



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월15일
(11) 등록번호 10-2227304
(24) 등록일자 2021년03월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0162240
(22) 출원일자 2016년11월30일
심사청구일자 2019년02월21일
(65) 공개번호 10-2017-0063418
(43) 공개일자 2017년06월08일
(30) 우선권주장
1020150169445 2015년11월30일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020140085347 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
강민석
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
공우연
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 14 항

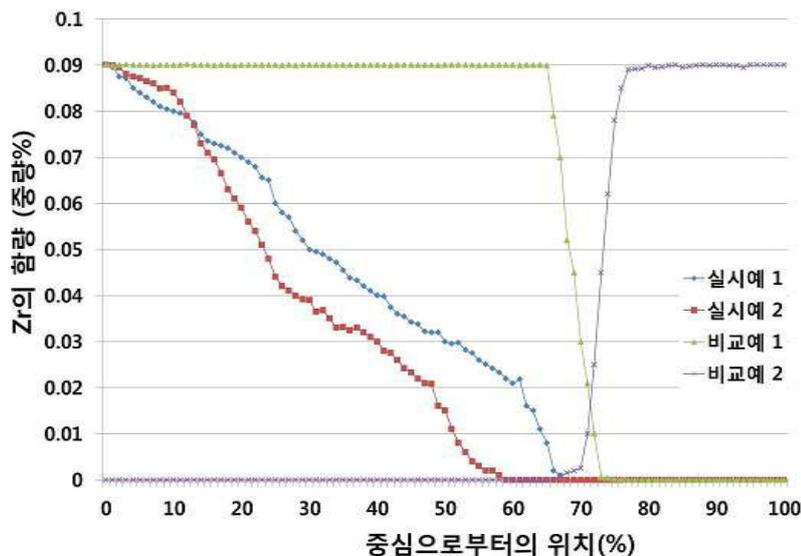
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 복합금속 산화물의 입자를 포함하고, 상기 입자는 입자의 중심에서부터 입자 전체 부피의 1 내지 70 부피%에 해당하는 영역의 코어; 및 상기 코어의 외표면 상에 위치하는 셸의 코어-셸 구조를 가지며, 상기 코어는 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면으로 갈수록 감소하는 농도구배로 존재하는 도핑원소를 포함하고, 상 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기 도핑원소는 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 이차전지용 양극활물질에 관한 것으로, 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질은 입자 내부 영역에 도핑원소를 포함하고, 상기 도핑원소가 양극 활물질 입자 내부 영역에서 농도구배를 가지며 분포하므로, 도핑원소의 용출에 대한 우려 없이 도핑원소의 효과를 지속적으로 나타낼 수 있어서, 이차전지에 적용시 고용량, 고수명 및 열안정성을 나타내고, 고전압시 성능 열화가 최소화되면서도, 도핑 원소의 용출이 억제되어 지속적으로 도핑 원소의 효과를 나타낼 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김지혜

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

정왕모

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

주인성

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 복합금속 산화물의 입자를 포함하고,

상기 입자는 입자의 중심에서부터 입자 전체 부피의 1 내지 70 부피%에 해당하는 영역의 코어; 및 상기 코어의 외표면 상에 위치하는 셸의 코어-셸 구조를 가지며,

상기 코어는 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면으로 갈수록 감소하는 농도구배로 존재하는 도핑원소를 포함하고,

상기 도핑원소는 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 이차전지용 양극활물질로서,

상기 셸에 포함되어 있는 도핑 원소는 상기 이차전지용 양극 활물질이 포함하는 총 도핑 원소 중 0 내지 10 원자%인, 이차전지용 양극활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 도핑원소는 Zr, W, Ti, Nb, Mo 및 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 코어가 2종 이상의 도핑원소를 포함할 경우, 상기 2 종 이상의 도핑원소는 각각 독립적으로 하나의 농도구배 기울기 값을 갖는, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 양극활물질 입자의 중심에서부터 표면 방향으로 양극활물질 입자 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 R_{c10} 영역과,

상기 양극활물질 입자의 코어와 셸의 계면에서부터 중심 방향으로 코어 총 부피에 대하여 10 부피%에 해당하는 R_{i10} 영역에서의 도핑원소의 농도 차이가 10 내지 70 원자%인, 이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 복합금속 산화물의 입자의 코어가 평균적으로 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가지는, 이차전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



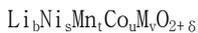
(상기 화학식 1에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.9 < a \leq 1.1$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0 < w \leq 0.1$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다)

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 복합금속 산화물의 입자의 셀이 평균적으로 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 가지는, 이차전지용 양극 활물질.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.9 < b \leq 1.1$, $0 \leq s \leq 0.5$, $0 < t \leq 0.5$, $0 < u \leq 0.5$, $0 \leq v \leq 0.01$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < t+u+v \leq 1$ 이다)

청구항 7

(1) 니켈, 코발트, 망간 및 도핑원소를 포함하는 제 1 금속염 용액, 및 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고 도핑원소를 포함하지 않는 제 2 금속염 용액을 준비하는 단계;

(2) 상기 제 1 금속염 용액과 상기 제 2 금속염 용액의 혼합비율이 100 부피%:0 부피%에서 0 부피%:100 부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제 1 금속염 용액에 상기 제 2 금속염 용액을 첨가하는 동시에, 킬레이팅제 및 염기성 수용액을 첨가하여 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; 및

(3) 상기 양극활물질 전구체와 리튬염을 혼합한 후 열처리하는 단계

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 도핑원소가 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

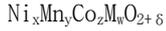
상기 양극 활물질 전구체가 전구체의 중심에서부터 전체 부피의 1 내지 70 부피%에 해당하는 영역의 코어, 및 상기 코어의 외표면 상에 위치하는 셀의 코어-셀 구조를 가지는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 양극 활물질 전구체의 코어가 평균적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 조성을 가지는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다)

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 양극 활물질 전구체의 셀이 평균적으로 하기 화학식 4로 표시되는 조성을 가지는, 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.4 \leq s \leq 0.95$, $0 < t \leq 0.5$, $0 < u \leq 0.5$, $0 \leq v \leq 0.01$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < t+u+v \leq 1$ 이다)

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 양극활물질 전구체의 제조시, 상기 제 1 금속염 용액에 첨가되는 제 2 금속염 용액의 첨가 속도와 염기성 수용액의 첨가 속도는 동일하고, 상기 킬레이팅제의 첨가 속도는 상기 제 2 금속염 용액의 첨가 속도에 비해 5 내지 7배 느린, 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 14

제 13 항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO_2 의 리튬코발트 복합금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, LiCoO_2 는 탈 리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 또 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.

- [0004] LiCoO₂를 대체하기 위한 재료로서, 리튬망간 복합금속 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMn₂O₄ 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO₄ 등) 또는 리튬니켈 복합금속 산화물(LiNiO₂ 등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200 mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬니켈 복합금속 산화물에 대한 연구 및 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, LiNiO₂는 LiCoO₂와 비교하여 열안정성이 나쁘고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 파열 및 발화를 초래하는 문제가 있다.
- [0005] 이에 따라 LiNiO₂의 우수한 가역용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)나 망간(Mn)으로 치환하는 방법이 제안되었다. 그러나 니켈의 일부를 코발트로 치환한 LiNi_{1-x}Co_xO₂ (x=0.1~0.3)의 경우 우수한 충·방전특성과 수명특성을 보이나, 열적 안정성이 낮은 문제가 있다. 또, Ni의 일부를 열적 안정성이 뛰어난 Mn으로 치환한 니켈망간계 리튬 복합금속 산화물 및 Mn과 Co으로 치환한 니켈코발트망간계 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 산화물'이라 함)의 경우 출력 특성이 낮고, 또 금속 원소들의 용출 및 그에 따른 전지 특성 저하의 우려가 있다.
- [0006] 이러한 문제를 해결하기 위해 금속 조성의 농도 구배를 갖는 리튬 전이금속 산화물이 제안되었다. 이 방법은 코어 물질을 합성한 후에 외부에 다른 조성을 갖는 물질을 코팅하여 이중층으로 제조한 후, 리튬염과 혼합하여 열처리함으로써 수행된다. 이 방법은 합성시 코어와 외부 층의 금속 조성을 다르게 합성할 수 있으나, 생성된 양극 활물질에서 금속 조성의 연속적인 농도구배 형성이 충분하지 않아 출력 특성 개선 효과가 만족스럽지 못하고, 또 재현성이 낮은 문제가 있다.
- [0007] 또 다른 방법으로 소형 자동차용, 전력 저장용 전지에서 고에너지 밀도화를 위해 NMC계 리튬 산화물에서 Ni의 함량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 일반적으로 양극 활물질에 있어서 용량과, 수명 또는 안정성은, 용량을 증가시키면 전지의 수명 및 안정성이 급격히 감소하는 트레이드 오프(Trade off)의 관계가 있다. 이에 따라 제한된 조성 및 전압 범위 내에서만 사용하는 방법, NCM 산화물의 일부 조성을 이중 원소로 치환하여 제한적으로 구조를 안정화하는 방법 및 코팅을 통해 표면 부반응을 감소시키는 방법 등이 제안되었다. 그러나 이들 방법 모두 활물질의 전기화학적, 열적 안정성을 근본적으로 개선하기에는 한계가 있으며, 또 고전압화시에는 성능의 열화가 가속화되기 때문에 전지의 고에너지 밀도화 역시 어려움이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) KR 2005-0083869 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 리튬 이차전지에 적용시 고용량, 고수명 및 열안정성을 나타내고, 고전압시 성능 열화가 최소화되면서도, 도핑 원소의 용출이 억제되어 지속적으로 도핑 원소의 효과를 나타낼 수 있는 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [0013] 리튬 복합금속 산화물의 입자를 포함하고,
- [0014] 상기 입자는 입자의 중심에서부터 입자 전체 부피의 1 내지 70 부피%에 해당하는 영역의 코어; 및 상기 코어의 외표면 상에 위치하는 셸의 코어-셸 구조를 가지며,
- [0015] 상기 코어는 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면으로 갈수록 감소하는 농도구배로 존재하는 도핑원소를 포함

하고,

- [0016] 상기 도핑원소는 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인, 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 다른 과제를 해결하기 위하여,
- [0018] (1) 니켈, 코발트, 망간 및 도핑원소를 포함하는 제 1 금속염 용액, 및 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고 도핑원소를 포함하지 않는 제 2 금속염 용액을 준비하는 단계;
- [0019] (2) 상기 제 1 금속염 용액과 상기 제 2 금속염 용액의 혼합비율이 100 부피%:0 부피%에서 0 부피%:100 부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제 1 금속염 용액에 상기 제 2 금속염 용액을 첨가하는 동시에, 킬레이팅제 및 염기성 수용액을 첨가하여 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; 및
- [0020] (3) 상기 양극활물질 전구체와 리튬염을 혼합한 후 열처리하는 단계를 포함하는 이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여,
- [0022] 상기 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질은 입자 내부 영역에 도핑원소를 포함하고, 상기 도핑원소가 양극 활물질 입자 내부 영역에서 농도구배를 가지며 분포하므로, 도핑원소의 용출에 대한 우려 없이 도핑원소의 효과를 지속적으로 나타낼 수 있어서, 이차전지에 적용시 고용량, 고수명 및 열안정성을 나타내고, 고전압시 성능 열화가 최소화되면서도, 도핑 원소의 용출이 억제되어 지속적으로 도핑 원소의 효과를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 각각 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 및 2에서 각각 제조된 양극활물질에 포함된 도핑 원소의 농도 구배 구조를 확인한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0029] 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질은 리튬 복합금속 산화물의 입자를 포함하고, 상기 입자는 입자의 중심에서부터 입자 전체 부피의 1 내지 70 부피%에 해당하는 영역의 코어; 및 상기 코어의 외표면 상에 위치하는 셸의 코어-셸 구조를 가지며, 상기 코어는 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면으로 갈수록 감소하는 농도구배로 존재하는 도핑원소를 포함하고, 상기 도핑원소는 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상이다.
- [0030] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질이 포함하는 리튬 복합금속 산화물의 입자는 입자 중심 부에 위치하는 코어, 및 상기 코어의 외표면 상에 셸이 위치하는 코어-셸 구조를 가지는 것으로, 상기 코어와 셸은 도핑원소의 포함 여부에 따라 구분될 수 있다.
- [0031] 상기 코어는 입자의 중심에서부터 입자 전체 부피의 1 내지 70 부피%에 해당하는 영역, 구체적으로 1 내지 60 부피%에 해당하는 영역일 수 있고, Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 도핑원소, 구체적으로 Zr, W, Ti, Nb, Mo 및 Ta로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 도핑원소를 포함하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 입자 중심 부에 위치하는 코어에 도핑 원소가 포함되어 있어, 도핑 원소의 용출이 억제되어 지속적으로 도핑 원소의 효과를 나타낼 수 있다.
- [0033] 상기 도핑원소는 상기 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면으로 갈수록 감소하는 농도구배로 존재하며, 상기

코어가 2종 이상의 도핑원소를 포함할 경우, 상기 2 종 이상의 도핑원소는 각각 독립적으로 하나의 농도구배 기울기 값을 갖는다. 이때, 상기 도핑원소의 농도구배 기울기는 일정할 수 있다.

[0034] 구체적으로, 상기 양극 활물질내 포함된 도핑원소는 상기 입자의 코어에 포함되어 있고, 상기 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면까지 연속적인 농도구배를 가지면서 감소할 수 있고, 이때 상기 도핑원소의 농도구배 기울기는 양극 활물질 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면까지 일정할 수 있다. 또한, 상기 셸에는 도핑원소가 없거나 소량이 포함될 수 있으며, 이에 따라 대부분의 도핑원소는 코어에 포함되어 도핑원소의 용출이 억제될 수 있으므로 지속적으로 도핑 원소의 효과를 나타낼 수 있다.

[0035] 상기 셸에 포함되어 있는 도핑 원소는 상기 이차전지용 양극 활물질이 포함하는 총 도핑 원소 중 0 내지 10 원자%일 수 있고, 구체적으로 0 내지 5 원자%일 수 있다.

[0036] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질에 있어서, 상기 도핑원소는 구체적으로 양극 활물질 내 포함되는 도핑원소의 총 원자량을 기준으로, 상기 코어의 입자 중심에서부터 코어 총 부피에 대하여 10 부피% 이내의 영역(이하 'Rc₁₀ 영역'이라 한다)과, 상기 양극활물질 입자의 코어와 셸의 계면에서부터 중심 방향으로 코어 총 부피에 대하여 10 부피% 이내의 영역(이하 'Rs₁₀ 영역'이라 한다)에서의 도핑원소의 농도 차이는 10 내지 70 원자%일 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질 입자 코어에서의 도핑원소의 평균 농도비는 0.4 내지 0.7일 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서 '연속적으로 농도 구배를 나타낸다' 또는 '농도구배 기울기 값을 가진다'란, 도핑원소 등의 농도가 입자 전체에 걸쳐 점진적으로 변화하는 농도 분포로 존재한다는 것을 의미한다. 구체적으로, 상기 농도 분포는 입자 내에서 중심에서 표면을 향하는 0.1 μ m 당 도핑원소의 변화가, 양극 활물질내 포함되는 해당 도핑원소의 총 원자량을 기준으로, 각각 0.1 내지 30 원자%, 보다 구체적으로는 0.1 내지 20 원자%, 보다 더 구체적으로는 1 내지 10 원자%의 차이가 있는 것일 수 있다.

[0038] 한편, 본 발명에 있어서, 양극 활물질 입자 내에서의 도핑원소의 농도구배 구조 및 농도는 전자선 마이크로 애널라이저(Electron Probe Micro Analyzer, EPMA), 유도결합 플라즈마-원자 방출 분광법(Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer, ICP-AES), 또는 비행 시간형 2차 이온 질량분석기(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS) 등의 방법을 이용하여 확인할 수 있으며, 구체적으로는 EPMA를 이용하여 양극 활물질의 중심에서부터 표면으로 이동하면서 각 도핑원소의 원소비(atomic ratio)를 측정할 수 있다.

[0039] 상기 리튬 복합금속 산화물은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 것일 수 있고, 상기 리튬 복합금속 산화물의 입자가 포함하는 상기 니켈, 코발트 및 망간의 농도는 입자 전체에서 같을 수도 있고, 입자 내에서의 위치에 따라 그 농도가 달라질 수 있다.

[0040] 상기 양극 활물질이 포함하는 니켈, 코발트 및 망간의 농도가 입자 내에서의 위치에 따라 달라질 경우, 상기 니켈, 코발트 및 망간은 양극 활물질 입자의 중심에서부터 입자 표면까지 연속적으로 농도구배를 나타내면서 증가 또는 감소할 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질내 포함된 니켈, 코발트 및 망간은 각각 독립적으로 하나의 농도구배 기울기 값을 가질 수 있다. 이때, 상기 금속원소의 농도구배 기울기는 일정할 수 있다.

[0041] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물의 입자의 코어는 평균적으로 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가질 수 있다.

[0042] [화학식 1]



[0044] 상기 화학식 1에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.9 < a \leq 1.1$, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0 < w \leq 0.1$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다.

[0045] 또한, 본 발명의 일례에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물의 입자의 셸은 평균적으로 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 가질 수 있다.

[0046] [화학식 2]



- [0048] 상기 화학식 2에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.9 < b \leq 1.1$, $0.4 \leq s \leq 0.95$, $0 < t \leq 0.5$, $0 < u \leq 0.5$, $0 \leq v \leq 0.01$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < t + u + v \leq 1$ 이다.
- [0049] 상기 양극 활물질은 비표면적 및 양극 합제밀도를 고려하여 3 내지 50 μm 의 평균입경(D50)을 가질 수 있으며, 그 특이적인 구조로 인한 유효성 및 초기용량 특성 개선효과를 고려할 때 5 내지 30 μm 의 평균입경(D50)을 갖는 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극 활물질 입자의 평균 입경(D50)은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)의 측정 방법은, 양극 활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D50)을 산출할 수 있다.
- [0050] 본 발명은 또한 상기 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0051] 본 발명의 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 (1) 니켈, 코발트, 망간 및 도핑원소를 포함하는 제 1 금속염 용액, 및 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고 도핑원소를 포함하지 않는 제 2 금속염 용액을 준비하는 단계; (2) 상기 제 1 금속염 용액과 상기 제 2 금속염 용액의 혼합비율이 100 부피%:0 부피%에서 0 부피%:100 부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제 1 금속염 용액에 상기 제 2 금속염 용액을 첨가하는 동시에, 킬레이팅제 및 염기성 수용액을 첨가하여 상기 니켈, 코발트 및 망간이 각각 독립적으로 입자의 중심에서부터 표면까지 연속적으로 변화하는 농도구배를 나타내는 양극 활물질 전구체를 제조하는 단계; 및 (3) 상기 양극 활물질 전구체와 리튬염을 혼합한 후 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0052] 단계 (1)에서는 니켈, 코발트, 망간 및 도핑원소를 포함하는 제 1 금속염 용액, 및 니켈, 코발트 및 망간을 포함하고 도핑원소를 포함하지 않는 제 2 금속염 용액을 준비한다.
- [0053] 제 1 금속염 용액은 니켈, 코발트, 망간 외에 도핑원소를 포함하며, 상기 도핑원소는 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.
- [0054] 한편, 제 2 금속염 용액은 니켈, 코발트 및 망간을 포함하되, 이외의 도핑원소는 포함하지 않는 것이다.
- [0055] 상기 제 1 금속염 용액 및 상기 제 2 금속염 용액은 서로 동일/유사한 방법을 통하여 제조될 수 있으며, 구체적으로 상기 제 1 금속염 용액 및 제 2 금속염 용액은 각각 니켈염, 코발트염, 및 망간염을 용매, 구체적으로는 물에 첨가하여 제조할 수 있으며, 상기 제 1 금속염 용액은 니켈, 코발트, 망간 외에 도핑원소를 포함하므로, 상기 도핑원소의 염을 용매에 함께 첨가하여 제조할 수 있다.
- [0056] 상기 금속염은 각각의 금속의 황산염, 질산염, 아세트산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있고, 물에 용해될 수 있는 염이라면 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 코발트염의 경우, $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 등을 들 수 있고, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0057] 단계 (2)에서는 상기 제 1 금속염 용액과 상기 제 2 금속염 용액의 혼합비율이 100 부피%:0 부피%에서 0 부피%:100 부피%까지 점진적으로 변화되도록 상기 제 1 금속염 용액에 상기 제 2 금속염 용액을 첨가하는 동시에, 킬레이팅제 및 염기성 수용액을 첨가하여 상기 도핑원소가 입자의 중심에서부터 코어와 셸의 계면으로 갈수록 감소하는 농도구배를 나타내는 양극 활물질 전구체를 제조하게 된다.
- [0058] 상기 양극 활물질 전구체 제조 단계 초기에는 상기 제 1 금속염 용액만이 존재하는 상태에서 반응(입자 핵 생성 및 입자 성장)이 이루어지므로, 처음 만들어지는 전구체 입자는 제 1 금속염 용액의 조성을 가지게 되며, 이후 상기 제 1 금속염 용액에 점진적으로 상기 제 2 금속염 용액이 혼합되므로, 상기 전구체 입자의 조성도 전구체 입자의 중심에서 외곽 방향으로 점차적으로 제 2 금속염 용액의 조성으로 바뀌게 된다. 따라서, 상기 제 1 금속염 용액 및 제 2 금속염 용액의 조성을 조정하고, 그 혼합 속도 및 비율을 조절함으로써 전구체 입자의 중심에서 표면 방향으로의 목적하는 위치가 원하는 조성을 가지도록 조절할 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 양극 활물질 전구체 제조 단계 초기에는 상기 제 1 금속염 용액만이 존재하는 상태에서 반응이 이루어지므로, 상기 전구체 입자의 중심, 즉 코어에는 상기 제 1 금속염 용액이 포함하는 니켈, 코발트, 망

간 및 도핑원소를 포함하는 전구체 입자가 만들어지며, 이후 상기 도핑원소를 포함하지 않는 제 2 금속염 용액이 점진적으로 혼합되고, 마지막에는 제 2 금속염 용액만이 존재하는 상태에서 반응이 이루어지므로 상기 전구체 입자의 외표면 쪽, 즉 셀에는 도핑원소가 포함되지 않게 된다. 이에 따라, 입자 전체 부피의 1 내지 70 부피%에 해당하는 영역의 코어, 구체적으로 1 내지 60 부피%에 해당하는 영역의 코어에 상기 도핑원소를 포함하는 양극 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일례에 있어서, 상기 제 1 금속염 용액과 상기 제 2 금속염 용액은 니켈, 코발트 및 망간의 함량은 같고, 도핑원소의 포함 여부에만 차이가 있을 경우, 상기 양극 활물질 전구체 제조 단계 초기에는 상기 제 1 금속염 용액만이 존재하는 상태에서 반응이 이루어져 제 1 금속염 용액의 조성에 따라 니켈, 코발트, 망간 및 도핑원소를 포함하는 전구체 입자가 만들어지며, 이후 상기 도핑원소를 포함하지 않는 제 2 금속염 용액이 점진적으로 혼합되어 양극 활물질 전구체 입자의 외표면 방향으로 향할수록 점차 도핑 원소의 함량이 줄어들게 되며, 마지막에는 제 2 금속염 용액만이 존재하는 상태에서 반응이 이루어지므로 상기 전구체 입자의 외표면 쪽, 즉 셀에는 도핑원소가 포함되지 않게 된다. 또한, 상기 도핑원소는 제 1 금속염 용액에만 포함되어 있으므로, 제 2 금속염 용액의 혼합에 따라 상기 도핑원소의 함량이 점차 줄어들게 되어, 상기 도핑원소는 입자의 중심부로부터 코어와 셀의 계면으로 갈수록 감소하는 농도구배로 존재하게 된다.

[0061] 이에 따라, 제조된 상기 양극 활물질 전구체의 코어는 평균적으로 하기 화학식 3으로 표시되는 조성을 가질 수 있다.

[0062] [화학식 3]



[0064] 상기 화학식 3에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.4 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0 < w \leq 0.1$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다.

[0065] 또한, 상기 양극 활물질 전구체의 셀은 평균적으로 하기 화학식 4로 표시되는 조성을 가질 수 있다.

[0066] [화학식 4]



[0068] 상기 화학식 4에서, M은 Fe, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, W, Ta 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 원소를 포함하며, $0.4 \leq s \leq 0.95$, $0 < t \leq 0.5$, $0 < u \leq 0.5$, $0 \leq v \leq 0.01$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < t+u+v \leq 1$ 이다.

[0069] 상기 제 1 금속염 용액에 대한 제 2 금속염 용액의 첨가는 연속적으로 수행되며, 이와 같이 연속적으로 제 2 금속염 용액을 공급하여 반응시킴으로써, 하나의 공침 반응 공정으로 입자의 중심에서부터 표면으로 갈수록 금속의 농도가 연속적인 농도 구배를 갖는 침전물을 얻을 수 있으며, 이때 생성되는 활물질 전구체 내에서의 금속의 농도구배와 그 기울기는 제 1 금속염 용액 및 제 2 금속염 용액의 조성 및 혼합 공급 비율에 의해 용이하게 조절될 수 있다.

[0070] 또한, 입자 내 금속원소의 농도구배는 반응속도 또는 반응시간을 제어함으로써 형성 가능하다. 특정 금속의 농도가 높은 고밀도 상태를 만들기 위해서는 반응시간을 길게 하고, 반응속도를 낮추는 것이 바람직하고, 특정 금속의 농도가 낮은 저밀도 상태를 만들기 위해서는 반응시간을 짧게 하고, 반응속도를 증가시키는 것이 바람직하다.

[0071] 또한, 상기 제 1 금속염 용액에 대한 제 2 금속염 용액의 공급량 및 반응시간을 조절함으로써 양극 활물질 입자의 크기를 조절할 수 있다. 구체적으로는 앞서 설명한 바와 같은 양극 활물질 입자 크기를 갖도록 제 2 금속염 용액의 공급량 및 반응시간을 적절히 조절하는 것이 바람직할 수 있다.

[0072] 상기 제 1 금속염 용액에 첨가되는 제 2 금속염 용액의 속도는 10 g/분 내지 20 g/분일 수 있고, 또한 반응온도는 50 °C 내지 80 °C일 수 있다.

[0073] 또한, 상기 양극 활물질 전구체의 제조시, 상기 제 1 금속염 용액에 첨가되는 제 2 금속염 용액의 속도와 염기성 수용액의 속도는 동일할 수 있고, 상기 킬레이팅제의 첨가 속도는 상기 제 2 금속염 용액의 속도에 비해 5 내지 7배 느릴 수 있다. 예를 들어 코어 형성용 구간에서의 킬레이팅제의 첨가 속도는 1 g/분 내지 5 g/분이며,

염기성 수용액의 첨가 속도는 10 g/분 내지 20 g/분일 수 있다.

- [0074] 한편, 상기 단계 2에 있어서, 상기 킬레이팅제로는 암모니아 수용액, 황산 암모늄 수용액, 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 상기 킬레이팅제는 상기 코어 및 셸 형성을 금속염의 혼합 용액 1몰에 대하여 0.5 내지 1의 몰비가 되도록 하는 양으로 첨가될 수 있다. 일반적으로 킬레이팅제는 금속과 1:1 몰비 이상으로 반응하여 착체를 형성하지만, 형성된 착체 중 염기성 수용액과 반응하지 않은 미반응 착체가 중간 생성물로 변하여 킬레이팅제로 회수되어 재사용될 수 있기 때문에 본 발명에서는 통상에 비해 킬레이팅 사용량을 낮출 수 있다. 그 결과, 양극 활물질의 결정성을 높이고, 안정화할 수 있다.
- [0076] 상기 염기성 수용액은 수산화나트륨, 수산화칼륨 등과 같은 염기를 물 중에 용해시켜 제조한 것일 수 있다.
- [0077] 상기 염기성 수용액의 농도는 2 M 내지 10 M일 수 있다. 상기 염기성 수용액의 농도가 2 M 미만인 경우 입자 형성 시간이 길어지고 탭 밀도가 저하되며 공침 반응물의 수득률이 낮아질 우려가 있다. 한편, 염기성 수용액의 농도가 10 M을 초과하는 경우 급격한 반응에 의해서 입자가 급격히 성장하기 때문에 균일한 입자의 형성하기 어렵고, 탭 밀도 역시 저하될 우려가 있다.
- [0078] 상기 양극 활물질 전구체의 제조를 위한 반응은 pH 10 내지 12의 범위 내에서 수행될 수 있다. pH가 상기한 범위를 벗어날 경우, 제조되는 양극 활물질 전구체의 크기를 변화시키거나 입자 쪼개짐을 유발할 우려가 있다. 또 양극 활물질 전구체 표면에 금속이온이 용출되어 부반응에 의해 각종 산화물을 형성할 우려가 있다. 상기과 같은 pH 조절은 염기성 수용액의 첨가를 통해 제어될 수 있다.
- [0079] 상기 양극 활물질 전구체의 제조를 위한 반응은 질소 등의 비활성 분위기하에서, 30℃ 내지 80℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 상기 반응시 반응 속도를 증가시키기 위하여 교반 공정이 선택적으로 수행될 수 있으며, 이때 교반 속도는 100 내지 2000 rpm일 수 있다.
- [0080] 상기 단계 (2)에서의 반응의 결과로 앞서 설명한 바와 같은 구조를 갖는 양극 활물질 전구체가 침전된다. 침전된 양극 활물질 전구체에 대해서는 통상의 방법에 따라 분리 후, 건조 공정이 선택적으로 수행될 수 있으며, 이때 상기 건조 공정은 110 내지 400℃에서 15 내지 30시간 수행될 수 있다.
- [0081] 단계 (3)에서는 상기 양극 활물질 전구체와 리튬염을 혼합한 후 열처리하게 된다.
- [0082] 상기 리튬염으로는 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬염은 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0083] 상기 양극 활물질 전구체와 리튬염 혼합시, 소결제가 선택적으로 더 첨가될 수 있다. 상기 소결제로는 구체적으로 NH_4F , NH_4NO_3 , 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 과 같은 암모늄 이온을 함유한 화합물; B_2O_3 또는 Bi_2O_3 과 같은 금속산화물; 또는 NiCl_2 또는 CaCl_2 과 같은 금속할로겐화물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 소결제는 양극 활물질 전구체 1 몰에 대하여 0.01 내지 0.2 몰의 함량으로 사용될 수 있다. 상기 소결제의 함량이 0.01 몰 미만으로 지나치게 낮으면 양극 활물질 전구체의 소결 특성 향상 효과가 미미할 수 있고, 또 소결제의 함량이 0.2 몰을 초과하여 지나치게 높으면, 과량의 소결제로 인해 양극 활물질로서의 성능 저하 및 충방전 진행시 전지의 초기 용량이 저하될 우려가 있다.
- [0084] 상기 양극 활물질 전구체와 리튬염 혼합시, 수분제거제가 선택적으로 더 첨가될 수도 있다. 구체적으로 상기 수분제거제로는 구연산, 주석산, 글리콜산 또는 말레인산 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 수분제거제는 양극 활물질 전구체 1 몰에 대하여 0.01 내지 0.2 몰의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0085] 상기 열처리 공정은 800℃ 내지 1100℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 시 온도가 800℃ 미만이면 미반응 원료물질의 잔류로 인해 단위무게당 방전 용량의 저하, 사이클 특성의 저하 및 작동 전압의 저하 우려가 있고, 1100℃를 초과하면 부반응물의 생성으로 인해 단위무게당 방전용량의 저하, 사이클 특성의 저하 및 작동 전압의 저하 우려가 있다.
- [0086] 상기 열처리 공정은 공기나 산소 등의 산화성 분위기나, 질소 혹은 수소가 포함된 환원성 분위기에서 5 내지 30

시간 수행될 수 있다. 이와 같은 조건에서의 열처리 공정을 통해 입자간의 확산 반응이 충분히 이루어질 수 있고, 또한 내부 금속 농도가 일정한 부분에서도 금속의 확산이 일어나, 결과적으로 중심에서 표면까지 연속적인 금속의 농도 분포를 갖는 금속 산화물이 제조될 수 있다.

- [0087] 한편, 상기 열처리 공정 전에 250℃ 내지 650℃에서 5 내지 20시간 유지시키는 예비 소성이 선택적으로 수행될 수도 있다. 또 상기 열처리 공정 후 600℃ 내지 750℃에서 10 내지 20시간 동안의 어닐링 공정이 선택적으로 수행될 수도 있다.
- [0088] 상기와 같은 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질은, 활물질 입자 전체에 걸쳐 전이금속의 분포가 제어됨으로써, 전지 적용시 고용량, 고수명 및 열안정성을 나타내는 동시에 고전압시 성능 열화를 최소화 할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공한다.
- [0090] 구체적으로, 상기 양극은 양극집전체, 및 상기 양극집전체 위에 형성되며, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [0091] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0092] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0093] 이때, 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0094] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.
- [0095] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 용매중에 혼합 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.
- [0096] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [0097] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0098] 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체

적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

- [0099] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.
- [0101] 상기 음극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0102] 상기 음극활물질층은 음극활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다.
- [0103] 상기 음극활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_x ($0 < x < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0104] 또한, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.
- [0105] 상기 음극활물질층은 일례로서 음극집전체 상에 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 용매중에 분산시켜 제조한 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0106] 한편, 상기 리튬이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0107] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0108] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0109] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에

스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0110] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0111] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0112] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[0113] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0114] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0115] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[0116] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[0118] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0120] **실시예 1**

[0121] 0.1 mol/m³의 황산지르코늄 수용액과 황산니켈:황산망간:황산코발트를 60:20:20 몰비로 혼합한 2.4 M 농도의 제 1 금속염 용액과 황산니켈:황산망간:황산코발트를 60:30:20 몰비로 혼합한 2.4 M 농도의 제 2 금속염 용액을 준비하였다.

[0122] 연속교반탱크반응기(CSTR)에 증류수 4 l를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 1 l/min의 속도로 버블링하여 용존산소

를 제거하고, 반응기 온도를 50℃로 유지시키면서 1000 rpm으로 교반하였다.

- [0123] 상기 연속교반탱크반응기(CSTR)에 제 1 금속염 용액을 15 g/분으로 투입하였다. 3.6 M 농도의 암모니아 용액을 3 g/분으로 반응기에 연속적으로 투입하면서 pH를 조절하였다. 2 M 수산화나트륨 용액을 15 g/분의 속도로 공급하면서 pH를 11로 유지시켰다.
- [0124] 상기 제 1 금속염 용액에 상기 제 2 금속염 용액을 15 g/분으로 투입하면서 반응을 지속하였다. 금속염 용액의 반응기 내의 평균 체류 시간은 2 시간 정도가 되도록 하였으며, 반응이 정상상태에 도달한 후에 상기 반응물에 대해 정상 상태 지속시간을 주어 좀 더 밀도가 높은 공침 화합물을 얻도록 하였다.
- [0125] 제조된 공침 화합물을 여과하고, 물로 세척한 다음, 110 의 온풍 건조기에서 15 시간 동안 건조시켜, 활물질 전구체를 얻었다.
- [0126] LiOH를 Li/Metal=1.05의 몰비로 혼합하고 900에서 6 시간 동안 소성하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0128] **실시예 2**
- [0129] 상기 실시예 1에서 상기 제 1 금속염 용액에 투입되는 제 2 금속염 용액의 양을 20 g/분으로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.
- [0131] **비교예 1**
- [0132] 연속교반탱크반응기(CSTR)에 증류수 4 l를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 1 l/min의 속도로 버블링하여 용존산소를 제거하고, 반응기 온도를 50℃로 유지시키면서 1000 rpm으로 교반하였다.
- [0133] 상기 반응기에 0.1 mol/m³의 황산지르코늄 수용액과 황산니켈:황산망간:황산코발트를 50:30:20 몰비로 혼합한 2.4 M 농도의 금속염 용액을 15 g/분으로 투입하였다. 3.6 M 농도의 암모니아 용액을 3 g/분으로 반응기에 연속적으로 투입하면서 pH를 조절하였다. 2 M 수산화나트륨 용액을 15 g/분의 속도로 공급하면서 pH를 11로 유지시켰다.
- [0134] 상기 혼합금속 수용액의 유량을 조절하여 반응기 내의 평균 체류시간이 6시간이 되도록 하였으며, 반응이 정상상태에 도달 한 후에 상기 혼합금속 수용액에 대해 정상상태 지속시간을 주어 밀도가 높은 제1 복합금속수산화물 침전물을 얻었다.
- [0135] 정상상태에 도달한 제1 복합금속수산화물 침전물에 황산니켈:황산망간:황산코발트를 50:30:20 몰비로 혼합한 1 M 농도의 금속염 용액을 5 g/분으로 연속적으로 투입하면서 0.4 M의 암모니아 용액 및 0.2 M의 수산화나트륨 용액을 공급하여 pH가 11이 되도록 유지시키면서 공침반응을 진행하여 코어-셸 구조의 복합금속수산화물 침전물을 수득하였다.
- [0136] 상기 수득한 코어-셸 구조의 복합금속수산화물 침전물을 세척하고 110℃ 온풍건조기에서 12시간 동안 건조하여 코어-셸 구조의 복합금속산화물 전구체를 수득하였다.
- [0138] **비교예 2**
- [0139] 황산니켈:황산망간:황산코발트를 50:30:20 몰비로 혼합한 2.4 M 농도의 금속염 용액을 준비하였다.
- [0140] 연속교반탱크반응기(CSTR)에 증류수 4 l를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 1 l/min의 속도로 버블링하여 용존산소를 제거하고, 반응기 온도를 50℃로 유지시키면서 1000 rpm으로 교반하였다.
- [0141] 상기 연속교반탱크반응기(CSTR)에 상기 금속염 용액을 15 g/분으로 투입하였다. 3.6 M 농도의 암모니아 용액을 3 g/분으로 반응기에 연속적으로 투입하면서 pH를 조절하였다. 2 M 수산화나트륨 용액을 15 g/분의 속도로 공급하면서 pH를 11로 유지시켰다. 이어서, 반응기의 임펠러 속도를 1000 rpm으로 조절하여 얻어지는 공침 반응을 수행하였다. 이때 유량을 조절하여 용액의 반응기 내의 평균 체류 시간은 6 시간 정도가 되도록 하였으며, 반응이 정상상태에 도달한 후에 상기 반응물에 대해 정상 상태 지속시간을 주어 좀 더 밀도가 높은 공침 화합물을 얻도록 하였다.
- [0142] 얻어진 활물질 전구체에 0.1 mol/m³의 황산지르코늄 수용액을 혼합하고 열처리하여 지르코늄이 도핑된 전구체를 제조하였다.
- [0143] LiOH를 Li/Metal=1.05의 몰비로 혼합하고 900에서 6 시간 동안 소성하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0145] **실험예 1 : 활물질 입자에서의 농도 구배 구조의 확인**

[0146] 상기 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 및 2에서 제조된 활물질 입자에서 중심으로부터 표면에 이르기까지 각각 금속의 농도 구배 구조를 확인하기 위하여, EPMA(전자선 마이크로 애널라이저: Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 중심으로부터 표면으로 이동하면서 각 양극 활물질 입자에서의 원소비(atomic ratio)를 측정하였으며 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0147] 도 1을 참조하면, 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 양극 활물질 입자는 입자의 중심으로부터 표면으로 향할수록 도핑원소인 Zr의 함량이 서서히 감소하여 표면에 가까워지면 도핑원소가 포함되어 있지 않음을 확인할 수 있다. 한편, 비교예 1 및 2에서 제조된 양극 활물질 입자는 각각 표면 및 셀에 도핑원소인 Zr이 존재하고, 급격한 농도 변화로 일정한 농도구배를 가지며 존재하는 것은 아님을 확인할 수 있다.

[0149] **실험예 2 : 충방전 특성 평가**

[0150] 상기 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 및 2에서 제조된 양극활물질을 이용하여 코인셀(Li금속 음극 사용)을 제조하고, 상온(25℃)에서 0.1 C/0.1 C의 조건으로 충방전을 실시한 후 초기 충방전 특성을 평가하였다.

[0151] 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	0.1 C 충전 (mAh/g)	0.1 C 방전 (mAh/g)	효율 (%)	1.0 C 방전 (mAh/g)	2.0 C 방전 (mAh/g)
실시예 1	199.1	189.0	94.9	172.0	163.2
실시예 2	199.0	186.5	93.7	171.8	163.0
비교예 1	199.1	179.5	90.2	168.1	159.5
비교예 2	199.2	181.1	90.9	166.8	158.4

[0153] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 및 2에서 제조된 양극활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차전지는 비교예 1 및 2에서 제조된 양극활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차전지에 비해 우수한 충방전 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0155] **실험예 3 : 사이클 특성 평가 실험**

[0156] 상기 실시예 1 및 2, 및 비교예 1 및 2에서 제조된 양극활물질을 이용하여 코인셀(Li금속 음극 사용)을 제조하고 사이클 수에 따른 상대 효율을 알아보기 위해 다음과 같이 전기화학 평가 실험을 수행하였다.

[0157] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지를 25 °C에서 1C의 정전류(CC) 4.3V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.3V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.05mAh가 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 2C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전한 다음, 이를 1 내지 50 회의 사이클로 반복 실시하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	50 사이클 후의 용량유지율 (%)
실시예 1	98.9
실시예 2	98.5
비교예 1	94.7
비교예 2	95.8

[0159] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 및 2에서 제조된 양극활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차전지는 비교예 1 및 2에서 제조된 양극활물질을 이용하여 제조된 리튬 이차전지에 비해 50 사이클 후의 용량 유지율이 우수함을 확인할 수 있다.

도면

도면1

