



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월13일
(11) 등록번호 10-2108781
(24) 등록일자 2020년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/44 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0088647

(22) 출원일자 2019년07월23일

심사청구일자 2019년07월23일

(56) 선행기술조사문헌

JP2007018874 A*

KR101964716 B1*

KR1020180064295 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘 앤 에프

대구광역시 달서구 달서대로91길 120 (호산동)

(72) 발명자

전상훈

대구광역시 달서구 월서로 51 (진천동, 월배역 포스코 더샵 아파트) 107동 1101호

장성균

대구광역시 수성구 범어천로 107 범어 STX KAN 101동 606호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손창규

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 **신규한 리튬 복합금속 산화물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 니켈(Ni)과 티타늄(Ti)을 주성분으로 포함하고 있는 신규한 리튬 복합금속 산화물을 제공하는 바, 이러한 리튬 복합금속 산화물은 리튬 이차전지용 양극 활물질로서 높은 충전 용량과 수명 특성을 가지고, 에너지 밀도가 높은 음극 활물질과 함께 적용될 경우에 리튬 이차전지의 최적 성능을 구현할 수 있으며, 특히, Si계 음극 활물질의 충방전 효율과 최적의 균형을 유지할 수 있으므로, 고성능의 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/44 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/483 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

김도형

대구광역시 달성군 다사읍 세천북로7길 14-5 해피
리버아파트 603호

(72) 발명자

신지현

대구광역시 달성군 다사읍 다사로 50 101동 802호

임선혜

대구광역시 달서구 선원로15안길 55

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2483103

부처명 중소벤처기업부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 World Class 300 R&D 지원사업

연구과제명 High BET 를 기반으로 한 xEV 전지용 고출력 NCM 양극재 개발

기여율 1/1

주관기관 (주)엘앤에프

연구기간 2017.03.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

몰(mole) 기준으로 82% 이상의 니켈(Ni)과 0.5% 이상의 티타늄(Ti)을 주성분으로 포함하고,

코인 하프 셀(coin half cell)을 기준으로 하기 특성들 중에서 (a) 및 (b)의 특성들 또는 (a)와 (b) 및 (c)의 특성들을 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물:

- (a) 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 235 mAh/g 이상의 충전 용량을 나타내는 특성;
- (b) 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 90% 이하의 충방전 효율을 나타내는 특성; 및
- (c) 1.0C 4.3V (충전) 및 1.0C 3.0V (방전)의 조건 하에서 첫 번째 사이클 대비 30번째 사이클의 방전 용량 유지율이 90% 이상인 특성.

청구항 2

삭제

청구항 3

몰(mole) 기준으로 82% 이상의 니켈(Ni)과 0.5% 이상의 티타늄(Ti)을 주성분으로 포함하고,

Si계 음극이 적용된 파우치 풀 셀(pouch full cell)을 기준으로 측정된 하기 특성들 중에서 (a') 및 (b')의 특성들 또는 (a')와 (b') 및 (c')의 특성들을 만족하는 리튬 복합금속 산화물:

- (a') 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 235 mAh/g 이상의 충전 용량을 나타내는 특성;
- (b') 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 177 mAh/g 이상의 방전 용량을 나타내는 특성; 및
- (c') 1.0C 4.3V (충전) 및 1.0C 3.0V (방전)의 조건 하에서 첫 번째 사이클 대비 30번째 사이클의 방전 용량 유지율이 93% 이상인 특성.

청구항 4

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 상기 3개의 특성들을 동시에 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 코발트(Co)와 망간(Mn) 중 하나 이상을 미포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 7

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 코발트(Co)와 망간(Mn) 중 하나 이상을 선택적으로 더 포함할 경우, 상기 코발트와 망간의 전체 함량은 상기 티타늄(Ti)의 함량 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 8

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 하기 화학식 1로 표현되는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물:



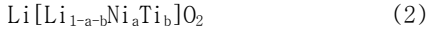
상기 식에서,

$0.825 \leq m \leq 1$, 및

X는 Ni 및 Ti 만으로 구성되어 있다.

청구항 9

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 하기 화학식 2로 표현되는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물:



상기 식에서,

$0.82 \leq a < 1$, $0.005 \leq b < 1$, $a+b \leq 1$ 및 $a > b$ 의 조건을 만족한다.

청구항 10

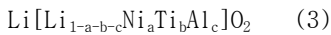
제 9 항에 있어서, $0.82 \leq a < 1$, $0.005 \leq b \leq 0.18$ 의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 11

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 알루미늄(Al)을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 하기 화학식 3으로 표현되는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물:



상기 식에서,

$0.82 \leq a < 1$, $0.005 \leq b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c \leq 1$ 이고,

$a > b \geq c$ 또는 $a > c > b$ 의 조건을 만족한다.

청구항 13

제 12 항에 있어서, $0.82 \leq a < 1$, $0.005 \leq b < 0.18$, $0 < c < 0.18$ 의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 14

제 1 항 또는 제 3 항에 있어서, 기타 도펀트 원소들 중의 적어도 하나 이상과 선택적으로 알루미늄(Al)을 더 포함하고 있고, 하기 화학식 4로 표현되는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물:



상기 식에서,

D는 Co, Mn, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, W, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, B, Si, P, Sn, La 및 Ce로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며,

$0.82 \leq a < 1$, $0.005 \leq b < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 \leq d < 1$, $a+b+c+d \leq 1$ 이고,

$a > b \geq c+d$ 또는 $a > c+d > b$ 의 조건을 만족한다.

청구항 15

제 14 항에 있어서, $0.82 \leq a < 1$, $0.005 \leq b \leq 0.18$, $0 \leq c+d < 0.18$ 의 조건을 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 Li, Ni, Ti, Al 및 D 중 하나 이상의 원소는 산화물 입자의 반경에 대해 증가하거나 감소하는 농도 구배를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 복합금속 산화물.

청구항 17

제 1 항 또는 제 3 항에 따른 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물의 입자 표면에는 코팅층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 19

제 17 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 상기 음극은 Si계 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 21

제 20 항에 있어서, 상기 Si계 음극 활물질은 실리콘(Si), 실리콘 산화물, Si/A 합금, 및 Si/C 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈(Ni)과 티타늄(Ti)을 주성분으로 포함하고 있는 신규한 리튬 복합금속 산화물과 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 큰 충방전 용량, 높은 작동 전위 및 에너지 밀도, 우수한 충방전 사이클 특성을 가지며, 이에 따라 휴대용 전자 기기뿐만 아니라 가정용 소형 전자 기기, 오토바이, 전기 자동차, 하이브리드 자동차 등 그 적용 분야가 급속도로 확대되고 있다.

[0003] 최근에는 휴대용 전자기기가 대중화되고 중대형 장치에 적용하기 위한 수요가 급격히 증가함에 따라 동일 부피 대비 더 높은 용량을 갖는 이차전지가 요구되고 있으며, 이를 위해 리튬 이차전지의 핵심 구성들에 대한 연구가 더 활발히 진행되고 있다.

[0004] 잘 알려져 있는 바와 같이, 리튬 이차전지의 핵심 구성 중의 하나인 양극 활물질은 LCO (LiCoO₂)를 바탕으로 하여 단위 부피당 용량이 더 큰 LNO (LiNiO₂) 양극 활물질이 개발되었지만, 발화 등과 같은 안전성 문제로 인해 대중화되지 못하였다. 이를 해결하기 위해 Ni과 Co를 주성분으로 하고 Al을 소량 넣은 NCA가 개발되었고, NCA보다 안정성이 더 강화된 NCM (Ni-Co-Mn)이 개발되었다.

[0005] NCA는 NCM 대비 용량과 출력의 우위를 보였으나 상대적으로 안전성이 좋지 않아, Ni, Co, Mn을 주성분으로 하는 NCM이 가장 보편적으로 사용되고 있다. NCM계 양극 활물질은 185~192 mAh/g의 충전 용량과 167~173 mAh/g의 방전 용량을 가지는 것이 일반적이다.

[0006] 최근에는 고용량 리튬 이차전지에 대한 요구가 지속적으로 증가하고 있는데, 종래의 리튬 이차전지는 용량을 높일 경우 수명이 크게 떨어지고, 이를 해결하기 위해 도핑, 코팅 등을 통해 수명을 높일 경우 다시 용량이 크게 떨어지는 문제를 해결하지 못하고 있는 실정이다.

[0007] 리튬 이차전지의 핵심 구성 중의 하나인 음극 활물질 역시 더 좋은 특성을 확보하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히, 동일 부피 대비 더 높은 용량을 확보하기 위해 종래의 흑연(graphite) 계열이 아닌 새로운 소재들에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0008] 예를 들어, Si계 음극 활물질은 에너지 밀도가 매우 큰 물질로서 새로운 음극 소재로 각광받고 있다. 종래의 흑연계 음극 활물질의 이론용량이 약 370 mAh/g인데 반해, Si계 음극 활물질은 10배 이상 높은 약 4,200 mAh/g의

이론 용량을 가지며, 리튬과의 전위치가 작고 매장량이 풍부한 장점을 가지고 있다.

- [0009] 그러나, 이러한 Si계 음극 활물질은 약 70~88%의 충방전 효율을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 이는 상용되어 있는 NCM계 양극 활물질의 충방전 효율인 약 90~92%에 대해 큰 차이를 나타낸다.
- [0010] 또한, 일반적으로 NCM계 양극 활물질의 특성을 평가할 때 충전 용량이 아닌 방전 용량을 중요시 하는데, 에너지 밀도 관점에서는 방전 용량이 아닌 충전 용량이 더 중요하다.
- [0011] 이러한 이유로, 음극 활물질의 에너지 밀도가 향상되더라도, 양극 활물질의 충전 용량이 작거나 양극과 음극의 충방전 효율 균형이 맞지 않으면, 셀 전체로 보았을 때 최적의 특성이 구현되지 않는 문제가 발생하며, 수명 특성이 떨어질 경우에는 연구단계에서만 진행되고 실제 제품화되지 못하여 산업발전에 기여하지 못하는 문제가 발생한다.
- [0012] 따라서, 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 새로운 양극 활물질 소재의 개발에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0014] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 니켈과 티타늄을 주성분으로 포함하는 새로운 리튬 복합금속 산화물을 개발하게 되었고, 이러한 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 양극 활물질은 높은 충전 용량과 수명 특성을 가질 뿐만 아니라, 에너지 밀도는 높지만 충방전 효율이 다소 낮은 특성을 가진 Si계 음극 활물질과 함께 적용될 경우에 리튬 이차전지의 최적 성능을 구현할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 이해를 돕기 위해 양극 활물질과 음극 활물질의 충방전 효율 불균형에 따른 차이점을 간략하게 설명한다.
- [0016] 일반적으로 리튬 이차전지의 제조시 흑연 계열의 음극 활물질을 가장 많이 사용하고 있다. 흑연계 음극 활물질의 충방전 효율은 약 93% 정도인 반면, Si계 음극 활물질은 70~88% 정도로 큰 차이가 있다.
- [0017] 충방전 효율이 90%인 양극 활물질과 충방전 효율이 93%인 흑연계 음극 활물질을 적용하여 리튬 이차전지를 제조할 경우, 양극은 음극 쪽으로 100개의 Li을 보낸 후 최대 90개의 Li을 받을 수 있고, 흑연계 음극은 100개의 Li을 받은 후 최대 93개의 Li을 보낼 수 있다. 즉, 음극에서 93개의 Li을 보내지만 양극에서는 최대 90개 밖에 받지 못해 3개의 Li이 사용되지 못하고 버려지게 되므로 양극 활물질의 방전 용량 및 충방전 효율을 향상시키기 위한 다양한 연구가 진행되고 있는 것이다.
- [0018] 그러나, 충방전 효율이 91%인 양극 활물질과 충방전 효율이 88%인 Si계 음극 활물질을 적용하여 리튬 이차전지를 제조할 경우, 양극은 음극 쪽으로 100개의 Li을 보낸 후 최대 91개의 Li을 받을 수 있는 반면, Si계 음극은 100개의 Li을 받은 후 최대 88개의 Li만을 보낼 수 있다. 즉, 양극에서 최대 91개의 Li을 받을 수 있지만 음극에서 최대 88개 까지만 보낼 수 있으므로 3개의 여유 능력이 사용되지 못하고 버려지는 것이다.
- [0019] 이러한 이유로 인해, 양극 활물질의 방전 용량과 충방전 효율을 아무리 높이더라도 충방전 효율이 낮은 Si계 음극 활물질과 함께 적용될 경우 음극 활물질의 능력 이상은 사용되지 못하고 버려진다.
- [0020] 이는 결국, 에너지 밀도가 높은 Si계 음극 활물질을 이용하기 위해서는 방전 용량과 충방전 효율이 매우 높은 양극 활물질이 아닌, 에너지 밀도가 높은 음극 쪽으로 더 많은 Li을 보낼 수 있도록 고충전 용량을 가지고 동시에 Si계 음극 활물질과 균형을 이룰 수 있는 충방전 효율을 갖는 양극 활물질이 필요함을 의미한다.
- [0021] 본 출원인은 이러한 기술적 관점을 가지고 본 발명을 완성하였으며, 니켈(Ni)과 티타늄(Ti)을 주성분으로 포함하는 신규한 리튬 복합금속 산화물을 통해 높은 충전 용량 및 수명 특성을 확보하였다.
- [0023] 본 발명에 따른 이러한 리튬 복합금속 산화물은, 코인 하프 셀(coin half cell)을 기준으로 측정한 하기 특성들 중에서 적어도 2개 이상의 특성들을 동시에 만족하거나, 바람직하게는 3개의 특성들을 모두 만족하는 특징을 가

지고 있다.

- [0024] 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 235 mAh/g 이상의 충전 용량을 나타내는 특성;
- [0025] 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 90% 이하의 충방전 효율을 나타내는 특성; 및
- [0026] 1.0C 4.3V (충전) 및 1.0C 3.0V (방전)의 조건 하에서 첫 번째 싸이클 대비 30번째 싸이클의 방전 용량 유지율이 90% 이상인 특성.
- [0027] 충전 용량의 경우 235 mAh/g 이상인 것이 고용량 리튬 이차전지로 사용하기에 적합하며, 충방전 효율은 Si계 음극과 균형을 맞출 수 있도록 90% 이하, 보다 바람직하게는 88% 이하인 것이 적합하다. 또한, 수명 특성을 나타내는 방전 용량 유지율은 90% 이상인 것이 바람직하며, 3가지 모두를 만족하면 가장 바람직하지만 2가지 이상을 만족해도 Si계 음극 활물질과 함께 적용되기에 적합하다.
- [0028] 이 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 리튬 복합금속 산화물은, Si계 음극이 적용된 파우치 풀 셀(pouch full cell)을 기준으로 측정된 하기 특성들 중에서 적어도 2개 이상의 특성들을 동시에 만족하거나 바람직하게는 3개의 특성들을 모두 만족하는 특징을 가질 수 있다. Si계 음극으로는 실리콘/그래파이트(20:80 비율) 음극 활물질을 적용하였고 음극/양극 용량비(N/P)는 1.1이 되도록 하였다.
- [0029] 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 235 mAh/g 이상의 충전 용량을 나타내는 특성;
- [0030] 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건 하에서 177 mAh/g 이상의 방전 용량을 나타내는 특성; 및
- [0031] 1.0C 4.3V (충전) 및 1.0C 3.0V (방전)의 조건 하에서 첫 번째 싸이클 대비 30번째 싸이클의 방전 용량 유지율이 93% 이상인 특성.
- [0032] 상기에서, 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건에서 측정된 충전 용량과 충방전 효율은 25℃에서 충방전을 수행한 결과이고, 1.0C 4.3V (충전) 및 1.0C 3.0V (방전)의 조건에서 측정된 방전 용량 유지율은 45℃에서 충방전을 수행한 결과이다.
- [0033] 이러한 특별한 특성들은, 상기 리튬 복합금속 산화물이, Si계 음극 활물질 등과 같이 에너지 밀도가 높고 충방전 효율이 상대적으로 낮은 음극 활물질을 사용하는 리튬 이차전지에서, 양극 활물질을 구성할 때, 특히 이점을 발휘하는 바, 이를 기술적 내지 미시적 측면에서 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0034] 종래에는 음극의 특성을 고려하지 않고 양극 활물질 자체의 특성을 향상시키는 것에 집중하다 보니, 방전 용량과 충방전 효율을 향상시키는 방향으로 개발되어 왔으며, 이러한 이유로 Si계 음극 활물질과 같이 에너지 밀도가 높은 음극을 적용할 경우, 양극 활물질의 충방전 효율이 음극보다 크게 높아 균형이 맞지 않고, 양극 활물질의 충전 용량이 작아 음극 활물질이 제 역할을 하지 못하는 문제가 있었다.
- [0035] 즉, 종래의 양극 활물질은 충전 용량과 방전 용량의 차이가 적어 충방전 효율은 높게 나타나지만, 충전 용량이 작고 음극과의 충방전 효율 차이가 크기 때문에, 충전 시에는 음극 활물질 측으로 많은 양의 Li 이온을 제공하는 것이 불가능하고, 방전 시에도 음극 활물질 측으로부터 많은 양의 Li 이온을 받는 것이 불가능하였다.
- [0036] 일 예로, 230.1 mAh/g의 충전 용량과 206 mAh/g의 방전 용량을 가지는 NCM계 양극 활물질의 충방전 효율은 약 90%이고, 양극 활물질로서 249.88 mAh/g의 충전 용량과 218 mAh/g의 방전 용량을 가지는 본 발명의 리튬 복합금속 산화물의 충방전 효율은 87.24%이다. 단순히 충방전 효율만을 비교하면 NCM계 양극 활물질이 본 발명의 리튬 복합금속 산화물보다 더 좋은 것으로 보이지만, Si계 음극 활물질과 함께 리튬 이차전지에 적용되면 종래의 NCM계 양극 활물질이 적용된 이차전지보다 본 발명에 따른 리튬 복합금속 산화물이 적용된 이차전지의 성능이 훨씬 뛰어난 바, 이는 이후에 설명하는 실험 내용에서도 확인할 수 있다.
- [0037] Ni 함량이 매우 높은 Ni-rich 또는 Ni-high의 양극 활물질의 경우, 일반적인 NCM계 양극 활물질보다 더 높은 충전 용량과 방전 용량을 나타내지만 수명 특성이 크게 떨어지는 문제가 있고, 이를 해결하기 위해 도핑, 코팅 등의 기술을 적용하고 있지만 수명 특성이 조금 향상되는 대신에 충전 용량과 방전 용량이 크게 떨어지는 문제가 있어서, 실제 제품화에 매우 어려움을 겪고 있는 실정이다. 이뿐만 아니라, 충방전 효율 역시 높기 때문에 Si계 음극 활물질과 같이 에너지 밀도가 높은 음극과 균형이 맞지 않아, 차세대 이차전지에 적합하지 않다.
- [0038] 이러한 점을 고려할 때, 리튬 이차전지의 셀 전체로 보았을 때 최적의 성능을 구현하기 위해서는 양극 활물질과 음극 활물질의 균형(valance)을 맞추는 것이 매우 중요하다. 특히 Si계 같은 에너지 밀도가 매우 높은 음극 활물질을 적용할 경우, 양극 활물질의 방전 용량보다 충전 용량을 향상시키는 것이 더 중요하고, 또한 양극 활물

질과 음극 활물질의 균형을 맞추기 위해 서로의 충방전 효율을 유사하게 맞추는 것이 매우 중요하다.

- [0039] 즉, 리튬 이차전지의 성능을 극대화하기 위해서는 높은 충전 용량과 뛰어난 수명 특성을 갖는 양극 활물질이 필요하며, 나아가 Si계 음극 활물질과 같은 높은 에너지 밀도를 갖는 음극 활물질과 함께 적용될 경우에 균형을 맞출 수 있도록 음극 활물질과 유사 내지 동등한 충방전 효율을 가질 수 있어야 한다.
- [0040] 이러한 측면에서 볼 때, 코인 하프 셀(coin half cell) 및 Si계 음극이 적용된 파우치 풀 셀(pouch full cell)을 기준으로 측정된 특성들 중에서, 각 기준 별로 적어도 2개 이상의 특성들을 동시에 만족하는 양극 활물질, 더 나아가, 3개의 특성들을 모두 만족하는 양극 활물질은 아직까지 개발되지 못하고 있다.
- [0041] 반면에, 본 발명의 리튬 복합금속 산화물은 양극 활물질로 사용될 때 상기에 정의된 특성들 중에서 각 기준 별로 적어도 2개 이상의 특성들, 바람직하게는 3개의 특성들을 동시에 만족시킨다.
- [0043] 이와 관련하여, 본 출원의 발명자들은, 상기 특성 조건을 만족시킬 수 있도록, 종래 NCM계 양극 활물질의 Co와 Mn을 대신하여 주성분으로 니켈(Ni)과 티타늄(Ti)을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 개발하였다.
- [0044] 우선, 양극 활물질의 양이온이 구조 내에서 가역적으로 넓은 산화/환원 전위영역을 갖고 빠른 충방전을 하거나 양극 활물질의 결정구조 변화를 최소화하기 위해서는, 크기가 작은 양이온을 선택하여야 한다.
- [0045] Ni³⁺의 이온 반경은 0.56Å, Co³⁺는 0.55Å, Mn³⁺는 0.58Å, Mn⁴⁺는 0.53Å인 것으로 알려져 있다. Ti⁴⁺와 Al³⁺는 각각 0.61Å과 0.54Å으로 알려져 있으며, Co³⁺와 Mn³⁺의 이온 반경과 유사하여, 층상 구조를 형성할 때 이온 반경에 영향을 받지 않도록 고려하였다.
- [0046] Ti의 전자배치는 [Ar]3d²4s²이고 3d 전이금속이기 때문에, 4d와 5d 전이금속에 비해 전극전위가 높고 상대적으로 가볍고 크기가 작아 단위 무게 및 단위 부피당 용량에서 유리하다.
- [0047] Ni-rich 양극 활물질인 LiNiO₂에서 Ni 이온의 산화수는 Ni³⁺이며, Ni³⁺의 low spin 전자배치는 d⁷으로 high energy level에 전자가 존재하고, high energy level에 전자가 존재할 때에 Jahn-Teller distortion이 발생하게 된다. Ni⁴⁺의 전자배치는 d⁶로 high energy level에 전자가 배치되지 않기 때문에 Jahn-Teller distortion이 발생하지 않는다. Ni³⁺일 때와 Ni⁴⁺일 때의 Ni-O 결합길이가 다르며, 이러한 이유로 충방전 과정을 거치면서 Ni-O의 결합이 수축과 팽창을 반복하게 되면서 층상구조가 심한 stress를 받게 된다. 또한, 충방전에 따른 z축으로의 반복적인 팽창과 수축에 의해 전도성 물질과의 접촉이 저하되면서 전극에서의 전기 전도성이 낮아지므로 전극 특성이 열화된다. Ti³⁺의 전자배치는 d¹이고 Ti⁴⁺의 전자배치는 d⁰이므로 Ni의 일부를 Ti로 치환하여 구조적 안정성을 높이는 것이 가능할 것으로 예상하였다.
- [0048] 또 다른 고려 사항으로서, Ni-rich 양극 활물질의 구조를 불안정하게 만드는 요소로 양이온 혼합(cation mixing)이 있다. Cation mixing은 이온 반경이 서로 유사한 Li⁺(0.76Å)과 Ni²⁺(0.69Å)이 서로의 자리를 바꾸어 결정을 이루는 현상을 의미하는 바, Li⁺가 삽입 및 탈리할 때 Li⁺의 공간층에 존재하는 Ni²⁺가 저항성분으로 작용하여 충방전 효율을 떨어뜨린다.
- [0049] 본 출원의 발명자들은 Ti를 주성분들 중의 하나로 리튬 복합금속 산화물에 포함시켜 cation mixing을 억제하는 방안을 고려하였다. 즉, Ti⁴⁺(0.61Å)는 Ni²⁺(0.69Å)와 유사한 크기이므로, Ni 이온이 이동하는 경로의 중간 지점인 T_d(tetrahedral site)에 안정적으로 위치하여 Ni migration을 억제함으로써, cation mixing을 최소화할 것으로 예상하였고, 결과적으로 안정한 구조의 Ni-rich 화합물을 제조하여 전기화학적 특성을 높일 수 있었다.
- [0050] 또한, 본 출원인은 다수의 실험을 통해 종래 NCM계 양극 활물질에서 주성분으로 사용되던 망간(Mn)은 수명 특성을 향상시키는 반면 충전 용량을 감소시키는 단점이 있는 것을 확인하였고, 반면 티타늄(Ti)은 충전 용량을 거의 동일하게 유지시키면서도 수명 특성을 획기적으로 향상시키는 효과가 있는 것을 확인하였다. 특히 Ti은 방전 용량을 소폭 감소시키기 때문에 오히려 양극 활물질의 충방전 효율을 Si계 음극 활물질과 같은 고에너지 밀도 음극 활물질의 충방전 효율과 유사한 수준으로 낮춰 차세대 리튬 이차전지에 적용하기에 매우 바람직함을 확인하였다.
- [0051] 이를 바탕으로, 니켈과 티타늄을 주성분으로 포함하고 있는 리튬 복합금속 산화물이 개발되었고, 이러한 리튬 복합금속 산화물은 양극 활물질로 사용될 때, 상기에 정의되어 있는 Coin half cell 및 Si계 음극이 적용된

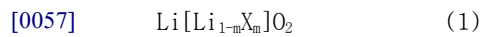
Pouch full cell 을 기준으로 측정한 특성들 중에서 각 기준 별 적어도 2개 이상, 바람직하게는 3개의 특성들을 동시에 만족하는 것으로 확인되었다.

[0052] 이러한 특성들을 만족할 수 있도록, 본 발명의 리튬 복합금속 산화물은 몰(mole) 기준으로 82% 이상의 니켈과 0.5% 이상의 티타늄을 포함하는 조성을 가질 수 있다.

[0053] 경우에 따라, 코발트(Co)와 망간(Mn) 중 하나 이상을 선택적으로 더 포함하는 경우, 상기 코발트와 망간의 전체 함량은 상기 티타늄(Ti)의 함량 이하인 것이 바람직하다.

[0054] 결과적으로, 본 발명의 리튬 복합금속 산화물은 Ni과 Ti 함량을 조절하여 양극 활물질로서의 충전 용량과 방전 용량 및 충방전 효율을 제어할 수 있다. 또한, Ni 함량 증가시 충전 용량이 증가하는 반면 구조적으로 매우 불안정해져 수명 특성이 크게 떨어지는 문제점을 Ti를 적용하여 해결하였다.

[0056] 하나의 구체적인 예에서, 상기 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물일 수 있다.



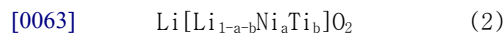
[0058] 상기 식에서,

[0059] $0 < m \leq 1$, 및

[0060] X는 Ni 및 Ti 만으로 구성되어 있으며, 기타 불가피한 불순물은 포함될 수 있다.

[0061] m은 $0.9 \leq m \leq 1$ 또는 $0.94 \leq m \leq 1$ 일 수 있다.

[0062] 더욱 구체적인 예에서, 상기 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 2로 표현되는 화합물일 수 있다.



[0064] 상기 식에서,

[0065] $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $a + b \leq 1$ 및 $a > b$ 의 조건을 만족한다.

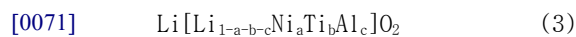
[0066] 상기 화학식 2에서, $0.82 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.18$ 의 조건을 만족할 수 있고, 또는 $0.9 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.1$ 일 수 있으며, 또는 $0.94 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.06$ 일 수 있다.

[0067] 또 다른 구체적인 예에서, 본 발명의 리튬 복합금속 산화물은 알루미늄(Al)을 더 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 본 출원의 발명자들은 Ti와 함께 적용되어 cation mixing 억제 효과 및 열 안정성을 크게 향상시킬 수 있는 원소로 Al을 추가적으로 선별하였다.

[0068] Al³⁺은 산소와의 결합력(Al-O)이 502 kJ/mol이므로서 Ni-O(366 kJ/mol), Co-O(385 kJ/mol), Mn-O(362 kJ/mol)보다 크고 이온 반경 역시 Ni³⁺, Co³⁺, Mn⁴⁺와 유사하므로 치환 원소로서 적합하며, Ni 이온의 이동경로 중 하나인 V₀(oxygen vacancy)를 감소시켜 cation mixing을 억제시키는데 더욱 효과적이다. 특히, Al을 첨가할 경우 비가역적인 상전이(phase transition)가 발생하는 것을 억제하여 구조 안정성이 향상됨에 따라 수명 특성이 향상되는 효과가 있다.

[0069] 결과적으로, Al을 또 다른 주성분으로 첨가하여, cation mixing을 억제하면서 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0070] 하나의 구체적인 예에서, 본 발명의 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물일 수 있다.



[0072] 상기 식에서,

[0073] $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a + b + c \leq 1$ 이고,

[0074] $a > b \geq c$ 또는 $a > c > b$ 의 조건을 만족한다.

[0075] 상기 화학식 3에서, $0.82 \leq a < 1$, $0 < b < 0.18$, $0 < c < 0.18$ 의 조건을 만족할 수 있고, 또는 $0.9 \leq a < 1$, $0 < b < 0.1$, $0 < c < 0.1$ 일 수 있으며, 또는 $0.94 \leq a < 1$, $0 < b < 0.06$, $0 < c < 0.06$ 일 수 있다.

[0076] 또 다른 구체적인 예에서, 본 발명의 리튬 복합금속 산화물은 양극 활물질로서의 특성을 더욱 향상시키기 위해 기타 도펀트(D) 원소들 중의 적어도 하나 이상과 선택적으로 알루미늄(Al)을 더 포함할 수 있으며, 하기 화학식

4로 표현되는 화합물일 수 있다.

- [0077] 이러한 도펀트(D)는, 예를 들어, Co, Mn, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, W, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, B, Si, P, Sn, La, Ce 등에서 선택할 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬 복합금속 산화물에서 4배위 수 원소와 6배위수 원소는 서로 치환이 용이하므로, 도펀트(D)는 4배위수와 6배위수 원소 중 하나 이상을 선택하는 것이 바람직할 수 있다.
- [0078] $Li[Li_{1-a-b-c-d}Ni_aTi_bAl_cD_d]O_2$ (4)
- [0079] 상기 식에서,
- [0080] D는 Co, Mn, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Mo, W, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, B, Si, P, Sn, La 및 Ce로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며,
- [0081] $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 \leq d < 1$, $a + b + c + d \leq 1$ 이고,
- [0082] $a > b \geq c + d$ 또는 $a > c + d > b$ 의 조건을 만족한다.
- [0083] 상기 화학식 4에서, $0.82 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.18$, $0 \leq c + d < 0.18$ 의 조건을 만족할 수 있고, 또는 $0.9 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.1$, $0 \leq c + d < 0.1$ 일 수 있으며, 또는 $0.94 \leq a < 1$, $0 \leq b \leq 0.06$, $0 \leq c + d < 0.06$ 일 수 있다. 또한, 본 발명은 티타늄을 주 성분으로 포함하므로 $b \geq c$ 또는 $b \geq c + d$ 인 것이 바람직하다.
- [0084] 이상에서 설명한 본 발명의 리튬 복합금속 산화물은 각각의 원소들이 산화물 입자 전반에 대해 균일하게 분포할 수도 있고, 일부 성분(들)이 나머지 성분(들)에 대해 농도 구배를 가지며 분포할 수도 있다. 이러한 농도 구배는 완만한 농도 변화뿐만 아니라 급격한 농도 변화를 나타내는 경우를 모두 포함한다.
- [0085] 예를 들어, 상기 화학식 4에서, Li, Ni, Ti, Al 및 D 중 하나 이상의 원소는 산화물 입자의 반경에 대해 증가하거나 감소하는 농도 구배를 가질 수 있다.
- [0087] 본 발명은 또한, 상기 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질과, 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0088] 본 발명의 양극 활물질은 상기 리튬 복합금속 산화물만으로 구성될 수도 있고, 상기 리튬 복합금속 산화물 이외에 종래에 공지되어 있는 다양한 리튬 전이금속 산화물들과 조합으로 구성될 수도 있다. 또한, 본 발명의 양극 활물질에서 리튬 복합금속 산화물의 표면에는 물성의 향상을 위해 공지의 코팅층이 추가로 부가될 수도 있다. 이러한 예들은 모두 본 발명의 범주에 포함된다.
- [0089] 상기 음극을 구성하는 음극 활물질들은 다양할 수 있는 바, 예를 들어, 리튬(Li)계, 흑연(graphite)계, 주석(Sn)계, 규소(Si)계 음극 활물질 등이 모두 포함되며, 바람직하게는, 앞서 설명한 바와 같은 이유로 Si계 중 실리콘/그래파이트(20:80 비율) 음극 활물질이 포함될 수 있다.
- [0090] 이러한 Si계 음극 활물질들의 예로는, 실리콘(Si), 실리콘 산화물, Si/Li Si/Sn 등과 같은 Si/A 합금, SiO-C와 같은 Si/C 복합체 등을 들 수 있다. 상기 실리콘 산화물은 예를 들어 SiO_x ($0 < x < 2$)이며, 상기 Si/A 합금에서 A는 Li, Sn, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 등과 같은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0091] 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다. 또한, 리튬계, 흑연계, 주석계 음극 활물질과 함께 사용될 수도 있다.
- [0092] 리튬 이차전지를 구성하는 기타 사항들은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 설명은 본 명세서에서 생략한다.

발명의 효과

- [0093] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 복합금속 산화물은 리튬 이차전지용 양극 활물질로서 높은 충전 용량과 수명 특성을 가지고 있고, 에너지 밀도가 높은 음극 활물질과 함께 적용될 경우에 리튬 이차전지의 최적 성능을 구현할 수 있으며, 특히, Si계 음극 활물질의 충방전 효율과 최적의 균형을 유지할 수 있으므로, 고성능

의 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0094] 이하, 본 발명을 일부 실시예들을 참조하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되지는 않는다.
- [0096] [비교예 1] - $Ni_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.07}$
- [0097] 니켈 전구체인 $NiSO_4$, 코발트 전구체인 $CoSO_4$, 망간 전구체인 $MnSO_4$ 를 82 : 11 : 7의 몰비로 물에 첨가하여 니켈-코발트-망간 수산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하면서 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈-코발트 수화물인 $Ni_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.07}(OH)_2$ 를 침전시켰다. 이렇게 얻어진 전구체에 LiOH를 1.02 몰비가 되도록 혼합하고 785℃로 30시간 동안 산소분위기에서 소성시켜 양극 활물질을 제조하였다.
- [0099] [실시예 1-1] - $Ni_{0.94}Ti_{0.06}$
- [0100] ① 니켈 전구체인 $NiSO_4$, 티타늄 전구체인 $TiSO_4$ 를 94 : 06의 몰비로 물에 첨가하여 니켈-티타늄 수산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하면서 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈-티타늄 수화물인 $Ni_{0.94}Ti_{0.06}(OH)_2$ 를 침전시켰다. 이렇게 얻어진 전구체에 LiOH를 1.02 몰비가 되도록 혼합하고 755℃로 30시간 동안 산소분위기에서 소성시켰다.
- [0101] ② 니켈 전구체인 $NiSO_4$, 티타늄 전구체인 $TiSO_4$ 를 98 : 02의 몰비로 물에 첨가하여 니켈-티타늄 수산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하면서 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈-티타늄 수화물인 $Ni_{0.98}Ti_{0.02}(OH)_2$ 를 침전시켰다. 이렇게 얻어진 전구체에 LiOH를 1.02 몰비가 되도록 혼합하고 추가로 TiO_2 를 0.04 몰비로 첨가하고 740℃로 30시간 동안 산소분위기에서 소성시켰다.
- [0102]
- [0103] [실시예 1-2] - $Ni_{0.94}Ti_{0.04}Al_{0.02}$
- [0104] ① 니켈 전구체인 $NiSO_4$, 티타늄 전구체인 $TiSO_4$, 알루미늄 전구체인 $Al_2(SO_4)_3$ 를 94 : 4 : 2의 몰비로 물에 첨가하여 니켈-티타늄-알루미늄 산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하면서 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈-티타늄-알루미늄 수화물인 $Ni_{0.94}Ti_{0.04}Al_{0.02}(OH)_2$ 를 침전시켰다. 이렇게 얻어진 전구체에 LiOH를 1.02 몰비가 되도록 혼합하고 740℃로 30시간 동안 산소분위기에서 소성시켰다.
- [0105] ② 니켈 전구체인 $NiSO_4$, 티타늄 전구체인 $TiSO_4$, 알루미늄 전구체인 $Al_2(SO_4)_3$ 를 96 : 02 : 02의 몰비로 물에 첨가하여 니켈-티타늄-알루미늄 수산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하면서 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈-티타늄 수화물인 $Ni_{0.96}Ti_{0.02}Al_{0.02}(OH)_2$ 를 침전시켰다. 이렇게 얻어진 전구체에 LiOH를 1.02 몰비가 되도록 혼합하고 추가로 TiO_2 0.02 몰비로 첨가하고 740℃로 30시간 동안 산소분위기에서 소성시켰다.
- [0106]
- [0107] [실시예 2-1] - $Ni_{0.98}Ti_{0.02}$
- [0108] 니켈 전구체인 $NiSO_4$, 티타늄 전구체인 $TiSO_4$ 를 98 : 2의 몰비로 물에 첨가하여 니켈-티타늄 수산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하면서 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈-티타늄 수화물인 $Ni_{0.98}Ti_{0.02}(OH)_2$ 를 침전시켰다. 이렇게 얻어진 전구체에 LiOH를 1.02 몰비가 되도록 혼합하여 730℃로 30시간 동안 산소분위기에서 소성시켰다.
- [0110] [실시예 2-2] - $Ni_{0.98}Ti_{0.01}Al_{0.01}$

- [0111] 니켈 전구체인 NiSO_4 , 티타늄 전구체인 TiSO_4 , 알루미늄 전구체인 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 98 : 1 : 1의 몰비로 물에 첨가하여 니켈-티타늄-알루미늄 산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하면서 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈-티타늄-알루미늄 수화물인 $\text{Ni}_{0.98}\text{Ti}_{0.01}\text{Al}_{0.01}(\text{OH})_2$ 를 침전시켰다. 이렇게 얻어진 전구체에 LiOH를 1.02 몰비가 되도록 혼합하고 730℃로 30시간 동안 산소분위기에서 소성시켰다.
- [0113] [실험예 1] - Coin half cell 실험
- [0114] 상기 비교예들과 실시예들에서 각각 합성된 화합물들을 각각 양극 활물질로 하여, 도전재로서 Super-P, 및 바인더로서 PVdF와 함께 용매인 N-메틸피롤리돈 중에서 95:2:3(중량비)로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체 상에 도포하고 120℃에서 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [0115] 상기에서 제조된 양극과 함께 음극으로 리튬 메탈을 사용하고 그 사이에 분리막인 다공성 폴리에틸렌 필름을 개재하여 전극조립체를 제조하고, 상기 전극조립체를 전지케이스의 내부에 위치시킨 후, 전지케이스의 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때 전해액으로는, 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (EC/DMC의 혼합 부피비=1/1)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0116] 이렇게 제작된 각각의 리튬 이차전지에 대해 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건으로 충방전을 수행하였고, 또한 1.0C 4.3V (충전) 및 1.0C 3.0V (방전), 45℃의 조건으로 30회의 충방전을 수행하였다. 그 결과를 하기 표 1에 비교예 1 및 실시예 1-1, 1-2, 2-1, 2-2로 나타내었다.
- [0118] [실험예 2] - Pouch full cell 실험
- [0119] 상기 비교예 1과 실시예 1-1 및 1-2에서 합성된 화합물들을 각각 양극 활물질로 하여, 도전재로서 Super-P, 및 바인더로서 PVdF와 함께 용매인 N-메틸피롤리돈 중에서 95:2:3(중량비)로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체 상에 도포하고 120℃에서 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [0120] 상기에서 제조된 양극과 함께 음극으로 실리콘/그래파이트(20:80 비율) 음극 활물질을 사용하되 음극/양극 용량비(N/P)가 1.1이 되도록 하고, 그 사이에 분리막인 다공성 폴리에틸렌 필름을 개재하여 전극조립체를 제조하고, 상기 전극조립체를 알루미늄 파우치의 내부에 위치시킨 후, 전지케이스의 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때 전해액으로는, 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트 (EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=1/2/1), 비닐렌카보네이트 (VC 2wt%)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시킨 것을 사용하였다.
- [0121] 이렇게 제작된 각각의 리튬 이차전지에 대해 0.1C 4.3V (충전) 및 0.1C 3.0V (방전)의 조건으로 충방전을 수행하였고, 1.0C 4.3V (충전) 및 1.0C 3.0V (방전), 45℃의 조건으로 30회의 충방전을 수행하였다.
- [0122] 그 결과를 하기 표 1에 비교실험예 1 및 실험예 1, 실험예 2로 나타내었다.

표 1

구분	양극 활물질 종류	조건 : 0.1C/0.1C			1C/1C
		4.3V 충전 용량 (mAh/g)	3.0V 방전 용량 (mAh/g)	충방전 효율 (%)	30th cycle (%)
비교예 1	Ni _{0.82} Co _{0.11} Mn _{0.07}	230.10	206.00	89.53	89.03
실시예 1-1	Ni _{0.94} Ti _{0.06}	249.88	218.00	87.24	91.12
실시예 1-2	Ni _{0.94} Ti _{0.04} Al _{0.02}	246.40	215.44	87.44	92.50
실시예 2-1	Ni _{0.98} Ti _{0.02}	359.00	225.78	87.17	90.15
실시예 2-2	Ni _{0.98} Ti _{0.01} Al _{0.01}	255.94	223.17	87.20	91.08
비교실험예1	Si계 음극+ Ni _{0.82} Co _{0.11} Mn _{0.07}	230.02	176.35	76.67	92.73
실험예 1	Si계 음극+Ni _{0.94} Ti _{0.06}	249.51	186.40	74.71	95.55
실험예 2	Si계 음극+ Ni _{0.94} Ti _{0.04} Al _{0.02}	246.58	184.63	74.87	96.79

[0123]

[0124]

상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질(실시예 1-1 ~ 2-2)은 종래 양극 활물질(비교예 1) 대비 높은 충전 용량 및 수명 특성을 가지고 충방전 효율은 더 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0125]

또한, 비교실험예 1 및 실험예 1, 2를 통해 Si계 음극과 함께 적용하였을 때 종래 대비 본 발명에 따른 양극 활물질의 수명 특성이 월등히 높은 것을 확인할 수 있으며, 이뿐만 아니라 높은 충전 용량을 거의 동일하게 유지하는 것을 알 수 있다.

[0127]

본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.