(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0036796
(43) 공개일자 2020년04월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 35/00* (2017.01)
C01F 5/28 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 35/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0120842
(22) 출원일자 2019년09월30일
심사청구일자 2019년12월11일
(30) 우선권주장
1020180115731 2018년09월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김원태
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
유종열
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

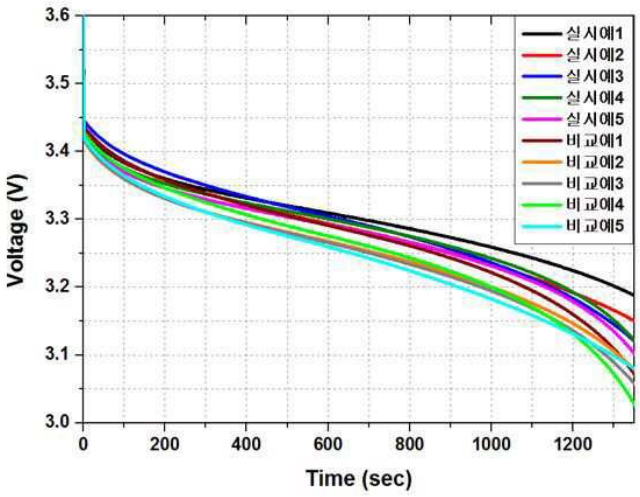
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요 약

본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물, 불소(F) 코팅소스로서 MgF_2 및 보론(B) 코팅소스를 건식 혼합하고 열처리하여, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 코팅부를 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다. 또한, 이와 같이 제조된 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 코팅부는 불소(F) 및 보론(B)을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01F 5/28 (2013.01)
C01G 53/44 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
(72) 발명자
하승철
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
신선식
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명 세 서

청구범위

청구항 1

니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 및

상기 리튬 복합 전이금속 산화물, 불소(F) 코팅소스로서 MgF_2 및 보론(B) 코팅소스를 건식 혼합하고 열처리하여, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 코팅부를 형성하는 단계;

를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 보론(B) 코팅소스는 H_3BO_3인 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 MgF_2는 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.002 내지 0.08중량부 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 보론(B) 코팅소스는 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.09 내지 0.75 중량부 혼합하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 열처리는 200 내지 600℃에서 수행하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 6

니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며,

상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고,

상기 코팅부는 불소(F) 및 보론(B)을 포함하는 이차전지용 양극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 불소(F)는 양극 활물질 전체 중량에 대하여 100 내지 300ppm으로 함유된 이차전지용 양극 활물질.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 보론(B)은 양극 활물질 전체 중량에 대하여 300 내지 700ppm 함유된 이차전지용 양극 활물질.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극.

청구항 10

제9항에 따른 양극을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[0003] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[0005] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬 망간 산화물($LiMnO_2$ 또는 $LiMn_2O_4$ 등), 리튬 인산철 화합물($LiFePO_4$) 등이 사용되었다. 또한, $LiNiO_2$의 우수한 가역 용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co) 및 망간(Mn)으로 치환한 리튬 복합금속 산화물(이하 간단히 'NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물'이라 함)이 개발되었다. 그러나, 종래의 개발된 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물은 용량 특성이 충분하지 않아 적용에 한계가 있었다.

[0006] 이와 같은 문제점을 개선하기 위해, 최근에는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물에서 Ni의 함량을 증가시키려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 니켈 함량이 높은 고농도 니켈 양극 활물질의 경우, 용량은 증가하지만 충전 심도에 따라 Ni^{2+}에서 $Ni^{3+/4+}$로의 산화에 따른 급격한 산소 탈리가 진행된다. 탈리된 산소는 전해액과 반응하여 물질 고유의 특성을 변화시키며, 격자 구조의 불안정성, 더 나아가 구조 붕괴를 일으키는 문제점이 있다.

[0007] 이에, Ni-rich한 High-Ni NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물의 안정성을 확보하기 위해, 코팅 기술을 접목한 표면 개질 연구가 많이 진행되고 있다. 그러나, 열 안정성을 향상시키면서도 용량 감소, 출력 등의 전지 성능 저하를 억제할 수 있는 High-Ni NCM계 양극 활물질의 개발이 여전히 필요한 실정이며, 특히, 4.3V 이상의 고전압 하에서도 안정성을 갖는 High-Ni NCM계 양극 활물질의 개발이 여전히 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1785266호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 고용량 확보를 위해 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 High-Ni NCM계 양극 활물질에 있어서, 안정성을 현저히 향상시키면서도 코팅재에 따른 저항 증가 및 출력 감소를 억제할 수 있는 이차전지용 양극 활물질을 제공하고자 하는 것이다. 특히, 4.3V 이상의 고전압에서도 우수한 열 안정성 및 우수한 전기화학 특성을 구현하는 이차전지용 양극 활물질을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물, 불소(F) 코팅소스로서 MgF_2 및 보론(B) 코팅소스를 건식 혼합하고 열처리하여, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 코팅부를 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0014] 또한, 본 발명은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 코팅부는 불소(F) 및 보론(B)을 포함하는 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따라 제조된 이차전지용 양극 활물질은 니켈(Ni)을 60몰% 이상 함유한 High-Ni NCM계 양극 활물질로서 고용량 확보가 가능하며, High-Ni NCM계의 니켈(Ni) 증가로 인해 발생하는 구조적/화학적 안정성 저하의 문제를 개선할 수 있다. 이로 인해, 우수한 열 안정성을 확보할 수 있으면서도, 코팅재에 따른 저항 증가 및 출력 감소를 억제할 수 있다. 특히, 4.3V 이상의 고전압에서도 우수한 열 안정성 및 우수한 전기화학 특성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실시예 및 비교예에 따라 제조된 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지의 저온 출력 특성을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 실시예 및 비교예에 따라 제조된 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬 이차전지의 고온 저장시 가스 발생량을 평가한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 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.

[0023] **<양극 활물질의 제조방법>**

[0024] 본 발명의 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련하는 단계; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물, 불소(F) 코팅소스로서 MgF_2 및 보론(B) 코팅 소스를 건식 혼합하고 열처리하여, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 코팅부를 형성하는 단계;를 포함하여 제조한다.

[0026] 본 발명의 양극 활물질 제조방법을 하기에서 단계별로 구체적으로 설명한다.

[0027] 먼저, 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하며, 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 리튬 복합 전이금속 산화물을 마련한다.

[0028] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상인 High-니켈(Ni) NCM 계이다. 보다 바람직하게는 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 65몰% 이상, 더욱 바람직하게는 80몰% 이상일 수 있다. 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상을 만족함으로써 고용량 확보가 가능할 수 있다.

[0030] 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0031] [화학식 1]

[0032] $Li_pNi_{1-(x1+y1+z1)}Co_{x1}Mn_{y1}M^a_{z1}O_{2+\delta}$

[0033] 상기 식에서, M^a은 Zr, W, Mg, Al, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, Nb, Mo, 및 Cr로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상이며, $0.9\leq p\leq 1.5$, $0<x1\leq 0.2$, $0<y1\leq 0.2$, $0\leq z1\leq 0.1$, $-0.1\leq \delta \leq 1$이고, $0<x1+y1+z1\leq 0.4$이다.

[0035] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Li은 p에 해당하는 함량, 즉 $0.9\leq p\leq 1.5$로 포함될 수 있다. p가 0.9 미만이면 용량이 저하될 우려가 있고, 1.5를 초과하면 소성 공정에서 입자가 소결되어 버려, 양극 활물질 제조가 어려울 수 있다. Li 함량 제어에 따른 양극 활물질의 용량 특성 개선 효과의 현저함 및 활물질 제조시의 소결성이 발란스를 고려할 때, 상기 Li는 보다 바람직하게는 $1.0\leq p\leq 1.15$의 함량으로 포함될 수 있다.

[0037] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Ni은 1-(x1+y1+z1)에 해당하는 함량, 예를 들어, $0.60\leq 1-(x1+y1+z1)<1$로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Ni의 함량이 0.60 이상의 조성이 되면 충방전에 기여하기에 충분한 Ni량이 확보되어 고용량화를 도모할 수 있다. 보다 바람직하게는 Ni은 $0.65\leq 1-(x1+y1+z1)\leq 0.99$로 포함될 수 있다.

[0039] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, Co는 x1에 해당하는 함량, 즉 $0<x1\leq 0.2$으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 Co의 함량이 0.2를 초과할 경우 비용 증가의 우려가 있다. Co 포함에 따른 용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 Co는 보다 구체적으로 $0.05\leq x1\leq 0.2$의 함량으로 포함될 수 있다.

[0041] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, 수명 특성 개선 효과를 고려할 때, 상기 Mn은 y1에 해당하는 함량, 즉 $0<y1\leq0.2$의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물 내 y1가 0.2를 초과하면 오히려 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 저하될 우려가 있으며, 상기 Mn은 보다 구체적으로 $0.05\leq y1\leq0.2$의 함량으로 포함될 수 있다.

[0043] 상기 화학식 1의 리튬 복합 전이금속 산화물에 있어서, M^a는 리튬 복합 전이금속 산화물의 결정 구조 내 포함된 도핑원소일 수 있으며, M^a는 z1에 해당하는 함량, 즉 $0\leq z1\leq0.1$로 포함될 수 있다.

[0045] 다음으로, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물, 불소(F) 코팅소스로서 MgF_2 및 보론(B) 코팅소스를 건식 혼합하고 열처리하여, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 코팅부를 형성한다.

[0046] 본 발명은 불소(F) 코팅소스로서 MgF_2를 사용하여 불소(F) 코팅하고, 이와 함께 보론(B) 코팅소스를 혼합하여 보론(B) 코팅을 한다. 상기 MgF_2를 사용하여 불소(F) 코팅을 하게 되면, MgF_2의 F가 열처리 중에 양극 활물질 표면 및 리튬보론산화물(LiBO)의 일부 산소를 치환하여 전자 정공을 만들어 전자 이동도를 향상시킬 수 있으며, 일부 산소의 F 치환으로 인해 전이금속과 산소 간의 거리가 가까워져 전기화학 반응 중 일어나는 전이금속의 산화수 변화시 발생할 수 있는 산소 탈리를 최소화할 수 있다. 이를 통해, 가스 발생을 억제하고, SEI 피막 형성이 용이하며, 전해액 분해로 발생되는 HF로 인한 양극 활물질 표면 부식을 방지할 수 있다. 본 발명과 같이 불소(F) 코팅소스로서 MgF_2를 사용함으로써 양극 활물질의 구조 퇴화 억제의 현저한 효과가 있다. 그러나, MgF_2는 녹는점이 약 1,263℃로 높아 종래에 코팅소스로서 사용되기 어려운 면이 있었으며, 습식 코팅을 고려한다고 하더라도 MgF_2의 용해도가 낮아 습식 코팅을 적용하기도 어려웠다. 또한, Mg의 경우 소량으로도 충/방전 용량을 감소시키는 단점이 있다.

[0047] 이에, 본 발명은 상기 MgF_2와 보론(B) 코팅소스를 함께 사용하여 건식 코팅함으로써 MgF_2의 녹는점을 낮추어 코팅 용이성을 높이고, 전기 화학 특성이 현저히 개선되도록 하였다. 또한, 보론(B) 코팅으로 생성되는 리튬보론산화물(LiBO)은 충/방전 용량 개선의 효과가 있다. 이와 같이 제조되는 양극 활물질은 안정성이 현저히 향상되면서도, 코팅재에 따른 저항 증가 및 출력 감소를 억제할 수 있으며, 특히, 4.3V 이상의 고전압에서도 우수한 열 안정성 및 우수한 전기화학 특성을 구현할 수 있다.

[0049] 상기 보론(B) 코팅소스는 예를 들어, B_4C, B_2O_3 및 H_3BO_3로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 H_3BO_3일 수 있다. 상기 H_3BO_3는 녹는점이 약 170℃로 B_4C(약 2,763℃) 및 B_2O_3(약 450℃)와 같은 다른 보론(B) 코팅소스보다 녹는점이 상대적으로 낮은 편이며, H_3BO_3로 코팅하는 경우 열처리시 쉽게 수소가 탈리되고 보론 산화물(BO) 음이온이 간단히 형성되기 때문에 코팅 용이성이 좋고, 전기화학 성능의 개선 효과도 더욱 우수할 수 있다.

[0050] 상기 보론(B) 코팅소스, 특히, H_3BO_3는 상대적으로 낮은 온도 영역에서 쉽게 음이온화되고, 이것이 잔류 리튬과의 반응을 일으키며 리튬붕소산화물(LiBO)를 형성할 때 발생되는 힘(driving force)을 통해 MgF_2의 녹는점을 낮출 수 있다. 즉, 보론(B) 코팅소스, 특히, H_3BO_3와 MgF_2의 혼합 사용으로 인해 코팅 용이성을 현저히 향상시키고, 균일한 코팅이 가능하도록 할 수 있으며, 구조적 안정성 향상 및 충/방전 용량 개선에도 효과적일 수 있다.

[0052] 상기 MgF_2는 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.002 내지 0.08중량부 혼합할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.008 내지 0.06중량부, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.04중량부를 혼합할 수 있다. 상기 MgF_2를 상기 중량부 범위 내로 혼합 사용함으로써 가스 발생을 억제하고, SEI 피막 형성이 용이하며, 전해액 분해로 발생되는 HF로 인한 양극 활물질 표면 부식을 방지할 수 있으면서도, Mg로 인한 충/방전 용량 저하를 최소화할 수

있다.

[0053] 상기 보론(B) 코팅소스는 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 0.09 내지 0.75 중량부 혼합할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.6중량부, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 0.4중량부를 혼합할 수 있다. 상기 보론(B) 코팅소스, 특히, H_3BO_3를 상기 중량부 범위 내로 혼합함으로써 MgF_2의 녹는점을 효과적으로 낮추고, 충/방전 용량을 개선할 수 있다.

[0055] 상기 MgF_2 및 보론(B) 코팅소스를 리튬 복합 전이금속 산화물과 건식 혼합한 후, 열처리하여 코팅부를 형성한다. 상기 열처리는 200 내지 600℃에서 수행할 수 있으며, 보다 바람직하게는 300 내지 500℃에서 수행할 수 있다. 상기 열처리는 대기 분위기 하에서 수행할 수 있으며, 2 내지 8시간, 보다 바람직하게는 3 내지 6시간 수행할 수 있다.

[0057] **<양극 활물질>**

[0058] 상기와 같이 제조된 본 발명의 이차전지용 양극 활물질은 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 형성된 코팅부;를 포함하며, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 전이금속 전체 함량 중 니켈(Ni)의 함량이 60몰% 이상이고, 상기 코팅부는 불소(F) 및 보론(B)을 포함한다.

[0060] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 앞서 설명한 양극 활물질의 제조방법에서의 리튬 복합 전이금속 산화물과 조성 및 화학식이 동일하게 적용된다.

[0062] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 양극 활물질은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 입자 표면에 형성된 코팅부를 포함하며, 상기 코팅부는 불소(F) 및 보론(B)을 포함한다. 본 발명은 니켈(Ni) 60몰% 이상의 High-니켈(Ni) NCM계에 상기와 같은 불소(F) 및 보론(B)을 포함하는 코팅부를 형성함으로써, High-Ni NCM계의 니켈(Ni) 증가로 인해 발생하는 구조적/화학적 안정성 저하의 문제를 개선할 수 있으며, 우수한 열 안정성을 확보할 수 있다. 또한, 가스 발생을 억제하고, SEI 피막 형성이 용이하며, 전해액 분해로 발생되는 HF로 인한 양극 활물질 표면 부식을 방지할 수 있으며, 코팅재에 따른 저항 증가 및 출력 감소를 억제할 수 있고, 충/방전 용량 저하를 억제할 수 있다. 이와 같이 제조되는 양극 활물질은 특히, 4.3V 이상의 고전압에서도 우수한 열 안정성 및 우수한 전기화학 특성을 구현할 수 있다.

[0064] 상기 코팅부에 포함된 불소(F)는, 양극 활물질 전체 중량에 대하여 100 내지 300ppm으로 함유될 수 있으며, 보다 바람직하게는 100 내지 250ppm, 더욱 바람직하게는 120 내지 200ppm이 함유될 수 있다.

[0065] 상기 코팅부에 포함된 보론(B)은, 양극 활물질 전체 중량에 대하여 300 내지 700ppm으로 함유될 수 있으며, 보다 바람직하게는 300 내지 650ppm, 더욱 바람직하게는 350 내지 600ppm이 함유될 수 있다.

[0066] 상기 불소(F) 및 보론(B)이 상기 범위를 만족하는 함유량으로 코팅됨으로써, 니켈(Ni) 60몰% 이상의 High-니켈(Ni) NCM계임에도 우수한 열 안정성을 확보할 수 있으며,상온 저항 감소 및 가스 발생 저감의 효과가 있다.

[0068] **<양극 및 이차전지>**

[0069] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[0071] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층을 포함한다.

[0072] 상기 양극에 있어서, 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㎛의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 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.

[0074] 또, 상기 양극 활물질 층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0075] 이때, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 섬유 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 도전재는 통상적으로 양극활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[0077] 또, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 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.

[0079] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 포함하는 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[0080] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸셀폭사이드(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 양극활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[0082] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0084] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0086] 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.

[0088] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극활물질 층을 포함한다.

[0089] 상기 음극 집전체는 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㎛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.

[0091] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0093] 상기 음극 활물질로는 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 (준)금속 재료; SiO_α(0 < α < 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), 액정 피치계 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 소성 탄소가 대표적이다.

[0094] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[0096] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 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 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 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.

[0098] 또, 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.

[0100] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0101] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 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), 메틸에틸카보네이트(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 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이 중에서도 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.

[0103] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 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.

[0105] 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-글라임(glyme), 헥사메틸인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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.

[0107] 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.

[0109] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0110] 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.

[0112] 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.

[0114] **실시예 1**

[0115] Ni:Co:Mn의 몰비가 65:15:20인 전구체에 Li/Metal(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.06이 되도록 탄산 리튬(Li_2CO_3)을 넣어 혼합하고, 열처리를 위해 혼합된 분말을 알루미나 도가니에 투입하였다. 이후 산소 분위기, 750℃에서 5시간 열처리를 진행하고, 870℃에서 10시간 열처리하여 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조하였다.

[0116] 이후, 열처리가 완료된 리튬 복합 전이금속 산화물 분말을 유발을 이용해 분쇄하고, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물 100중량부에 대하여 MgF_2 0.025중량부, H_3BO_3 0.3중량부를 혼합하였다. 상기 혼합된 혼합물을 대기 분위기, 380℃에서 5시간 열처리하여 코팅부(F 150ppm, B 500ppm)가 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[0118] **실시예 2**

[0119] MgF_2 0.025중량부 및 H_3BO_3 0.18중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 코팅부(F 150ppm, B 300ppm)가 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[0121] **실시예 3**

[0122] MgF_2 0.025중량부 및 H_3BO_3 0.42중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 코팅부(F 150ppm, B 700ppm)가 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[0124] **실시예 4**

[0125] MgF_2 0.025중량부 및 B_4C 0.09중량부를 혼합하고, 대기 분위기, 600℃에서 5시간 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 코팅부(F 150ppm, B 700ppm)가 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[0127] **실시예 5**

[0128] 열처리를 420℃에서 5시간 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0130] **비교예 1**

[0131] 리튬 복합 전이금속 산화물에 코팅소스를 첨가하지 않고 열처리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0133] **비교예 2**

[0134] MgF_2를 대신하여 AlF_3를 0.25중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0136] **비교예 3**

[0137] MgF_2를 대신하여 WO_3 0.63중량부를 사용하고, H_3BO_3 0.42중량부를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0139] **비교예 4**

[0140] WO_3 0.32중량부를 사용하고, H_3BO_3 0.42중량부를 사용한 것을 제외하고는 비교예 3과 동일하게 실시하여 양극 활

물질을 제조하였다.

[0142] **비교예 5**

[0143] 리튬 복합 전이금속 산화물에 코팅소스로서 MgF_2 0.025중량부를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0145] **[제조예: 리튬 이차전지의 제조]**

[0146] 실시예 1~5 및 비교예 1~5에서 제조된 각 양극 활물질, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 96.5:1.5:2의 비율로 혼합하여 양극 합재(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[0147] 음극 활물질로서 천연흑연, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 음극 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체의 일면에 도포하여 음극을 제조하였다.

[0148] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)를 용해시켜 제조하였다.

[0150] **[실험예 1: 상온 저항 평가]**

[0151] 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 양극 활물질을 사용하여 제조예와 같이 제조된 리튬 이차전지에 대해 상온(25℃)에서 SOC 50% 상태에서 방전 10초 저항을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0152]

	SOC50 @25℃		
	10초 저항(Ω)	용량 보정 저항(mAh·Ω)	저항 백분율(%)
실시예1	1.35	53.83	100.0
실시예2	1.38	55.19	102.5
실시예3	1.38	55.53	103.2
실시예4	1.39	55.90	103.8
실시예5	1.40	55.96	104.0
비교예1	1.46	59.40	110.3
비교예2	1.44	58.20	108.1
비교예3	1.50	60.20	111.8
비교예4	1.58	68.40	127.1
비교예5	1.44	58.52	108.7

[0153] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 코팅부를 형성한 실시예 1~5의 경우 비교예 1~5에 비하여 상온 저항이 현저히 개선되었다.

[0155] **[실험예 2: 저온 출력 특성 평가]**

[0156] 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 양극 활물질을 사용하여 제조예와 같이 제조된 리튬 이차전지를 -25℃, SOC 20%에서 0.6C로 3V까지 방전하여 발생하는 전압차로 저온 출력을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

표 2

[0157]

	방전 전 구간		
	△Voltage	저항(Ω)	저항 백분율(%)
실시예1	-0.437	27.429	100.0
실시예2	-0.476	30.158	109.9
실시예3	-0.466	28.785	104.9
실시예4	-0.499	31.790	115.9
실시예5	-0.517	32.577	118.8
비교예1	-0.555	35.305	128.7
비교예2	-0.544	33.585	122.4
비교예3	-0.566	35.145	128.1
비교예4	-0.599	37.605	137.1
비교예5	-0.552	33.652	122.7

[0158] 상기 표 2 및 도 1을 참조하면, 본 발명에 따라 코팅부를 형성한 실시예 1~5의 경우 비교예 1~5에 비하여 저온 출력이 개선되었다.

[0160] **[실험예 3: 가스 발생 평가]**

[0161] 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 양극 활물질을 사용하여 제조예와 같이 제조된 리튬 이차전지에 대해 SOC 100%, 90℃에서 4주 저장하여 1주 별로 가스 발생량을 측정하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0162] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따라 코팅부를 형성한 실시예 1~5의 경우 비교예 1~5에 비하여 2주 이후에서의 가스 발생량이 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0164] **[실험예 4: 수명 특성 평가]**

[0165] 실시예 1~5 및 비교예 1~5의 양극 활물질을 사용하여 제조예와 같이 제조된 리튬 이차전지에 대해 45℃에서 CCCV 모드로 1.0C, 4.25V가 될 때까지 충전(종료 전류 1/20C)하고, 1.0C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하여 400회 충방전 실험을 진행하였을 시의 용량 유지율을 측정하여 수명 특성 평가를 진행하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

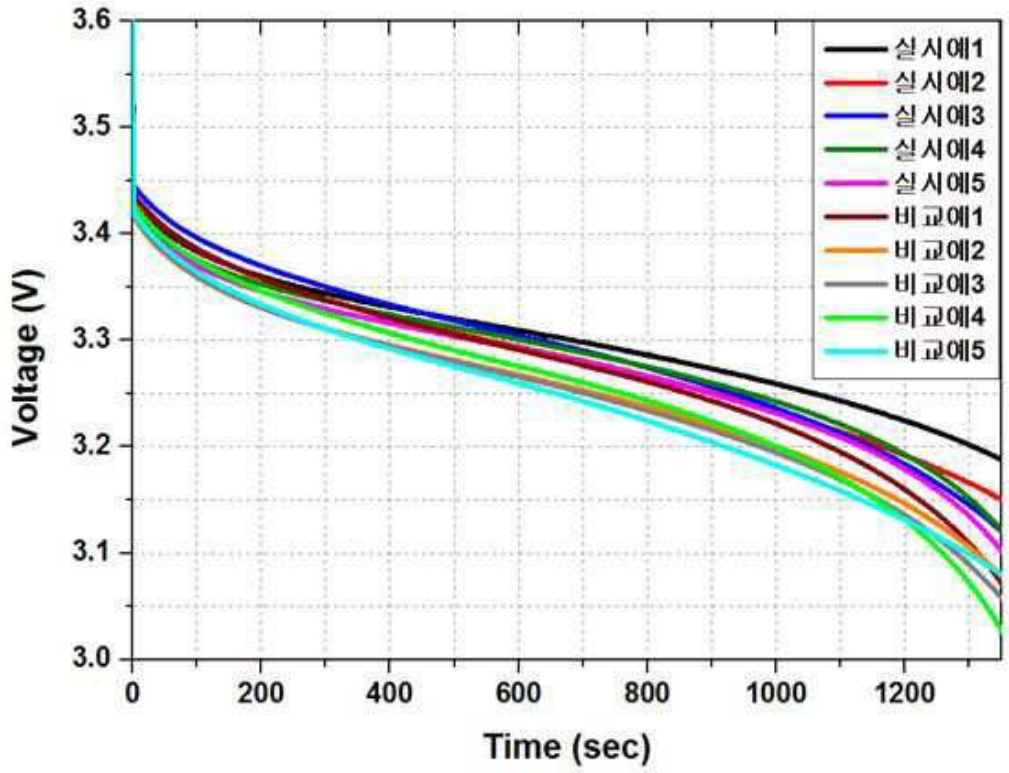
[0166]

	초기 방전 용량(mA)	용량유지율(%) (@400회 cycle)
실시예1	41.7	90.4
실시예2	40.9	89.6
실시예3	40.7	88.7
실시예4	40.5	87.9
실시예5	40.2	86.2
비교예1	38.8	82.3
비교예2	39.4	85.4
비교예3	37.2	80.8
비교예4	36.8	75.1
비교예5	38.2	84.8

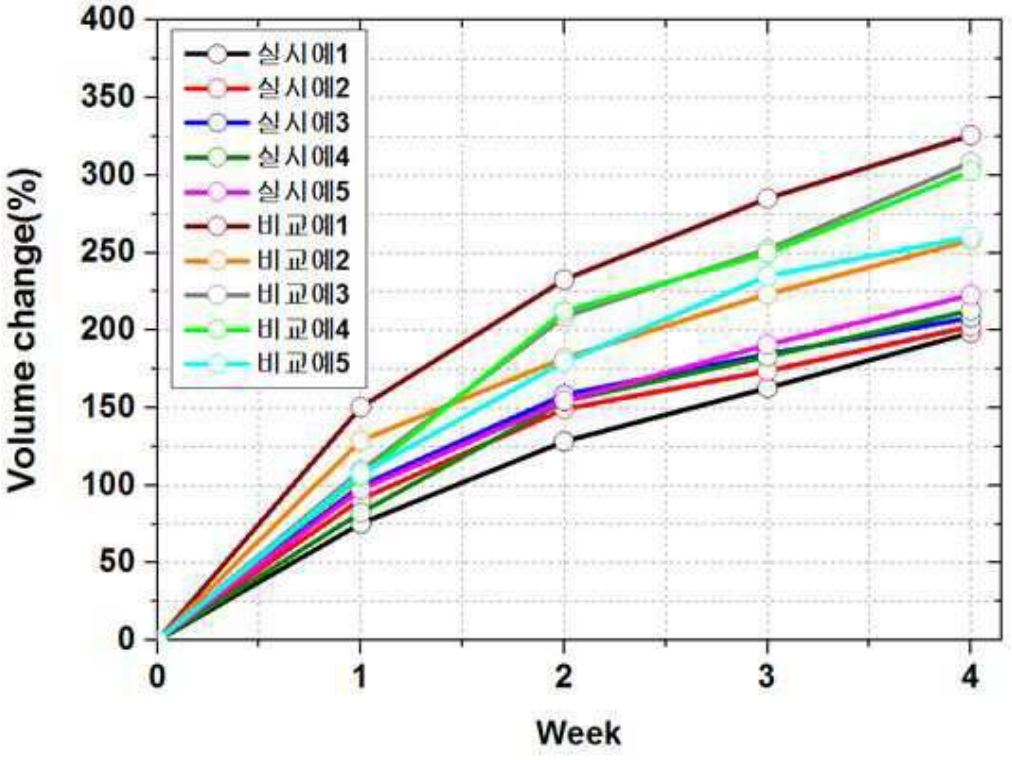
[0167] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1~5에서 제조된 양극 활물질은 초기 용량은 비교예 1~5보다 약간 높은 수준이지만, 400회 충방전 후 수명 특성이 현저히 향상된 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1


Voltage (V)
Time (sec)
3.6
3.5
3.4
3.3
3.2
3.1
3.0
0
200
400
600
800
1000
1200
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5
비교예1
비교예2
비교예3
비교예4
비교예5

도면2


Volume change(%)
Week
400
350
300
250
200
150
100
50
0
0
1
2
3
4
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
실시예5
비교예1
비교예2
비교예3
비교예4
비교예5