



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0076037  
(43) 공개일자 2016년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/525 (2010.01) C01D 15/00 (2006.01)  
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0185672

(22) 출원일자 2014년12월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 포스코이에스엠  
경상북도 구미시 산동면 첨단기업1로 87

(72) 발명자  
김상욱  
경상북도 구미시 옥계북로 69 현진에버빌엠펜파이어  
아파트 108동 2203호

김재한  
대전광역시 서구 청사로 282 수정타운아파트 16동  
1003호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
특허법인 하나, 김태선

전체 청구항 수 : 총 7 항

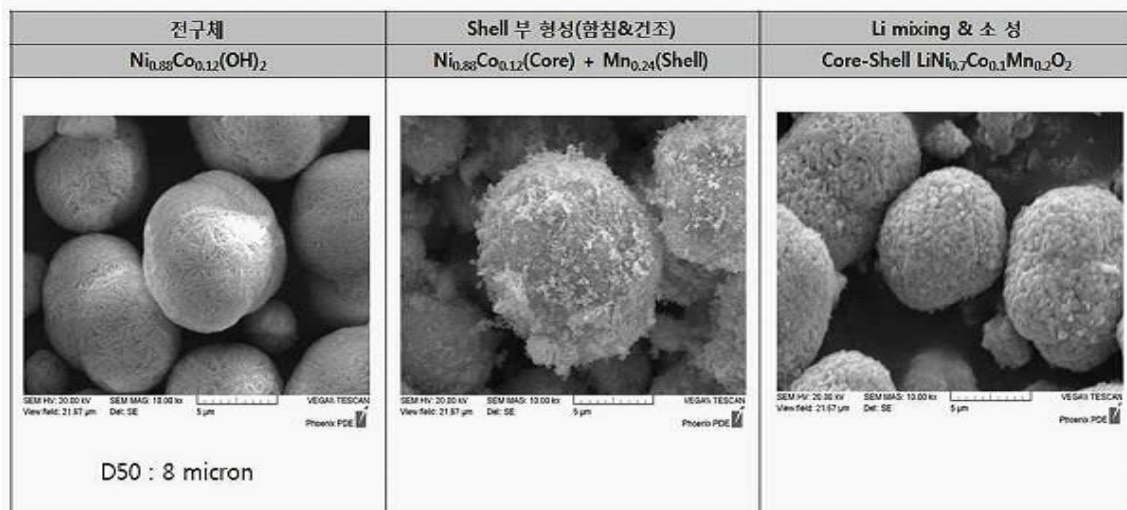
(54) 발명의 명칭 리튬 복합 산화물의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물, 및 이를 포함하는 비수 전해질 이차전지

**(57) 요약**

본 발명은 리튬 복합 산화물의 제조 방법, 이에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물, 및 이를 포함하는 비수 전해질 이차전지에 관한 것이다.

본 발명에 의한 리튬 복합 산화물의 제조 방법은 니켈 함량이 높은 코어를 제조한 후, 망간 또는 알루미늄을 포함하는 셸 형성용 수용액에 함침시킴으로써 니켈 함량이 높은 코어와 셸 구조를 가진 리튬 복합 산화물을 제조할 수 있다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**이민우**

경기도 안산시 상록구 해양로 16 푸르지오9차아파트 902동 1801호

**정재민**

경상북도 김천시 평화중앙12길 2 (평화동)

**황일규**

대전광역시 동구 현암로62번길 25 (삼성동)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 전구체를 제조하는 제1단계;

[화학식 1]  $Ni_bCo_cM_d$  ( $b \geq 0.8$ ,  $c \leq 0.2$ ,  $d \leq 0.2$  이고, M 은 Al 또는 Mn 임)

상기 전구체를 셀부 형성용 용액에 투입하여 교반하면서 혼합 용액을 제조하는 제2단계;

상기 혼합 용액을 건조하여 상기 전구체 표면에 셀부가 코팅된 입자를 제조하는 제3단계;

리튬 화합물을 혼합하는 제4단계;

500 내지 700℃의 온도에서 제1열처리하는 제5단계;

세정하는 제6단계; 및

700 내지 850℃의 온도에서 제2열처리 하는 제7단계; 를 포함하는 리튬 복합 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제2단계의 셀부 형성용 용액은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 복합 산화물의 제조 방법.

[화학식 2]  $Ni_bCo_cM_d$  ( $b \leq 0.1$ ,  $c \leq 0.1$ ,  $d \leq 0.3$  이고, M 은 Al 또는 Mn 임)

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제2단계는 감압 조건 하에서 급속 건조시키는 것을 특징으로 하는 리튬 복합 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 열처리 단계 및 제 2 열처리 단계에서는 산소가 50 부피 % 이상인 분위기에서 열처리 하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합 산화물의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물.

#### 청구항 6

제 1 항 내지 4 항 중 어느 하나의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물을 포함하는 비수 전해질 이차 전지용 양극재.

**청구항 7**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 하나의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물을 포함하는 비수 전해질 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 복합 산화물의 제조 방법, 및 이에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물, 및 이를 포함하는 비수 전해질 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 전자기기의 소형화는 휴대전화, 노트북(PC), 휴대용개인 정보 단말기(PDA)등으로 점점 다양해지고 있으며, 이에 따른 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다.

[0003] 또한 하이브리드자동차(HEV), 전기 자동차(EV) 등에 사용되는 전지의 경우 고용량, 고출력뿐만 아니라 안정성 또한 큰 과제로 남아있다. 적용분야가 확대되면서 저장기술에 대한 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 측면에서 충전, 방전이 가능한 이차전지의 개발에 대한 관심이 고조되고 있다.

[0004] 이차전지는 양극, 음극 및 전해액 등으로 구성되어 있는데, 그 중 양극의 비율이 가장 높고 중요하다. 양극재료는 양극활물질로서 일반적으로 충,방전시 높은 에너지밀도를 가지는 동시에, 가역리튬이온의 충전 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 한다. 또한, 전기전도도가 높아야 하며, 전해질로 사용되는 유기용매에 대한 화학적 안정성이 높아야 한다. 그리고 제조비용이 낮고, 환경오염 문제가 최소가 되는 물질이어야 한다.

[0005] 이러한 리튬이온 이차전지의 양극활물질로서는 리튬이온의 삽입, 탈리가 가능한 층상화합물인 니켈산리튬(LiNiO<sub>2</sub>), 코발트산리튬(LiCoO<sub>2</sub>), 망간산리튬(LiMnO<sub>2</sub>)등이 있다. 이 중 니켈산리튬(LiNiO<sub>2</sub>)은 전기용량이 높으나 충, 방전시 사이클특성, 안정성 등에 문제가 있어서 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 또한, 코발트산리튬(LiCoO<sub>2</sub>)은 용량이 클 뿐만 아니라 사이클 수명과 용량률(rate capability) 특성이 우수하고 합성이 쉽다는 장점을 가지고 있지만, 코발트의 높은 가격과 인체에 유해하며 고온에서 열적 불안정성 등의 단점을 가지고 있다.

[0006] 이러한 단점을 보완하기 위해 층상결정 구조를 갖는 재료로 니켈-코발트-망간(Nickel-Cobalt-Manganese)의 복합 금속산화물이 있다. 그러나, 이 역시 코발트(Co)의 가격이 고가이고, 인체에 유해하기 때문에 코발트(Co)의 양을 줄이고 망간(Mn)의 양을 늘려 LiMO<sub>3</sub> LiMXO<sub>2</sub>(여기서 M=Ni, Mn, Cr 등의 금속)구조를 갖는 물질의 연구가 현재 Thackeray에 의해 발표되었고, 현재 국,내외 연구가 활발히 진행중이다.

[0007] 이러한 복합금속산화물을 제조하기 일반적인 제조 방법으로는 고상법과 공침법이 사용되는데, 고상법은 혼합시 불순물 유입이 많아 균일한 조성을 얻기가 어려우며, 제조시 높은 온도와 제조시간이 긴 단점이 있다.,

[0008] 반면 공침법은 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)을 포함하는 수용액과 공침제로 사용하는 수산화나트륨을 사용하고, 착염제로는 킬레이트제를 사용하여 동시에 침전시키는 방법으로 얻어진 전구체를 리튬(Li)염과 혼합한 뒤 소성하여 양극활물질을 얻는 방법이다.

[0009] 그러나 공침법은 물질의 특성적인 면에서 균일한 조성을 얻는다는 점에서 고상법의 단점을 극복하였으나, 활물질의 입자크기가 전구체의 입자크기에 영향을 받으며, 합성 과정의 공정변수가 매우 많고 과정이 복잡하기 때문에 최적화 과정에 많은 노력과 시간이 필요하다는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본원 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 코어 셸 구조의 리튬 복합 산화물을 제조하는데 있어서 공침법과 고상 혼합법을 조합시킨 새로운 리튬 복합 산화물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로

한다.

[0011] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물 입자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위해

[0013] 하기 화학식 1로 표시되는 전구체를 제조하는 제1단계;

[0014] [화학식 1]  $Ni_bCo_cM_d$  ( $b \geq 0.8$ ,  $c \leq 0.2$ ,  $d \leq 0.2$  이고, M 은 Al 또는 Mn 임)

[0015] 상기 전구체를 셀부 형성용 용액에 투입하여 교반하면서 혼합 용액을 제조하는 제2단계; 상기 혼합 용액을 건조하여 상기 전구체 표면에 셀부가 코팅된 입자를 제조하는 제3단계; 리튬 화합물을 혼합하는 제4단계; 500 내지 700°C의 온도에서 제 1 열처리하는 제5단계; 세정하는 제6단계; 및 700 내지 850°C의 온도에서 제 2 열처리 하는 제7단계; 를 포함하는 리튬 복합 산화물의 제조 방법을 제공한다.

[0016] 본 발명에 의한 리튬 복합 산화물의 제조 방법에 있어서, 상기 셀부 형성용 용액은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] [화학식 2]  $Ni_bCo_cM_d$  ( $b \leq 0.1$ ,  $c \leq 0.1$ ,  $d \leq 0.3$  이고, M 은 Al 또는 Mn 임)

[0018] 상기 셀부 형성용 용액은 Ni 및 Co를 포함하고, Mn 또는 Al을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 의한 리튬 복합 산화물의 제조 방법에 있어서, 상기 전구체와 셀부 형성용 용액을 혼합하여 혼합 용액을 제조하는 단계에서는, 감압하에서 급속 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 의한 리튬 복합 산화물의 제조 방법에 있어서, 상기 제 1 열처리 단계 및 제 2 열처리 단계에서는 산소가 50 부피 % 이상인 분위기에서 열처리 하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물을 제공한다.

### 발명의 효과

[0022] 본 발명에 의한 리튬 복합 산화물의 제조 방법은 공침법에 의해 코어를 제조한 후, 셀 형성용 수용액에 함침시킴으로써 니켈 함량이 높은 코어와 셀 구조를 가진 리튬 복합 산화물을 제조할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도 1 내지 도 3은 본 발명의 실시예에서 제조된 전구체 및 활물질 입자의 SEM 사진을 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예에서 제조된 입자 및 비교예에서 제조된 입자의 XRD 를 측정된 결과를 나타낸다.

도 5 내지 도 10 은 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 입자를 포함하는 전지의 용량 특성 및 수명 특성을 측정된 결과를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 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.

[0025] 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 아

니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0026] 이하 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0027] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 전구체를 제조하는 제1단계;
- [0028] [화학식 1]  $Ni_bCo_cM_d$  ( $b \geq 0.8$ ,  $c \leq 0.2$ ,  $d \leq 0.2$  이고, M 은 Al 또는 Mn 임)
- [0029] 상기 전구체를 셀부 형성용 용액에 투입하여 교반하면서 혼합 용액을 제조하는 제2단계; 상기 혼합 용액을 건조하여 상기 전구체 표면에 셀부가 코팅된 입자를 제조하는 제3단계; 리튬 화합물을 혼합하는 제4단계; 500 내지 700 °C의 온도에서 제1열처리하는 제5단계; 세정하는 제6단계; 및 700 내지 850 °C의 온도에서 제2열처리 하는 제7단계; 를 포함하 는 리튬 복합 산화물의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0030] 상기 제1단계에서 제조되는 전구체  $Ni_bCo_cM_d$  ( $b \geq 0.8$ ,  $c \leq 0.2$ ,  $d \leq 0.2$  이고, M 은 Al 또는 Mn 임) 화합물은 니켈 화합물, 코발트 화합물, 금속 화합물을 공침 반응에 의해 제조할 수 있다.
- [0031] 상기 니켈 화합물은  $Ni(OH)_2$ ,  $NiO$ ,  $NiOOH$ ,  $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $NiSO_4$ ,  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ , 지방산 니켈, 및 니켈할로겐화물을 들 수 있다. 그 중에서도 소성 처리할 때  $NO_x$  및  $SO_x$  등의 유해물질을 발생시키지 않는 점에서, 질소원자나 황원자를 함유하지 않는  $Ni(OH)_2$ ,  $NiO$ ,  $NiOOH$ ,  $NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$  와 같은 니켈 화합물이 바람직하다. 또한, 공업원료로서 저렴하게 입수할 수 있는 관점 및 반응성이 높다는 관점에서 특히 바람직한 것은  $Ni(OH)_2$ ,  $NiO$ ,  $NiOOH$  이다. 이들 니켈 화합물은 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0032] 상기 코발트 화합물은  $Co(OH)_2$ ,  $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $CoCOOH$ ,  $Co(OCOCH_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $CoCl_2$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$  로 구성된 그룹에서 선택될 수 있다. 그 중에서도 소성 공정할 때  $NO_x$ ,  $SO_x$  등의 유해물질을 발생시키지 않는 점에서  $Co(OH)_2$ ,  $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$  가 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 공업적으로 저렴하게 입수할수 있는 점 및 반응성이 높다는 점에서  $Co(OH)_2$  이다. 이들 코발트 화합물은 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0033] 상기 망간 화합물은  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_3O_4$  등의 망간산화물,  $MnCO_3$ ,  $Mn(NO_3)_2$ ,  $MnSO_4$ , 아세트산망간, 디카르복시산망간, 시트르산망간, 지방산망간 등의 망간염, 옥시수산화물, 및 염화망간 등의 할로겐화물 등을 들 수 있다. 이들 망간화합물중에서도  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$  는 소성 처리할 때  $NO_x$ ,  $SO_x$ ,  $CO_2$  등의 가스를 발생시키지 않고, 또한 공업원료로서 저렴하게 입수할 수 있기 때문에 바람직하다. 이들 망간화합물은 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0034] 상기 알루미늄 화합물은 알루미늄산 탄산 나트륨, 알루미늄산 알칼리, 질산 알루미늄 및 수산화 알루미늄으로 이루어진 그룹에서 선택되는 1종을 단독으로 사용하거나, 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0035] 상기 제2단계에서, 상기 제1단계에서 제조한 전구체를 셀부 형성용 용액에 투입하여 교반하면서 혼합 용액을 제조할 수 있다.
- [0036] 상기 셀부 형성용 용액은 상기 전구체 부피 100% 대비 40 내지 50%의 증류수에 셀부의 성분을 녹여 제조할 수 있다. 상기 셀부의 성분은 Ni-Co-Mn 계 화합물 또는 Ni-Co-Al 계 화합물일 수 있다. 상기 전구체를 상기 제조된 셀부 형성용 용액에 투입하여 교반을 진행시, 상기 전구체의 투입 완료 시점에 혼합물은 분체상도 아니며 슬러리와 같은 액상도 아닌 점토상의 부드러운 형태를 지닐 수 있다.
- [0037] 상기 건조 방법은 특별히 한정되지 않으나, 건조 전 감압처리를 통해 상기 전구체 표면의 금속 수용액을 전구체 입자 표면에 함침 후 130 내지 200°C에서 건조 공정을 진행할 수 있고, 도 1의 SEM 사진에서 나타낸 바와 같이 상기 전구체의 건조 후 형상은 표면에 일정 두께의 셀부가 형성됨을 확인할 수 있다.
- [0038] 상기 제3단계에서, 상기 제2단계에서 제조한 상기 혼합 용액을 건조하여 상기 전구체 표면에 셀부가 형성된 코팅된 입자를 제조할 수 있다.
- [0039] 상기 제2단계에서 제조된 점토상의 혼합물을 감압 챔버에 음압 상태 즉, 감압 조건 하에서 30분 내지 3시간을 유지시킨 후, 급속 건조시킬 수 있고, 상기 급속 건조는 유동층 건조기를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 급속 건조 단계를 통해 코어가 상기 전구체를 포함하고, 상기 전구체 표면에 코팅된 셀부를 지니는 형태의 입자를 회수할 수 있다.

- [0040] 상기 제4단계에서, 상기 제3단계에서 제조된 코어-셸 입자에 리튬 화합물을 혼합할 수 있다.
- [0041] 상기 리튬 화합물은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_2$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiH}$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOLi}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , 아세트산 Li, 디카르복실산 Li, 시트르산 Li, 지방산 Li, 알킬리튬, 및 리튬할로겐화물로 구성되는 그룹에서 선택되고, 그 중에서도 취급이 용이하다는 점, 저렴하다는 이유에서 탄산 리튬이 바람직하다.
- [0042] 상기 리튬 화합물을 혼합하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 상기 전구체 표면에 셸부가 코팅된 입자와 상기 리튬 화합물을 헨젤 믹서를 사용하여 혼합할 수 있고, 상기 리튬 화합물은 입경이  $1\mu\text{m}$  이하인 것이 균일한 혼합이 가능하다는 면에서 바람직하다.
- [0043] 상기 제5단계에서, 상기 리튬 화합물이 혼합된 상기 전구체 표면에 셸부가 코팅된 입자를 500 내지  $700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 제1열처리하여 이를 제1차 소성할 수 있다.
- [0044] 상기 제5단계에서 제1열처리의 승온 속도는 1 내지  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 온화한 조건으로 리튬 화합물이 녹을수 있도록 500 내지  $700^\circ\text{C}$ 의 온도에서 1 내지 5시간을 유지할 수 있다. 상기 승온 속도가  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 를 초과하는 경우 급속한 온도 변화에 의한 전구체와 셸부가 박리되거나 손상이 가해질 수 있다.
- [0045] 상기 제6단계의 세정 공정은 증류수 및 에탄올을 매체로 할 수 있고, 300 내지 450rpm 으로 5 내지 15 분간 교반 및 필터링을 진행할 수 있다.
- [0046] 상기 제7단계에서, 700 내지  $850^\circ\text{C}$  온도에서 제2열처리를 진행하여 제2차 소성할 수 있다.
- [0047] 상기 제7단계에서 제2열처리 온도가  $700^\circ\text{C}$  미만이면 부피밀도가 작거나 비표면적이 과도하게 커질 수 있고,  $850^\circ\text{C}$  초과이면 일차 입자가 과도하게 성장될 수 있다.
- [0048] 한편, 상기 제2차 소성은 5 내지 20시간 동안 산소가 50% 이상 함유된 혼합가스 또는 산소 분위기하에서 진행할 수 있다. 상기 소성 시간이 5시간 미만인 경우 상기 전구체 표면에 셸부가 코팅된 입자의 결정성이 악화될 수 있고, 20시간 초과이면 비경제적이거나 해쇄(pulverization)이 곤란해질 수 있다.
- [0049] 상기 제7단계 이후, 해쇄(pulverization)/분급 장비를 통해 입자의 표면 손상이 최소화 되는 범위 내에서 전구체에 셸부가 코팅된 양극재를 얻을 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0051] **<실시예 1>**

- [0052] 일반적인 공침 방법에 따라  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}(\text{OH})_2$  로 표시되는 전구체를 합성하였다. 셸부 형성용 용액으로 Mn 용액을 준비하고, 고액비가 4 내지 6이 되도록 상기  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}(\text{OH})_2$  로 표시되는 전구체 입자를 셸부 형성용 용액에 함침시킨 후, 유동층 건조기에서 급속 건조시켰다.
- [0053] 이후 리튬 화합물과 혼합하고 산소 50% 분위기에서 열처리하여  $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$  으로 표시되는 리튬복합산화물 입자를 제조하였다.

[0054] **<실시예 2>**

- [0055] 공침법에 따라  $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.10}(\text{OH})_2$  로 표시되는 전구체를 합성하였다.
- [0056] 셸부 형성용 용액으로 Mn 용액을 준비하고, 고액비가 4 내지 6이 되도록 상기  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.12}(\text{OH})_2$  로 표시되는 전구체 입자를 셸부 형성용 용액에 함침시킨 후, 유동층 건조기에서 급속 건조시켰다.
- [0057] 이후 리튬 화합물과 혼합하고 산소 50% 분위기에서 열처리하여  $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.09}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_2$  로 표시되는 리튬복합산화물 입자를 제조하였다.

[0058] <실시예 3>

[0059] 공침법에 따라  $Ni_{0.88}Co_{0.12}(OH)_2$  로 표시되는 전구체를 합성하였다.

[0060] 셀부 형성용 용액으로 Al 용액을 준비하고, 고액비가 4 내지 6이 되도록 상기  $Ni_{0.88}Co_{0.12}(OH)_2$  로 표시되는 전구체 입자를 셀부 형성용 용액에 침시킨 후, 유동층 건조기에서 급속 건조시켰다.

[0061] 이후 리튬 화합물과 혼합하고 산소 50% 분위기에서 열처리하여  $LiNi_{0.82}Co_{0.09}Mn_{0.09}O_2$  로 표시되는 리튬복합산화물 입자를 제조하였다.

[0062] <비교예>

[0063] 비교예로서 공침법에 의해 입자 전체에서 전이 금속의 농도가  $LiNi_{0.8}Co_{0.10}Mn_{0.10}O_2$  로 일정한 활물질 입자를 제조하였다.

[0064] <실�험예 1> SEM 사진 측정

[0065] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조된 전구체 및 리튬 복합 산화물 입자에 대해 SEM 사진을 측정하고 그 결과를 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[0066] 도 1 내지 도 3에서 셀부 형성용 용액으로 코팅 후 표면에 셀부가 형성되는 것을 확인할 수 있다.

[0067] <실�험예 2> XRD 사진 측정

[0068] 상기 실시예 1 에서 제조된 입자 및 비교예에서 제조된 입자의 XRD 를 측정하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0069] 도 4에서 실시예 및 비교예에서 제조된 입자의 결정 구조가 같다는 것을 확인할 수 있다.

[0070] <제조예 1> 전지 제조

[0071] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조된 활물질 및 비교예에서 제조된 활물질을 포함하는 전지를 제조하고, 전지의 충방전 특성 및 수명 특성을 측정한 결과를 도 5 내지 도 8에 나타내었다.

[0072] <제조예 2> 전지 제조

[0073] 상기 실시예 3에서 제조된 활물질 및 비교예에서 제조된 활물질을 포함하는 전지를 제조하고, 전지의 충방전 특성 및 수명 특성을 측정한 결과를 도 9 및 도 10에 나타내었다.

[0074] <실�험예 3> 방전 용량 비교

[0075] 도 5에서 나타난 상기 실시예 1에서 제조된 코어부의 Ni 함량이 88%인 활물질을 포함하는 전지의 방전 용량에 비해, 도 6에서 나타난 상기 실시예 2에서 제조된 코어부의 Ni 함량이 90%인 활물질을 포함하는 전지의 방전 용량이 증가했음을 확인할 수 있다.

[0076] <실�험예 4> 사이클 특성 비교

[0077] 도 7에서 나타난 상기 실시예 1에서 제조된 코어부의 Ni 함량이 88%인 활물질을 포함하는 전지의 사이클 특성에 비해, 도 8에서 나타난 상기 실시예 2에서 제조된 코어부의 Ni 함량이 90%인 활물질을 포함하는 전지의 사이클 특성이 향상되었음을 확인할 수 있다.



[0078] <실험예 5> 방전 용량 비교

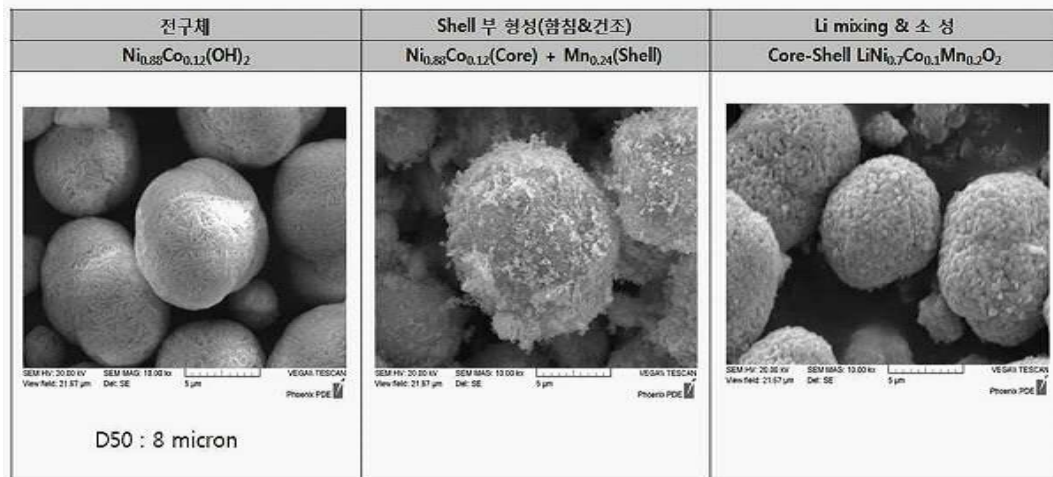
[0079] 도 9에서 나타낸 바와 같이 Ni 함량이 85%로 동일한 조성의 bulk Ni-Co-Al 및 코어-셸부의 Ni-Co-Al을 포함하는 전지의 충방전 용량은 4.1V 이상 및 3.7V 이하에서 상이함을 확인할 수 있다. 이를 통해, 코어-셸부의 Ni-Co-Al을 포함하는 전지의 경우 bulk Ni-Co-Al를 포함하는 전지에 비해 4.1V 이상인 고전압에서 상변이가 억제되고 3.7V 이하인 저전압에서 평균 방전전압이 상승하여 에너지 밀도가 향상되었음을 알 수 있다.

[0080] <실험예 6> 사이클 특성 비교

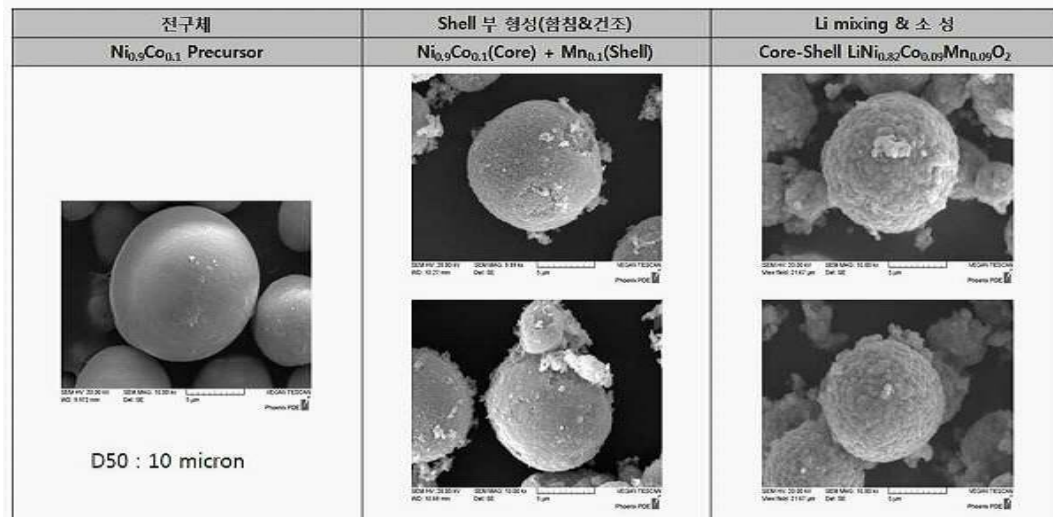
[0081] 도 10에서 나타낸 바와 같이 Ni 함량이 85%로 동일한 조성의 bulk Ni-Co-Al 및 코어-셸부의 Ni-Co-Al을 포함하는 전지의 50 cycle 에서 효율 비교시, 코어-셸부의 Ni-Co-Al을 포함하는 전지가 bulk Ni-Co-Al를 포함하는 전지 대비 효율이 향상되었음을 확인할 수 있다.

도면

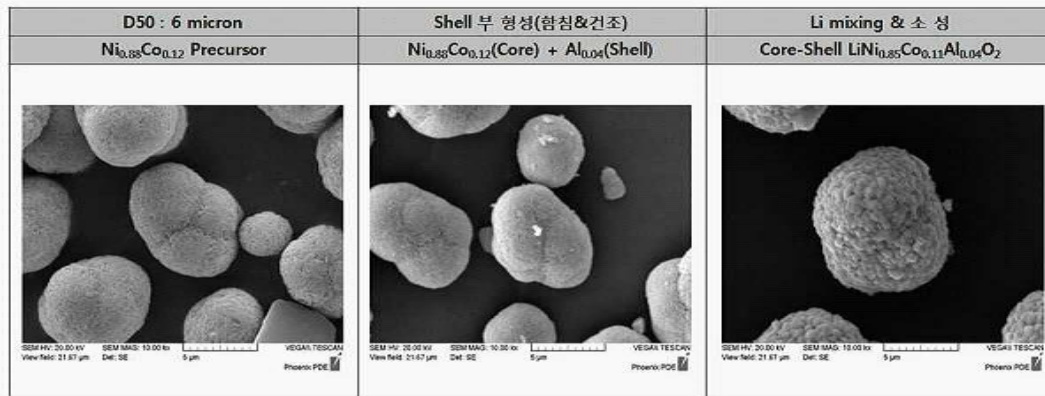
도면1



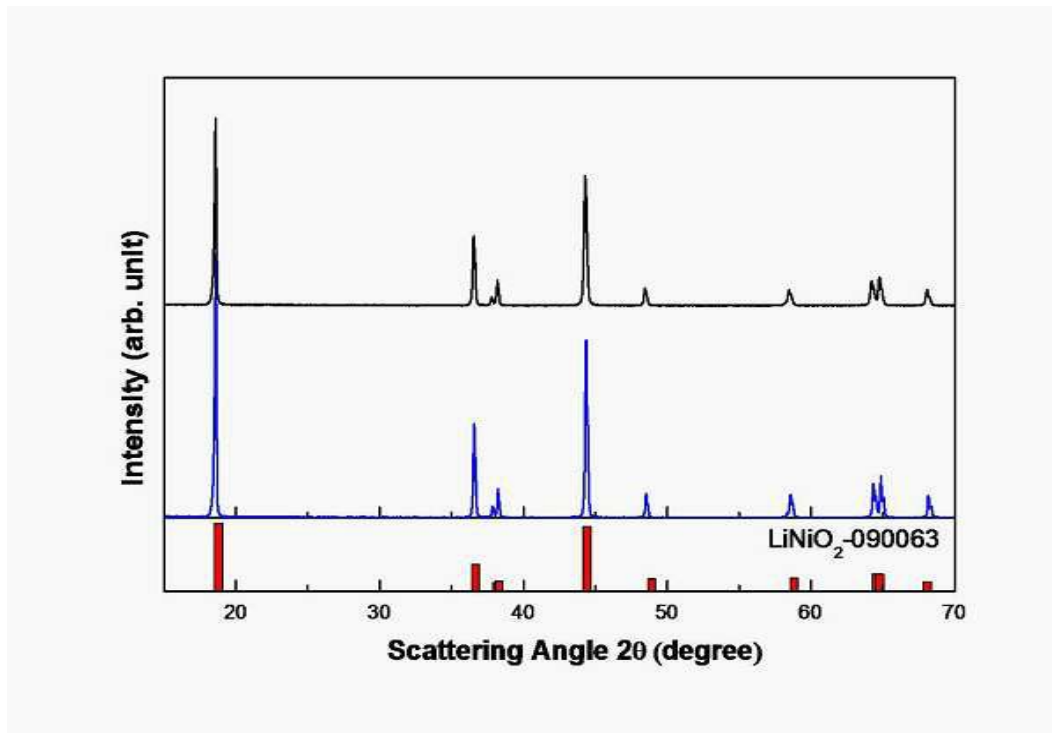
도면2



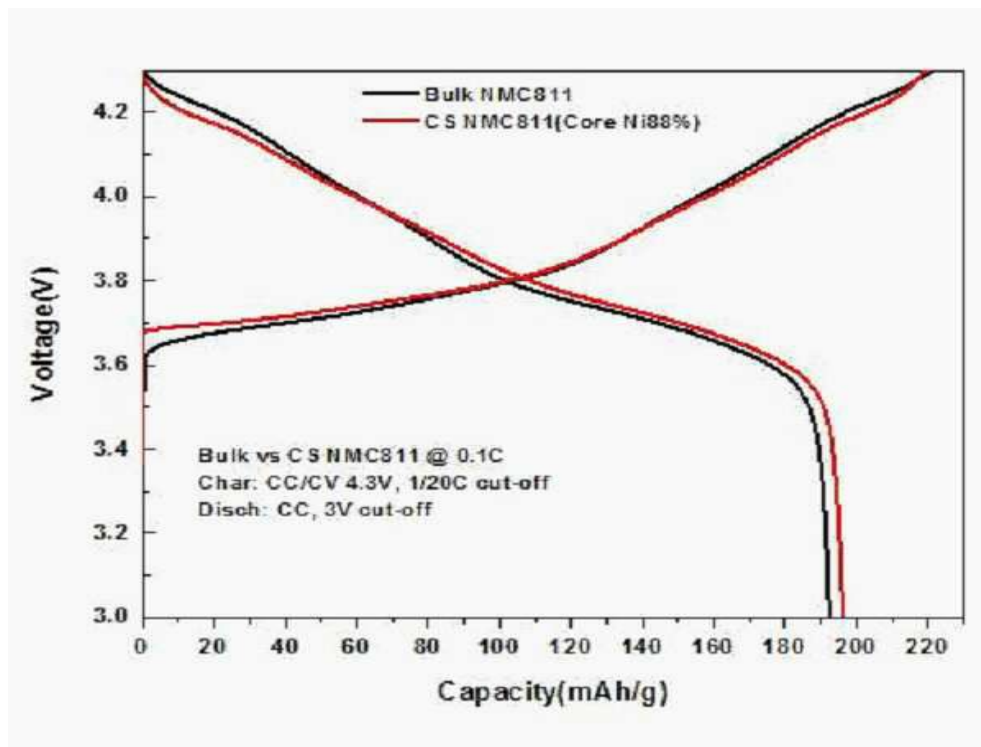
도면3



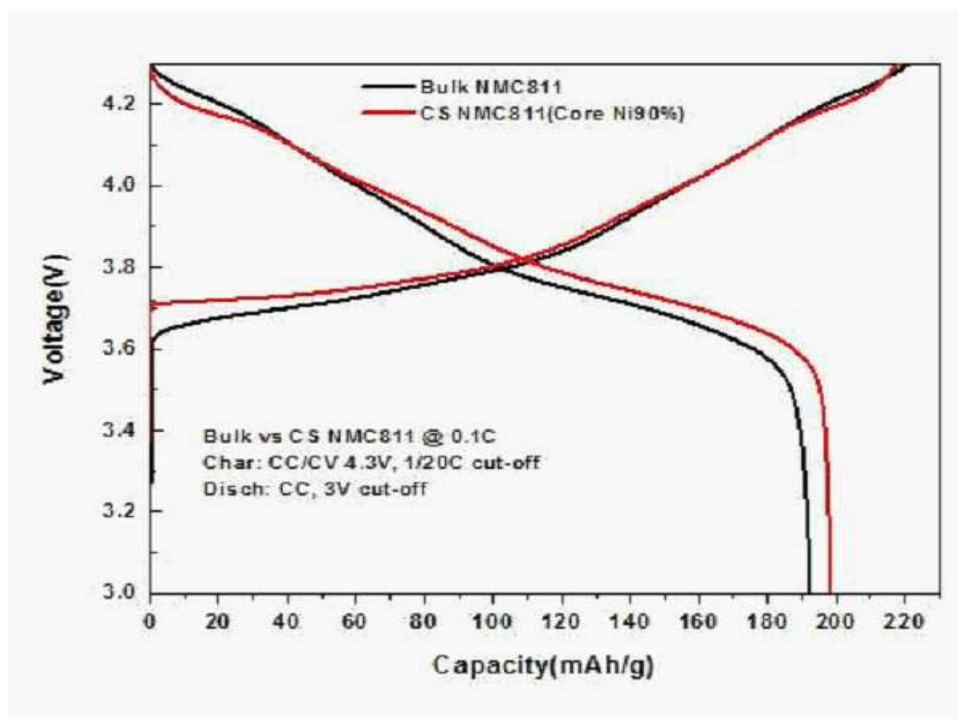
도면4



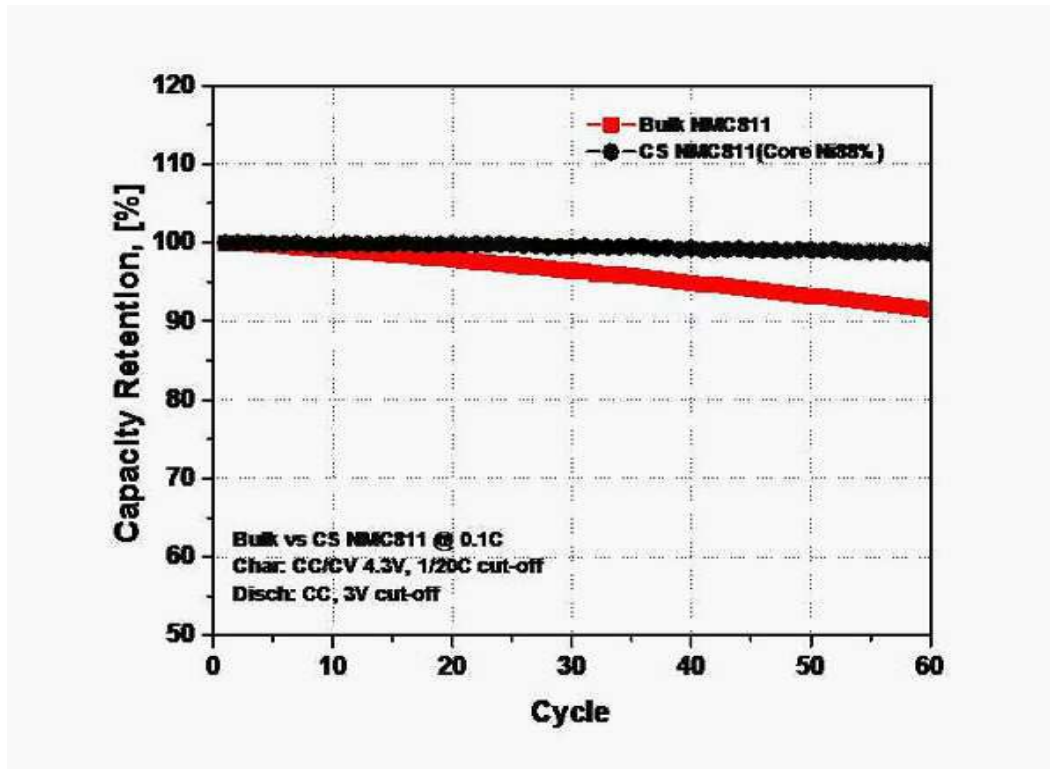
도면5



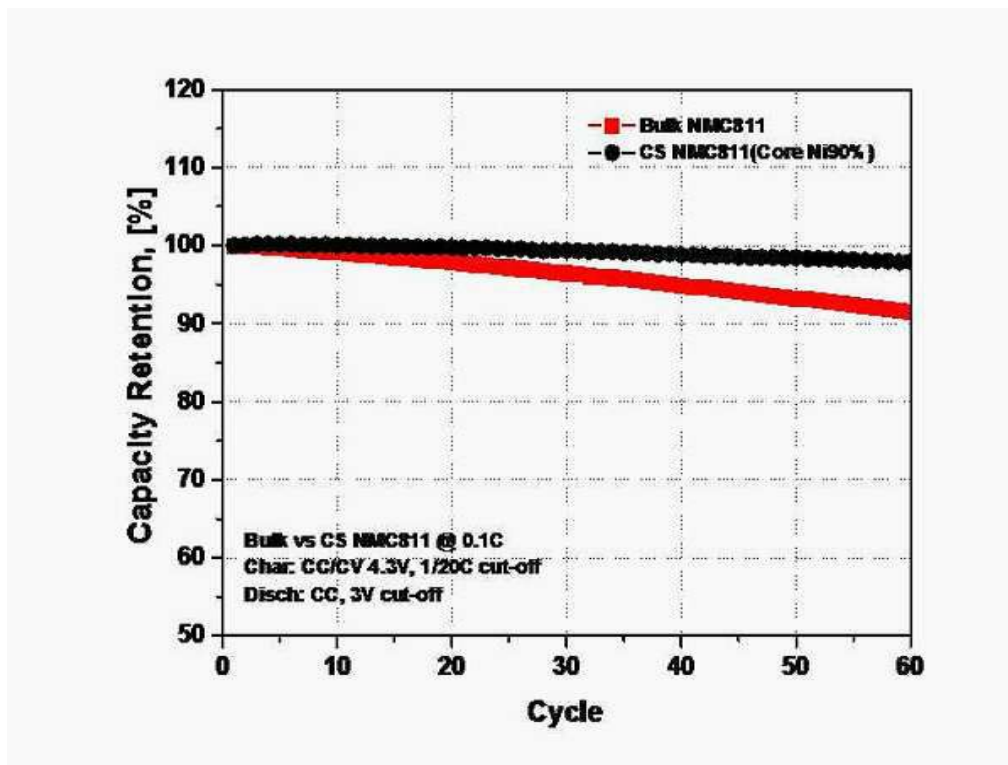
도면6



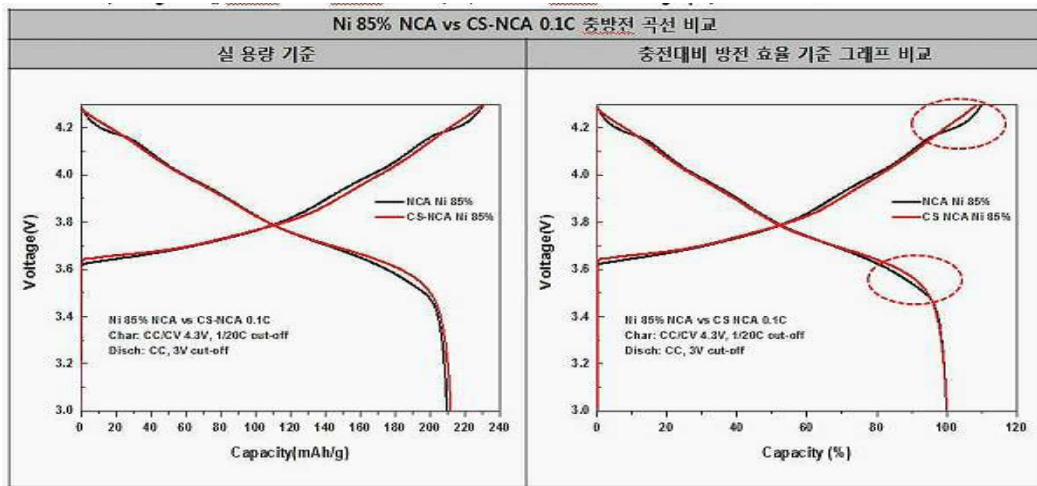
도면7



도면8



도면9



도면10

