



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월29일
(11) 등록번호 10-2209433
(24) 등록일자 2021년01월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/525 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/525 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0141661(분할)
(22) 출원일자 2019년11월07일
심사청구일자 2019년12월09일
(65) 공개번호 10-2019-0129782
(43) 공개일자 2019년11월20일
(62) 원출원 특허 10-2013-0040175
원출원일자 2013년04월12일
심사청구일자 2018년04월06일
(56) 선행기술조사문헌
JP2010030808 A*
JP2012230898 A*
KR1020110027617 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
(72) 발명자
김수호
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
황해숙
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
(74) 대리인
특허법인 플러스
(덧면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 **층상 구조 리튬 니켈 금속 산화물의 제조방법 및 상기 산화물을 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요약

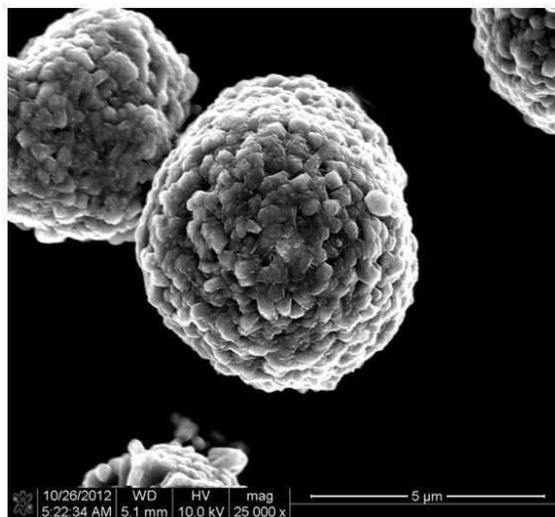
본 발명은 구조적 열적 안정성을 향상시키고 고율, 고용량, 사이클 특성 및 수명 특성이 우수한 하기 화학식 1로 표시되는 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M은 알루미늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택된 어느 하나이며, a, x, y 및 z는 1.01 ≤ a ≤ 1.05, 0.7 ≤ x ≤ 0.9, 0 ≤ y ≤ 0.17, 0.02 ≤ z ≤ 0.16, x+y+z=1인 것이다.)

대표도 - 도4



(72) 발명자

강민구

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

조민기

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

조재필

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고, M은 농도가 표면으로부터 중심으로까지 감소되는 농도구배를 갖는 것을 특징으로 하고, 양극활물질은 능면체 구조(R-3m 공간군)를 갖는, 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M은 알루미늄, 마그네슘, 티타늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택된 어느 하나이며, a, x, y 및 z는 $1.01 \leq a \leq 1.05$, $0.7 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.17$, $0.02 \leq z \leq 0.16$, $x+y+z=1$ 인 것이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 z 범위는 $0.02 \leq z \leq 0.13$ 인 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

M이 Al으로서 9 내지 13 mol% 도핑될 경우, 금속산화물 입자 표면에서 Al과 Ni의 원자 백분율(At%) 비(Al:Ni)는 9.55:80.99 내지 19.13:69.52를 갖는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

금속산화물 입자 표면에서의 M의 원자 백분율(At%)이 중심에서의 M의 원자 백분율(At%)에 대비하여 4.26 내지 4.60 배인 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지 양극활물질용 리튬금속산화물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자제품의 휴대성이 중요시 되면서, 노트북 PC, PDA, 휴대전화, 비디오카메라 등의 소형 전자기기의 전원으로 서 리튬이차전지가 널리 이용되고 있으며, 고용량, 고출력, 장기수명 등의 특성을 가지면서 그 적용범위를 확장 해 가고 있다. 하지만, 리튬이차전지에 사용되는 기존 전극 물질의 한계성으로 장시간 사용시 어려운 점이 있다. 이러한 문제를 극복하기 위하여 여러가지 연구가 진행되고 있으며, 특히 새로운 양극활물질 개발이 다양 하게 연구되고 있다.

[0003] 리튬이차전지의 양극활물질로 사용되는 대표적인 물질은 리튬코발트산화물(LiCoO₂)이며, 그밖에 대체 물질로 층 상구조의 리튬니켈산화물(LiNiO₂), 리튬망간산화물(LiMnO₂), 또는 리튬니켈코발트망간산화물(LiNi_{1-x-y}CoxMnyO₂), 스피넬(spinel) 구조의 리튬망간산화물(LiMn₂O₄), 올리빈(olivine) 구조의 리튬철인산화물 (LiFePO₄) 등이 활발히 연구되고 있다.

- [0004] 리튬코발트산화물(LiCoO₂)계의 활물질은 코발트의 높은 원료 가격, 낮은 열안정성의 문제점을 가지고 있어, HEV, EV 와 같은 중대형 전기자동차 시장에서 요구되는 단가, 용량 또는 안정성을 확보하기 어렵다.
- [0005] 이를 대체하기 위하여, 망간계 스피넬 또는 철을 사용하는 올리빈 구조가 대두되고 있으나, 망간을 사용한 스피넬 구조의 양극활물질은 고온에서의 망간 용출에 따른 용량 열화가 심하며, 용량에 있어서도 LiCoO₂ 에 비해 상대적으로 작다. 또한, 올리빈계 양극활물질은 철을 사용하여 원료 비용 절감 및 높은 열안정성에 이점이 있지만, 낮은 구동전압과 낮은 전기전도성으로 인한 문제점을 가지고 있다.
- [0006] 특허문헌 1(대한민국 공개특허 제10-2010-0042145호)에는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질이 개시되어 있으나, 망간 및 할로겐 원소 또는 황을 포함하고 있어 리튬이차전지의 수명 특성 및 충방전 특성이 향상을 도모할 수는 있으나, 여전히 분산을 통한 구조적, 열적 안정성이 떨어지고, 용량 저하 등의 전기화학적 특성이 좋지 않다.
- [0007] 한편, 니켈만을 사용하는 양극활물질은 고용량 및 고전압 용의 전지에 적합한 반면, 양이온 자리바꿈(cation mixing), 구조적 불안정성으로 인해 용량 열화가 발생하며, 열 안정성이 취약한 문제가 있다.
- [0008] 니켈계 양극활물질로 LiNi_{1-x}CoxO₂(x<0.2)를 갖는 조성물이 대표적이며, 상기 양극활물질은 니켈에 대한 코발트의 비용이 더 높기 때문에 코발트가 없는 LiNiO₂ 물질보다 상대적으로 더 고가이지만 제조에 더 용이하다. 그럼에도 불구하고, LiNi_{1-x}CoxO₂(x<0.2) 양극 물질은 여전히 충/방전 과정에서의 문제점이 존재하며, 이는 LiNiO₂ 형식의 양극 물질의 근본적인 구조적 안정성이 떨어지기 때문이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2010-0042145호(2010.04.23)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 규칙적인 결정구조를 형성시켜 합성을 손쉽게 하면서도 충전 상태에서 안정적인 결정구조로 하여금 열적, 구조적 안정성을 획기적으로 향상시키고, 고용량 및 고율의 전기화학적 특성을 발현할 수 있는 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물 및 이의 제조방법, 상기 양극활물질용 금속산화물을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

[0013] Li_aNi_xCo_yMzO₂

[0014] (상기 화학식 1에서, M은 알루미늄, 마그네슘, 티타늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택된 어느 하나이며, a, x, y 및 z는 1.01≤a≤1.05, 0.7≤x≤0.9, 0≤y≤0.17, 0.02≤z≤0.16, x+y+z=1인 것이다.)

- [0015] 상기 화학식 1로 표시되는 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물은 전이금속으로 니켈 및 코발트를 선택하는 것과 동시에 3A족 금속으로서 알루미늄, 마그네슘, 티타늄, 갈륨, 인듐 중에서 선택되는 어느 하나의 금속을 선택하며, 상기 금속들의 첨가로 인해 구조적으로 금속이 축으로 작용함으로써 충방전시 리튬이 과량 탈착되어도 구조 변화가 없도록 할 수 있다. 이에, 상기 전이금속 및 3A족 금속의 도핑으로 인하여 고용량 및 고율의 전기화학적 특성을 발현하는 것과 동시에 구조적 안정성을 극대화시킴으로써 사이클 특성 및 수명 특성을 높일 수 있다. 상기 3A족 금속은 알루미늄을 선택하는 것이 더욱 바람직하다. 알루미늄은 구조 내에서 전기화학적 비활성을 나타내며, 알루미늄과 산소와의 강한 결합으로 구조적 안정성을 극대화시킬 수 있어 충방전시 고용량, 고

율의 전기화학적 특성, 사이클 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물은 Li-Co-Ni계 복합 산화물에 3A족 금속을 전구체에 도핑하여 구조적 안정성을 향상시키되, 그 함량 몰비가 0.02 내지 0.16몰%, 바람직하게는 0.02 내지 0.13몰%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.09몰%인 것이 충방전에 따른 용량 및 고율 특성이 좋다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물은 입자 표면에서 중심부로 갈수록 3A족 금속인 M의 농도 구배가 감소한다. 상기 금속산화물에서 M의 농도가 표면에 높게 형성됨으로써 표면에서의 반응성을 높이고, 이는 부피 팽창을 감소시켜 구조적 안정성을 유지할 수 있도록 하며 고율에서 용량이나 수명의 저하를 방지할 수 있다. 또한, Ni-O에 비하여 강한 Al-O의 결합력으로 인하여 열안정성을 높일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물은 결정구조가 능면체 구조를 갖음으로써 우수한 충방전 사이클 안정성을 발현할 수 있다. 이는 상기 화학식 1로 표시되는 화학구조식에서의 리튬, 니켈, 코발트 및 3A족 원소의 몰 함량 범위를 한정함으로써 R-3m 능면체 구조를 갖도록 할 수 있다.
- [0019] 리튬의 양을 나타내는 a의 경우, 1의 값을 갖는 것이 이상적이며, 1보다 작을 경우 물질의 원하는 용량이 작아질 수 있으며, 리튬층에 Ni²⁺의 형성을 증가시킨다. 또한, 1.1 이상의 경우 잔여 리튬염으로 인한 불순물 형성이 발생할 수 있다.
- [0020] 니켈의 함량은 0.7 내지 0.9인 것으로 고용량 구현을 위한 것이며, 0.9 초과시에는 구조적 안정성 및 열안정성이 떨어질 수 있다. 또한, 코발트의 함량은 R-3m 능면체 형성에 도움을 주는 원소로 0.17 미만인 경우 제조 단가로 인하여 경제적이다.
- [0021] 본 발명에서 3A 원소의 함량은 구조내 전기화학적 비활성으로 0.02 내지 0.16인 것으로, 상기 범위를 초과하면 물질 용량이 감소하여 그 특성이 반감될 수 있으며, 바람직하게는 0.02 내지 0.13, 보다 바람직하게는 0.02 내지 0.09인 것이 좋다.
- [0022] 본 발명은 알루미늄, 마그네슘, 티타늄, 인듐 및 갈륨 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 함유하는 초산염을 유기용매에 용해하여 수용액을 제조하는 단계,
- [0023] 상기 수용액에 니켈 및 코발트를 함유하는 금속염을 넣어 금속산화물 전구체 혼합용액을 제조하는 단계, 상기 혼합용액의 용매를 제거하여 고형물 건조체를 수득하는 단계, 및 상기 고형물 건조체 및 리튬 전구체를 혼합 분쇄한 후 열처리하는 단계,를 포함하는 리튬이차전지 양극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물의 제조방법에 있어서, 수용액 제조시 3A족 금속의 초산염을 사용하는 것은 유기용매에 혼합이 용이하여 분산성을 높일 수 있는 것과 동시에 끓는 점이 낮은 유기 용매의 선택이 가능하여 용매를 쉽게 제거할 수 있어, 궁극적으로 분산성 및 용이한 용매제거로 인하여 양극활물질의 구조적 안정성을 높이고, 그에 따른 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 이때, 유기용매는 제한적이지 않지만 에탄올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명에서 3A족 금속의 초산염은 제한되지는 않지만, 알루미늄 아세테이트, 인듐 아세테이트 하이드레이트 및 갈륨 아세테이트 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물의 제조방법에 있어서, 혼합용액의 용매는 건조공정 및 용매추출공정 중 어느 하나의 공정으로 제거되는 것을 포함한다.
- [0027] 이때, 건조공정은 진공 또는 상압의 조건에서 상온 내지 200도의 범위에서 수행하는 것을 포함한다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물의 제조방법에 있어서, 고형물 건조체는 입경 크기가 3 내지 10 μ m인 것이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나면 극판 밀도가 낮아지거나 비표면적의 감소로 인하여 바람직하지 않다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물의 제조방법에 있어서, 열처리 공정은 400 내지 500 °C에서 3 내지 7 시간 및 700 내지 900 °C에서 10 내지 24 시간 수행하는 것이 금속 전구체를 포함하는 원료의 혼합 반응을 높이고, 층상구조의 결정 구조를 발달시킬 수 있어 바람직하다.
- [0030] 이때, 상기 열처리 공정은 산소분위기 하에서 실시하는 것이 Ni²⁺ 이온의 발생을 억제하는데 바람직하다.
- [0031] 또한, 열처리 공정시 니켈계의 합성시 상기 열처리 공정에서 손실되는 리튬에 대한 보상으로 리튬은 금속에 대하여 1.01 내지 1.05 몰의 함량 범위로 과량 넣는 것이 바람직하다.

- [0032] 상기 제조방법을 이용하여 최종적으로 수득되는 금속산화물의 조성은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 포함한다.
- [0033] [화학식 1]
- [0034] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{MzO}_2$
- [0035] (상기 화학식 1에서, M은 알루미늄, 갈륨 및 인듐 중에서 선택된 어느 하나이며, a, x, y 및 z는 $1.01 \leq a \leq 1.05$, $0.7 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.17$, $0.02 \leq z \leq 0.16$, $x+y+z=1$ 인 것이다.)
- [0036] 본 발명은 앞서 설명한 바와 같은 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 따른 리튬이차전지 양극활물질용 금속산화물은 능면체 결정구조를 갖고 있어 충방전시 구조적, 열적 안정성을 높이고, 고용량 및 고율의 전기화학적 특성을 발현할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질($\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$)의 XRD를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2에 따른 양극활물질($\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.13}\text{O}_2$)의 XRD를 나타낸 것이다.
- 도 3은 알루미늄이 도핑되지 않은 비교예에 따른 양극활물질($\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$)의 XRD를 나타낸 것이다.
- 도 4 내지 도 6은 각각 실시예 1, 실시예 2 및 비교예에 양극활물질의 SEM을 나타낸 것이다.
- 도 7 내지 10은 본 발명의 실시예 1에 따른 양극활물질의 EDAX 측정 결과를 나타낸 것이며,
- 도 11 내지 14는 본 발명의 실시예 2에 따른 양극활물질의 EDAX 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 15는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 일정 충전율에 대한 방전율의 변화에 따른 충방전 용량특성을 나타낸 것이다.
- 도 16은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 일정 방전율에 대한 충전율의 변화에 따른 충방전 용량특성을 나타낸 것이다.
- 도 17은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 60°C 수명 특성을 나타낸 것이다.
- 도 18 및 21은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 수명에 따른 임피던스 측정을 나타낸 것이다.
- 도 22는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 DSC 측정을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

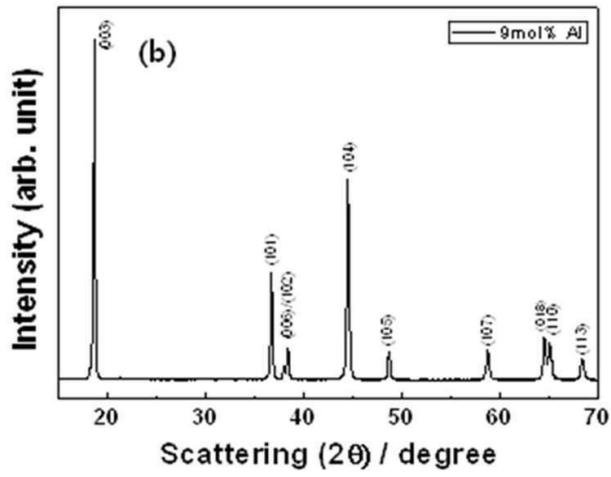
- [0039] 이하, 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0041] [실시예 1]
- [0042] 알루미늄 아세테이트 0.4g을 에탄올 30 ml에 녹인 혼합 용액에 전구체 화합물로 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}(\text{OH})_2$ 을 2g 넣고 200rpm 으로 1시간 동안 혼합한 후, 핫 플레이트를 이용하여 용매를 증발시켜 분말을 수득한 다음 상기 분말을 100°C에서 진공 건조시켰다.
- [0043] 수득된 분말과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 을 몰비가 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.03$ 이 되도록 하여 막자 사발에서 분쇄하면서 혼합한다. 상기 혼합물을 산소분위기 하 450°C, 5시간 및 750°C, 18시간동안 연속적으로 열처리 공정을 실시하였다.
- [0045] [실시예 2]
- [0046] 알루미늄 아세테이트 0.6g 을 에탄올 30ml에 녹인 것을 제외하고는 실시예 1과 같은 방법으로 제조하였다.
- [0048] [비교예 1]
- [0049] 전구체 화합물 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}(\text{OH})_2$ 을 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와 몰비가 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.03$ 이 되게하여 막자사발에서 분쇄하면서

혼합한다. 상기 혼합물을 산소분위기 하 450℃, 5시간 및 750℃, 18시간동안 연속적으로 열처리 공정을 실시하였다.

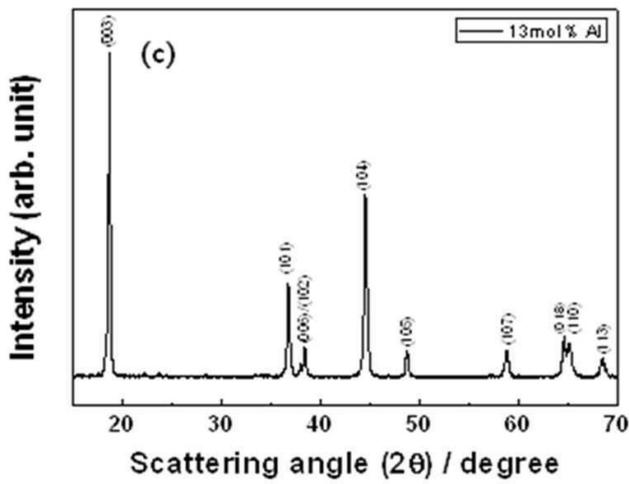
- [0051] 도1 내지 3은 본 발명의 실시예 1 및 2와 비교예에 따른 양극활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이며, 도 4 내지 6에서 보이는 바와 같이 각각의 SEM 사진을 확인할 수 있다.
- [0052] 도 7 내지 10 및 도 11 내지 14는 각각 실시예 1 및 실시예 2에 따른 양극활물질의 EDAX를 측정함으로써, FIB 단면을 통한 EDAX 측정을 통하여 입자 표면으로부터 중심으로 들어갈수록 알루미늄의 함량이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 알루미늄이 입자 내에서 농도구배(concentration gradient)를 이루고 있음을 보여주는 것이다.
- [0053] 도 15 및 16은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예 1의 용량에 따른 충방전 특성을 나타낸 것으로서, 구체적으로 도 15는 충전 율을 일정하게 하여 다양한 방전율에서의 용량을, 도 16은 방전율을 일정하게 하여 다양한 충전 율에서의 용량을 확인한 바, 본 발명에 따른 실시예 1의 양극활물질은 비교예 1에 비하여 전기화학적 특성이 우수하게 나타났다.
- [0054] 또한, 도 17은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 사이클 특성을 나타낸 것으로서 고온에서 실시예 1(9mol% 알루미늄 도핑) 및 실시예 2(13mol% 알루미늄을 도핑)의 경우 급격한 용량 감소가 없었으나, 비교예 1의 경우 급격한 용량 감소를 보였으며, 실시예 2의 경우 140 사이클 이후 특성이 매우 우수한 용량 특성을 발현하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 구조내의 존재하는 알루미늄이 충/방전 과정 중에 비활성 상태이기 때문에 용량적 기여가 없음으로 인한 것이다. 특히 실시예 2(13mol% 알루미늄 도핑)의 경우에는 비교예에 비하여 율적 특성이 낮게 나왔으나 고온에서의 수명 특성은 비교예 1과 실시예 1에 비하여 더 우수한 결과를 나타내는데 이는 알루미늄이 구조내에 상대적으로 많음으로 기인한 것이다.
- [0055] 도 18 내지 21은 본 발명에 따른 실시예 1, 2 및 비교예의 수명에 따른 임피던스 측정결과를 나타낸 것으로서, 수명이 진행됨에 따라 전하이동(charge transfer) 저항이 증가하나, 비교예는 실시예 1, 2에 비해 그 증가가 상대적으로 비약적이며, 이는 사이클이 진행되면서 리튬의 전달에 방해를 받는 저항적 요소가 더욱 증가된 것을 나타낸다. 상기 저항의 증가는 배터리의 반복적인 충/방전이 진행되는 동안 구조적인 안정성과 연관되는 것으로, 구조적 안정성이 상대적으로 낮은 비교예의 경우에는 반복적인 충/방전 동안 그 구조가 붕괴되는 정도가 실시예 1, 2에 비해 증가하였고, 이것은 리튬이온이 활물질 구조내로의 이동이 어려워 그것이 셀의 저항으로 반영되었다고 할 수 있다. 반면, 알루미늄이 구조 내에 포함된 실시예 1, 2의 경우에는 알루미늄이 구조내에 존재하여 사이클이 진행됨에 따라 구조적 안정성을 향상시킴으로써 리튬의 이동이 보다 원활하게 하고, 이를 통해 비교예에 비하여 저항의 증가를 현저히 낮출 수 있었음을 확인할 수 있었다.
- [0056] 알루미늄의 함량 차이는 실시예 1(9mol% 알루미늄 도핑)과 실시예 2(13mol% 알루미늄 도핑)의 경우를 비교시 그 함량 차이에 비해 수명이 진행됨에 따른 저항의 큰 차이가 나타나지 않았다.
- [0057] 도 22는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 4.5V 충전 후 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 측정 결과를 나타낸 것으로서, 실시예 1 및 실시예 2의 경우에는 발열이 시작되는 onset point 온도 및 peak point 온도가 비교예에 비하여 상승하였음을 확인할 수 있었으며, 발열량 또한 비교예에 비하여 실시예 1 및 2가 더 낮게 나타났다. 더구나, 실시예 2는 가장 낮은 발열량을 보였는데, 이는 알루미늄이 활물질 구조내에 가장 많이 분포되어 있으며, 이를 통해 구조적 안정성 향상으로 인한 열적 안정성을 증가시켰기 때문이다. 또한, 상기 결과는 구조내의 금속과 산소의 결합력과 관련된 것으로, Al-O의 결합 분해 에너지(512 kJ/mol)가 Ni-O의 결합 분해 에너지(391.6 kJ/mol)에 비하여 높은 에너지를 갖기 때문에 나타난 것이다. 이를 통해 알루미늄이 포함된 실시예의 경우 비교예에 비해 열적 안정성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

도면

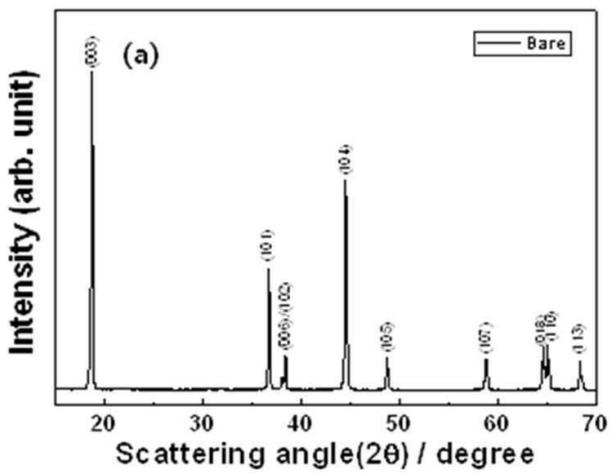
도면1



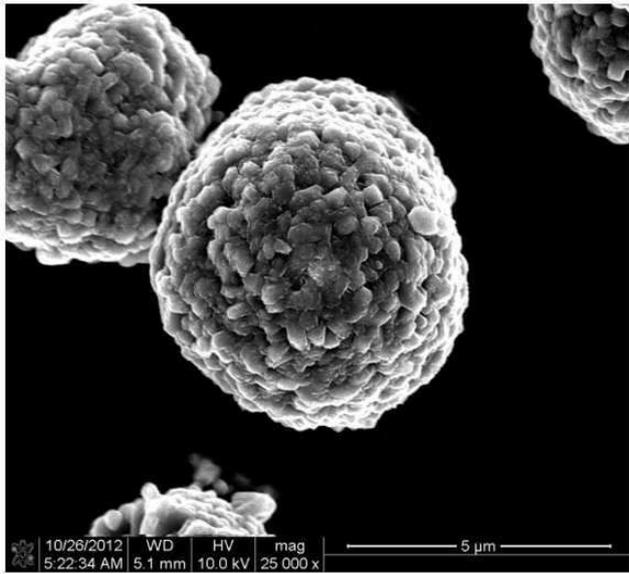
도면2



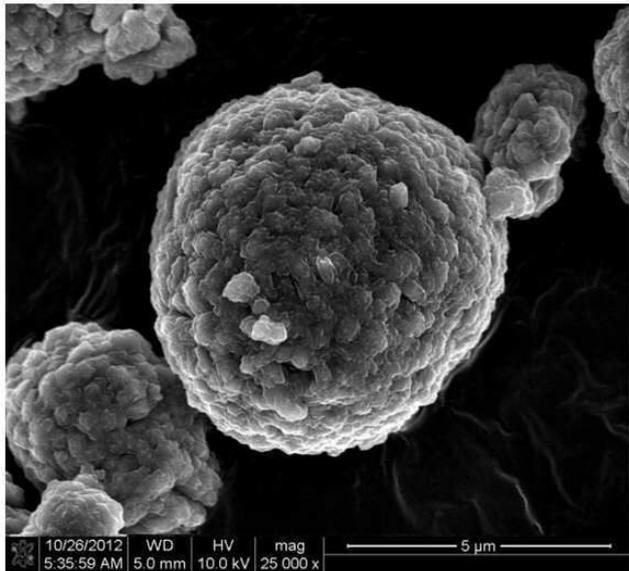
도면3



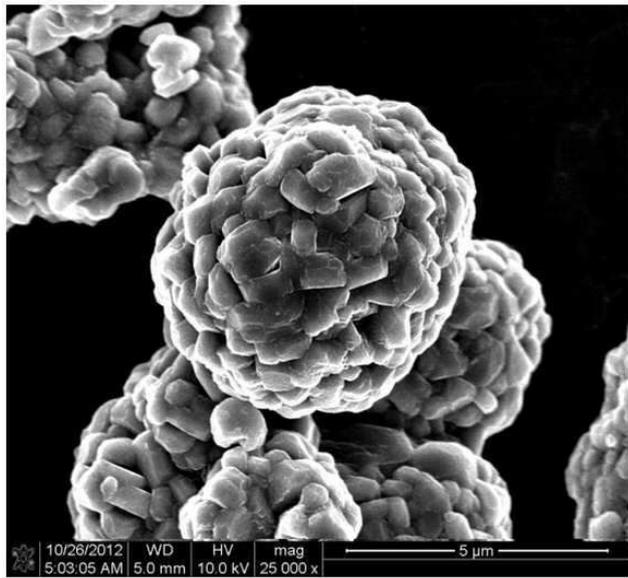
도면4



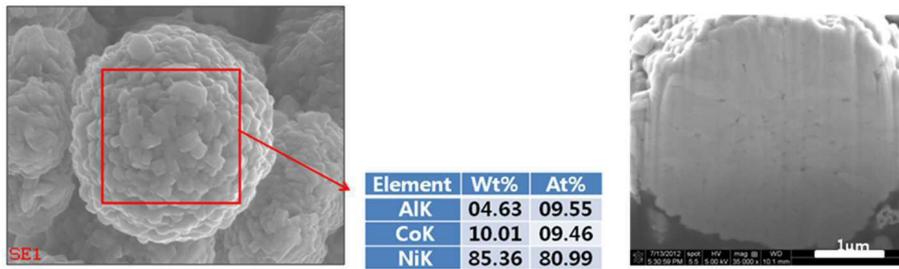
도면5



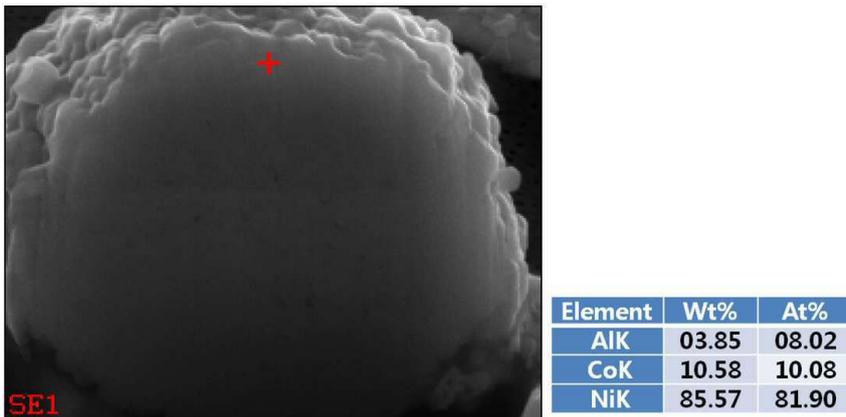
도면6



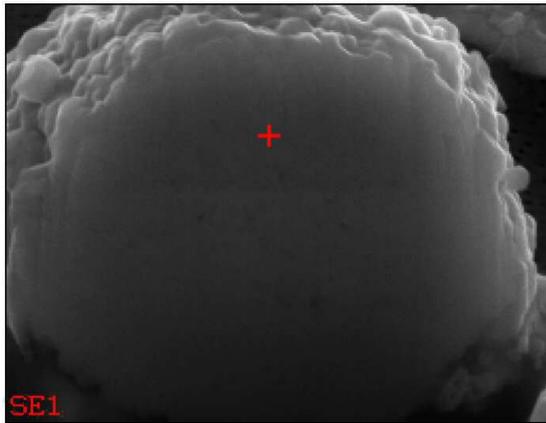
도면7



도면8

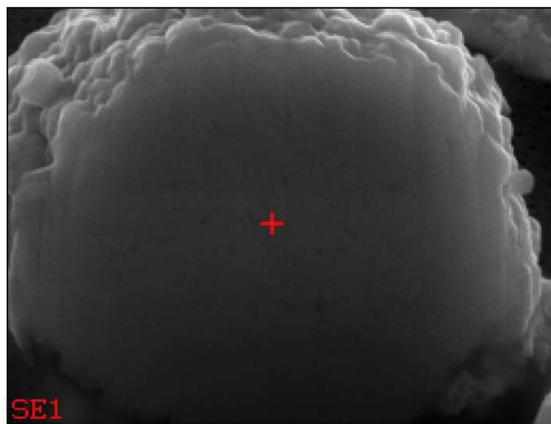


도면9



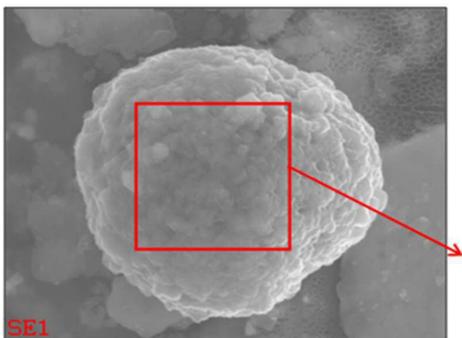
Element	Wt%	At%
AlK	01.59	03.40
CoK	12.66	12.39
NiK	85.75	84.21

도면10



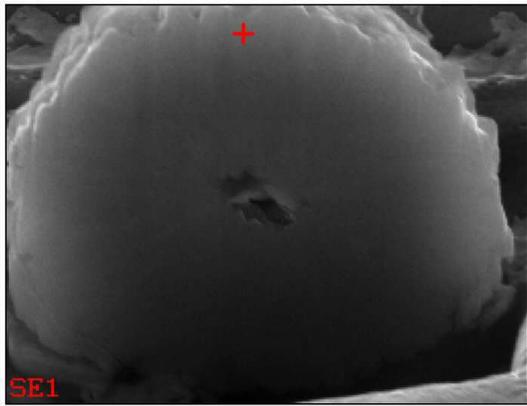
Element	Wt%	At%
AlK	01.04	02.24
CoK	09.99	09.84
NiK	88.97	87.93

도면11



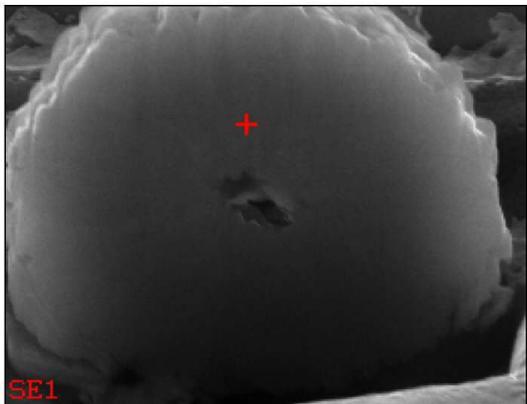
Element	Wt%	At%
AlK	09.80	19.13
CoK	12.69	11.34
NiK	77.50	69.52

도면12



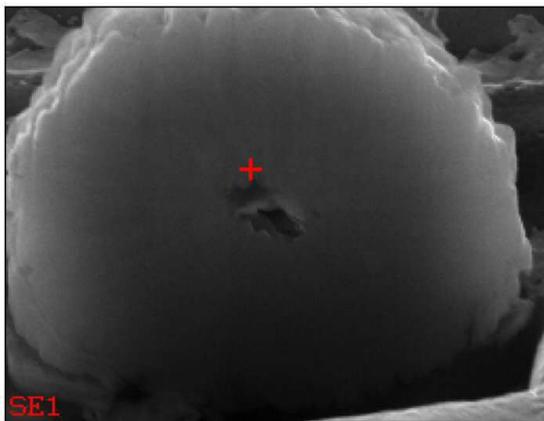
Element	Wt%	At%
AlK	04.42	09.15
CoK	06.96	06.60
NiK	88.62	84.26

도면13



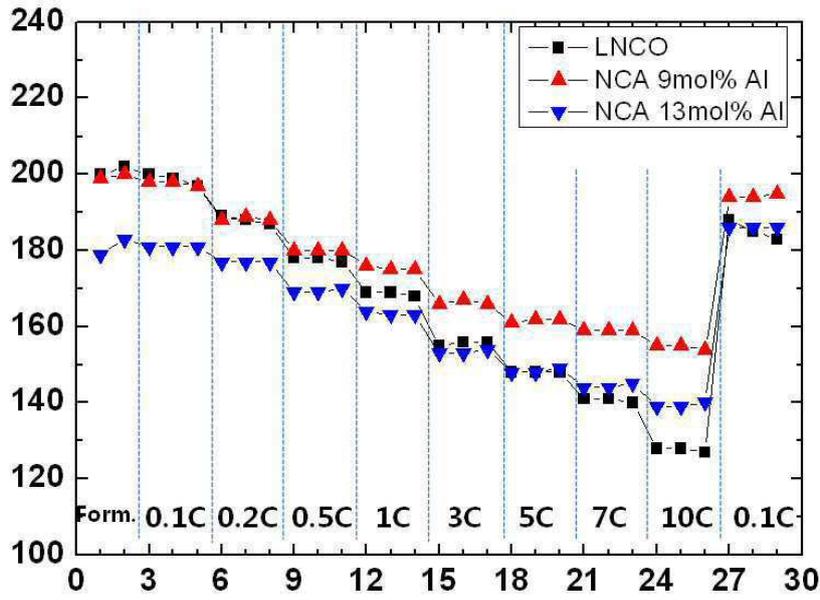
Element	Wt%	At%
AlK	02.24	04.75
CoK	09.31	09.04
NiK	88.44	86.20

도면14

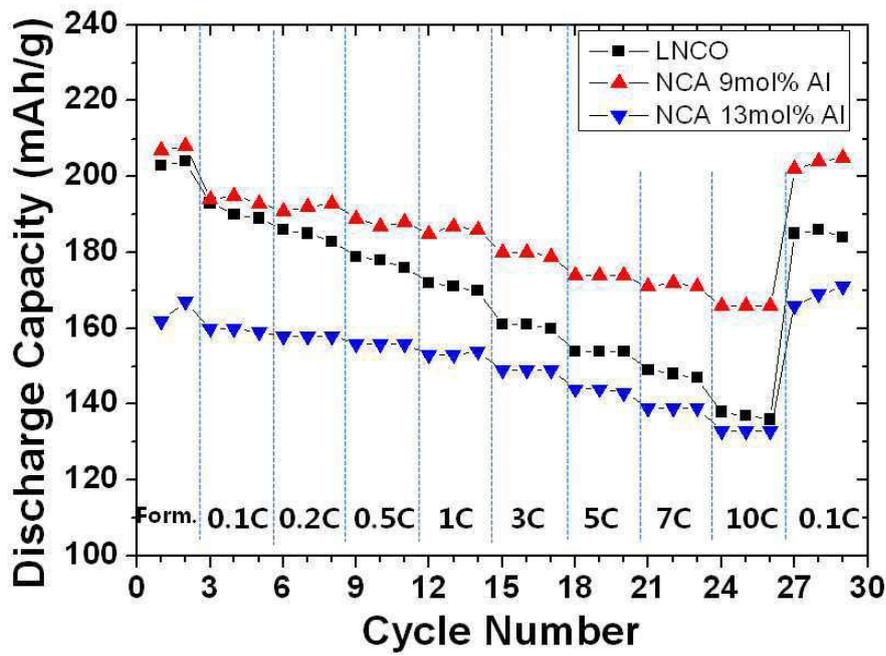


Element	Wt%	At%
AlK	01.96	04.16
CoK	12.84	12.51
NiK	85.21	83.33

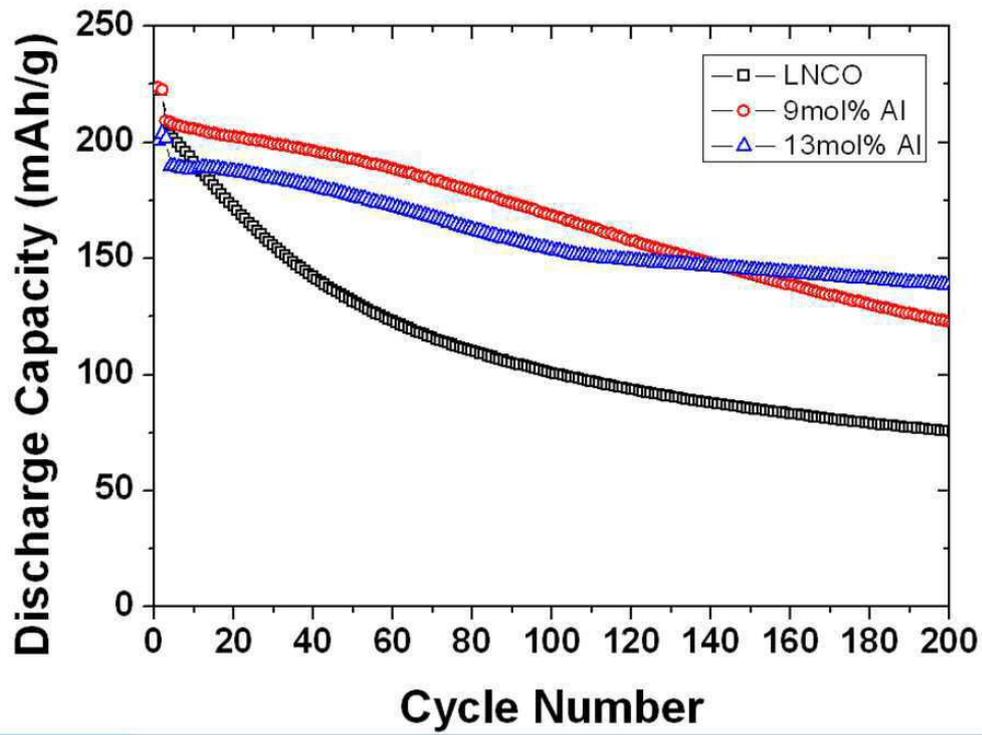
도면15



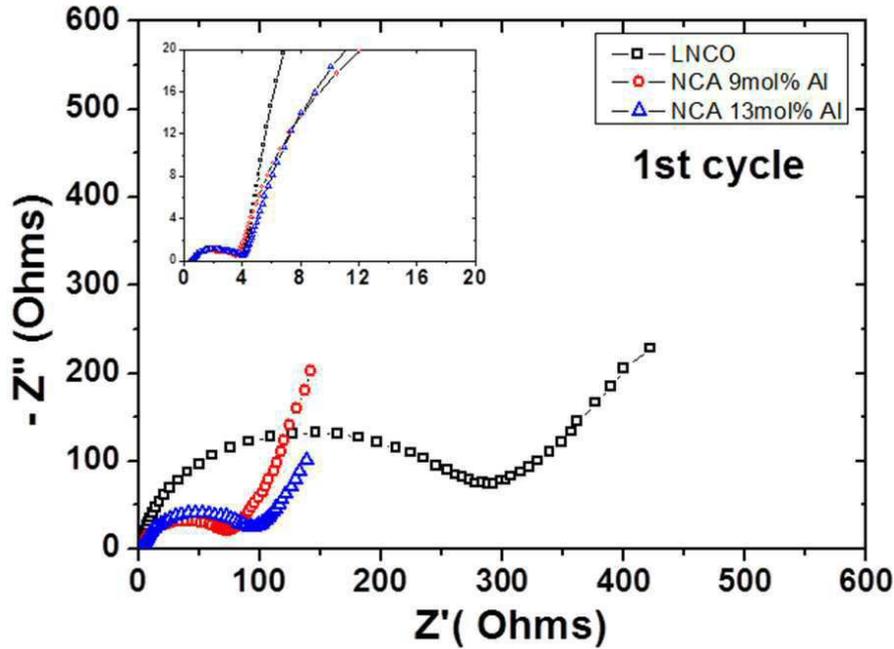
도면16



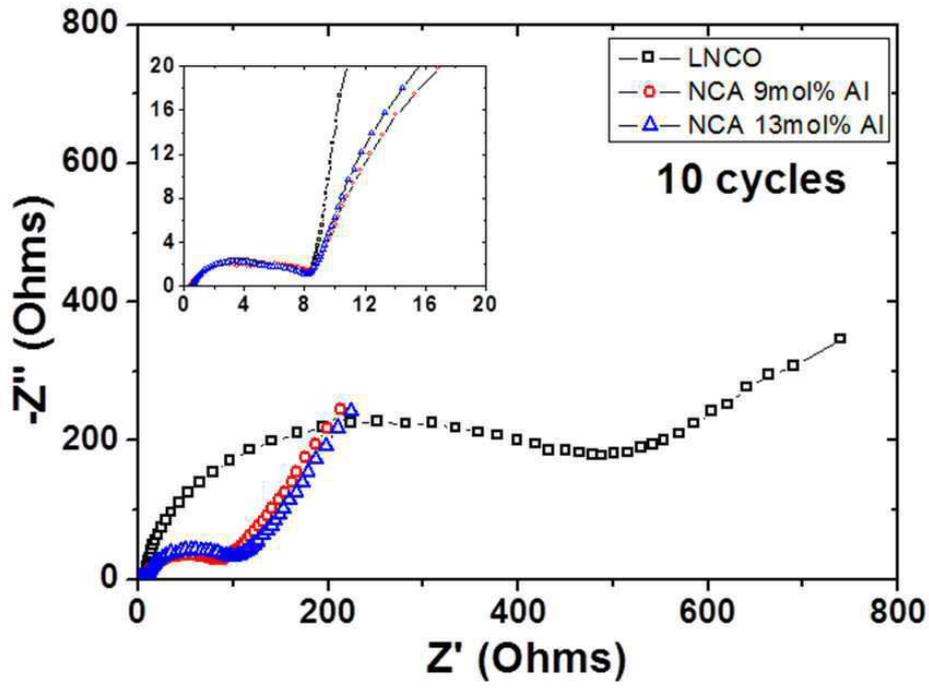
도면17



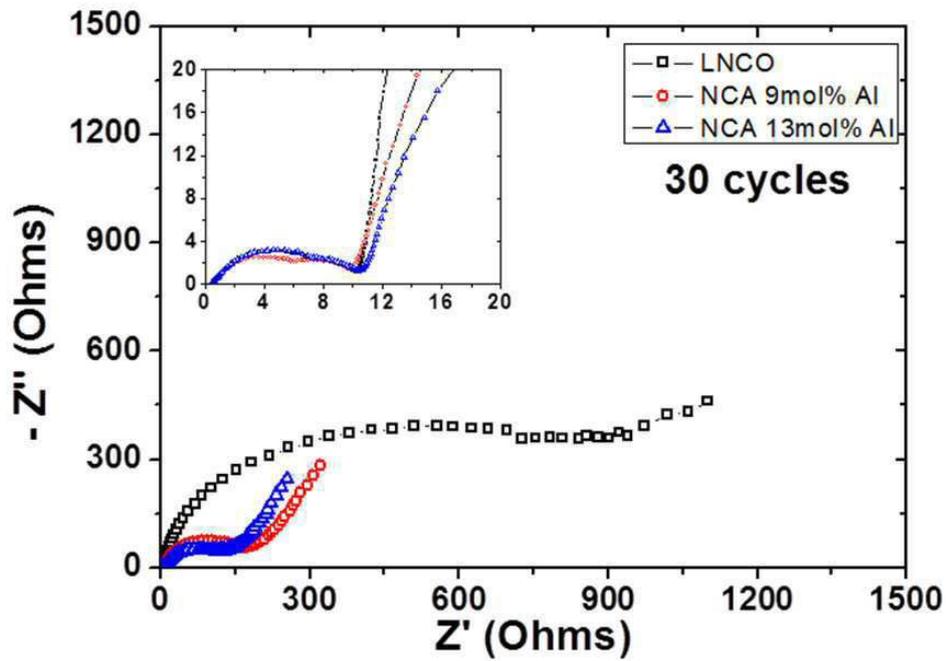
도면18



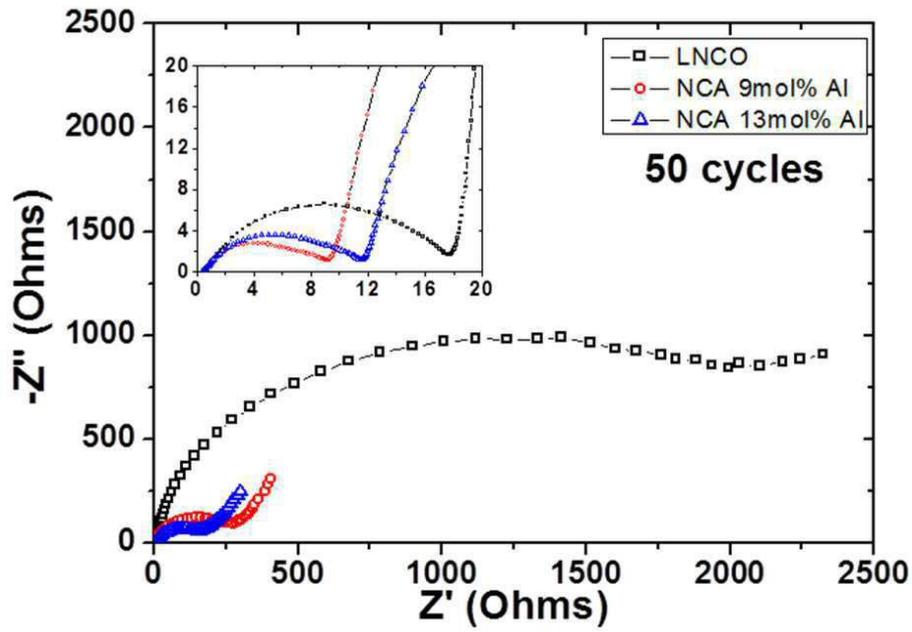
도면19



도면20



도면21



도면22

