코프 위치(Wyckoff positions) 3b 또는 6c에 상기 이종원소가 위치한 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 이종원소 중 Sn은 3b, B는 6c에 위치하는 것일 수 있다. 이때, 각 이종원소의 원자 좌표(atomic coordinate)는 Sn의 경우 x=0, y=0, z=0.5, B의 경우 x=0, y=0, z=0.123일 수 있다.

[0050] 위와 같은 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법은 구체적으로, 금속 산화물 전구체를 합성하는 단계; 상기 전구체, 도펀트 및 수산화 리튬으로 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 열처리한 다음 균일하게 분쇄하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0051] 상기 금속 산화물 전구체는 전이금속 용액으로부터 형성되는 것일 수 있다. 이때, 상기 전이금속 용액은 니켈 염, 코발트 염 및 망간 염 중 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 이때, 상기 염의 음이온은 통상적으로 사용되는 음이온일 수 있으며, 예를 들어 $SO4^{2-}$, Cl^{-} 또는 NO^{3-}일 수 있다.

[0052] 위와 같은 전이금속 용액은 제조하고자 하는 리튬 이차전지의 양극활물질의 화학적 조성에 포함되는 전이금속의 염으로 구성되는 것일 수 있다. 바람직하게는 각각 $NiSO_4^{2-}$, $CoSO_4^{2-}$ 및 $MnSO_4^{2-}$와 같은 황산염일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 $NiSO_4^{2-}$, $CoSO_4^{2-}$ 및 $MnSO_4^{2-}$를 모두 포함하는 것일 수 있다.

[0053] 상기 금속 산화물 전구체를 제조하기 위한 상기 전이금속 용액의 몰 농도는 1.0 내지 5.0 M일 수 있다. 이때, 몰농도가 상기한 범위를 벗어나는 경우 금속 산화물 전구체의 수율이 낮거나, 균질하게 혼합되지 않을 수 있어 좋지 않다. 특히 바람직하게는, 상기 전이금속 용액의 농도가 2.0 내지 3.0 M일 수 있다.

[0054] 이러한 전이금속 용액을 제조한 다음, NaOH 수용액 및 암모니아수를 첨가하여 공침법을 수행함으로써 금속 산화물 전구체를 제조하는 것일 수 있다. 상기 공침법은 통상적으로 사용되는 공침 반응기 내에서 수행하는 것일 수 있으며, 교반속도 및 온도는 전이금속 용액 내 전이금속 이온 간의 몰 비율에 따라 조절되는 것일 수 있으며, 대기압과 유사하거나 10 mbar 이내의 양압으로 유지되는 질소 또는 아르곤 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 공침법은 4 내지 12 시간 동안 수행하는 것이 바람직하며, pH는 10.0 내지 12.0을 유지하는 것이 바람직하다.

[0056] 상기 도펀트는 제1도펀트 및 제2도펀트 중 선택되는 어느 하나 또는 둘의 혼합물을 포함하는 것으로, 상기 제1도펀트는 B를 포함하는 물질이며, 구체적인 일 예시로는 H_3BO_3와 같은 물질일 수 있다. 또한, 상기 제2도펀트는 Sn을 포함하는 물질로, 구체적인 일 예시로는 Sn 금속을 사용하는 것일 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하며, 나아가 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0058] 상기 리튬 이차전지용 양극은 전술한 리튬 이차전지용 양극활물질, 도전재, 바인더 및 양극 집전체를 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로써, 화학적 안정성이 뛰어나며 전자 전도성을 갖는 것을 사용한다. 구체적인 예로는 흑연, 카본 블랙, 슈퍼 피, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 풀러렌 및 비정질탄소 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연 및 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전

도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이 중 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] 상기 바인더는 양극활물질, 도전재 및 양극집전체 간에 접착성을 부여하는 것으로, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로스, 재생 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(S-EPDM), 스타이렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 또는 이들의 공중합체, 알긴 등을 들 수 있으며, 이 중 선택된 어느 하나 이상이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되지는 않는다.

[0061] 상기 양극 집전체는 양극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하는 것으로, 알루미늄박 또는 알루미늄 메쉬와 같은 형태로 가공된 알루미늄으로 이루어진 것일 수 있다.

[0062] 상기 리튬 이차전지는 전술한 양극, 음극, 전해질 및 분리막을 포함하는 것일 수 있다.

[0063] 상기 음극은 음극활물질 및 음극 집전체를 포함하는 것일 수 있다.

[0064] 상기 음극활물질은 리튬 이온을 리튬으로 환원하여 저장하는 매체로써, 천연흑연, 인조흑연(MCMB 등), 하드 카본 및 소프트 카본, 그래핀, 카본나노튜브, 플러렌 등의 카본계 물질; 실리콘, 실리콘 카본 복합체, 실리콘산화물 (SiO, SiO_x), 실리콘산화물 카본 복합체, 실리카 및 실리케이트 등의 실리콘계 물질; 및 리튬 금속, $Li_4Ti_5O_{12}$, 금속산화물 (금속=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, W 등); 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 음극활물질이라면 사용이 가능하며, 반드시 상기 예시에 제한받지는 않는다.

[0065] 상기 음극에 사용하는 바인더 및 도전재는 전술한 양극의 경우와 동일하기에 중복되는 설명은 생략한다.

[0066] 상기 집전체는 전술한 양극의 경우와 용도 및 구성은 동일하나, 특히 음극을 위한 집전체로 구리를 사용하는 것일 수 있다.

[0067] 상기 음극 집전체는 음극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하는 것으로, 동박 또는 구리 메쉬와 같은 형태로 가공된 구리로 이루어진 것일 수 있다.

[0068] 상기 전해질은 리튬염과 이를 포함하는 혼합 유기용매, 고분자 매트릭스 또는 전고체 전해질로 이루어진 것일 수 있다.

[0069] 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiC_6H_5SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. $LiN(FSO_2)_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 0 또는 자연수), LiCl, LiI, LiSCN, $LiB(C_2O_4)_2$, $LiF_2BC_2O_4$, $LiPF_4(C_2O_4)$, $LiPF_2(C_2O_4)_2$, 및 $LiP(C_2O_4)_3$ 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 상기 혼합 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트계로 이루어진 군; 플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌 카보네이트, 플루오로프로필렌 카보네이트 등의 플루오르화 환형 카보네이트계로 이루어진 군; 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 선형 카보네이트계로 이루어진 군;에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 상기 리튬염을 포함하는 혼합 유기용매로 이루어진 전해질의 농도는 당업계에서 통상적으로 사용되는 수준으로 조절될 수 있으며, 구체적으로 예를 들면 리튬염의 농도는 0.1 내지 60M, 더욱 바람직하게 0.5 내지 2M일 수 있다.

[0072] 상기 혼합 유기용매는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0073] 상기 첨가제는 CEI(Cathode-Electrolyte Interface) 또는 SEI(Solid-Electrolyte Interface)를 직접 형성하거나 보조하는 역할을 수행하거나, HF, PF_5와 같은 활성 물질의 제거, 과충전 방지, 난연성 향상, 리튬의 환원 침적 균일화, 이온의 용매화 에너지 감소 및 집전체 부식 방지와 같은 목적을 위해 첨가되는 것으로, 당업계에 기 공지된 물질이라면 제한없이 사용이 가능하다.

[0074] 상기 첨가제의 함량은 원하는 물성에 따라 0.01 내지 10 중량% 범위 내에서 조절할 수 있다.

[0075] 상기 전해질은 전지의 기계적 물성 또는 고온 안정성을 향상시키기 위해 상기 고분자 전해질 매트릭스를 포함할 수 있으며, 구체적으로 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타아크릴레이트(polymethacrylate), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinyledene fluoride, PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌(polyhexafluoro propylene, PHFP), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide, PPO), 폴리디메틸 실록세인(polydimethyl siloxane), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile) 및 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride, PVC), PEGDME 등의 고분자 중합체 및 이를 혼합한 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 기 공지된 리튬 이차전지용 고분자 물질이라면 제한되지 않는다.

[0076] 상기 고분자 매트릭스는 서로 가교하기 위한 가교 단위체를 포함할 수 있다.

[0077] 상기 전고체 전해질은 상기 고분자 매트릭스와 상기 리튬염의 복합체로 이들을 혼합한 형태이며, 이를 구성하는 성분은 전술한 고분자 매트릭스 및 리튬염의 성분과 같으므로 중복되는 설명은 생략한다.

[0078] 상기 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용하는 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 다공성 폴리올레핀 박막; 폴리아크릴레이트 및 폴리아크릴로나이트릴 등의 고분자 섬유로 이루어진 부직포; 및 세라믹으로 코팅한 다공성 폴리올레핀 박막;을 들 수 있다.

[0079] 단, 전술한 전해질 중 고분자를 포함함으로써 박막(film) 형태를 가지면서 양극과 음극을 분리할 수 있는 물성을 갖는 경우 분리막을 포함하지 않을 수 있다.

[0080] 상기 리튬 이차전지는 하기 식 1로 계산되는 용량 유지율이 100회의 충/방전 수행 후 85% 이상, 150 회의 충/방전 수행 후 80% 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0081] [식 1]

[0082] n회 충/방전 시 용량 유지율(%) = (n회차 방전 시 용량/1회차 방전 시 용량) × 100

[0084] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0085] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.

[0087] **[금속 산화물 전구체의 제조]**

[0088] $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$가 2.5 M(몰비율 Ni:Co:Mn = 0.92 : 0.03 : 0.05)이 되도록 계량하여 전이금속 용액을 제조하였다. 상기 전이금속 용액, 4.0 M 농도의 NaOH 용액 및 14.8 M 농도의 암모니아수를 공침 반응기 내부로 주입하였다. 공침 반응기를 800 RPM, 48 ℃로 조절하여 반응기 내부에 지속적으로 질소를 주입하여 질소 분위기를 유지하고, pH는 11.2로 유지면서 총 7 시간 동안 반응을 수행하였다. 이후 진공 여과 장치를 사용하여 침전물을 여과한 후 증류수를 사용하여 잔류 이온을 제거하여 $Ni_{0.92}Co_{0.03}Mn_{0.05}(OH)_2$ 전구체를 수득하였다.

[0089] **[실시예 1] - BS-NCM (B-Sn-doped NCM)**

[0090] $Ni_{0.92}Co_{0.03}Mn_{0.05}(OH)_2$ 전구체를 건조한 다음, 전구체, H_3BO_3, Sn 및 $LiOH \cdot H_2O$을 표 1과 같은 몰 비율로 혼합하였다. 전기로를 400 ℃로 예열하고, 산소 분위기에서 740 ℃로 열처리하였다. 이후 반응이 완료된 활물질을 균일하게 분쇄하였다.

[0091] **[실시예 2] - B-NCM (B-doped NCM)**

[0092] 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 수행하되, Sn을 제외하였고, 표 1과 같은 몰 비율을 유지하였다.

[0093] **[실시예 3] - S-NCM (Sn-doped NCM)**

[0094] 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 수행하되, H_3BO_3을 제외하고, 표 1과 같은 몰 비율을 유지하였다.

[0095] **[비교예] - P-NCM(Pristine NCM)**

[0096] 모든 과정을 실시예 1과 동일하게 수행하되, H_3BO_3 및 Sn을 제외하고, 표 1과 같은 몰 비율을 유지하였다.

표 1

[0097]

몰 비(ratio)	금속 산화물 전구체	$LiOH \cdot H_2O$	Sn	H_3BO_3
실시예 1	1.0	1.02	0.01	0.01
실시예 2	1.0	1.02	-	0.01
실시예 3	1.0	1.02	0.01	-
비교예	1.0	1.02	-	-

[0098] **[특성평가방법]**

[0099] A. 활물질의 결정구조 및 표면 분석

[0100] 합성된 실시예 1 내지 3 및 비교예의 결정구조를 XRD(X-ray Diffraction) 및 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)로 조사하는 한편, 활물질의 표면을 SEM(Scanning Electron Microscope) 및 EDS(Energy-Dispersive Spectroscopy)으로 조사하였다.

[0101] 도 1 및 2를 참조하면, 합성된 활물질이 층상구조를 갖도록 합성된 것을 알 수 있으며, 도핑된 실시예 1 내지 3의 경우 다른 불순물에 의해 발생하는 피크가 없으며, 2차 상 역시 형성되지 않아, 모든 활물질이 R-3m space group(JCPDS No. 85-1968)의 층상 구조를 갖도록 합성되었음을 알 수 있다.

표 2

[0102]

	a(Å)	c(Å)	V($Å^3$)	c/a	Ni^{2+} ratio	R_{wp}(%)
실시예 1	2.874	14.1842	101.462	4.9354	6.10%	4.34
비교예	2.8675	14.1788	100.969	4.9447	1.50%	5.1

[0103] 표 2를 참조하면, 상기 XRD 데이터를 통해 계산된 실시예 1 및 비교예의 결정학적 매개변수들의 값을 확인할 수 있다. 이때, Ni^{2+} ratio는 전체 Ni 중 2가 이온의 몰분율을 나타낸 것이다.

[0104] 또한, 비교예의 경우 명확하게 피크가 분리되어 있으나, 실시예 1 내지 3은 피크가 분리가 감소하여, 도핑 원소로 인해 Li-O-TM 배열을 감소시켰음을 유추할 수 있다. 또한, 종래 Sn을 도핑하는 경우 발생하는 Li_2SnO_3 피크가 형성되지 않아 불순물 상이 형성되지 않았음을 알 수 있다.

[0105] 도 3을 참조하면, $Ni_{0.92}Co_{0.03}Mn_{0.05}(OH)_2$ 전구체의 입경 분포를 확인할 수 있으며, 중간입경(d_{50})이 11.48㎛인 것을 확인할 수 있다.

[0106] 도 4를 참조하면, $Ni_{0.92}Co_{0.03}Mn_{0.05}(OH)_2$ 전구체의 표면 및 모폴로지를 확인할 수 있다. 상기 전구체는 얇은 판 형태의 일차 입자로 구성되며, 상기 일차 입자의 응집을 통해 구형에 가까운 이차 입자를 형성하였다.

[0107] 도 5를 참조하면, 실시예 1의 입자가 긴 막대모양으로 제조되었으며, 매우 부드러운 표면을 갖는 것을 알 수 있다. 실시예 2의 경우 입자의 크기와 모양이 비교예와 유사하나, 붕소의 도핑으로 인해 입자의 모양이 긴 막대모양으로 변화한 것을 알 수 있다. 실시예 3의 경우 입자의 크기나 모양은 비교예과 유사하나, 주석의 도핑으로 인해 표면이 부드러워진 것을 알 수 있다. 비교예는 부드럽지 않은 표면을 가지며, 용융된 것처럼 보이는 일차 입자의 모습을 확인할 수 있다.

[0108] 도 6을 참조하면, 실시예 1의 각 원소들의 분포를 시각적으로 확인할 수 있다. EDS 스펙트럼을 통해 각 원소의 비율을 조사한 결과, 실시예 1은 Ni>0.9 이상이며, Co, Mn 및 Sn은 모두 소량 검출되었다. 도 7을 참조하면 이러한 원소의 분포를 더욱 상세하게 확인할 수 있다.

[0109] 도 8을 참조하면, 실시예 1과 비교예 간의 결합 에너지를 비교할 수 있다. 실시예 1의 $2p_{3/2}$ 결합 에너지는 855.1 eV, 비교예는 855. 2eV로 큰 차이가 나타나지는 않았으며, 실시예 1은 B 및 Sn의 결합 에너지가 발생하여, B 및 Sn이 결정구조에 관여하는 형태로 알맞게 도핑되었음을 알 수 있다.

[0110] 도 9는 R-3m 구조의 모식도로써, 팔면체가 쌓여있는 층상 구조를 나타낸다. B^{3+}는 크기가 작아 침입형 자리에 위치하며, 리튬 층 내의 사면체 또는 전이 금속 내의 사면체에 위치할 수 있다. 대부분의 도핑 원소는 전이 금속 이온 자리로 들어가나, 붕소와 같은 원소는 침입형 자리에 위치함으로써 강한 결합 에너지로 산소를 붙잡을 수 있다.

[0111] 전지의 충방전 도중 발생할 수 있는 Ni^{2+} 이온은 Li^{+}와 이온의 크기가 비슷하여 전지의 충방전 시 Ni^{2+} 이온이 리튬의 빈 자리로 이동하는 양이온 혼합이 발생하게 되나, 전술한 바와 같이 붕소가 침입형 자리에 위치함으로써 이러한 이동의 장애물 역할을 함으로써 양이온 혼합의 발생을 줄일 수 있다.

[0112] 또한, Sn^{4+} 이온은 금속 이온의 자리를 대체하는 치환형 도핑으로, 충/방전 시 비활성을 나타내며 산소와 결합력이 매우 강력하여 결정 구조를 더욱 안정적으로 유지할 수 있다. 특히, 니켈이 고함량으로 포함된 양극에서는 전자 밀도를 전이금속 층 방향으로 증가시킴으로써 산소 원자들 간의 반발력을 줄이는 효과가 있다. 이러한 특성으로 인해 4.2 V 구간에서 발생하는 활물질의 격자 상수 c 축 감소에 의한 구조 붕괴 위험을 경감할 수 있고, 비등방성 격자 응력을 줄일 수 있어, 종래 니켈이 고함량으로 포함되는 NCM 전극의 격자 구조의 문제점을 개선할 수 있다.

[0113] B. 전기화학적 성능 평가

[0114] 도전재로써 덴카 블랙, 바인더로 PVDF(polyvinylidene difluoride)를 사용하며, 양극:도전재:바인더의 중량비가 8:1:1이 되도록 혼합하여 슬러리를 제조하였다.

[0115] 슬러리를 알루미늄 포일에 도포하고 120 ℃를 유지하는 오븐에서 24시간 동안 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

[0116] 실시예 1 내지 3, 비교예로 제조된 양극과 리튬 칩을 사용하여 산소 및 수분이 제거된 글로브 박스 내에서 2032 코인 전지를 제조하였다. 이때, 전해질은 $LiPF_6$를 EC(Ethylene Carbonate) : DMC(diMethyl Carbonate) : EMC(EthylMethyl Carbonate)가 1:1:1의 부피비를 갖도록 혼합된 유기용매에 1.0 M 용액이 되도록 제조하여 사용하였으며, 분리막은 두께가 15 ㎛인 다공성 폴리프로필렌을 사용하였다.

[0117] 제조된 전지를 20 mA/g cc로 2 사이클 동안 충/방전한 다음, 200 mA/g cc로 150 사이클까지 충/방전을 수행하였다.

[0118] 도 10을 참조하면, 각 전지의 충/방전 프로파일을 확인할 수 있다. 비교예는 용량이 빠르게 감소되는 경향을 보이며, 이는 종래에 보고된 바와 같이 표면에서의 전해액 부반응, 급격한 부피 변화로 인한 결정구조 붕괴, 산소 방출, 비활성 Ni^{4+} 발생, 양이온 혼합 및 전이금속 용출과 같은 문제로 인한 것이다.

[0119] 반면, 실시예 1 내지 3은 비교예보다 초기 용량이 조금 낮았으나, 용량이 감소하는 경향이 보다 적은 것을 알 수 있다.

[0120] 표 3을 참조하면 이러한 용량 감소 경향을 더욱 자세하게 알 수 있다.

표 3

[0121]

	Specific Capacity (mAh/g)					용량 유지율(%)	
	1st	10th	50th	100th	150th	100th	150th
실시예 1	200.0	173.2	163.6	157.7	151.0	91.1	86.9
실시예 2	200.3	182.3	173.5	157.5	146.8	88.9	82.9
실시예 3	200.1	193.0	187.2	167.0	143.6	90.9	78.2
비교예	205.1	185.9	171.2	153.4	136.4	82.4	73.3
용량 유지율(%) = n회 충/방전 시 용량 유지율(%) = (n회차 방전 시 용량/1회차 방전 시 용량) × 100							

[0122] 즉, 비교예는 초기 용량이 높으나, 100번째 방전 시 용량 유지율이 82.4%, 150번째 방전 시에는 73.3%로 가장

낮았고, 실시예 1 내지 3은 100번째 방전 시 용량 유지율이 모두 85% 이상, 150번째 방전 시 용량 유지율이 모두 75% 이상으로 우수한 것을 알 수 있다.

[0123] 도 11을 참조하면, 비교예와 실시예 1의 사이클 횟수에 따른 충/방전 프로파일의 변화 및 비용량 변화를 확인할 수 있다. 비교예와 실시예 1은 초기 용량은 비슷하지만, 사이클이 거듭될수록 실시예 1의 용량이 더욱 잘 유지되는 것을 알 수 있으며, 율속을 높인 경우에도 실시예 1이 더욱 높은 용량을 갖는 것을 알 수 있다.

[0124] 도 12에 나타낸 dQ/dV 그래프를 통해 충방전 동안 리튬 이온이 삽입과 탈리되면서 일어나는 NCM의 구조 변화와 싸이클 이후의 전극의 분극 정도를 알 수 있다. 비교예는 충방전 동안 세 가지 산화/환원 peak이 나타나면서 상전이가 일어난다. 먼저 Hexagonal 층상 구조(H1)에서, Monoclinic 상(M)으로의 변화와 순차적으로 두 개의 다른 Hexagonal 상(H2, H3)로의 상전이가 발생한다. 특히 H2-H3로 상전이가 발생할 때, 결정 구조 내 c 축의 급격한 수축으로 인한 기계적인 응력이 발생한다. 비교예는 이로 인한 활물질 표면의 미세 균열 형성과 입자 내부로의 전해액 침투, 비활성의 Ni^{4+} 발생, 산소방출(oxygen release)로 인한 결정 구조 불안정성을 야기하게 되며 용량 감소의 주된 원인이 된다.

[0125] 도 12에서 나타나는 dQ/dV 그래프에서, 3사이클의 3.6-3.7 V 부근에서 피크 강도가 가장 높게 나타났으나, 150 사이클 이후에는 크게 감소된 것을 알 수 있다. 또한 150 사이클 후에는 H1에서 M으로의 상전이 피크가 분극으로 인해 +0.04V 만큼 쉬프팅하였다.

[0126] 또한, 150 사이클 이후 각각 -0.01V, +0.08V, +0.07V 만큼 쉬프팅한 산화 환원 피크가 나타났다. 주석을 첨가한 실시예 1 및 3은 싸이클 후에 커다란 과전압을 가지며 높은 분극을 보여주었고, 실시예 1의 분극으로 인한 변화량은 실시예 2 및 실시예 3의 변화량의 합과 유사하였다.

[0127] 실시예 1 및 3의 경우, 150 사이클 후에도 H1에서 M으로 상전이 피크가 감소되는 정도가 비교예보다 현저히 작았다. 이는 붕소를 통해 변화된 긴 막대모양 일차입자가 리튬 이온의 확산에 영향을 끼치며, 사이클이 상당히 진행된 이후에도 리튬 이온이 더 쉽게 삽입/탈리가 가능하기 때문이다. 또한, 150 사이클에서 실시예 1 및 실시예 2의 경우 방전 시에 H2가 H3으로 상전이되는 피크가 쉬프팅되었지만, 피크의 강도는 거의 감소되지 않았다. 이를 통해 붕소가 첨가된 NCM의 경우 비가역적인 H2-H3 상변화가 상당히 유지되었으며, 이는 향상된 싸이클 특성과도 일치하며, 붕소 도핑의 효과를 알 수 있다.

[0128] 도 13을 참조하면, 실온에서 100 kHz~10 mHz 범위에서 측정한 비교예와 실시예 1의 임피던스를 나타낸 나이퀴스트 플롯을 확인할 수 있다. 회로모델은 회로저항(Rs), 일정 위상 요소(CPE1, CPE2), 표면막저항(Rf), 전하이동저항(Rct), Warburg coefficient(W)로 구성되며, 각 매개변수의 계산값은 표 3에 나타난 바와 같다.

표 4

[0129]

	R_s	R_f	R_{ct}	$D_{Li+}(cm^2 s^{-1})$
실시예 1	3.06	14.54	606.529	5.72×10^{-10}
비교예	3.16	25.79	616.39	1.22×10^{-10}

[0130] 표 3에서, 비교예의 벌크 저항(R_s) 값은 실시예 1과 거의 차이가 없었으나, 표면의 계면 저항(R_f)은 약 2배 가량 높은 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 실시예 1의 표면에 위치하는 도펀트(B, Sn)가 전도성이 높아 계면 저항을 감소시켰기 때문이다. 또한, 전자 전이 저항(R_{ct}) 역시 실시예 1이 비교예보다 낮았으며, 붕소 도핑으로 인해 막대형으로 변화된 일차 입자가 리튬 이온 이동을 활성화할 수 있어 실시예 1의 리튬 이온 확산계수(D_{Li+})가 더 높게 나타난 것을 확인할 수 있다.

[0131] 상기 리튬 이온 확산계수(D_{Li+})는 하기의 계산식을 따라 계산되었다.

[0132] [계산식]

[0133] $$D_{Li+} = R^2T^2/2n^4F^4A^2C^2\sigma^2$$

[0134] 여기서 R은 기체 상수, T는 절대 온도, n은 반응에 참여하는 전자 수, F는 패러데이 상수, A는 면적 음극, C는

재료의 리튬 이온의 농도, σ는 임피던스의 실수부(Z`)와 관련된 Warburg 계수다.

[0135] 리튬 이온 확산계수(D_{Li+})를 계산한 결과, 실시예 1의 확산계수가 5.72×10^{-10} cm^2 s^{-1}로, 비교예의 1.22×10^{-10} cm^2 s^{-1}보다 높은 확산속도를 보였다. 즉, 전술한 바와 같이, 주석을 도핑함으로써 전도도가 향상되며, 붕소 도핑을 통한 일차입자의 형태 변화로 인해 전자와 리튬 이온의 이동이 촉진되고 높은 확산 속도를 갖는 것을 알 수 있다.

[0136] 도 14를 참조하면, 150 사이클 이후의 실시예 1 및 비교예 전극의 SEM 이미지를 확인할 수 있다. 이때, 실시예 1 및 비교예 전극은 탄소 화합물, PVdF, 전해질 및 CEI의 혼합물로 추정되는 물질로 뒤덮인 불명확한 모폴로지를 보이며, 비교예 전극에서는 초기와 같은 등축형 일차 입자를 발견하기 어려웠으나, 실시예 1에서는 초기와 유사한 긴 막대모양의 일차 입자가 식별되는 것을 알 수 있다.

[0137] 도 15를 참조하면, 충방전 과정에서 양극 활물질의 결정 구조의 변화를 직접 관찰하기 위해, 충방전과 동시에 in-situ XRD 측정을 수행한 결과를 확인할 수 있다. 그중에서도 (003)으로 특정된 피크는 초기 충전 동안 더 낮은 각도로 이동하고, 4V보다 높은 전압에서는 H2 및 H3으로의 위상 변화가 발생하여 2Θ가 다시 고각으로 이동하며, 방전 시 충전과 반대되는 방향으로 되돌아감으로써 가역적인 변화인 것을 확인할 수 있다.

[0138] 도 16을 참조하면, 충방전 과정에서 a, c 축의 변화를 확인할 수 있다. 한편, c축은 H1-M-H2에서 a축에 비해 크게 증가하였다. 이는 리튬 이온이 탈리되면서 Fig. 2와 같이 산소 사이의 반발력으로 인해 (003) 면 사이의 간격이 늘어났기 때문이다. 그러나 리튬이 과도하게 빠져나감에 따라 리튬층이 붕괴되고 원자 재배열이 O1 구조로 발생하면서 c축의 길이가 급격히 감소한다. 즉, 실시예 격자 매개변수의 변화는 비교예와 유사한 경향을 나타냈지만 c축 상의 변화가 더 큰 것을 알 수 있다. 이때, H2 구조로 변하기까지의 c축의 증가량은 실시예에서 0.19Å인 반면, 비교예에서는 0.21Å였으며, H2 구조로의 변화 후 격자 수축은 실시예에서 0.62Å, 비교예에서 0.58Å였다. 이는 도핑된 이종 원소의 강한 결합에너지를 통해 산소 원자와 산소 방출 사이의 반발력을 억제함으로써 c축 증가 및 H2 구조 변형 이후의 c축 감소폭이 줄어들었음을 나타낸다.

[0139] 도 17을 참조하면, 비교예와 실시예 1의 NCM 피크 중 불순물 피크가 존재하지 않으며, 2차 상 역시 형성되지 않은 것을 알 수 있다. 그러나, 비교예의 경우 (003) 면의 결정 파괴로 인해 Shoulder 피크가 형성되며, 실시예 1의 경우 이와 같은 구조 변화가 발생하지 않은 것을 알 수 있다.

[0140] 도 18을 참조하면, 실시예 1에서 충/방전 사이클 이후에도 B 및 Sn이 잔존하고 있고, 도핑된 위치에서 벗어나지 않았음을 알 수 있다.

표 5

[0141]

		Ni^{2+} ratio (%)	Ni^{3+} ratio (%)
사이클 전	실시예 1	26	74
	비교예	30	70
사이클 후	실시예 1	45	55
	비교예	57	43

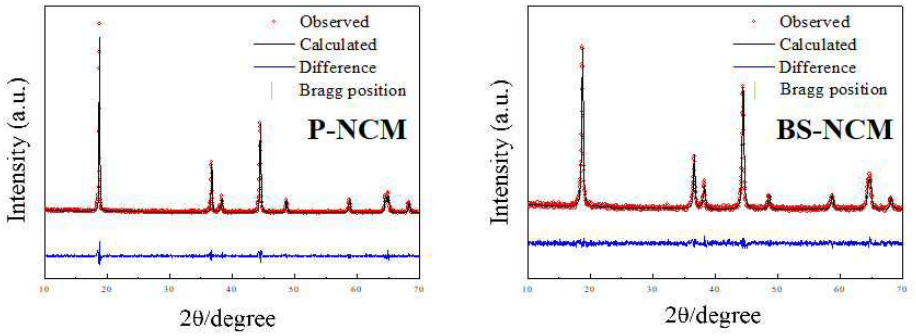
[0142] 표 5를 참조하면, 충/방전 사이클 전후 Ni 이온의 분율 변화를 확인할 수 있다. 이때, Ni^{2+}는 충/방전 과정에서 니켈 산화물(Ni-O) 형성하며, 이와 같은 구조는 안정된 암염 구조를 갖지만, 전기화학적으로 부동태에 가까워 용량감소를 유발한다. 즉, 실시예 1의 Ni^{3+} 비율이 비교예보다 높게 유지됨으로써 니켈 산화물의 형성을 억제하였음을 알 수 있다.

[0144] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

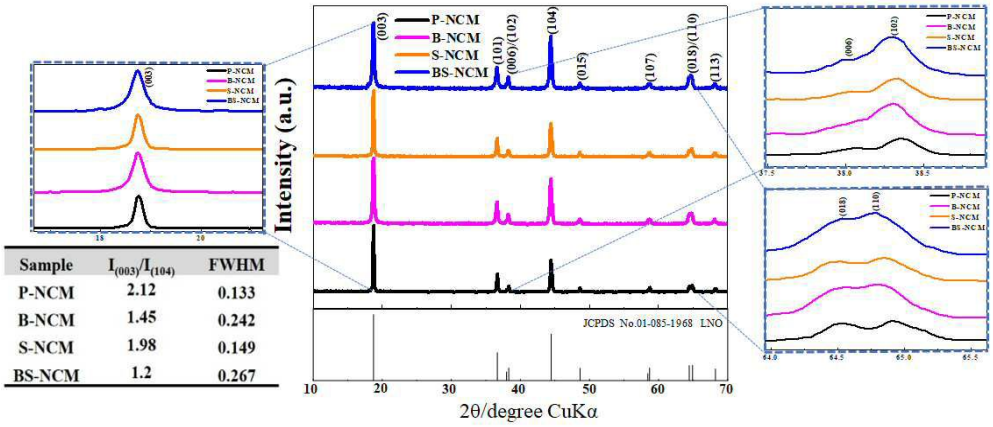
[0145] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1

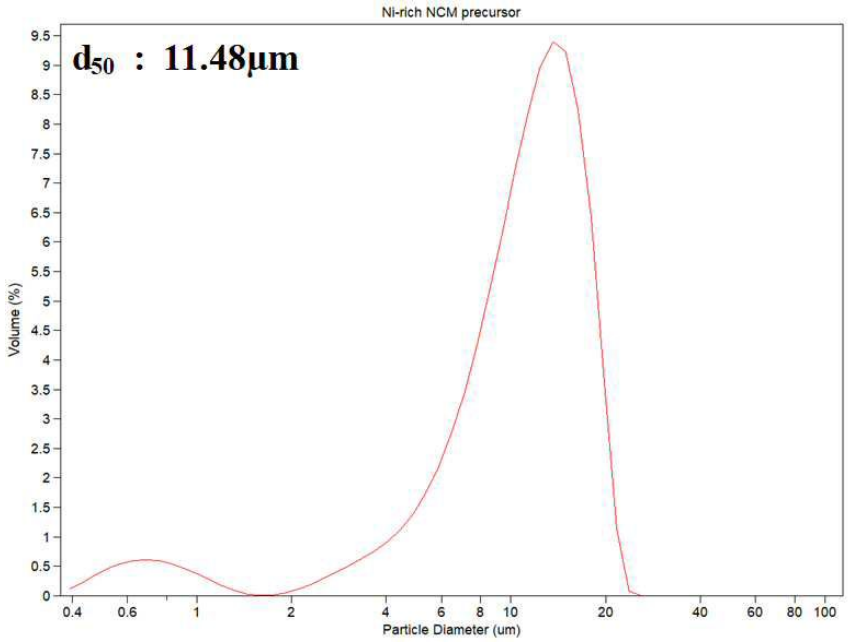


도면2

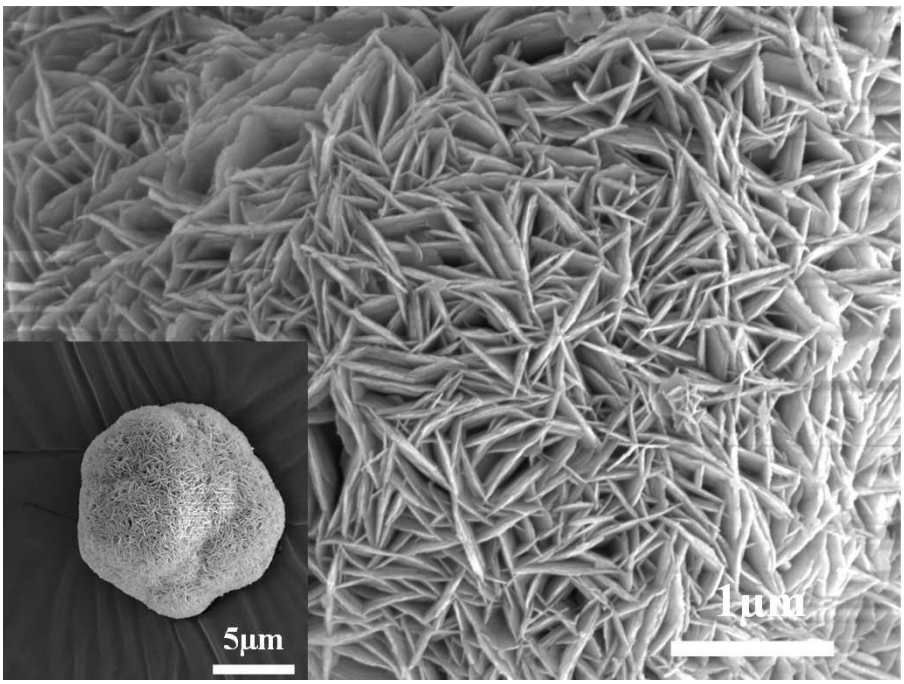


Sample	$I_{(003)}/I_{(104)}$	FWHM
P-NCM	2.12	0.133
B-NCM	1.45	0.242
S-NCM	1.98	0.149
BS-NCM	1.2	0.267

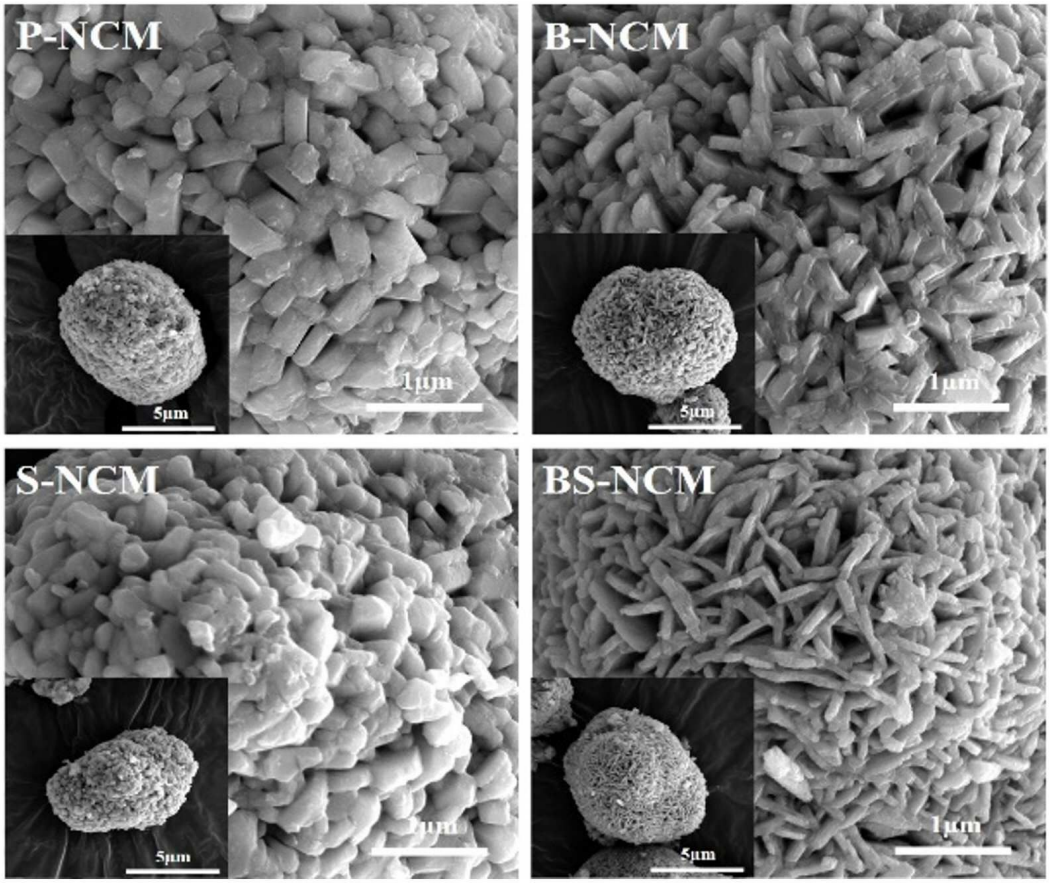
도면3


Ni-rich NCM precursor
d50 : 11.48μm
Volume (%)
Particle Diameter (um)
0.4
0.6
1
2
4
6
8
10
20
40
60
80
100

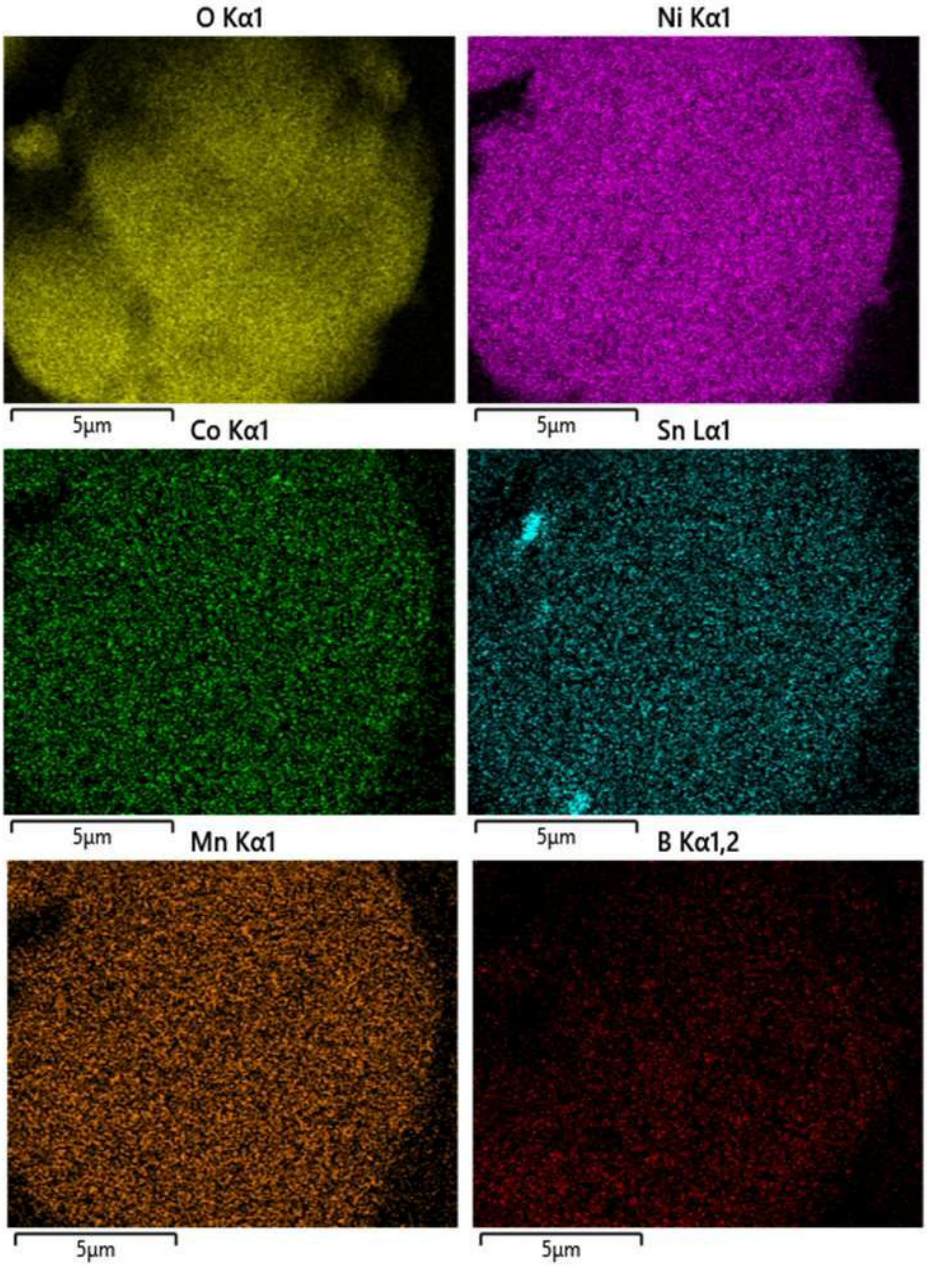
도면4


5μm
1μm

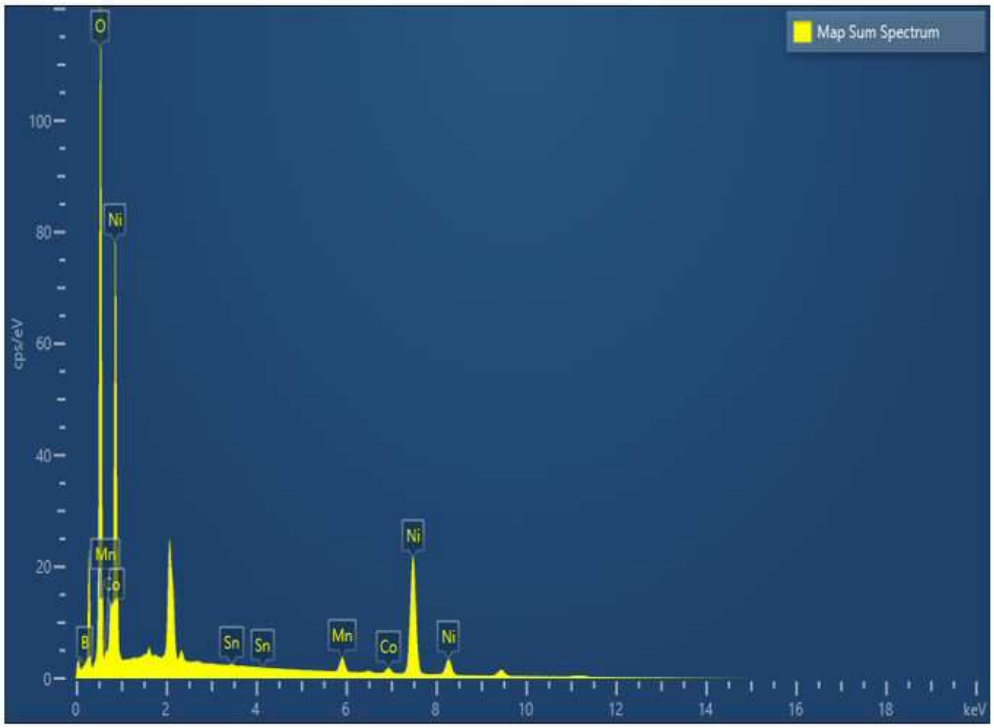
도면5



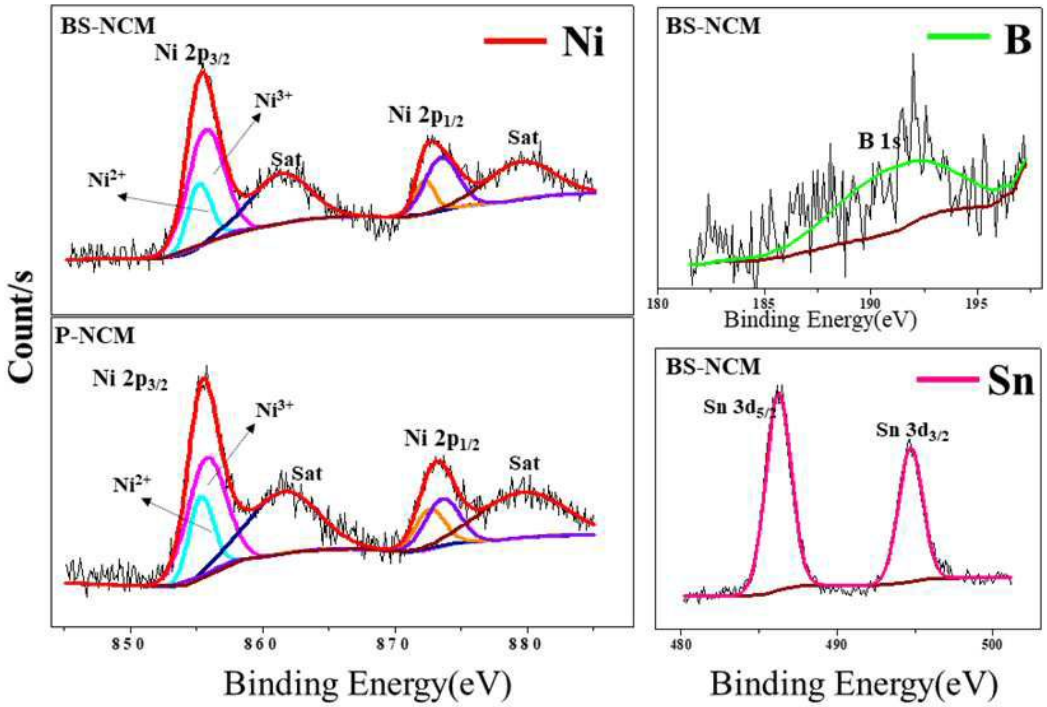
도면6



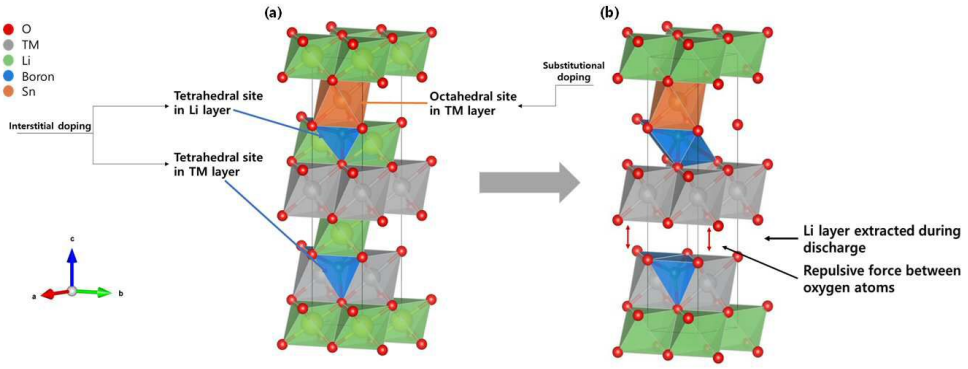
도면7


Map Sum Spectrum
O
Ni
Mn
Co
B
Sn
Sn
Mn
Co
Ni
Ni
cps/eV
keV

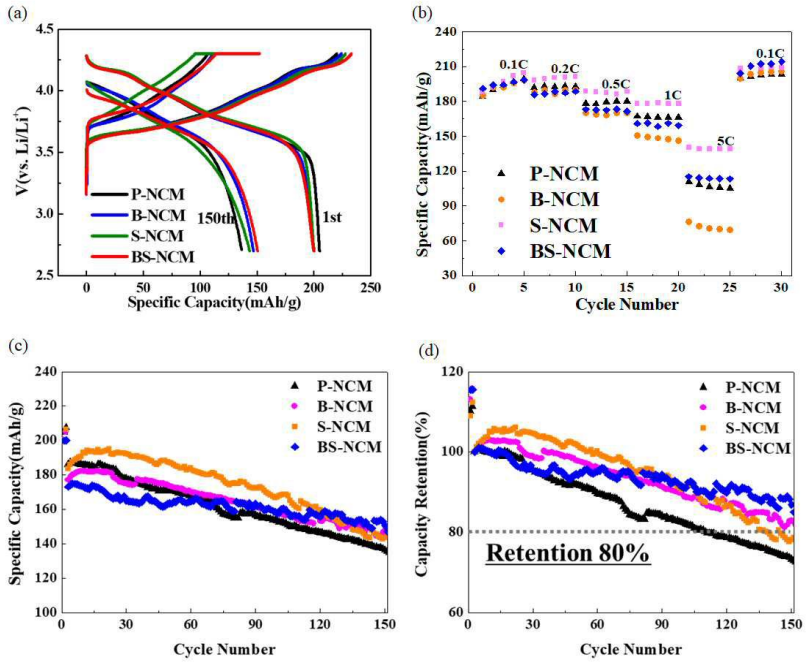
도면8


BS-NCM
Ni
Ni 2p3/2
Ni3+
Ni2+
Sat
Ni 2p1/2
Sat
P-NCM
Count/s
850
860
870
880
Binding Energy(eV)
BS-NCM
B
B 1s
180
185
190
195
Binding Energy(eV)
BS-NCM
Sn
Sn 3d5/2
Sn 3d3/2
480
490
500
Binding Energy(eV)

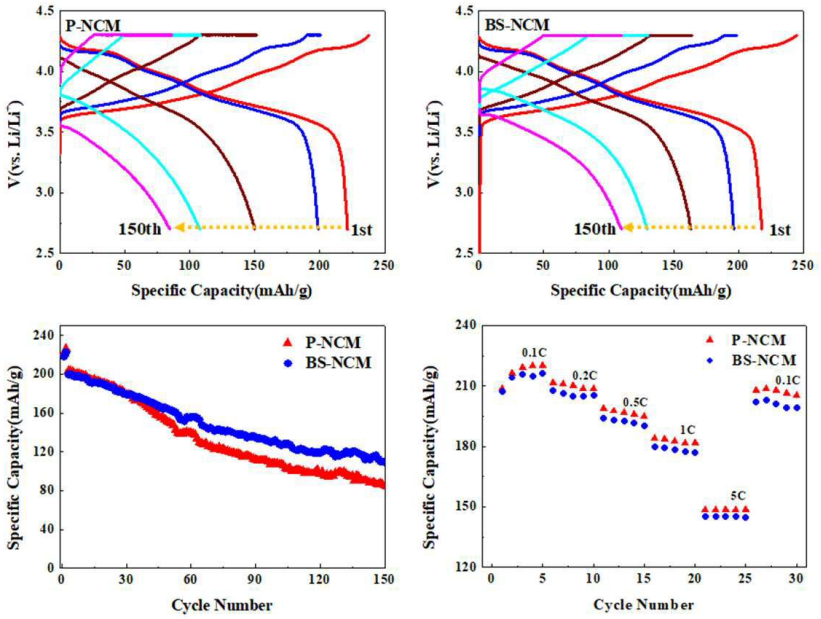
도면9


O
TM
Li
Boron
Sn
(a)
(b)
Interstitial doping
Tetrahedral site in Li layer
Tetrahedral site in TM layer
Octahedral site in TM layer
Substitutional doping
Li layer extracted during discharge
Repulsive force between oxygen atoms

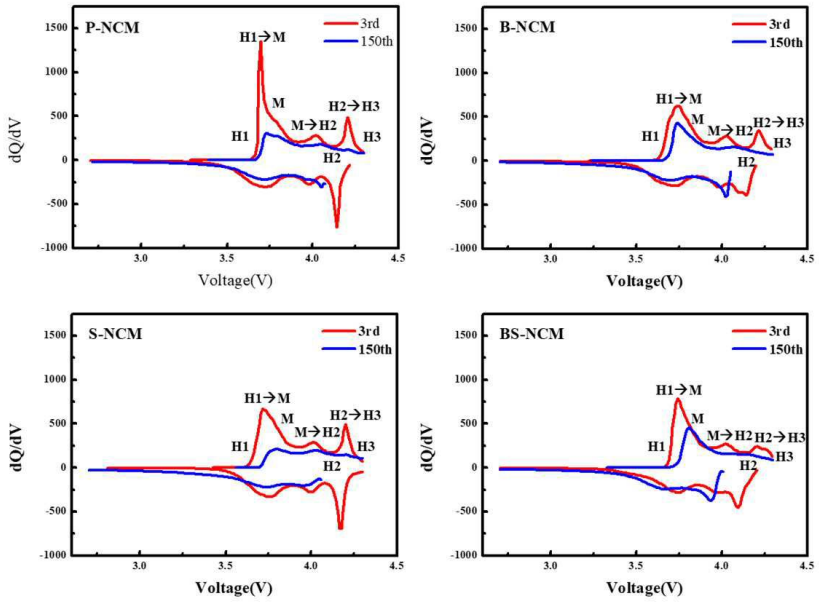
도면10


(a)
V(vs. Li/Li+)
Specific Capacity(mAh/g)
P-NCM
B-NCM
S-NCM
BS-NCM
150th
1st
(b)
Specific Capacity(mAh/g)
Cycle Number
0.1C
0.2C
0.5C
1C
5C
0.1C
(c)
Specific Capacity(mAh/g)
Cycle Number
(d)
Capacity Retention(%)
Cycle Number
Retention 80%

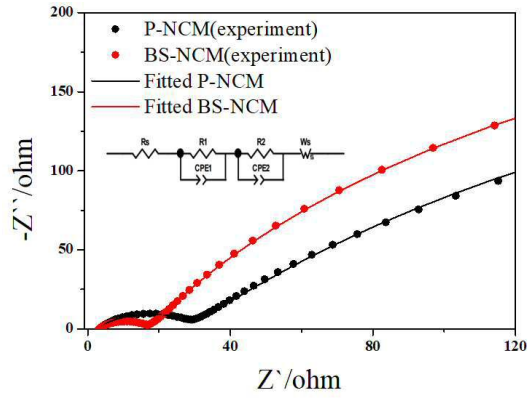
도면11


P-NCM
BS-NCM
150th
1st
V(vs. Li/Li+)
Specific Capacity(mAh/g)
Specific Capacity(mAh/g)
Cycle Number
0.1C
0.2C
0.5C
1C
5C

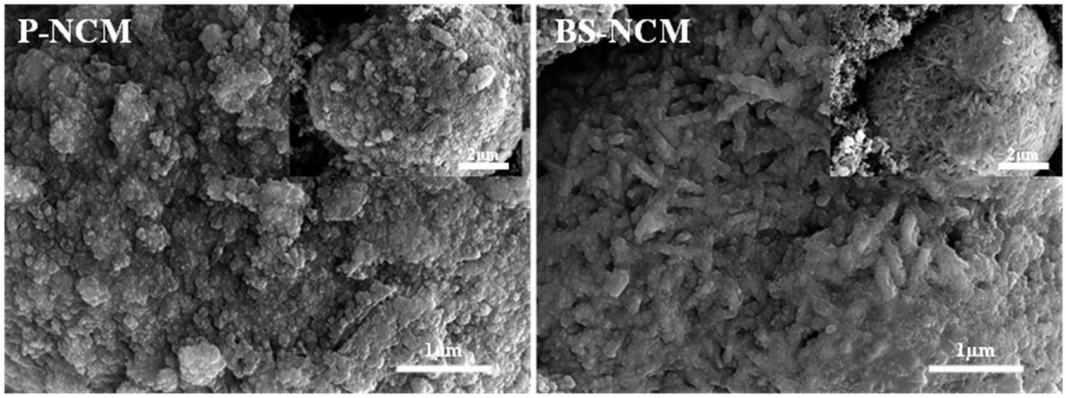
도면12


P-NCM
B-NCM
S-NCM
BS-NCM
3rd
150th
H1→M
M
H1
M→H2
H2→H3
H3
H2
dQ/dV
Voltage(V)

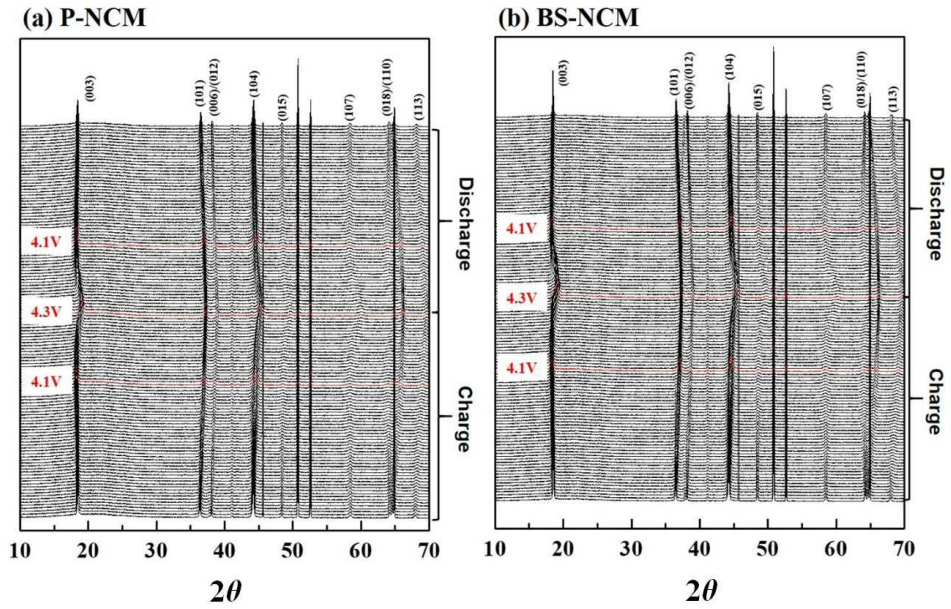
도면13



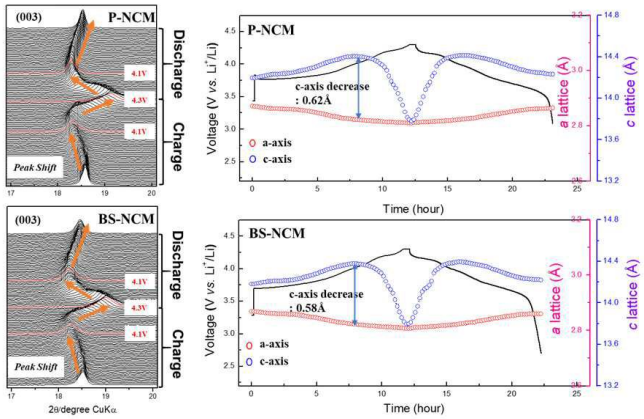
도면14



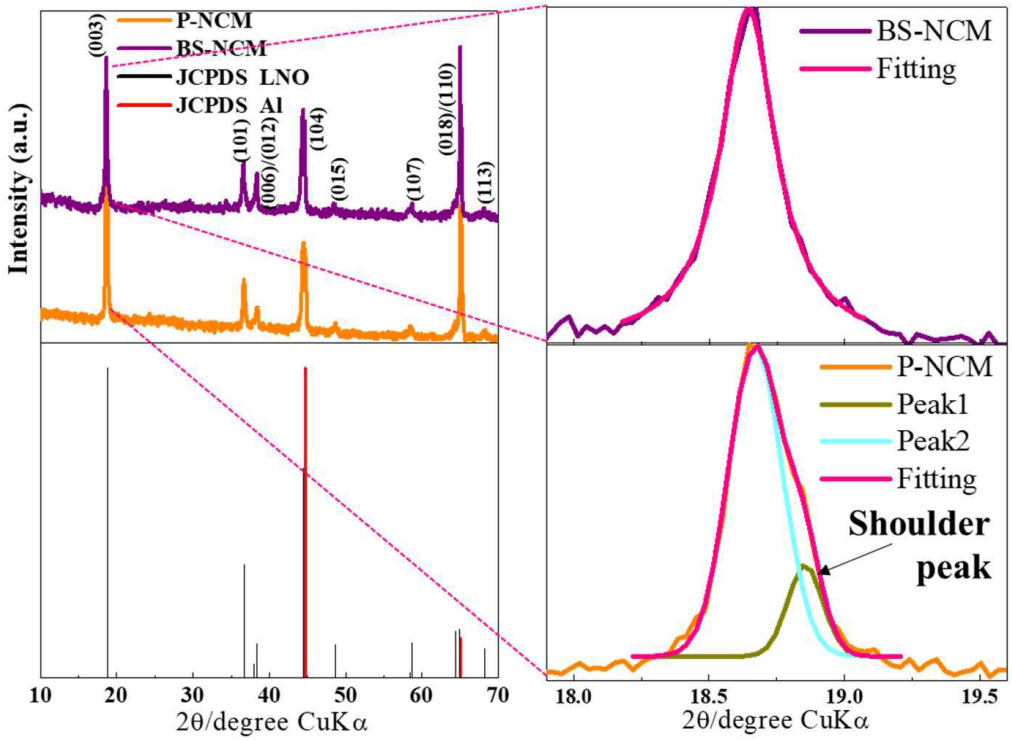
도면15



도면16



도면17



도면18

