

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0028889

(43) 공개일자 2021년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01F 11/06 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)

C01F 11/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0110001

(22) 출원일자 2019년09월05일

심사청구일자 2019년09월05일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 109동 304호(영천동, 동탄 파크 푸르지오)

셴틸 첸라안

경기도 수원시 영통구 청명북로7번길 8-3, 104호(영통동)

(74) 대리인

특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 유기성폐기물 유래 금속 산화물을 코팅재로 이용한 리튬이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법

(57) 요약

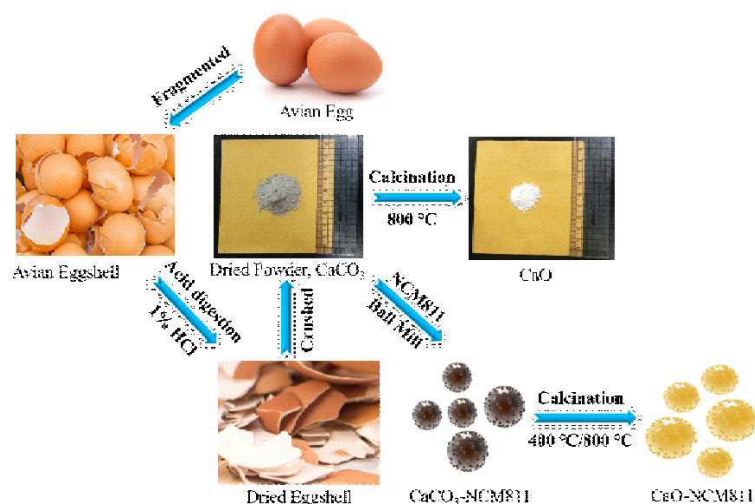
본 발명의 일 실시예는 하기 화학식 1로 표현되는 층상 구조의 리튬계 산화물 입자; 및 상기 리튬계 산화물 입자의 표면 중 적어도 일부에 코팅된 금속 산화물 입자;를 포함하는, 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, 상기 M은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 이들의 조합이고, 상기 x, a, b 및 c는 $0.8 < x < 1.5$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$ 을 만족하는 실수이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

Y02W 30/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 층상 구조의 리튬계 산화물 입자; 및

상기 리튬계 산화물 입자의 표면 중 적어도 일부에 코팅된 금속 산화물 입자;를 포함하는, 리튬이차전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 M은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 이들의 조합이고,

상기 x, a, b 및 c는 $0.8 < x < 1.5$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$ 을 만족하는 실수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 입자는 산화마그네슘, 산화칼슘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는, 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 산화물 입자는 상기 리튬이차전지용 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.1~5중량%인, 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 복수 개의 1차 입자가 모여 2차 입자를 형성하고 있는, 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입도는 $4 \sim 10 \mu\text{m}$ 인, 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 6

(a) 유기성폐기물을 산성 용액과 반응시켜 금속 산화물 전구체를 준비하는 단계;

(b) 상기 금속 산화물 전구체 및 리튬계 산화물 입자를 혼합하는 단계;

(c) 상기 (b) 단계의 생성물을 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 에서 1~3시간 동안 예비 소성하는 단계; 및

(d) 상기 (c) 단계의 생성물을 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 5~7시간 동안 소성하는 단계;를 포함하는, 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기성폐기물은 난각인, 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 산성 용액은 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 과염소산, 염소산, 아염소산, 차아염소산, 요오드산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제1항에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질, 도전재, 집전체 및 바인더를 포함하는, 리튬이차전지용 양극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 채널 블랙, 카본나노튜브, 불화 카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 리튬이차전지용 양극.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 리튬이차전지용 양극.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 불소고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인, 리튬이차전지용 양극.

청구항 13

제9항에 따른 리튬이차전지용 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는, 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 유기성폐기물 유래 금속 산화물을 코팅 재료 이용한 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기 자동차, 웨어러블 기기, 모바일 기기 등 사회경제적인 과급효과가 상당한 기술 업계에서 고성능 전지에 대한 수요가 증가함에 따라 우수한 방전 용량 및 용량유지율을 나타내고 비용이 저렴한 양극에 대한 수요가 증가하고 있다. 이러한 업계의 요구를 충족시킬 수 있는 방안 중 하나로 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 로 표현되는 리튬-니켈-코발트-망간 산화물(NCM) 전극이 제시되고 있다.

[0003] NCM 전극은 니켈, 코발트, 망간의 함량에 따라 그 전기화학적 성능이 변화한다. NCM 전극 중 $x=0.33$, $y=0.33$, $z=0.33$ 인 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ (NCM111) 전극이 상용화에 성공하였으나, 실제 제품에 적용 시 4.2 V의 전압, 0.1 C의 방전을 조건에서 160 mAhg⁻¹의 방전 용량을 구현하는 것에 불과하여, 이론적으로 예상되는 성능을 구현하지 못한다. 아울러 충방전 횟수가 증가함에 따라 용량유지율이 급격하게 감소하는 문제도 있다.

- [0004] 니켈의 함량을 증가시킨 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 전극은 실제 제품에 적용 시 3.8 V의 평균 전압에서 190 mAhg^{-1} 의 우수한 방전 용량을 구현할 수 있으므로 NCM111 전극을 대체할 수 있는 전극으로 주목받고 있다. 하지만 여전히 용량유지율이 급격하게 감소하는 등 사이클 성능(cycle performance)이 저하되는 문제를 극복하지 못한 상황이다.
- [0005] 종래 연구 결과에 따르면, 전극의 사이클 성능이 저하되는 것은 전극의 부반응이 진행됨에 따라 기생 물질(parasitic product), 예를 들면, 수산화리튬(LiOH), 탄산리튬(Li_2CO_3), 수소화리튬(LiH), 산화니켈(NiO) 등이 형성되고, 이에 따라 전극의 비가역 용량이 증가하여 전극의 방전 용량이 감소하는 것으로 이해되었다.
- [0006] 이러한 연구 결과를 바탕으로, 전극의 사이클 성능이 저하되는 것을 해결하기 위하여 표면 코팅(surface coating)법이 제시되었다. NCM의 표면을 금속 내지 금속 산화물로 코팅함으로써 전극의 열화(degradation)를 방지하고 사이클 성능, 율특성(rate performance) 및 쿨롬 효율성(coulombic efficiency)을 향상시키려는 것이다.
- [0007] 예를 들어, Cho, Jaephil에 의해 발표된 논문("Synthesis, thermal, and electrochemical properties of AlPO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials for a Li-Ion cell." *Journal of The Electrochemical Society* 151.11 (2004): A1899-A1904.)은 Al을 코팅한 물질을 개시하고 있다.
- [0008] Kang, Shifei에 의해 발표된 논문("Preparation and electrochemical performance of yttrium-doped $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion batteries." *Electrochimica Acta* 144 (2014): 22-30.)은 Y를 코팅한 물질을 개시하고 있다.
- [0009] Ilango, P. Robert에 의해 발표된 논문("Physical and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes coated by Sb_2O_3 using a sol-gel process." *Materials Chemistry and Physics* 158 (2015): 45-51.)은 Sb_2O_3 를 코팅한 물질을 개시하고 있다.
- [0010] Su, Yantao에 의해 발표된 논문("Enhancing the high-voltage cycling performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ by retarding its interfacial reaction with an electrolyte by atomic-layer-deposited Al_2O_3 ." *ACS applied materials & interfaces* 7.45 (2015): 25105-25112.)은 Al_2O_3 를 코팅한 물질을 개시하고 있다.
- [0011] Zheng, Fenghua에 의해 발표된 논문("Nanoscale gadolinium doped ceria (GDC) surface modification of Li-rich layered oxide as a high performance cathode material for lithium ion batteries." *Chemical Engineering Journal* 334 (2018): 497-507.)은 Gd-Ce를 코팅한 물질을 개시하고 있다.
- [0012] Huang, Youyuan에 의해 발표된 논문("A modified ZrO_2 -coating process to improve electrochemical performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$." *Journal of Power Sources* 188.2 (2009): 538-545.)은 ZrO_2 를 코팅한 물질을 개시하고 있다.
- [0013] 또한 전술한 Cho, Jaephil의 논문과 Min, Kyoungmin의 논문("Improved electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ cathode material via Li-reactive coating with metal phosphates." *Scientific reports* 7.1 (2017): 7151) 및 Kim, Jisuk의 논문("Controlled nanoparticle metal phosphates (Metal= Al, Fe, Ce, and Sr) coatings on LiCoO_2 cathode materials." *Journal of The electrochemical society* 152.6 (2005): A1142-A1148.)은 MPO_4 (여기서 M은 Al, Fe, Ce 및 Sr로 이루어진 군에서 선택되는 하나)로 코팅한 물질을 개시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, NCM 전극을 금속 산화물로 코팅함으로써 방전 용량이 우수할 뿐만 아니라 용량유지율과 같은 사이클 성능이 향상된 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0015] 또한, 본 발명의 다른 목적은, 유기성폐기물을 코팅제로 이용함으로써 환경문제 해결에 기여할 수 있고 경제적 효율성이 우수한 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표현되는 층상 구조의 리튬계 산화물 입자; 및 상기 리튬계 산화물 입자의 표면 중 적어도 일부에 코팅된 금속 산화물 입자;를 포함하는, 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0017] [화학식 1]

[0018] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$

[0019] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 이들의 조합이고, 상기 x, a, b 및 c는 $0.8 < x < 1.5$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$ 을 만족하는 실수이다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물 입자는 산화마그네슘, 산화칼슘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 함유할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물 입자는 상기 리튬이차전지용 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.1~5중량%일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 복수 개의 1차 입자가 모여 2차 입자를 형성할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입도는 $4\sim 10\ \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 유기성폐기물을 산성 용액과 반응시켜 금속 산화물 전구체를 준비하는 단계; (b) 상기 금속 산화물 전구체 및 리튬계 산화물 입자를 혼합하는 단계; (c) 상기 (b) 단계의 생성물을 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 1~3시간 동안 예비 소성하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계의 생성물을 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 에서 5~7시간 동안 소성하는 단계;를 포함하는, 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0025] 일 실시예에 있어서, 상기 유기성폐기물은 난각일 수 있다.

[0026] 일 실시예에 있어서, 상기 산성 용액은 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 과염소산, 염소산, 아염소산, 차아염소산, 요오드산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0027] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질, 도전재, 집전체 및 바인더를 포함하는, 리튬이차전지용 양극을 제공한다.

[0028] 일 실시예에 있어서, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 텐카 블랙, 채널 블랙, 카본나노튜브, 불화 카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0029] 일 실시예에 있어서, 상기 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0030] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 불소고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있다.

[0031] 본 발명의 다른 일 측면은, 상기 리튬이차전지용 양극, 음극, 분리막, 전해질을 포함하는, 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 일 측면에 따르면, NCM 전극을 금속 산화물로 코팅함으로써 방전 용량이 우수할 뿐만 아니라 사이클 성능이 향상된 리튬이차전지용 양극 활물질을 구현할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 유기성폐기물을 코팅제로 이용함으로써 환경문제 해결에 기여할 수 있고 경제적 효율성이 우수한 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 구현할 수 있다.

[0034] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 난각(eggshell)으로부터 유래된 산화칼슘을 이용하여 NCM을 코팅한 CaO-NCM 분말 및 그 제조방법의 모식도이다.

도 2(a)는 일 실험예에 따라 제조된 탄산칼슘 분말을 대상으로 열중량 분석기기(TA Instruments, TGA Q5000 IR)를 이용하여 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 수행한 결과이다.

도 2(b)~2(d)는 일 실험예에 따라 제조된 탄산칼슘 분말을 대상으로 X선 회절 분석기기(Bruker, ADVANCE D8)를 이용하여 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD)을 수행하거나, 적외선분광 분석기기(Perkin Elmer, SPECTRUM ONE SYSTEM)를 이용하여 푸리에변환 적외선분광 분석(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 수행한 결과이다.

도 3(a)~3(c), 3(e)~3(g), 3(i)~3(k) 및 3(m)~3(o)는 일 실험예에 따라 제조된 CaO-NCM 분말을 대상으로 고분해능전계방출형 전자현미경(Carl Zeiss, MERLIN-LEO SUPRA 55)을 이용하여 고분해능전계방출형 전자현미경법(high resolution field emission scanning electron microscopy, HR-FESEM)에 따라 분석한 결과이다.

도 4 및 도 3(d), 3(h), 3(l), 3(p)는 일 실험예에 따라 제조된 CaO-NCM 분말을 대상으로 X선분광 분석기기(Oxford Instruments)를 이용하여 에너지분산형 X선분광 분석(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 수행한 결과이다.

도 5는 일 실험예에 따라 제조된 CaO-NCM 분말을 대상으로 X선 광전자분광 분석기기(Thermo Fisher Scientific, K-ALPHA)를 이용하여 X선 광전자분광 분석(x-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 수행한 결과이다.

도 6 및 도 7은 일 실험예에 따라 제조된 양극을 대상으로 일정 전위(Ivium Technologies, COMPACTSTAT)를 이용하여 다양한 전기화학적 성능을 평가한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0037] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0038] 본 명세서에서 수치적 값의 범위가 기재되었을 때, 이의 구체적인 범위가 달리 기술되지 않는 한 그 값은 유효 숫자에 대한 화학에서의 표준규칙에 따라 제공된 유효 숫자의 정밀도를 갖는다. 예를 들어, 10은 5.0 내지 14.9의 범위를 포함하며, 숫자 10.0은 9.50 내지 10.49의 범위를 포함한다.

[0039] 본 명세서에서 기재된 중량백분율은 별도의 기재가 없는 한 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 정한다.

[0040] 본 명세서에서 사용된 용어, "Bare NCM"은 표면 처리되지 않은 NCM을 의미하며, "CaO-NCM"은 산화칼슘으로 코팅된 NCM을 의미한다.

[0041] 본 명세서에서 사용된 용어, "유기성폐기물(biowaste)"는 폐기물의 건중량을 기준으로 유기물의 함량이 40중량% 이상인 폐기물을 의미하며, 이는 2016년 1월 21일 시행된 폐기물관리법 시행규칙 별표 5 제3호라목2 에 정의된 유기성 오니를 포함한다.

[0042] 본 명세서에서 사용된 용어, "1차 입자(primary particle)"는 평균 입도가 1~100 nm인 1차원 이상의 입자를 의미하며, "2차 입자(secondary particle)"는 상기 1차 입자가 응집하여 형성된 입자를 의미한다. 이 때 2차 입자는 반데르발스 결합, 공유 결합과 같은 물리적 내지 화학적 결합에 의하여 형성될 수 있다.

- [0043] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0044] 리튬이차전지용 양극 활물질
- [0045] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표현되는 층상 구조의 리튬계 산화물 입자; 및 상기 리튬계 산화물 입자의 표면 중 적어도 일부에 코팅된 금속 산화물 입자;를 포함할 수 있다.
- [0046] [화학식 1]
- [0047] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$
- [0048] 상기 화학식 1에서, 상기 M은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 이들의 조합이고, 상기 x, a, b 및 c는 $0.8 < x < 1.5$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$ 을 만족하는 실수이다.
- [0049] 본 발명의 비제한적인 일 예시로, 상기 M은 망간(Mn)일 수 있다. 아울러 상기 x는 0.8 초과, 0.9 초과, 또는 1.0 초과이고, 1.5 미만, 1.4 미만, 또는 1.3 미만일 수 있고, 바람직하게는, x가 1.0일 수 있다. 상기 a는 0 초과, 0.2 초과, 또는 0.4 초과이고, 1 미만, 0.95 미만, 또는 0.9 미만일 수 있고, 바람직하게는, a가 0.8 이상일 수 있다.
- [0050] 상업적으로 이용가능한 층상 구조의 리튬계 산화물 입자 중 하나로 NCM811이 적용될 수 있다. NCM811은 니켈을 대량 함유함에 따라 양극 활물질로 적용 시 우수한 방전용량을 제공할 수 있으며 고가의 코발트를 소량 함유함에 따라 제조비용을 절감할 수 있다. 다만, 니켈 풍부 전극과 전해질이 접촉하여 부반응이 진행될 수 있고, 이에 따라 사이클이 진행될수록 전극의 성능이 저하될 수 있다.
- [0051] 예를 들어, Bare NCM 전극은 사이클이 진행됨에 따라 수계 전해질 또는 비수계 전해질에 의하여 분해될 수 있고, 이에 따라 활물질이 전해질에 용해될 수 있다. 활물질이 용해되면 전극의 성능이 급격하게 감소할 수 있고, 전극에 심각한 구조적 변형이 일어날 수 있을 뿐만 아니라 하기 반응식 1과 같이 불소화리튬(LiF) 내지 불화수소(HF)와 같은 기생 물질을 형성할 수 있다.
- [0052] [반응식 1]
- [0053] (1) $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{PF}_5 + \text{LiF}$
- [0054] (2) $\text{H}_2\text{O} + \text{PF}_6 \rightarrow \text{POF}_3 + 2 \text{H}$
- [0055] (3) $\text{Li}_2\text{O}^- + \text{POF}_3 \rightarrow \text{Li}_x\text{POF}_y + \text{LiF} \downarrow$
- [0056] (4) $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH} + 2 \text{HF} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{LiF} \downarrow$
- [0057] 상기 반응식 1에 따르면, 리튬계 물질이 불소화리튬, 불화수소 및 물 모이어티(moiety)와 같은 기생 물질을 형성하여 점진적으로 전극의 방전 용량(specific capacity)이 감소함을 알 수 있다.
- [0058] 본 발명의 발명자는 상기 반응식 1과 같은 화학반응을 방지하기 위하여 금속 산화물 입자로 NCM 전극을 코팅하였다. NCM의 표면을 금속 산화물 입자로 코팅함에 따라 전극의 구조적 안정성을 보완할 수 있고, 나아가 전극의 사이클 성능, 율특성, 쿨롱 효율성 등 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0059] 상기 금속 산화물 입자는 산화마그네슘, 산화칼슘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 함유할 수 있으며, 바람직하게는, 산화칼슘일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. CaO-NCM 전극의 방전 용량은 사이클이 진행하더라도 Bare NCM 전극에 비하여 장기간 동안 유지되는데, 이는 산화칼슘 코팅층이 전해질과 전극의 접촉을 방해하고, 이에 따라 상기 반응식 1과 같은 부반응을 억제하는 것으로 추정된다.
- [0060] 하기 반응식 2는 CaO-NCM 전극의 표면에서 일어나는 반응 메커니즘을 표현한 것이다.
- [0061] [반응식 2]
- [0062] $\text{CaO} + 2 \text{HF} \rightarrow \text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- [0063] 상기 반응식 2에 따르면, CaO-NCM 전극은 전해질 속으로 불화수소를 배출하지 않으므로 양극 활물질이 불화수소와 반응하여 용해됨에 따라 전극이 열화되는 것을 방지할 수 있다. 더구나 생성물인 불화칼슘(CaF_2) 및 물은 니켈 풍부 전극의 열화 반응에 관여하지 않는다.

- [0064] 상기 금속 산화물 입자는 상기 리튬이차전지용 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.1~5중량%일 수 있다. 이 때 금속 산화물 입자의 함량은 양극 활물질 전체 중량에 대하여 0.1중량% 이상, 0.5중량% 이상, 또는 1중량% 이상이고, 5중량% 이하, 4.5중량% 이하, 또는 4중량% 이하일 수 있다. 금속 산화물 입자의 함량이 0.1중량% 미만이면 니켈 풍부 전극과 전해질이 접촉하여 부반응이 진행될 수 있고, 이에 따라 사이클이 진행될수록 전극의 성능이 저하될 수 있다. 금속 산화물 입자의 함량이 5중량% 초과이면 계면 저항이 과도하게 증가하여 전극의 방전 용량이 감소할 수 있다.
- [0065] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 복수 개의 1차 입자가 모여 2차 입자를 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 이러한 리튬이차전지용 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입도는 300~900 nm일 수 있다. 이 때 리튬이차전지용 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입도는 300 nm 이상, 400 nm 이상, 또는 500 nm 이상이고, 900 nm 이하, 800 nm 이하, 또는 700 nm 이하일 수 있다.
- [0067] 상기 리튬이차전지용 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입도는 4~10 μm 일 수 있다. 이 때 리튬이차전지용 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입도는 4 μm 이상, 5 μm 이상, 또는 6 μm 이상이고, 10 μm 이하, 9 μm 이하, 또는 8 μm 이하일 수 있다. 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입도가 4 μm 미만이면 양극 활물질 간 응집으로 인하여 양극 내 분산성이 저하될 수 있다. 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입도가 10 μm 초과이면 양극활물질의 비표면적 감소로 인하여 전극의 방전 용량이 감소할 수 있다.
- [0068] 도 1은 난각으로부터 유래된 산화칼슘을 이용하여 NCM을 코팅한 CaO-NCM 분말 및 그 제조방법의 모식도를 도시한 것이다. 이하 도 1을 참고하여 더욱 상세하게 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 서술한다.
- [0069] 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법
- [0070] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 (a) 유기성폐기물을 산성 용액과 반응시켜 금속 산화물 전구체를 준비하는 단계; (b) 상기 금속 산화물 전구체 및 리튬계 산화물 입자를 혼합하는 단계; (c) 상기 (b) 단계의 생성물을 300~500℃에서 1~3시간 동안 예비 소성하는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계의 생성물을 700~900℃에서 5~7시간 동안 소성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0071] 바이오 유래 물질 중 유기성 폐기물, 예를 들면, 농업 폐기물 내지 계분 등은 환경에 상당한 위협이 되고 있으며, 이러한 유기성 폐기물을 처리하는 데에는 상당한 비용과 노력이 소요된다. 특히, 조류의 난각은 매년 수십 억톤이 생산되므로 처리에 어려움을 겪고 있다.
- [0072] 한편 산업적인 관점에서 전술한 문제에 접근하였을 때, 유기성 폐기물은 바이오 세라믹 재료로서 약물 전달, 항생제, 에너지 저장장치 및 변환 소자 등으로 이용되어 막대한 경제적 가치를 창출할 수 있는 잠재력을 보유하고 있다.
- [0073] 본 발명의 발명자들은 유기성 폐기물을 활용하여 NCM을 코팅함으로써 환경문제 해결에 기여할 수 있고 경제적으로 효율성이 높은 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 발명을 완성하였다.
- [0074] 상기 유기성폐기물은 난각일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 본 발명의 비제한적인 일 예시로, 상기 난각은 닭, 메추라기, 오리, 칠면조, 꿩, 타조, 예뽕, 거위, 공작, 너조, 레아, 앵무새, 코카틸 앵무새, 카케투, 잉꼬, 백조, 비둘기 및 기타 상업적으로 이용될 수 있는 조류로부터 유래될 수 있고, 바람직하게는, 닭일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 산성 용액은 염산, 질산, 황산, 인산, 불산, 과염소산, 염소산, 아염소산, 차아염소산, 요오드산 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 염산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 본 발명의 비제한적인 일 예시로, 상기 (c) 단계의 예비 소성 온도는 300℃ 이상, 330℃ 이상, 또는 360℃ 이상이고, 500℃ 이하, 470℃ 이하, 또는 440℃ 이하일 수 있다. 아울러 상기 (c) 단계의 예비 소성 시간은 1시간 이상, 1.3시간 이상, 또는 1.6시간 이상이고, 3시간 이하, 2.7시간 이하, 또는 2.4시간 이하일 수 있다.
- [0078] 본 발명의 비제한적인 일 예시로, 상기 (d) 단계의 소성 온도는 700℃ 이상, 730℃ 이상, 또는 760℃ 이상이고, 900℃ 이하, 870℃ 이하, 또는 840℃ 이하일 수 있다. 아울러 상기 (d) 단계의 소성 시간은 5시간 이상, 5.3시간 이상, 또는 5.6시간 이상이고, 7시간 이하, 6.7시간 이하, 또는 6.4시간 이하일 수 있다.

- [0079] 리튬이차전지용 양극
- [0080] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 리튬이차전지용 양극은 상기 리튬이차전지용 양극 활물질, 도전재, 집전체 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0081] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 채널 블랙, 카본나노튜브, 불화 카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 덴카 블랙일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 알루미늄일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 고무, 불소고무 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나일 수 있고, 바람직하게는, 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 리튬이차전지
- [0085] 본 발명의 다른 일 측면에 따른 리튬이차전지는 상기 리튬이차전지용 양극, 음극, 분리막, 전해질을 포함할 수 있다.
- [0086] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이하의 실험 결과는 상기 실시예 중 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0087] 비교예 1
- [0088] Bare NCM811 분말을 비교 대상으로 설정하였다.
- [0089] 실시예 1
- [0090] 상업적으로 이용가능한 난각을 준비하였다. 난각을 파쇄하고 탈염수로 세척한 다음 60℃에서 건조시켰다. 건조된 난각을 1 mol% 염산과 반응시켜 난각 표면에 잔존하는 유기물과 난각막을 제거하였다. 이후 난각을 탈염수로 세척하여 난각 표면에 잔존하는 산성 물질을 제거하고 80℃에서 밤새 건조하였다. 건조된 난각을 기계적으로 분쇄함으로써, 탄산칼슘(CaCO_3) 분말을 제조하였다.
- [0091] 상업적으로 이용가능한 Bare NCM811 분말과 난각에서 유래된 상기 탄산칼슘 분말을 각각 0.5중량% 준비하였다. 두 분말을 6시간 동안 공기 중에서 600 rpm으로 볼밀링하였다. 볼밀링된 혼합물을 400℃에서 2시간 동안 소성한 다음 800℃에서 6시간 동안 다시 소성하였다. 그 결과, 산화칼슘(CaO)으로 코팅된 NCM811(0.5% CaO -NCM811) 분말을 수득하였다.
- [0092] 실시예 2
- [0093] 탄산칼슘 분말과 NCM811 분말의 중량백분율을 각각 1중량%로 조절한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 산화칼슘으로 코팅된 NCM811(1% CaO -NCM811) 분말을 수득하였다.
- [0094] 실시예 3
- [0095] 탄산칼슘 분말과 NCM811 분말의 중량백분율을 각각 3중량%로 조절한 것을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 산화칼슘으로 코팅된 NCM811(3% CaO -NCM811) 분말을 수득하였다.
- [0096] 비교제조예 1
- [0097] 비교예 1에 따른 Bare NCM811, 덴카 블랙, 폴리비닐리덴플루오라이드를 준비하였다. Bare NCM811, 덴카 블랙, 폴리비닐리덴플루오라이드를 혼합하고 분쇄한 다음, 용매 N-메틸피롤리돈 1 mL를 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 두께 10 μm 의 배터리용 알루미늄 호일에 상기 슬러리를 코팅하였다. 코팅된 알루미늄 호일은 120℃ 진공에서 6시간 동안 연속적으로 건조되었다. 그 결과, 양극 활물질 : 도전재 : 바인더의 중량비가 80 : 15 : 5인 양극을 제조하였다.

- [0098] 제조예 1
- [0099] 비교예 1에 따른 Bare NCM811 대신 실시예 1에 따라 제조된 0.5%CaO-NCM811을 사용한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0100] 제조예 2
- [0101] 0.5%CaO-NCM811 대신 1%CaO-NCM811을 사용한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0102] 제조예 3
- [0103] 0.5%CaO-NCM811 대신 3%CaO-NCM811을 사용한 것을 제외하면, 제조예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0104] 실험예 1: 난각 유래 산화칼슘의 생성 여부 확인
- [0105] 도 2(a)는 실시예 1~3에 따라 제조된 탄산칼슘 분말을 대상으로 열중량 분석기기를 이용하여 TGA 분석을 수행한 결과를 도시한 것이다. 이 때 분석은 질소 기체 하에서 수행하였으며 가열 속도는 $10\text{ }^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ 을 유지하였다.
- [0106] 도 2(a)를 참고하면, 실시예에 따라 제조된 탄산칼슘 분말은 600°C 까지 중량 손실 없이 안정성을 유지하나, $600\sim 770^{\circ}\text{C}$ 구간에서 45.21%의 중량 손실이 발생한다. 이러한 중량 손실은 탄산칼슘 분말로부터 이산화탄소 기체가 생성되고, 이에 따라 탄산칼슘 분말의 중량이 감소하여 발생한 것으로 추정된다. 반면 $736.7\sim 900^{\circ}\text{C}$ 구간에서는 중량 손실이 나타나지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0107] 이를 통해 산화칼슘이 안정적으로 형성된 것을 알 수 있다. 다만 난각에 대한 산처리반응 전후로 다른 광물 내지 유기물이 합성된 것은 아닌지 확인하기 위하여 XRD, FT-IR 분석을 추가적으로 수행하였다.
- [0108] 도 2(b)~2(d)는 비교예 1 내지 실시예 1~3에 따라 제조된 탄산칼슘 분말을 대상으로 XRD 분석, FT-IR 분석을 수행한 결과를 도시한 것이다.
- [0109] 도 2(b)를 참고하면, 난각에서 유래된 광물은 난각에 대한 산처리반응 전후로 탄산칼슘 결정 구조를 유지하며 다른 결정 구조를 가진 물질이 형성되지 않은 것을 알 수 있다.
- [0110] 도 2(c)를 참고하면, 난각에 대한 산처리반응 전후로 피크가 실질적으로 동일함을 알 수 있다.
- [0111] 이를 통해 다른 광물 내지 유기물이 합성되지 않으며, 산화칼슘이 안정적으로 형성된 것을 재확인할 수 있다.
- [0112] 실험예 2: Bare NCM811 및 CaO-NCM811의 모폴로지(morphology) 확인
- [0113] 도 3(a)~3(c), 3(e)~3(g), 3(i)~3(k) 및 3(m)~3(o)는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따라 제조된 CaO-NCM811 분말을 대상으로 HF-FESEM에 따라 분석한 결과를 도시한 것이다.
- [0114] 도 3(a), 3(e), 3(i) 및 3(m)을 참고하면, Bare NCM811과 CaO-NCM811의 1차 입자는 $600\sim 700\text{ nm}$ 의 입도를 가지며, 이러한 1차 입자들이 응집하여 평균 입도가 $7\text{ }\mu\text{m}$ 인 2차 입자를 형성하는 것을 확인할 수 있다.
- [0115] 도 3(b)~3(c), 3(f)~3(g), 3(j)~3(k) 및 3(n)~3(o)를 참고하면, 산화칼슘 코팅층이 형성됨에 따라 텍스처(texture)가 상당히 변화한 것을 확인할 수 있으며, 산화칼슘 코팅층으로 인한 반사광(glint)이 관측되는 것을 확인할 수 있다. 아울러 Bare NCM811 분말 및 CaO-NCM811 분말에 존재하는 원소들의 분포도를 확인하기 위하여 분포하는 원소 맵핑(elemental mapping)을 수행하였다.
- [0116] 도 4 및 도 3(d), 3(h), 3(l), 3(p)는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따라 제조된 CaO-NCM811 분말을 대상으로 EDS 분석을 수행한 결과를 도시한 것이다.
- [0117] 도 3(d), 3(h), 3(l), 3(p) 및 도 4를 참고하면, 니켈, 코발트 및 망간이 밀집하고 균일하게 분포하는 반면, 칼슘 및 산소가 산발적으로 소량 분포하는 것을 확인할 수 있다.
- [0118] 실험예 3: Bare NCM811 및 CaO-NCM811의 원소 분석
- [0119] 도 5는 비교예 1 및 실시예 1~3에 따라 제조된 CaO-NCM811 분말을 대상으로 XPS 분석을 수행한 결과를 도시한 것이다. 이 때 XPS 패턴은 284.5 eV 에서 C1s가 들뜬 상태(excited state)로 천이하는 점을 고려하여 디컨볼루션(deconvolution)되었다.
- [0120] 도 5(a)를 참고하면, Bare NCM811의 특징적인 원소인 니켈, 코발트, 망간 및 산소가 존재하고, CaO-NCM811의 특징적인 원소인 니켈, 코발트, 망간, 산소 및 칼슘이 존재하는 것을 알 수 있다.

- [0121] 도 5(b) 및 5(f)를 참고하면, Ni^{2+} 및 Ni^{3+} 의 특징적인 피크를 각각 854.3 eV 및 857.8 eV에서 확인할 수 있다.
- [0122] 도 5(c), 5(d), 5(g) 및 5(h)를 참고하면, 종래 Chen Shi의 연구 결과("Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ oxide coated by dual-conductive layers as high performance cathode material for lithium-ion batteries." *ACS applied materials & interfaces* 9.35 (2017): 29732-29743.)에서 밝혀진 바와 같이 디켄볼루션된 Co2p 및 Mn2p 스펙트럼으로부터 Bare NCM811에 존재하는 Co^{3+} 및 Mn^{4+} 의 화학적 상태를 알 수 있다.
- [0123] 도 5(e)를 참고하면, 디켄볼루션된 Ca2p 스펙트럼으로부터 칼슘이 Ca^{2+} 의 상태로 존재하는 것을 알 수 있고, O1s 스펙트럼으로부터 산소의 화학적 상태를 알 수 있다.
- [0124] 이를 통해 산화칼슘 코팅 반응 전후로 원소들의 화학적 상태가 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0125] 실험예 4-1: Bare NCM811 및 CaO-NCM811의 전기화학적 성능 분석
- [0126] 도 6은 비교제조에 1 및 제조예 1~3에 따라 제조된 양극을 대상으로 다양한 전기화학적 성능을 평가한 결과를 도시한 것이다. 이 때 충방전 시험은 전압 3.0~4.3 V의 범위에서 0.1 C의 방전율(current rate, C-rate)에 대하여 수행하였다. 여기서 1 C는 220 mA g^{-1} 에 상응하는 값이다.
- [0127] 도 6(a)은 정전류 충방전법(galvanostatic charge-discharge)에 따라 방전 용량 변화에 따른 전압 변화를 도시한 것이다.
- [0128] 도 6(b)은 사이클이 진행됨에 따라 변화하는 방전 용량 및 쿨롬 효율을 도시한 것이다.
- [0129] 도 6(b)를 참고하면, Bare NCM811 전극은 50회 사이클이 진행된 후 82.9%의 용량유지율(capacity retention)을 나타낸 반면, 1%CaO-NCM811 전극은 무려 92.6%의 용량유지율을 나타낸다. 여기서 용량유지율은 하기 수학적 1과 같이 계산된다.
- [0130] [수학적 1]
- [0131] 용량유지율(%) = (50회 사이클 이후 방전용량/1회 사이클 이후 방전용량) x 100
- [0132] 이를 통해 Bare NCM811 전극의 표면을 산화칼슘으로 코팅함에 따라 용량유지율 내지 율특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 특히 1%CaO-NCM811 전극은 제조예 중 가장 뛰어난 용량유지율 내지 율특성을 나타내며, 제조예에 따라 제조된 전극 중 방전용량도 가장 우수한 것을 알 수 있다.
- [0133] 실험예 4-2: Bare NCM811 및 CaO-NCM811의 전기화학적 성능 분석
- [0134] 도 7은 비교제조에 1 및 제조예 1~3에 따라 제조된 양극을 대상으로 다양한 전기화학적 성능을 평가한 결과를 도시한 것이다. 이 때 충방전 시험은 전압 3.0~4.3 V의 범위에서 0.1 C의 방전율($1 \text{ C} = 220 \text{ mA g}^{-1}$)에 대하여 수행하였다.
- [0135] 도 7(a)는 전기화학 임피던스 분광시험(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행한 결과를 도시한 것이다.
- [0136] 도 7(b)는 양극의 강인성(robustness)을 평가하기 위해 율특성을 측정한 결과를 도시한 것이다. 이 때 전극은 3.0~4.3 V의 전압 범위에서 0.1 C, 1 C, 3 C의 방전율에 대하여 5회 충방전되었다.
- [0137] 이를 통해 Bare NCM811 전극의 표면을 산화칼슘으로 코팅함에 따라 용량유지율 내지 율특성이 향상되는 것을 알 수 있다. 특히 1%CaO-NCM811 전극은 제조예 중 가장 뛰어난 용량유지율 내지 율특성을 나타내며, 제조예에 따라 제조된 전극 중 방전용량도 가장 우수한 것을 알 수 있다.
- [0138] 도 7(c)는 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 도시한 것이다. 이 때 전극의 주파수의 범위는 0.1~10 MHz로 설정하였고, 1 C의 방전율에 대하여 100회 충방전되었다.
- [0139] 도 7(d)는 랜들 등가 회로(Randles equivalent circuit)를 도시한 것이다. 여기서 R_s , R_f , R_{ct} 는 각각 전해질 저항, 고체-전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI) 저항, 전하 이동(charge transfer) 저항의 기여도를 의미한다. R_f , R_{ct} 는 랜들 등가 회로를 적합(fitting)하여 도출하였다.
- [0140] 이를 통해 Bare NCM811 전극의 표면을 산화칼슘으로 코팅함에 따라 R_s , R_f , R_{ct} 가 감소하는 것을 알 수 있다.

특히 1%CaO-NCM811 전극은 제조에 중 가장 뛰어난 저항 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

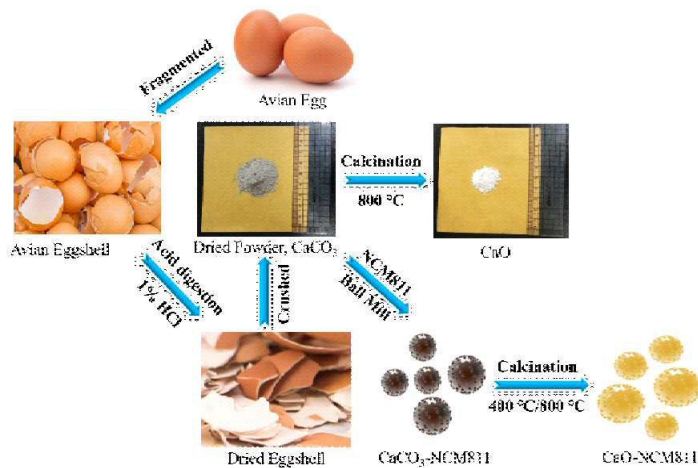
[0141] 아울러 3%CaO-NCM811 전극의 저항이 과도하게 증가한 점에 비추어 볼 때 과도한 산화칼슘 코팅층의 형성은 이온의 움직임을 방해할 수 있고, R_{ct} 값을 증가시킬 수 있으며, 나아가 전극의 전기화학적 성능을 저하시킬 수 있는 점을 알 수 있다.

[0142] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

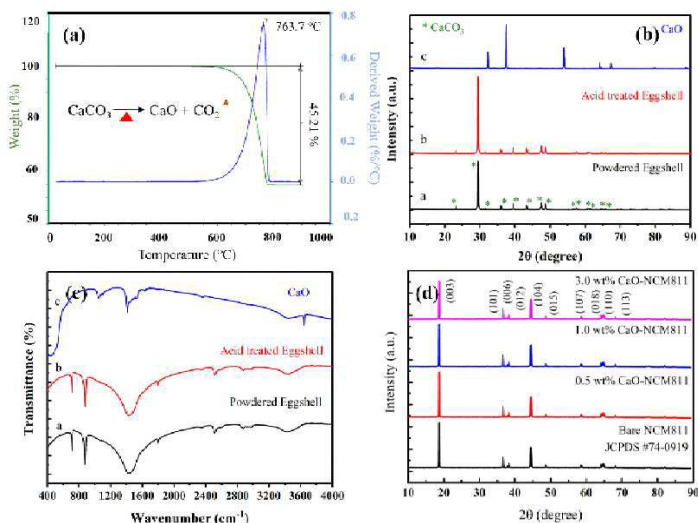
[0143] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

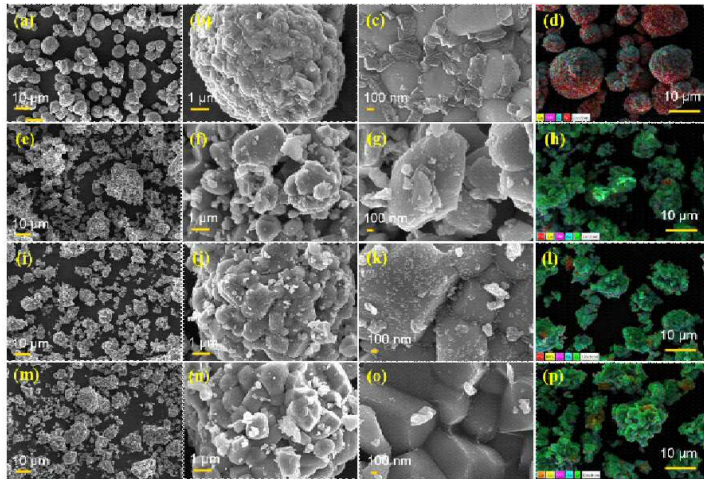
도면1



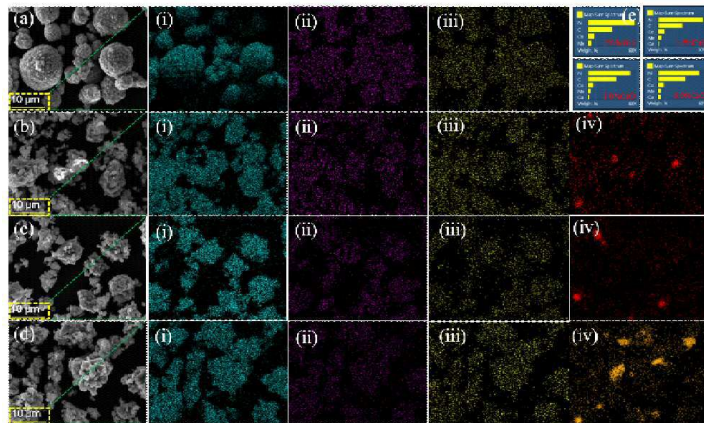
도면2



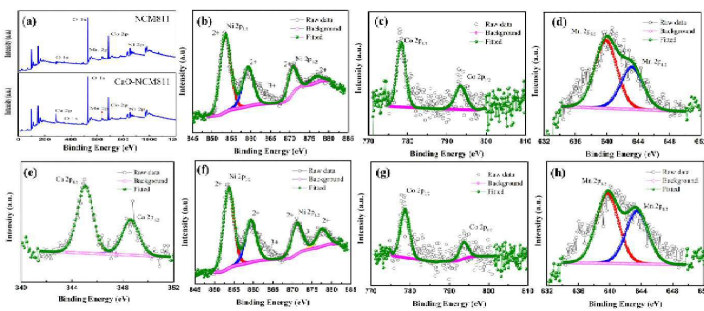
도면3



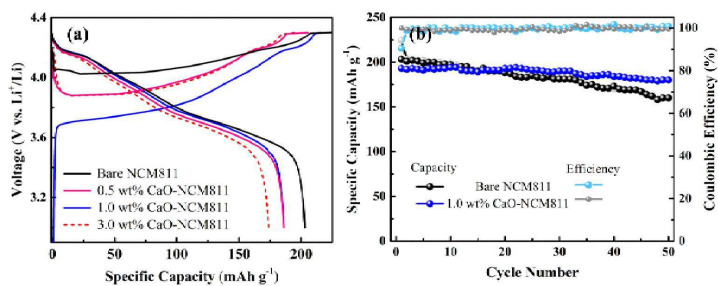
도면4



도면5



도면6



도면7

