



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0160919
(43) 공개일자 2022년12월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (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 4/364 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0069175

(22) 출원일자 2021년05월28일

심사청구일자 2022년11월24일

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

장정수

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

길동현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

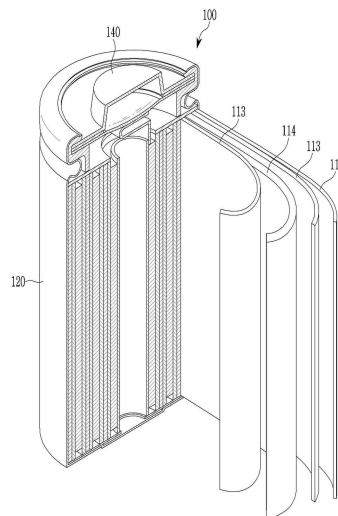
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

복수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 제1 양극 활물질, 및 단결정 형태의 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 모두 니켈계 양극 활물질이며, 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질 각각은 코발트로 코팅되어 있고, 제2 양극 활물질 표면의 최대 거칠기는 15 nm 이상인 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2004/82 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

(72) 발명자

김민한

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)

김진영

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

김진화

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

석지현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

심재하

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

안기용

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

장동규

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

채영주

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

최아람

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

하재욱

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20(공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 제1 양극 활물질, 및
단결정 형태의 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서,
제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 모두 니켈계 양극 활물질이며,
제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질 각각은 코발트로 코팅되어 있고,
제2 양극 활물질 표면의 최대 거칠기($R_{\max}$; peak to peak height)는 15 nm 이상인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에서,
제2 양극 활물질 표면의 평균 거칠기(R_a ; average roughness)는 1.5 nm 이상이고,
제2 양극 활물질 표면의 제곱평균 거칠기(R_q ; root mean square roughness)는 2.0 nm 이상인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에서,
제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 BET 비표면적은 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에서,
제2 양극 활물질은 표면에 요철이 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에서,
제1 양극 활물질의 평균 입경은 $7 \mu\text{m}$ 내지 $25 \mu\text{m}$ 이고,
제2 양극 활물질의 평균 입경은 $1 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

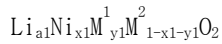
청구항 6

제1항에서,
제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질의 총량에 대하여, 제1 양극 활물질은 50 중량% 내지 90 중량% 포함되고, 제2 양극 활물질은 10 중량% 내지 50 중량% 포함되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

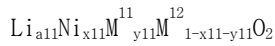
제1항에서,
제1 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고,
제2 양극 활물질은 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고,

[화학식 11]



상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a11 \leq 1.8$, $0.3 \leq x11 \leq 1$, $0 \leq y11 \leq 0.7$ 이고, M^{11} 및 M^{12} 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

청구항 8

제1 니켈계 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하고 제1 열처리하여 제1 니켈계 산화물을 준비하고,
제2 니켈계 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하고 제2 열처리하여 제2 니켈계 산화물을 준비하고,
제1 니켈계 산화물, 제2 니켈계 산화물 및 코발트 화합물을 혼합하고 제3 열처리하여 코발트 코팅을 진행하고,
제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 얻는 것을 포함하는
리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화, 노트북, 스마트폰 등의 이동 정보 단말기의 구동 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지면서도 휴대가 용이한 리튬 이차 전지가 주로 사용되고 있다. 최근에는 에너지 밀도가 높은 리튬 이차 전지를 하이브리드 자동차나 전지 자동차의 구동용 전원 또는 전력 저장용 전원으로 사용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 이러한 용도에 부합하는 리튬 이차 전지를 구현하기 위하여 다양한 양극 활물질이 검토되고 있다. 그 중 리튬 니켈계 산화물, 리튬 니켈 망간 코발트 복합 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합 산화물, 리튬 코발트 산화물 등이 주로 양극 활물질로 사용된다. 그러나 이러한 양극 활물질은 충방전을 반복함에 따라 구조가 붕괴되거나 크랙이 발생하여, 리튬 이차 전지의 장기 수명이 저하되고 저항이 증가하여 만족스러운 용량 특성을 나타내지 못하는 문제들이 있다. 이에 고용량, 고에너지 밀도를 구현하면서도 장기 수명 특성을 확보할 수 있는 새로운 양극 활물질의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 높은 용량을 구현하면서 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 구현예에서는 복수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 제1 양극 활물질, 및 단결정 형태의 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 모두 니켈계 양극 활물질이며, 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질 각각은 코발트로 코팅되어 있고, 제2 양극 활물질 표면의 최대 거칠기는 15 nm 이상인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0006] 다른 일 구현예에서는 제1 니켈계 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하고 제1 열처리하여 제1 니켈계 산화물을 준비하고, 제2 니켈계 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하고 제2 열처리하여 제2 니켈계 산화물을 준비하고, 그리고 제1 니켈계 산화물, 제2 니켈계 산화물 및 코발트 화합물을 혼합하고 제3 열처리하여 코발트 코팅을 진행하고, 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하는 최종 양극 활물질을 얻는 것을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0007] 또 다른 일 구현예에서는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0008] 일 구현예에 따라 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 고 용량 및 고 에너지 밀도를 구현하면서 뛰어난 충방전 효율 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0009] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.
- 도 2는 실시예 1의 제2 양극 활물질에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 3은 비교예 1의 제2 양극 활물질에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 4는 비교예 2의 제2 양극 활물질에 대한 주사전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0011] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0012] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

[0013] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0014] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0015] 또한 여기서 "층"은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

[0016] 또한 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.

- [0017] **양극 활물질**
- [0018] 일 구현예에서는 복수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 제1 양극 활물질, 및 단결정 형태의 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 모두 니켈계 양극 활물질로, 각각 코발트로 코팅되어 있고, 제2 양극 활물질 표면의 최대 거칠기는 15 nm 이상인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다. 이러한 양극 활물질은 고 용량 및 고 에너지 밀도를 구현하면서 향상된 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0019] **제1 양극 활물질**
- [0020] 제1 양극 활물질은 다결정(polycrystal) 형태로서, 적어도 2개 이상의 1차 입자가 응집된 2차 입자를 포함한다.
- [0021] 일 구현예에 따른 제1 양극 활물질은 코발트로 코팅되어 있다. 예를 들어, 제1 양극 활물질의 상기 2차 입자는 표면에 코발트가 코팅된 것일 수 있다. 즉, 제1 양극 활물질은 2차 입자 및 상기 2차 입자의 표면에 존재하는 코발트 코팅층을 포함할 수 있다. 제1 양극 활물질은 코발트로 코팅됨으로써 충방전의 반복에 따른 구조의 붕괴가 효과적으로 억제되어 상온 및 고온 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0022] 여기서 코발트로 코팅된 것은 코발트 함유 화합물로 코팅된 것으로 표현될 수도 있다. 상기 코발트 함유 화합물은 예를 들어 코발트 산화물, 코발트 수산화물, 코발트 카보네이트, 이들의 합성물 또는 이들의 혼합물 등일 수 있고, 이들은 리튬 및/또는 니켈 등을 더 포함할 수도 있다.
- [0023] 제1 양극 활물질에서 코발트 코팅량은 제1 양극 활물질 전체에 대해서 0.01 몰% 내지 7 몰%일 수 있고, 예를 들어 0.01 몰% 내지 6 몰%, 0.01 몰% 내지 5 몰%, 0.1 몰% 내지 4 몰%, 0.1 몰% 내지 3 몰%, 또는 0.5 몰% 내지 3 몰%일 수 있고, 또한 0.01 원자% 내지 7 원자%, 0.1 원자% 내지 5 원자%, 또는 0.5 원자% 내지 3 원자%일 수 있다. 이 경우 제1 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 뛰어난 상온 및 고온 수명 특성을 구현할 수 있다.
- [0024] 제1 양극 활물질에서 코발트 코팅층의 두께는 코팅 시의 소성 온도에 따라 가변적이며, 소성 온도에 따라 코발트가 활물질 내부로 침투하여 코팅 및/또는 도핑될 수도 있다. 이에 따라 상기 코발트 코팅층의 두께는 예를 들어 1 nm 내지 2 μm 일 수 있고, 1 nm 내지 1.5 μm , 1 nm 내지 1 μm , 1 nm 내지 900 nm, 1 nm 내지 700 nm, 1 nm 내지 500 nm, 1 nm 내지 300 nm, 5 nm 내지 100 nm, 또는 5 nm 내지 50 nm일 수 있다. 이 경우 제1 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 우수한 상온 및 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0025] 제1 양극 활물질 평균 입경, 즉 상기 2차 입자의 평균 입경은 7 μm 내지 25 μm 일 수 있다. 예를 들어, 9 μm 내지 25 μm , 10 μm 내지 25 μm , 15 μm 내지 25 μm , 또는 10 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 제1 양극 활물질의 2차 입자의 평균 입경은 후술할 단결정의 제2 양극 활물질의 평균 입경과 같거나 더 클 수 있다. 일 구현예에 따른 양극 활물질은 다결정이자 대립자인 제1 양극 활물질과 단결정이자 소립자인 제2 양극 활물질을 혼합한 형태일 수 있으며, 이에 따라 합제 밀도를 향상시킬 수 있고, 높은 용량과 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [0026] 제1 양극 활물질은 니켈계 양극 활물질로서 리튬 니켈 복합 산화물(또는 제1 니켈계 산화물)을 포함할 수 있다. 상기 리튬 니켈 복합 산화물에서 니켈의 함량은, 리튬을 제외한 전이금속의 총량을 기준으로 30 몰% 이상일 수 있고, 예를 들어 40 몰% 이상, 50 몰% 이상, 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 80 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상일 수 있고, 99.9 몰% 이하, 또는 99 몰% 이하일 수 있다. 일 예로, 리튬 니켈 복합 산화물에서 니켈의 함량은 코발트, 망간, 알루미늄 등의 다른 금속 각각의 함량에 비해 더 높을 수 있다. 니켈의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 양극 활물질은 높은 용량을 구현하면서 뛰어난 전지 성능을 나타낼 수 있다.
- [0027] 제1 양극 활물질은 구체적으로, 아래 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029] $\text{Li}_{a1}\text{Ni}_{x1}\text{M}^1_{y1}\text{M}^2_{1-x1-y1}\text{O}_2$
- [0030] 상기 화학식 1에서, $0.9 \leq a1 \leq 1.8$, $0.3 \leq x1 \leq 1$, $0 \leq y1 \leq 0.7$ 이고, M^1 및 M^2 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0031] 제1 양극 활물질은 예를 들어 아래 화학식 2의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0032] [화학식 2]

- [0033] $\text{Li}_{a2}\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{M}^3_{1-x2-y2}\text{O}_2$
- [0034] 상기 화학식 2에서, $0.9 \leq a2 \leq 1.8$, $0.3 \leq x2 < 1$, $0 < y2 \leq 0.7$ 이고 M^3 은 Al, B, Ce, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0035] 제1 양극 활물질은 예를 들어 아래 화학식 3의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0036] [화학식 3]
- [0037] $\text{Li}_{a3}\text{Ni}_{x3}\text{Co}_{y3}\text{Al}_{z3}\text{M}^4_{1-x3-y3-z3}\text{O}_2$
- [0038] 상기 화학식 3에서, $0.9 \leq a3 \leq 1.8$, $0.3 \leq x3 < 1$, $0 < y3 < 0.7$, $0 < z3 < 0.4$ 이고, M^4 는 B, Ce, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0039] 일 구현예에 따른 양극 활물질에서, 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질의 총량에 대하여, 제1 양극 활물질은 50 중량% 내지 90 중량%로 포함되고, 제2 양극 활물질은 10 중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 제1 양극 활물질은 예를 들어 60 중량% 내지 90 중량%, 또는 70 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있고, 제2 양극 활물질은 10 중량% 내지 40 중량%, 또는 10 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질의 함량 비율이 이와 같은 경우, 이를 포함하는 양극 활물질은 높은 용량을 구현하고 합제 밀도가 향상되며 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0040] 제2 양극 활물질
- [0041] 제2 양극 활물질은 단결정(single crystal) 형태로서, 이는 입자 내에 입자 경계(grain boundary)를 가지지 않고 단독으로 존재하며 하나의 입자로 이루어진 것을 의미하고, 모폴로지 상으로 입자들이 상호 응집되지 않은 독립된 상(phase)으로 존재하는 모노리스(monolith) 구조 또는 단일체 구조를 의미할 수 있으며, 단일 입자(single crystal particle)라고 표현할 수도 있다. 일 구현예에 따른 양극 활물질은 이러한 제2 양극 활물질을 포함함으로써 고용량, 고 에너지 밀도를 구현하면서 향상된 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0042] 제2 양극 활물질의 형상은 특별히 제한되지 않고, 다면체, 구형, 타원형, 플레이트형, 막대형, 비정형 등 다양한 형상을 가질 수 있다.
- [0043] 일 구현예에 따른 제2 양극 활물질은 코발트로 코팅되어 있다. 예를 들어, 제2 양극 활물질의 표면은 코발트 함유 화합물로 코팅된 것일 수 있다. 제2 양극 활물질은 단결정 및 상기 단결정의 표면에 존재하는 코발트 코팅층을 포함할 수 있다. 제2 양극 활물질은 코발트로 코팅됨으로써 충방전의 반복에 따른 구조의 붕괴가 효과적으로 억제되어 상온 및 고온 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0044] 후술할 일 구현예에 따른 양극 활물질의 제조 방법에서는, 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질을 개별적으로 코발트 코팅을 진행하지 않고, 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물을 혼합한 후 코발트 코팅을 진행하고 제3 열처리를 진행하여 동시 코팅 및 소성을 진행한다. 이에 따르면, 코발트가 코팅된 단결정의 제2 양극 활물질의 표면은 평탄하거나 매끄럽지 않고 특정한 요철이 생긴 울퉁불퉁한 형태가 된다. 이에 따라 제2 양극 활물질의 표면 거칠기가 증가하고 비표면적이 증가하게 된다. 일 구현예에 따른 제2 양극 활물질은 코발트 등의 코팅을 진행한 종래의 단결정 양극 활물질에 비하여, 표면 거칠기 및 비표면적이 상승하여 전지의 충방전 효율과 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0045] 일 구현예에 따른 제2 양극 활물질은 표면에 요철이 존재하고, 예를 들어 선형의 요철, 또는 비정형의 요철이 존재할 수 있다. 예를 들어, 단결정의 제2 양극 활물질의 표면에는 코발트 함유 화합물이 부착되어 있는 형태일 수 있고, 선형으로 부착되어 있거나 비정형으로 부착되어 있을 수 있고, 코발트 함유 화합물이 울퉁불퉁한 형태로 단결정의 표면을 덮고 있을 수 있다. 이러한 형태는 기존의 아일랜드 형태의 코팅과는 구별된다.
- [0046] 이러한 제2 양극 활물질은 표면 거칠기가 높다. 상기 표면 거칠기(roughness)는 대상을 원자힘 현미경(atomic force microscopy; AFM) 등으로 촬영한 사진을 이용해 표면 거칠기 측정기, 예를 들어 옵티컬 프로파일러(optical profiler)를 통해 측정할 수 있다. 최대 거칠기($R_{\max}$; peak to peak height; maximum roughness depth)는 거칠기 단면 곡선(거칠기 프로파일)의 기준 길이 내에서 제일 높은 피크(highest peak)와 제일 깊은 피크(lowest valley) 사이의 수직 거리를 의미할 수 있다. 평균 거칠기(R_a ; average roughness)는 중심선 평균 거칠기라고도 하며 거칠기 프로파일의 기준 길이 내에서 세로값(ordinate; 중심선에서 피크까지의 길이)의 절대

값의 산술 평균을 의미할 수 있다. 제곱평균 거칠기(R_q ; root mean square roughness)는 거칠기 프로파일의 기준 길이 내에서 세로값의 제곱 평균 제곱근(rms)을 의미할 수 있다. 이러한 표면 거칠기에 대해서는 KS B 0601 또는 ISO 4287/1에 정의된 파라미터 정의 및 측정 방법을 참고할 수 있다.

[0047] 제2 양극 활물질 표면의 최대 거칠기(R_{max} ; peak to peak height)는 15 nm 이상이며, 예를 들어 20nm 이상일 수 있고, 15 nm 내지 100 nm, 15 nm 내지 50 nm, 15 nm 내지 40 nm, 또는 20 nm 내지 35 nm일 수 있다. 이 경우 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 고에너지 밀도 및 고용량을 나타내고 뛰어난 충방전 효율 및 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0048] 제2 양극 활물질 표면의 평균 거칠기(R_a ; average roughness)는 1.5 nm 이상일 수 있고, 예를 들어 1.8 nm 이상일 수 있으며, 1.5 nm 내지 10 nm, 1.5 nm 내지 8.0 nm, 1.5 nm 내지 6.0 nm, 1.8 nm 내지 5.0 nm, 2.0 nm 내지 10 nm, 또는 3.0 nm 내지 10 nm일 수 있다. 이 경우 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 고에너지 밀도 및 고용량을 나타내고 우수한 충방전 효율 및 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0049] 제2 양극 활물질 표면의 제곱평균 거칠기(R_q ; root mean square roughness)는 2.0 nm 이상일 수 있고, 예를 들어 2.3 nm 이상일 수 있으며, 2.0 nm 내지 10 nm, 2.0 nm 내지 8 nm, 2.0 nm 내지 6 nm, 2.3 nm 내지 5 nm, 또는 3.0 nm 내지 10 nm, 4.0 nm 내지 10 nm일 수 있다. 이 경우 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 고에너지 밀도 및 고용량을 나타내고 뛰어난 충방전 효율 및 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0050] 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 전체의 BET 비표면적은 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $0.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있고, 예를 들어 $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$, $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 약 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 이 경우 양극활물질은 뛰어난 충방전 효율과 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0051] 제2 양극 활물질에서 코발트 코팅량은 제2 양극 활물질 전체에 대해서 0.01 몰% 내지 7 몰%일 수 있고, 예를 들어 0.01 몰% 내지 6 몰%, 0.05 몰% 내지 5 몰%, 0.1 몰% 내지 4 몰%, 또는 0.5 몰% 내지 3 몰%일 수 있고, 또한 0.01 원자% 내지 7 원자%, 0.1 원자% 내지 5 원자%, 또는 0.5 원자% 내지 3 원자%일 수 있다. 이 경우 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 뛰어난 상온 및 고온 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0052] 제2 양극 활물질에서 코발트 코팅층의 두께는 약 1 nm 내지 2 μm 일 수 있고, 예를 들어 1 nm 내지 1 μm , 1 nm 내지 900 nm, 1 nm 내지 700 nm, 1 nm 내지 500 nm, 1 nm 내지 300 nm, 5 nm 내지 100 nm, 또는 5 nm 내지 50 nm일 수 있다. 이 경우 제2 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 우수한 상온 및 고온 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[0053] 제2 양극 활물질의 평균 입경, 즉 단결정의 평균 입경은 1 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 예를 들어 1 μm 내지 8 μm , 2 μm 내지 7 μm , 2 μm 내지 6 μm , 또는 2 μm 내지 5 μm 일 수 있으며, 구체적으로 2 μm 내지 4 μm 일 수 있다. 제2 양극 활물질의 입경은 제1 양극 활물질과 같거나 더 작을 수 있고, 이에 따라 양극 활물질의 밀도를 더욱 높일 수 있다.

[0054] 제2 양극 활물질은 니켈계 활물질로서 리튬 니켈계 복합 산화물(또는 제2 니켈계 산화물)을 포함할 수 있다. 상기 리튬 니켈 복합 산화물에서 니켈의 함량은, 리튬을 제외한 전이금속의 총량을 기준으로 30 몰% 이상일 수 있고, 예를 들어 40 몰% 이상, 50 몰% 이상, 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 80 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상일 수 있고, 99.9 몰% 이하, 또는 99 몰% 이하일 수 있다. 일 예로, 리튬 니켈 복합 산화물에서 니켈의 함량은 코발트, 망간, 알루미늄 등의 다른 금속 각각의 함량에 비해 더 높을 수 있다. 니켈의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 양극 활물질은 높은 용량을 구현하면서 뛰어난 전지 성능을 나타낼 수 있다.

[0055] 상기 제2 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 11로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0056] [화학식 11]

[0057] $\text{Li}_{a11}\text{Ni}_{x11}\text{M}_{y11}^{\text{11}}\text{M}_{1-x11-y11}^{\text{12}}\text{O}_2$

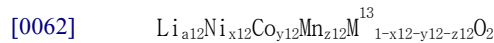
[0058] 상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a11 \leq 1.8$, $0.3 \leq x11 \leq 1$, $0 \leq y11 \leq 0.7$ 이고, M^{11} 및 M^{12} 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0059] 상기 화학식 11에서 니켈의 함량을 나타내는 x11은 예를 들어 $0.4 \leq x11 < 1$, $0.5 \leq x11 < 1$, $0.6 \leq x11 < 1$, $0.8 \leq$

$x_{11} < 1$, 또는 $0.9 \leq x_{11} < 1$ 일 수 있다. 이 경우 이를 포함하는 양극 활물질은 고용량은 구현할 수 있다.

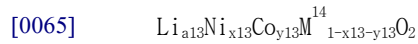
[0060] 제2 양극 활물질은 일 예로, 하기 화학식 12 또는 화학식 13으로 표시될 수 있다.

[0061] [화학식 12]



[0063] 상기 화학식 12에서, $0.9 \leq a_{12} \leq 1.8$, $0.3 \leq x_{12} < 1$, $0 < y_{12} < 0.7$, $0 < z_{12} < 0.7$ 이고, M^{13} 은 Al, B, Ce, Cr, F, Mg, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0064] [화학식 13]



[0066] 상기 화학식 13에서, $0.9 \leq a_{13} \leq 1.8$, $0.3 \leq x_{13} < 1$, $0 < y_{13} \leq 0.7$ 이고, M^{14} 는 B, Ce, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0067] 상기 제2 양극 활물질이 상기 화학식 12 또는 화학식 13으로 표시되는 화합물을 포함할 경우, 고용량을 구현하면서 초기 방전 용량이 저하되지 않으며 수명 특성이 향상되는 효과를 얻을 수 있다.

[0068] 상기 화학식 12에서, 예를 들어 $0.5 \leq x_{12} < 1$ 및 $0 < y_{12} < 0.5$, $0 < z_{12} < 0.5$ 일 수 있고, $0.6 \leq x_{12} < 1$ 및 $0 < y_{12} < 0.4$, $0 < z_{12} < 0.4$ 이거나, $0.8 \leq x_{12} < 1$ 및 $0 < y_{12} < 0.2$, $0 < z_{12} < 0.2$ 일 수 있다. 또한 상기 화학식 13에서, $0.5 \leq x_{13} < 1$ 및 $0 < y_{13} \leq 0.5$ 일 수 있고, $0.6 \leq x_{13} < 1$ 및 $0 < y_{13} \leq 0.4$ 이거나, $0.8 \leq x_{13} \leq 0.99$, $0.01 \leq y_{13} \leq 0.2$ 일 수 있다.

[0069] **양극 활물질의 제조 방법**

[0070] 일 구현예에서는 제1 니켈계 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하고 제1 열처리하여 제1 니켈계 산화물을 준비하고, 제2 니켈계 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하고 제2 열처리하여 제2 니켈계 산화물을 준비하고, 그리고 제1 니켈계 산화물, 제2 니켈계 산화물 및 코발트 화합물을 혼합하고 제3 열처리하여 코발트 코팅을 진행하고, 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하는 최종 양극 활물질을 얻는 것을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

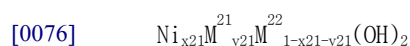
[0071] 여기서, 상기 제1 니켈계 산화물 및 제1 양극 활물질은 복수의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태이고, 상기 제2 니켈계 산화물 및 제2 양극 활물질은 단결정 형태이다. 제1 양극 활물질은 제1 니켈계 산화물의 표면에 코발트가 코팅된 물질이고, 제2 양극 활물질은 제2 니켈계 산화물의 표면에 코발트가 코팅된 물질이라고 할 수 있다.

[0072] 일 구현예에서는 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질을 각각 개별적으로 코발트 코팅을 진행하지 않고, 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물을 혼합한 상태에서 동시에 코발트 코팅을 진행한다. 이에 따르면, 코발트가 코팅된 단결정의 제2 양극 활물질은 표면이 매끄럽거나 평탄하지 않고, 울퉁불퉁한 형태를 띠게 되며, 이에 따라 높은 표면 거칠기와 비표면적을 가지게 된다. 이러한 제2 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 높은 비표면적을 나타내고 이에 따라 뛰어난 용량 특성 및 수명 특성을 구현할 수 있다.

[0073] 제1 니켈계 수산화물과 제2 니켈계 수산화물은 양극 활물질의 전구체로서, 각각 독립적으로 니켈 수산화물이거나 니켈 이외에 다른 원소를 포함하는 니켈계 복합 수산화물일 수 있고, 니켈 이외에 다른 금속을 포함하는 니켈-금속 복합 수산화물일 수 있으며, 니켈 이외에 다른 전이금속을 포함하는 니켈-전이금속 복합 수산화물일 수도 있다.

[0074] 예를 들어, 상기 제1 니켈계 수산화물과 제2 니켈계 수산화물은 각각 독립적으로 아래 화학식 21로 표시되는 것일 수 있다.

[0075] [화학식 21]



[0077] 상기 화학식 21에서, $0.3 \leq x_{21} \leq 1$, $0 \leq y_{21} \leq 0.7$ 이고, M^{21} 및 M^{22} 는 각각 독립적으로 Al, B, Ce, Co, Cr, F, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, Zr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

- [0078] 제1 니켈계 수산화물의 입경은 10 μm 내지 30 μm 일 수 있고, 예를 들어 10 μm 내지 25 μm , 15 μm 내지 25 μm , 또는 10 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 제2 니켈계 수산화물의 입경은 1 μm 내지 9 μm 일 수 있고, 예를 들어, 2 μm 내지 9 μm , 2 μm 내지 8 μm , 또는 3 μm 내지 7 μm 일 수 있다.
- [0079] 상기 리튬 원료는 양극 활물질의 리튬 공급원으로서 예를 들어 Li_2CO_3 , LiOH , 이들의 수화물, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0080] 상기 제1 열처리 산화성 가스 분위기에서 진행될 수 있으며 예를 들어 산소 분위기 또는 공기 분위기에서 진행될 수 있다. 또한 제1 열처리는 예를 들어 600 $^{\circ}\text{C}$ 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 또는 600 $^{\circ}\text{C}$ 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시될 수 있고, 예를 들어 5 내지 15 시간 동안 실시될 수 있다.
- [0081] 상기 제2 열처리 역시 산화성 가스 분위기에서 진행될 수 있으며 예를 들어 산소 분위기 또는 공기 분위기에서 진행될 수 있다. 또한 제2 열처리는 예를 들어 800 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1100 $^{\circ}\text{C}$, 또는 900 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시될 수 있고, 예를 들어 5 내지 20 시간 동안 실시될 수 있다.
- [0082] 제2 니켈계 산화물은 단결정 형태로서, 제2 열처리의 온도, 시간 등의 조건을 조절함으로써 단결정 형태를 얻을 수도 있고, 제2 니켈계 수산화물을 공침법으로 합성할 때의 여러 조건들을 통해 단결정 형태를 얻을 수도 있다.
- [0083] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은 제2 니켈계 수산화물 및 리튬 원료를 혼합하여 제2 열처리한 이후에 수득물을 분쇄하는 것을 더 포함할 수 있으며, 이를 통해 단결정의 제2 니켈계 산화물을 수득할 수도 있다. 상기 분쇄하는 것은 제트 밀 등 다양한 분쇄 장치 등을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0084] 제2 니켈계 수산화물과 리튬 원료를 혼합할 때, 제2 니켈계 수산화물에 포함되는 금속의 몰수에 대한 리튬 원료에서의 리튬의 몰수의 비는 예를 들어 0.8 이상, 0.85 이상, 0.9 이상, 0.95 이상, 또는 1.0 이상일 수 있고, 1.8 이하, 1.5 이하, 1.2 이하, 1.1 이하, 또는 1.05 이하일 수 있다.
- [0085] 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물을 혼합하는 과정에서, 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물의 중량비는 9:1 내지 5:5일 수 있고, 예를 들어 9:1 내지 6:4, 또는 8:2 내지 7:3일 수 있다. 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물의 혼합비가 전술한 범위를 만족할 경우, 제조된 양극 활물질은 고용량 고에너지 밀도를 나타낼 수 있으며 높은 극판 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0086] 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물이 혼합된 혼합물에 코발트 코팅을 진행한다. 코발트 코팅은 건식 또는 습식으로 진행될 수 있다. 예를 들어 상기 혼합물에 코발트 화합물을 투입하여 제3 열처리하는 건식 코팅을 진행할 수 있다. 또는 상기 혼합물을 증류수 등에 투입하여 혼합하면서 세정하고 코발트 화합물을 적하하여 습식 코팅을 진행하고 제3 열처리를 할 수도 있다.
- [0087] 코발트 코팅 함량은 활물질의 전이금속 100 몰부에 대하여 0.01 몰부 내지 7 몰부, 또는 0.01 몰부 내지 5 몰부, 또는 0.1 몰부 내지 3 몰부일 수 있다. 상기 코발트 화합물은 예를 들어 황산 코발트염, 산화코발트, 질산 코발트염 등일 수 있다.
- [0088] 상기 제3 열처리 산화성 가스 분위기하에서 수행될 수 있다. 상기 산화성 가스 분위기는 산소 또는 공기 분위기일 수 있다. 상기 제3 열처리는 예를 들어 650 $^{\circ}\text{C}$ 내지 900 $^{\circ}\text{C}$ 또는 650 $^{\circ}\text{C}$ 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 실시될 수 있다. 제3 열처리 시간은 열처리 온도 등에 따라 가변적이지만 예를 들어 5 내지 30 시간 동안 또는 10 내지 24 시간 동안 실시할 수 있다.
- [0089] 이후, 열처리를 종료하고 실온으로 냉각시켜, 전술한 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 수득할 수 있다. 제조된 양극 활물질은 1차 입자들이 응집된 2차 입자를 포함하는 제1 양극 활물질과, 단결정 형태의 제2 양극 활물질이 혼합된 상태이며, 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질 각각은 코발트로 코팅되어 있고, 제2 양극 활물질의 표면에 요철이 형성되어 있다.
- [0090] **양극**
- [0091] 리튬 이차 전지용 양극은 집전체 및 이 집전체 상에 위치하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0092] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하

는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 상기 양극 활물질층에서 바인더의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 대략 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[0094] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0095] 상기 양극 활물질층에서 도전재의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[0096] 상기 집전체로는 알루미늄 박을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0097] **음극**

[0098] 리튬 이차 전지용 음극은 집전체, 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0099] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

[0100] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0101] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[0102] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 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, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0103] 상기 실리콘-탄소 복합체는 예를 들어 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 복합체일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이즈 핏치, 석유계 핏치, 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 페놀 수지, 폴란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 실리콘의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 또한, 상기 결정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 5nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 10nm 내지 20 μ m일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 바람직하게 10nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 산화된 형태로 존재할 수 있고, 이때, 산화 정도를 나타내는 실리콘 입자내 Si:O의 원자 함량 비율은 99:1 내지 33:66 중량비일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 SiO_x 입자일 수 있으며 이때 SiO_x 에서 x 범위는 0 초과, 2 미만일 수 있다. 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경(D50)은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다.

- [0104] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다. Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질을 혼합 사용시, 그 혼합비는 중량비로 1:99 내지 90:10일 수 있다.
- [0105] 상기 음극 활물질층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0106] 일 구현예에서 상기 음극 활물질층은 바인더를 더 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층에서 바인더의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0108] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0109] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0110] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0111] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0112] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0113] **리튬 이차 전지**
- [0114] 다른 일 구현예는, 양극, 음극, 상기 양극과 상기 양극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 여기서 전술한 전극은 양극 및/또는 음극일 수 있다.
- [0115] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다. 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하여 위치하는 음극(112), 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.
- [0116] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0117] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트

(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(여기서, R은 C2 내지 C20 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 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

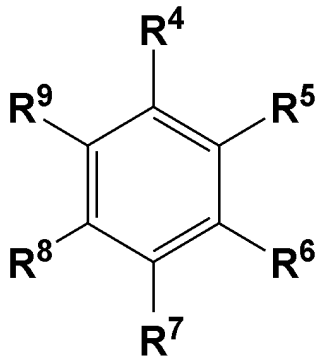
[0118] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0119] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 경우 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0120] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0121] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 I의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0122] [화학식 I]



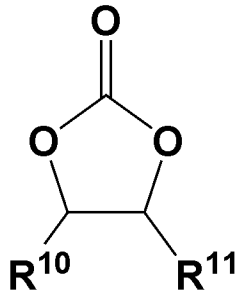
[0123]

[0124] 상기 화학식 I에서, R⁴ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0125] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0126] 상기 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 II의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0127] [화학식 II]



[0128]

[0129] 상기 화학식 II에서, R^{10} 및 R^{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R^{10} 및 R^{11} 모두 수소는 아니다.

[0130] 상기 에틸렌계 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0131] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0132] 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $Li(FSO_2)_2N$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide): $LiFSI$), $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiPO_2F_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), 리튬 디플루오로비스옥살레이토 포스페이트(lithium difluoro(bisoxolato) phosphate), $LiCl$, LiI , $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이토) 보레이트(lithium bis(oxalato) borate): $LiBOB$), 및 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트($LiDFOB$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다.

[0133] 리튬염의 농도는 0.1M 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.

[0134] 세퍼레이터(113)는 분리막으로도 불리며, 양극(114)과 음극(112)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 이온 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용할 수 있다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가지면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리 에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 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.

[0135] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0136] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 고용량을 구현하고, 고온에서 저장 안정성, 수명 특성 및 고율 특성 등이 우수하여 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있고, 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있으며, 휴대용 전자기기 등에 사용될 수도 있다.

[0137] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기의 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기의 실시예

에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

1. 2차 입자 형태의 제1 니켈계 산화물의 제조

우선 공침법을 통해 제조된 제1 니켈계 수산화물 ($\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{OH}$)을 준비한다. 제1 니켈계 수산화물의 전이금속 총량에 대한 리튬의 몰 비율이 1.04가 되도록, 준비한 제1 니켈계 수산화물과 LiOH를 혼합하여 산소 분위기에서 약 750℃에서 15시간 동안 제1 열처리함으로써, 제1 니켈계 산화물($\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$)을 얻는다. 얻어진 제1 니켈계 산화물은 평균 입경이 대략 13.8 μm 이고, 2개 이상의 1차 입자들로 이루어진 2차 입자 형태이다.

2. 단결정 형태의 제2 니켈계 산화물의 제조

[공침 공정]

황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 및 황산망간($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)을 용매인 증류수에 녹여 혼합 용액을 준비한다. 착화합물 형성을 위해 암모니아수(NH_4OH) 희석액과, 침전제로서 수산화나트륨(NaOH)을 준비한다. 이후, 반응기에 금속 원료 혼합용액, 암모니아수, 수산화나트륨을 각각 반응기 내부에 투입한다. 다음으로 교반을 수행하면서 약 20 시간 동안 반응을 진행한다. 이후, 반응기 내의 슬러리 용액을 여과 및 고순도의 증류수로 세척 후 24 시간 건조하여 제2 니켈계 수산화물($\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}(\text{OH})_2$) 분말을 얻는다. 얻어진 제2 니켈계 수산화물 분말은 평균 입경이 약 4.0 μm 이고, BET 측정법에 의해 측정되는 비표면적은 약 15 m^2/g 이다.

[산화 공정]

수득한 제2 니켈계 수산화물과 LiOH를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn}) = 1.05$ 를 만족하도록 혼합하여 소성로에 투입하고, 산소 분위기에서 910 $^{\circ}\text{C}$ 로 8 시간 동안 제2 열처리를 실시하여 제2 니켈계 산화물($\text{LiNi}_{0.94}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$)을 얻었다. 이후, 얻어진 제2 니켈계 산화물을 약 30 분 동안 분쇄하여, 단결정 구조를 갖는 다수의 제2 니켈계 산화물들로 분리/분산시킨다. 수득한 단결정 구조의 제2 니켈계 산화물의 평균 입경은 약 3.7 μm 이다.

3. 코발트 코팅 및 최종 양극 활물질의 제조

제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물을 7:3의 중량비로 혼합하고, 이혼합물과 물의 중량비를 1:1로 하여 교반기에서 수세정을 진행하고 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조한다. 여기에 니켈계 산화물의 전이금속 100 몰부에 대해 수산화리튬 5 몰부 및 산화코발트 3 몰부를 추가로 혼합하여 소성로에 투입 후, 산소 분위기에서 약 700℃로 15 시간 동안 제3 열처리를 실시한다. 이후, 소성로를 실온으로 냉각하여, 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질이 혼합된 최종 양극활물질을 얻는다.

최종 양극 활물질은 2차 입자 형태의 제1 양극 활물질과, 단결정 형태의 제2 양극 활물질들이 혼합되어 있고, 각각은 코발트로 코팅되어 있다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 제2 양극 활물질에 대한 주사전자현미경 사진이다. 도 2를 참고하면, 단결정인 제2 양극 활물질의 표면에 특정한 요철이 형성된 상태임을 확인할 수 있다.

4. 양극의 제조

최종 양극 활물질 95중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 3중량% 및 탄소나노튜브 도전제 2중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조한다. 알루미늄 집전체에 상기 양극 활물질 슬러리를 도포하고 건조한 후, 압연하여 양극을 준비한다.

5. 리튬 이차 전지의 제조

준비한 양극과 리튬 금속 대극을 사용하고, 그 사이에 폴리에틸렌 폴리프로필렌 다층 구조의 세퍼레이터를 개재하고, 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트를 50:50 부피비로 혼합한 용매에 1.0 M의 LiPF_6 리튬염을 첨가한 전해액을 주입하여 코인 하프셀을 제조한다.

실시예 2

상기 실시예 1의 “3. 코발트 코팅 및 최종 양극 활물질의 제조”에서, 코발트 코팅을 습식으로 진행하는 것을

제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질과 양극 및 전지를 제조한다. 코발트 코팅 공정은 다음과 같다. 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물을 7:3의 중량비로 혼합하여, 증류수에 투입하고 혼합하면서 세정한다. 여기에 니켈계 산화물의 전이금속 100 몰부에 대해 3 몰부에 해당하는 황산코발트(CoSO_4)를 천천히 투입하여 코발트 코팅을 진행한다. 또한 소듐 하이드록사이드(NaOH)를 천천히 투입한다. 이후, 수득물을 150 °C에서 12시간 동안 건조한다. 건조된 물질을 소성로에 투입 후, 산소 분위기에서 약 700 °C로 15 시간 동안 제3 열처리를 실시한다. 이후, 소성로를 실온으로 냉각하여, 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질이 혼합된 최종 양극 활물질을 얻는다. 수득한 최종 양극 활물질에서 단결정의 제2 양극 활물질은 표면에 요철이 형성되어 있었고, 평균 입경은 약 4 μm 이다.

[0156] 비교예 1

[0157] 상기 실시예 1의 “3. 코발트 코팅 및 최종 양극 활물질의 제조”에서, 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물을 혼합한 후 코발트 코팅을 진행하지 않고, 제1 니켈계 산화물과 제2 니켈계 산화물을 개별적으로 코발트 코팅을 진행한 후 혼합하는 방법을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질과 전지를 제조한다. 코발트 코팅 공정은 다음과 같다. 제1 니켈계 산화물에 전이금속 100 몰부에 대해 수산화리튬 5 몰부 및 산화코발트 3 몰부를 혼합하여 소성로에 투입 후, 산소 분위기에서 약 700 °C로 15 시간 동안 제3 열처리를 실시하고, 소성로를 실온으로 냉각하여 제1 양극 활물질을 수득한다. 또한 제2 니켈계 산화물에 전이금속 100 몰부에 대해 수산화리튬 5 몰부 및 산화코발트 3 몰부를 혼합하여 소성로에 투입 후, 산소 분위기에서 약 850 °C로 15 시간 동안 제3 열처리를 실시하고, 소성로를 실온으로 냉각하여 제2 양극 활물질을 수득한다. 코발트가 코팅된 제1 양극 활물질과 코발트가 코팅된 제2 양극 활물질을 7:3의 중량비로 혼합하여 비교예 1에 따른 최종 양극 활물질을 준비한다.

[0158] 도 3은 비교예 1에 따라 제조된 제2 양극 활물질에 대한 주사전자현미경 사진이다. 도 3을 참고하면, 비교예 1의 제2 양극 활물질의 표면은 요철이 형성되지 않고 매끄러우며 평탄하다는 것을 확인할 수 있다.

[0159] 비교예 2

[0160] 비교예 1에서 제2 니켈계 산화물에 대한 제3 열처리 단계를 산소 분위기에서 약 700 °C로 15시간 진행한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질 및 전지를 제조한다.

[0161] 도 4는 비교예 2에 따라 제조된 제2 양극 활물질에 대한 주사전자현미경 사진이다. 도 4를 참고하면, 비교예 2의 제2 양극 활물질의 표면은 요철이 형성되지 않고 매끄러우며 평탄하다는 것을 확인할 수 있다.

[0162] 평가예 1: 제2 양극 활물질의 표면 거칠기 평가

[0163] 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 제조한 양극 활물질에 대하여, 원자힘 현미경을 이용한 표면 거칠기 측정기(DME UHV AFM; scan speed 0.25 $\mu\text{m}/\text{s}$, non-contact mode range 250nm x 250nm)를 통해 제2 양극 활물질의 표면 거칠기를 측정한다. 그 결과를 아래 표 1에 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2
최대 거칠기(R_{max} ; peak to peak height) (nm)	33	23	6.9	9.9
평균 거칠기(R_a ; average roughness) (nm)	3.30	1.90	0.74	0.97
제곱평균 거칠기(R_q ; root mean square roughness) (nm)	4.3	2.4	0.9	1.2

[0165] 표 1을 참고하면, 실시예들의 제2 양극 활물질은 비교예들의 제2 양극 활물질에 비하여 더 높은 최대 거칠기, 평균 거칠기 및 제곱평균 거칠기 값을 나타낸다는 것을 확인할 수 있다.

[0166] 평가예 2: 비표면적 평가

[0167] 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2의 양극 활물질에 대해 비표면적을 측정하여 그 결과를 아래 표 2에 나타내었다. 비표면적은 물리적 흡착 및 화학적 흡착 현상 및 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법을 이용하여 측정하였다. 즉, 제조된 활물질 무게를 측정한 후, 이 활물질 표면에 질소를 흡착시켜 흡착된 질소 가스 양을 측정한 후, BET 계산식을 이용하여 비표면적을 구하였다.

표 2

[0168]

	BET 비표면적 (m^2/g)
실시예 1	0.3758
실시예 2	0.3582
비교예 1	0.2529
비교예 2	0.2590

[0169]

표 2를 참고하면, 실시예 1 및 실시예 2의 경우, 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 전체의 비표면적이 비교예들에 비하여 상승한 것을 확인할 수 있다.

[0170]

평가예 3: 충방전 효율 및 수명 특성

[0171]

실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2의 코인하프셀 각각을 정전류(0.2 C) 및 정전압(4.25 V, 0.05 C cut-off) 조건에서 충전시켜 충전 용량을 측정하고, 10 분간 휴지하고 정전류(0.2 C) 조건하에서 3.0 V가 될 때까지 방전시켜 방전 용량을 측정한다. 충전 용량에 대한 방전 용량의 비율을 효율로 나타낸다. 결과는 아래 표 3에 나타내었다.

[0172]

또한, 초기 충방전 실시 후 45℃에서 1C로 50회 충방전을 반복하여 50회에서의 방전 용량을 측정하고, 초기 방전 용량 대비 50회 방전 용량의 비율(%)을 용량 유지율, 즉 수명 특성으로 표 3에 나타낸다.

표 3

[0173]

	충전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)	효율(%)	50사이클 용량 유지율(%)
실시예 1	237.7	213.7	89.9	95.0
실시예 2	238.3	210.8	88.5	97.2
비교예 1	236.9	206.3	87.2	94.8
비교예 2	233.8	200.1	85.5	94.3

[0174]

상기 표 3을 참고하면, 실시예 1 및 2의 경우, 제1 양극 활물질과 제2 양극 활물질에 개별적으로 코발트 코팅하여 소성한 비교예 1 및 2에 비하여, 방전 용량이 증가하고 충방전 효율이 개선되었으며, 고온 수명 특성 역시 향상되었다는 것을 확인할 수 있다. 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

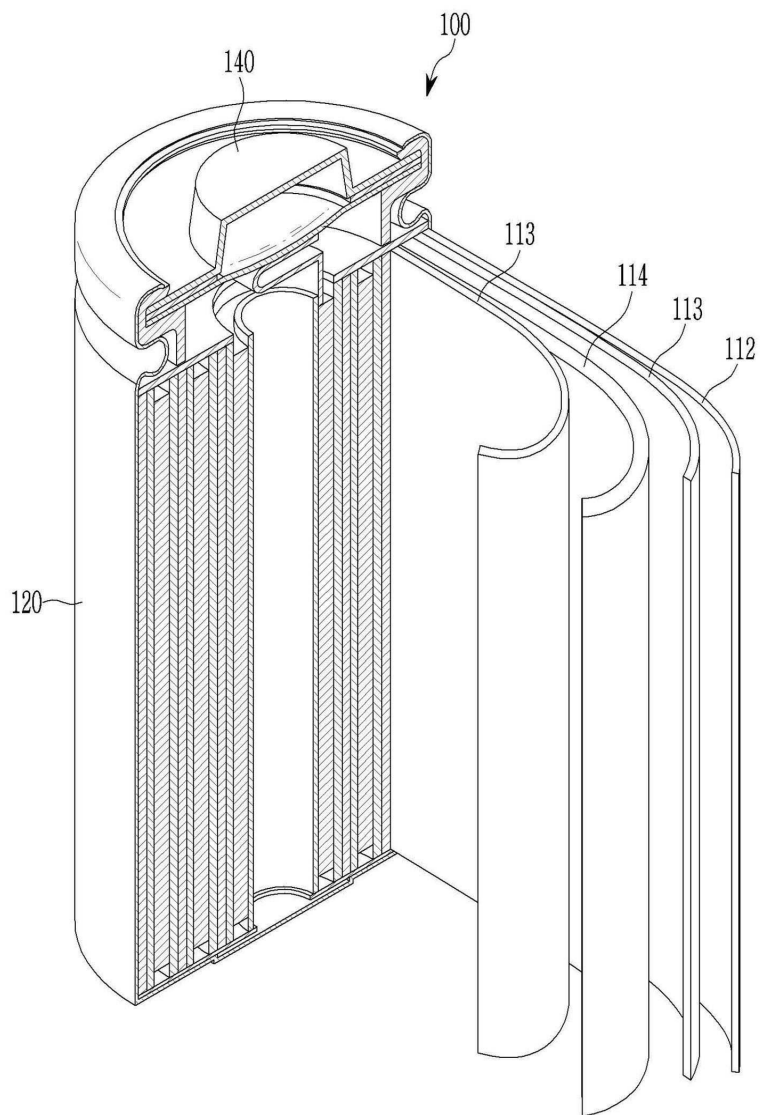
부호의 설명

[0175]

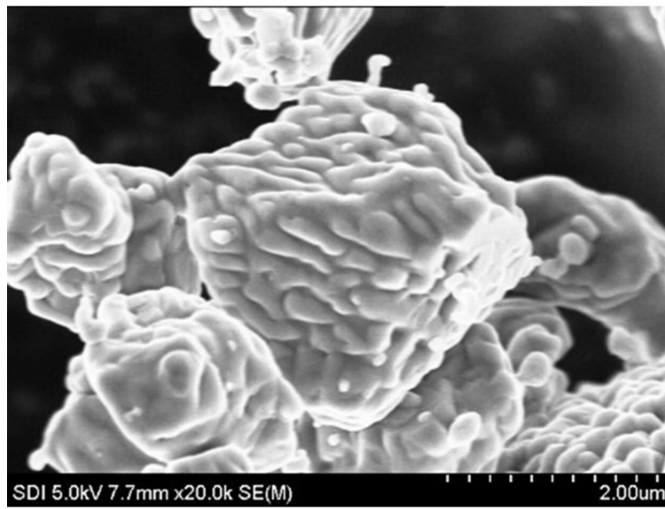
100: 리튬 이차 전지 112: 음극
113: 분리막 114: 양극
120: 전지 용기 140: 봉입 부재

도면

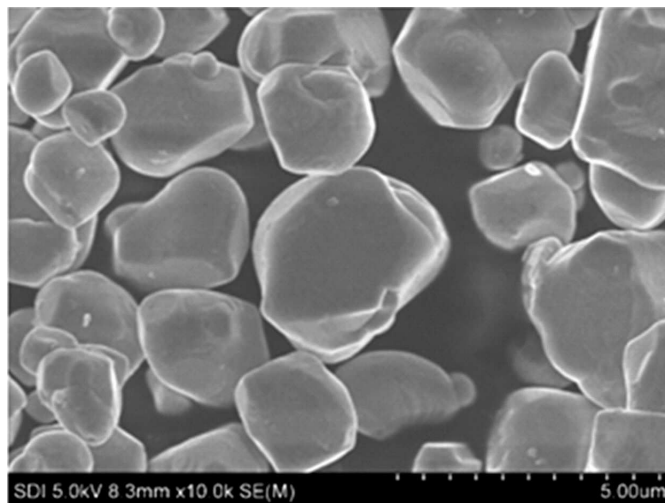
도면1



도면2



도면3



도면4

