



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월08일

(11) 등록번호 10-2274784

(24) 등록일자 2021년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0116001

(22) 출원일자 2019년09월20일

심사청구일자 2019년09월20일

(65) 공개번호 10-2020-0033764

(43) 공개일자 2020년03월30일

(30) 우선권주장

1020180112662 2018년09월20일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100004025 A

KR1020160063912 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 626호

조창흠

서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토관 706호

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 5 항

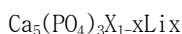
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 표면 코팅된 양극 활물질을 갖는 리튬 이차전지용 양극 재료, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

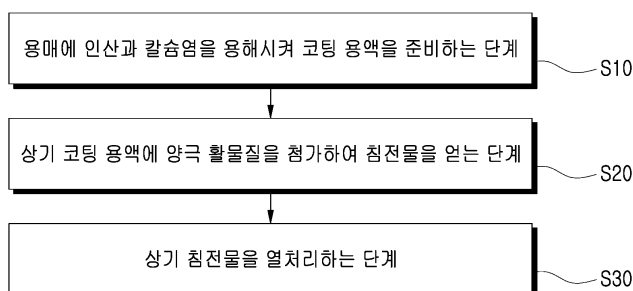
(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 이차전지용 양극재료를 제공한다. 상기 이차전지용 양극 재료는 양극 활물질 입자 및 상기 양극 활물질 입자의 표면 상에 위치하고 하기 화학식 1로 표시된 물질을 함유하는 표면 코팅층을 포함하는 것으로, 하기 화학식 1에서, X는 OH, F 또는 Cl이고, x는 0 내지 1일 수 있다.

[화학식 1]



대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711065342
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원
연구과제명	휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구
기 여 율	33/100
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2018.02.04 ~ 2019.02.03

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711068935
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(미래부)
연구과제명	에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발
기 여 율	33/100
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711060327
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(미래부)
연구과제명	해수에 포함된 리튬자원의 고순도 정제를 통한 리튬자원 공급문제 해결에 관한 기술 개발
기 여 율	34/100
과제수행기관명	세종대학교
연구기간	2017.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

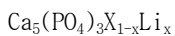
청구항 6

용매에 인산과 칼슘염을 용해시켜 코팅 용액을 준비하는 단계;

상기 코팅 용액에 양극 활물질을 첨가하여, 상기 인산, 상기 칼슘염, 및 상기 양극 활물질 표면 상의 잔류 리튬 금속 화합물의 반응을 통해 상기 양극 활물질 표면 상에 칼슘리튬인산염이 형성된 침전물을 얻는 단계; 및

상기 침전물을 열처리하여 상기 양극 활물질 표면 상의 상기 칼슘리튬인산염을 하기 화학식 1로 표시된 물질을 함유하는 표면 코팅층으로 변화시키는 단계를 포함하는 이차전지용 양극 재료 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, X는 OH, F 또는 Cl이고, x는 0 내지 1이다.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 용매는 물, 정제수, 증류수를 포함하는 이차전지용 양극 재료 제조방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 열처리는 200 내지 290℃의 온도에서 수행되는 이차전지용 양극 재료 제조방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 코팅 용액에 양극 활물질을 첨가하여 침전물을 얻는 단계 이후, 상기 침전물을 건조하는 단계를 더 포함하는 이차전지용 양극 재료 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 건조는 50 내지 100℃의 온도에서 수행되는 이차전지용 양극 재료 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전 뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전 원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극 활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 전해질과의 반응에 의해 열화되는 등 다소 부족한 신뢰성을 나타내고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 안정성이 개선된 이차전지용 활물질 및 이를 포함하는 이차전지를 제공함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 실시예는 이차전지용 양극재료를 제공한다. 상기 이차전지용 양극 재료는 양극 활물질 입자 및 상기 양극 활물질 입자의 표면 상에 위치하고 하기 화학식 1로 표시된 물질을 함유하는 표면 코팅층을 포함하는 것으로, 하기 화학식 1에서, X는 OH, F 또는 Cl이고, x는 0 내지 1일 수 있다.

[0007] [화학식 1]

[0008] $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}_{1-x}\text{Li}_x$

[0009] 상기 양극 활물질은 화학식 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M})_{1-x}\text{O}_2$ 으로 나타내어지는 것으로, 상기 화학식에서, M은 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Bi 또는 Mn이고, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$ 일 수 있다.

[0010] 상기 표면 코팅층의 두께는 0.1 내지 100nm일 수 있다.

[0011] 상기 화학식 1로 나타내어지는 표면 코팅층은 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{Li}_x$, 및 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})_{1-x}\text{Li}_x$ 중 적어도 하나를 함유하는 층일 수 있다.

[0012] 상기 표면 코팅층은 비행시간-이차 이온 질량 분석법(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry,ToF-SIMS) 분석에서 CaPOH_x^- ($x = 3$ 또는 4) 피크 및 LiCaPOH_y^- ($y = 0, 1, 2, 3$, 또는 4) 피크 중 적어도 하나를 나타내는 것일 수 있다.

[0013] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 실시예는 이차전지용 양극 재료 제조방법을 제공한다. 상기 이차전지용 양극 재료 제조방법은 용매에 인산과 칼슘염을 용해시켜 코팅 용액을 준비하는 단계, 상기 코팅 용액에 양극 활물질을 첨가하여 침전물을 얻는 단계 및 상기 침전물을 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0014] 상기 용매는 물, 정제수, 증류수를 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 열처리는 200 내지 290℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0016] 상기 코팅 용액에 양극 활물질을 첨가하여 침전물을 얻는 단계 이후, 상기 침전물을 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 건조는 50 내지 100℃의 온도에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0017] 상술한 바와 같이 본 발명의 실시예에 따라, 표면 처리를 통해 안정성이 향상된 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0018] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 재료 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 및 비교예들에 따른 리튬 화합물의 XRD 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물의 열중량분석(Thermogravimetric Analyzer, TG) 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물을 이용한 전극의 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6a는 본 발명의 화학 안정성 실험에 1에 따른 펠렛의 XRD 결과를 나타낸 그래프들이다.
- 도 6b는 본 발명의 화학 안정성 실험에 2에 따른 펠렛의 XRD 결과를 나타낸 그래프들이다.
- 도 6c 및 6d는 각각 화학 안정성 실험에 1 및 2에서 이용된 하이드록시 아파타이트, 플루오르 아파타이트의 구조를 나타낸 모식도이다.
- 도 7a 및 7b는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질의 SEM 매핑을 나타낸 이미지들이다.
- 도 7c는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질의 TEM 매핑을 나타낸 이미지들이다.
- 도 8은 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질(treated) 및 비교예에 따른 양극 활물질(bare)의 XRD 결과를 나타낸 그래프들이다.
- 도 9는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질(treated) 및 비교예에 따른 양극 활물질(bare)의 표면에 대한 ToF-SIMS(Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10, 도 11 및 도 12는 전지 제조예(treated) 및 전지 비교예(bare)에 따른 전지들의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 13은 전지 제조예에 따른 전지의 충방전 사이클 이후 양극 활물질의 XRD 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [0022] 본 명세서에서 "X 내지 Y"에 대한 범위를 기재한 경우에는, X와 Y 사이의 모든 수 또한 함께 기재된 것으로 해석되어야 한다. 일 예로서, 1 내지 10의 범위가 기재되어 있는 경우, 1과 10뿐 아니라 그 사이에 있는 수 즉, 정수 및 소수가 모두 기재된 것으로 해석해야 할 것이다.
- [0023] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0024] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지를 나타낸 개략도이다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 이차전지(100)는 리튬이 탈삽입될 수 있는 음극 활물질을 구비하는 음극, 위에서 설명한 양극 활물질을 함유하는 양극 및 음극과 양극 사이에 배치된 전해질(160)을 포함하는 것일 수 있다. 음극 활물질층(120)과 음극 집전체(110)를 음극으로, 양극 활물질층(140)과 양극 집전체(150)를 양극으로 명명할 수 있다. 자세하게는, 음극 활물질층(120), 양극 활물질층(140), 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터(130)를 포함하며, 음극 활물질층(120)과 세퍼레이터(130) 사이, 및 양극 활물질층(140)과 세퍼레이터(130) 사이에는 전해질(160)이 배치 또는 충전될 수 있다. 또한, 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(110) 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질층(140)은 양극 집전체(150) 상에 배치될 수 있다.
- [0029] <양극>
- [0030] 양극을 얻기 위하여, 양극 활물질을 준비할 수 있다. 양극 활물질은 리튬을 가역적으로 삽입 및 탈리시키는 입자로서, 리튬-전이금속 산화물일 수 있다. 리튬-전이금속 산화물은 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있으며, 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ ($0.5 \leq x < 1$), LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있다.
- [0031] 일 예로서, 양극 화합물을 화학식 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M})_{1-x}\text{O}_2$ 으로 나타내어지는 것으로, M은 Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Al, Ga, In, Sn, Bi 또는 Mn일 수 있다. 또한, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$ 일 수 있다. 자세하게는, 양극 활물질은 $[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 표면 코팅층은 양극 활물질 입자의 표면 상에 위치하고 하기 화학식 1로 표시된 인산 화합물을 함유하는 것일 수 있다.
- [0033] [화학식 1]
- [0034] $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{X})_{1-x}\text{Li}_x$
- [0035] 상기 화학식 1에서, X는 OH, F 또는 Cl, x는 0 내지 1일 수 있다.
- [0036] 자세하게는, 표면 코팅층은 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{Li}_x$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl})_{1-x}\text{Li}_x$ 또는 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})_{1-x}\text{Li}_x$ 를 함유하는 것으로, 특히, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{1-x}\text{Li}_x$, 및 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})_{1-x}\text{Li}_x$ 중 적어도 하나를 함유하는 것일 수 있다(여기서, x는 0 내지 1). 즉, 표면 코팅층은 하이드록시 아파타이트, 플루오로 아파타이트, 또는 클로로 아파타이트를 함유하며, 상기 아파타이트는 리튬이 도핑된 것일 수 있다.
- [0037] 또한, 표면 코팅층은 비행시간-이차 이온 질량 분석법(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry,ToF-SIMS) 분석에서 CaPOH_x^- ($x = 3$ 또는 4) 피크 및 LiCaPOH_y^- ($y = 0, 1, 2, 3$, 또는 4) 피크 중 적어도 하나를 나타낼 수 있다.
- [0038] 표면 코팅층은 양극 활물질 입자의 표면 상에 층상(layered) 구조로 형성되는 것일 수 있으며, 아일랜드(island) 형태로 부착되는 것일 수 있다. 여기서, 아일랜드 형태란 소정의 부피를 갖는 반구형, 비구형, 또는 비정형의 형상이 불연속적으로 위치하는 형태를 의미하는 것일 수 있다.
- [0039] 이러한 표면 코팅층은 양극 활물질을 보호하는 역할을 수행함으로써, 안정성을 개선하는 것일 수 있다. 또한,

표면 코팅층은 리튬이 도핑된 것으로서, 리튬 금속 이온의 이동을 방해하지 않는 것일 수 있다.

[0040] 표면 코팅층의 두께는 0.1 내지 100 nm, 일 예로서, 1 내지 80nm, 더 자세하게는, 5 내지 20nm일 수 있다. 표면 코팅층의 두께가 지나치게 두꺼우면 전극의 단위 부피당 활성 리튬의 양이 감소하게 되어, 이를 포함하는 이차 전지의 용량 저하를 유발할 수 있다. 또한, 표면 코팅층의 두께가 지나치게 얇으면, 활물질과 전해질과의 부반응을 억제하는 효과가 미미하게 작용할 수 있다. 따라서, 상기의 두께 범위를 만족하는 것일 수 있다.

[0042] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 재료 제조방법을 나타낸 순서도이다.

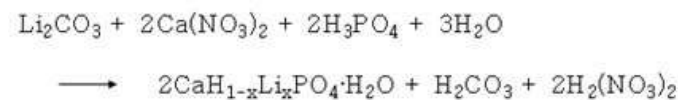
[0043] 도 2를 참조하면, 용매에 인산과 칼슘염을 용해시켜 코팅 용액을 준비하는 단계(S10)를 포함할 수 있다

[0044] 용매는 물일 수 있다. 자세하게는, 증류수, 정제수일 수 있으며, 바람직하게는 탈이온수일 수 있다. 인산은 H_3PO_4 일 수 있다. 상기 칼슘염은 질산칼슘, 염화칼슘, 칼슘 아세테이트, 황화칼슘, 또는 이들 중 둘 이상의 조합일 수 있다. 이러한 칼슘염은 상기 처리용액이 약산성을 나타낼 수 있도록 하는 약산성화가 가능한 산성원료일 수 있다.

[0045] 상기 코팅 용액에 양극 활물질을 첨가하여 침전물을 얻는 단계(S20)를 포함할 수 있다.

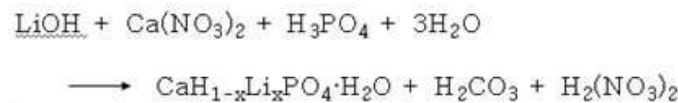
[0046] 일 예로서, 코팅 용액 내 인산 및 칼슘염은 양극 활물질에 의한 잔류 리튬 금속 화합물과 반응하여, 하기의 반응식 1 및/또는 반응식 2를 통해 침전물인 칼슘리튬인산염을 형성할 수 있다. 그러나, 하기의 반응에 한정되는 것은 아니다.

[0047] [반응식 1]



[0048]

[0049] [반응식 2]



[0050]

[0051] 자세하게는, 리튬-전이금속 산화물인 양극 활물질의 표면 상에는 전이금속과 산화물을 형성하지 못하고 잔류하는 리튬 금속 산화물이 존재할 수 있다. 잔류 리튬 금속 화합물은 일 예로서, 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬($LiOH$) 등 일 수 있다. 이러한 잔류 리튬 금속 화합물은 이차전지 내에서 전해질 내 물질과 반응할 수 있다. 이에 의하여 얻어진 반응물은 양극 활물질의 표면 상에 축적될 수 있으며, 리튬 금속 이온의 이동을 방해할 수 있다. 일 예로서, 잔류 리튬 금속 화합물은 전해질 내의 불산 등과 반응하여 플루오르리튬(LiF)를 생성할 수 있다.

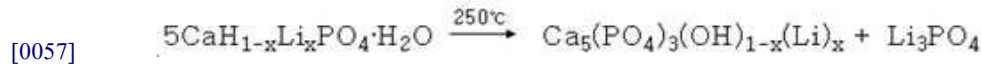
[0052] 그러나, 본 발명에 따라, 잔류 리튬 금속 화합물은 표면 코팅층을 형성하는 과정에서 소모됨에 따라 전해질과의 부반응에 따른 양극 활물질의 열화를 억제할 수 있다.

[0053] 상기로부터 얻어진 침전물은 건조하는 단계(미도시)를 더 수행할 수 있다. 건조는 50 내지 100℃, 일 예로서, 60 내지 95℃, 다른 예로서, 70 내지 90℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 침전물은 열처리 하기 전에 열처리 수행 온도보다 낮은 온도에서 건조하는 단계를 더 포함함으로써, 본 발명에 따른 물질을 함유하는 표면 코팅층을 얻는 것일 수 있다.

[0054] 상기 침전물을 열처리하는 단계(S30)를 포함할 수 있다. 상기 열처리 단계를 통해 양극 활물질 입자의 표면에 표면 코팅층이 형성될 수 있으며, 상기 표면 코팅층은 하이드록시 아파타이트, 플루오로 아파타이트, 또는 클로로 아파타이트를 함유하며, 상기 아파타이트는 리튬이 도핑된 것일 수 있다.

[0055] 일 예로서, 상기 반응식 1 및/또는 2로부터 얻어진 침전물인 칼슘리튬인산염은 열처리함으로써, 하기의 반응식 3을 통해 상기 화학식 1로 표시된 물질을 형성할 수 있다.

[0056] [반응식 3]



[0058] 열처리는 200 내지 290℃, 일 예로서, 230 내지 280℃의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 자세하게는, 240 내지 260℃의 온도에서 1시간 내지 3시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 범위를 만족하는 경우에, 잔류 리튬 금속 화합물을 포함하지 않으면서 본 발명에 따른 물질을 함유하는 표면 코팅층을 얻는 것일 수 있다.

[0060] 이와 같이 얻어진 표면 코팅층을 함유하는 양극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0061] 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬롯다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0063] <음극>

[0064] 음극활물질은 리튬 이온을 탈삽입하거나 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료등을 사용하여 형성할 수도 있다.

[0065] 음극활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 음극 재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합제는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0066] 음극 재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극 재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬롯다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0068] <전해질>

[0069] 전해질은 리튬염일 수 있다. 리튬염은 리튬퍼클로로레이트(LiClO₄), 리튬테트라플루오르보레이트(LiBF₄), 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF₆), 리튬트리플루오르메탄설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF₆), 리튬트리플루오르메탄설포닐아미드(Li(CF₃SO₂)₂N), 또는 이들의 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 이들 중에서도 불소를 포함하는 전해질을 사용할 수 있다. 또한, 전해질을 유기 용매에 용해시켜 비수전해액으로서 이용할 수 있다. 유기 용매로는, 예를 들면 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 이소프로필메틸카르보네이트, 비닐렌카르보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포탄 등의 황 함유 화합물; 또는 상기

한 유기 용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0070] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 나트륨 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0072] <세퍼레이터>

[0073] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm 일 수 있다.

[0075] <알칼리 금속 이차 전지의 제조 방법>

[0076] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 이차전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0078] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0080] [실험예들]

[0081] 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 제조예

[0082] 100ml의 탈 이온수에 코팅 원료인 인산과 칼슘 나이트레이트를 1:1의 몰 비로 첨가한 후 충분히 교반하여 용액을 얻었다. 이 후, 리튬 화합물인 탄산리튬(Li_2CO_3)을 코팅 원료와 1:0.5의 몰 비로 용액 내에 넣어주었으며, 용액의 양은 양극 재료와 동일한 중량으로 하였다. 이 때, 얻어진 침전물을 충분히 건조하고, 250℃도에서 2시간 동안 열처리하여, 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물로 상기 표면 코팅층은 하이드록시 아파타이트($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)를 함유하며 상기 하이드록시 아파타이트는 리튬이 도핑된 것(Li-HAP)을 얻었다.

[0084] 리튬 화합물 비교예 1

[0085] 침전물을 충분히 건조하고, 300℃에서 2시간 동안 열처리한 것을 제외하고는, 상기 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 제조예와 동일하게 제조하였다.

[0087] 리튬 화합물 비교예 2

[0088] 침전물을 충분히 건조하고, 400℃에서 2시간 동안 열처리한 것을 제외하고는, 상기 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 제조예와 동일하게 제조하였다.

[0090] 리튬 화합물 비교예 3

[0091] 침전물을 충분히 건조하고, 열처리를 하지 않은 것을 제외하고는, 상기 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 제조예와 동일하게 제조하였다.

[0093] 도 3은 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 및 비교예들에 따른 리튬 화합물의 XRD 그래프를 나타낸 것이다.

[0094] 도 3을 참조하면, 비교예들에 따른 리튬 화합물은 리튬 화합물의 표면 상에 하이드록시 아파타이트를 함유하는 표면 코팅층이 형성되지 않으나, 제조예에 따른 리튬 화합물은 그 표면 상에 탄산리튬이 검출되지 않는 것으로, 하이드록시 아파타이트를 함유하는 표면 코팅층이 형성되었으며, 또한, 상기 하이드록시 아파타이트는 리튬이 도핑된 것(Li-HAP)을 확인할 수 있다.

[0096] <열적 안정성>

[0097] 도 4는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물의 열중량 분석(Thermogravimetric Analyzer, TG) 결과를 나타낸 그래프이다.

[0098] 자세하게는, 아르곤 분위기 하에서 상온부터 700℃까지 승온시켜 무게 감소율을 측정한 것으로, 도 4를 확인하면, 700℃에서의 무게 감소율은 상온에서의 총 화합물 대비 10%가 채 안되는 것을 알 수 있다. 이에 따라, 본 발명에 따라 표면 코팅층(Li-HAP)이 형성된 리튬 화합물은 열적 안정성이 매우 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0100] <전기화학적 안정성>

[0101] 도 5는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물을 이용한 전극의 순환 전압 전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 측정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0102] 자세하게는, 상기 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물과 super P carbon 도전재 및 PVdF 바인더를 9:0.5:0.5의 중량비로 NMP 내에서 교반하여 전극 활물질 슬러리 조성물을 형성하고, 이 전극 활물질 슬러리 조성물을 알루미늄 호일 집전체 상에 캐스팅 및 건조하여 전극을 형성하였다. 상기 전극을 이용하여 1 mV/s 전압 속도로 스캔하였으며, 도 5를 참조하면, 2.5 내지 4.5 V의 전압 창(voltage window)에서 매우 안정적으로 싸이클 구동이 이루어지는 것을 확인할 수 있다.

[0104] <물리적 안정성>

[0105] 하기의 표 1은 본 발명의 표면 코팅층에 함유된 하이드록시 아파타이트의 기계적 성질을 정리한 것이다.

[0106] [표 1]

	Hydroxyapatite	Stainless Steel	Alumina
Moh's hardness	5	5.5-6.3	9
Tensile strength (Mpa)	40-300	465-950	270-500
Elastic modules (GPa)	80-120	200	380-410
Fracture toughness (MPa)	0.6-1	55-95	5-6

[0107]

[0109] <화학 안정성>

[0110] 화학 안정성 실험예 1-1

[0111] 상기 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 1g을 펠렛화하여, 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이메틸 카보네이트(DMC)의 혼합 용매에 1M LiPF₆가 용해되고 전해질 총 중량 대비 2 중량비의 비닐렌 카보네이트(VC)를 포함하는 용액을 준비하였다. 상기로부터 얻어진 용액 10g에 0.1g의 물을 첨가하고, 이를 1주일동안 보관한 후, 펠렛을 수고하고 건조시켰다.

[0113] 화학 안정성 실험예 1-2

[0114] 0.1g의 물 대신에 0.1g의 불산(HF)을 첨가한 것을 제외하고는 화학 안정성 실험예 1-1과 동일한 방법으로 펠렛을 얻었다.

[0116] 도 6a는 본 발명의 화학 안정성 실험예 1에 따른 펠렛의 XRD 결과를 나타낸 그래프들이다.

[0117] 화학 안정성 실험예에 이용된 용액은 전지 내에 포함되는 전해질과 동일한 조성인 것으로, 용액 내에 물을 더욱 포함시켜, 본 실험으로 전지의 사이클 초기 상태를 구현할 수 있다. 도 6a를 참조하면, 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물은 물을 첨가하기 전과 비교하여 XRD 상 매우 유사한 피크들을 갖는 것임을 확인할 수 있다. 이는, 표면 코팅층을 포함하는 리튬 화합물은 물과 반응하여도 분해되지 않는 것을 의미할 수 있으며, 즉, 표면 코팅층은 하이드록시 아파타이트를 함유함으로써 물에 대하여 안정성을 갖는 것일 수 있다.

[0118] 또한, 용액 내에 불산을 더욱 포함시킴으로써, 본 실험으로 전지가 구동됨에 따라 전해질염이 분해되어 전해질 내에 불산이 형성된 상태를 구현할 수 있다. 도 6a를 참조하면, 표면 코팅층 내에 함유된 하이드록시 아파타이트는 대부분 불산과 반응하여 플루오르 아파타이트로 변화되는 것을 확인할 수 있다.

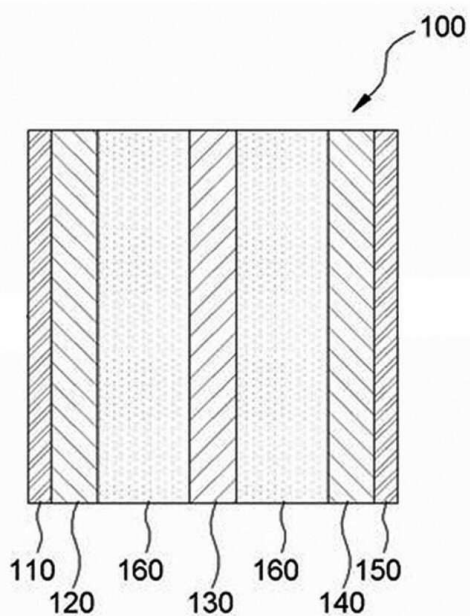
[0120] 화학 안정성 실험예 2-1

- [0121] 하이드록시 아파타이트 대신, 플루오르 아파타이트를 함유하는 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 1g을 이용한 것을 제외하고는 화학 안정성 실험에 1-1과 동일한 방법으로 펠렛을 얻었다.
- [0123] 화학 안정성 실험에 2-2
- [0124] 하이드록시 아파타이트 대신, 플루오르 아파타이트를 함유하는 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물 1g을 이용한 것, 0.1g의 물 대신에 0.1g의 불산을 첨가한 것을 제외하고는 화학 안정성 실험에 1-1과 동일한 방법으로 펠렛을 얻었다.
- [0126] 도 6b는 본 발명의 화학 안정성 실험에 2에 따른 펠렛의 XRD 결과를 나타낸 그래프들이다.
- [0127] 도 6b를 참조하면, 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물로 상기 표면 코팅층이 플루오르 아파타이트를 함유하는 경우 역시, 물과 불산에 노출되더라도, 노출되기 전과 비교하여 XRD 상 리튬 화합물 구조의 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.
- [0128] 도 6c 및 6d는 각각 화학 안정성 실험에 1 및 2에서 이용된 하이드록시 아파타이트, 플루오르 아파타이트의 구조를 나타낸 모식도이다.
- [0129] 즉, 도 6a와 6b를 참조하면, 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물로 상기 표면 코팅층이 하이드록시 아파타이트를 함유하는 경우, 이차전지가 구동됨에 따라 전해질염의 분해에 의하여 불산에 노출되어, 표면 코팅층 내 하이드록시 아파타이트의 일부가 불화되어 플루오르 아파타이트를 형성할 수 있다. 이 때, 표면 코팅층 내 플루오르 아파타이트가 포함되더라도, 여전히 표면 코팅층이 형성된 리튬 화합물은 물과 산 성분에서 상당히 안정적일 것임을 예상할 수 있다.
- [0130]
- [0131] 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질 제조예
- [0132] 100ml의 탈 이온수에 코팅 원료인 인산과 칼슘 나이트레이트를 1:1의 물 비로 첨가한 후 충분히 교반하여 용액을 얻었다. 이 후, 양극 활물질인 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.5}]\text{O}_2$ 를 코팅 원료와 1:0.5의 중량 비로 용액 내에 넣어주었으며, 용액의 양은 양극 재료와 동일한 중량비로 하였다. 이 때, 얻어진 침전물을 80℃에서 충분히 건조하고, 250℃에서 2시간 동안 열처리하여, 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질을 얻었다.
- [0134] 양극 활물질 비교예
- [0135] 양극 활물질로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.5}]\text{O}_2$ 를 이용하였으며, 표면 코팅층을 형성하기 위한 표면 처리를 하지 않은 것이다.
- [0137] 도 7a 및 7b는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질의 SEM 매핑을 나타낸 이미지들이다. 또한, 도 7c는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질의 TEM 매핑을 나타낸 이미지들이다.
- [0139] 도 8은 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질(treated) 및 비교예에 따른 양극 활물질(bare)의 XRD 결과를 나타낸 그래프들이다.
- [0140] 도 8을 참조하면, 표면 처리 전의 비교예와 표면 처리 후의 제조예의 XRD 상, 동일한 피크들이 확인되는 것으로 보아, 표면 처리 전후에 활물질 자체의 구조적 차이는 없는 것임을 확인할 수 있다. 한편, 표면 처리에 의하여 형성된 표면 코팅층은 매우 얇은 층이어서, XRD 상으로 나타나지 않을 수 있다.
- [0142] 도 9는 본 발명의 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질(treated) 및 비교예에 따른 양극 활물질(bare)의 표면에 대한 ToF-SIMS(Time-of-Flight secondary ion mass spectrometry) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0143] 도 9를 참조하면, LiOH_x^+ ($x = 1$ 또는 2) 피크 및 LiCO_2^+ 피크의 강도는 표면처리 전의 비교예 대비 표면처리 후의 제조예에서 감소하는 것을 알 수 있다. LiOH_x^+ 피크는 리튬-전이금속 산화물 표면 상의 LiOH에 관련된 것이고, LiCO_2^+ 피크는 리튬-전이금속 산화물 표면 상의 Li_2CO_3 에 관련된 것으로, 표면처리를 통해 리튬-전이금속 산화물 표면 상의 LiOH와 Li_2CO_3 즉, 잔류 리튬 금속 화합물의 양이 감소한 것으로 추정할 수 있다.

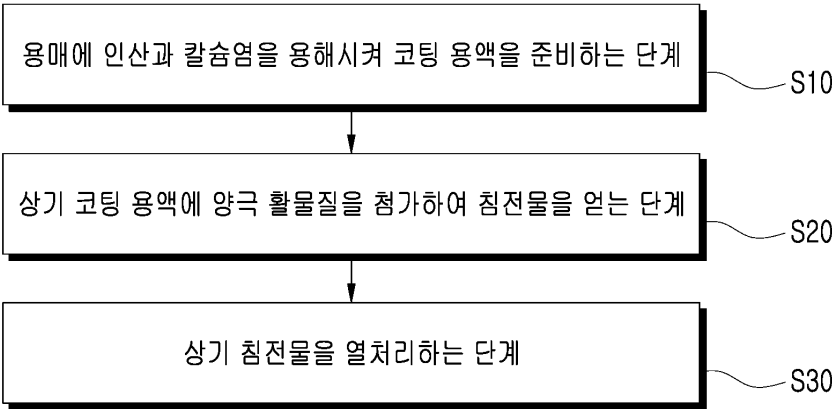
- [0144] 한편, CaPOH_x^- ($x = 3$ 또는 4) 피크 및 LiCaPOH_y^- ($y = 0, 1, 2, 3$, 또는 4) 피크의 강도는 표면처리 전 대비 표면처리 후에 새롭게 검출된 것을 알 수 있다. 이들 CaPOH_x^- 피크 및 LiCaPOH_y^- 피크는 제조예로부터 얻어진 활물질 표면 상에 형성된 표면 코팅층으로부터 검출된 것으로 추정할 수 있다.
- [0146] 전지 제조예
- [0147] 상기 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질과 super P carbon 도전재 및 PVdF 바인더를 94:3:3의 중량비로 NMP 내에서 교반하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 형성하였다. 이 양극 활물질 슬러리 조성물을 알루미늄 호일 집전체 상에 캐스팅 및 건조하여 양극을 형성하였다.
- [0148] 이 후, 상기 얻어진 양극, 리튬 금속인 음극, 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이메틸 카보네이트(DMC)의 혼합 용매에 1M LiPF_6 가 용해되고 전해질 총 중량 대비 2 중량비의 비닐렌 카보네이트(VC)를 포함하는 전해질, 및 세퍼레이터를 준비하여 이차전지의 통상적인 제조공정에 따라 2032형 코인셀을 제조하였다.
- [0150] 전지 비교예
- [0151] 제조예에 따른 표면 코팅층이 형성된 양극 활물질 대신 비교예에 따른 양극활물질을 이용한 것을 제외하고는 전지 제조예와 동일한 방법으로 전지를 얻었다.
- [0153] 도 10, 도 11 및 도 12는 전지 제조예(treated) 및 전지 비교예(bare)에 따른 전지들의 충방전 특성을 나타낸 그래프이고, 도 13은 전지 제조예에 다른 전지의 충방전 사이클 이후 양극 활물질의 XRD 그래프이다.
- [0154] 도 10을 참조하면, 표면 처리 전의 전지 비교예와 표면 처리 후의 전지 제조예로 인해 나타나는 초기 전지 성능상의 차이는 매우 크게 나타나는 것은 아니나, 비교예 대비 제조예에 따른 전지는 다소 높은 가역성을 나타낸다.
- [0155] 도 11을 참조하면, C-rate를 0.1C에서 5C까지 높여가면서 실험한 결과, 제조예에 따른 전지는 비교예에 따른 전지에 비하여 고율에서도 우수한 방전 용량을 갖는 것임을 확인할 수 있다.
- [0156] 도 12를 참조하면, 3C-rate(1C = 200mAh/g 기준)의 전류 밀도로 용량 평가 실험을 한 결과, 제조예에 따른 전지는 비교예에 따른 전지에 비하여 사이클이 진행됨에 따른 용량저하율이 더욱 작음을 알 수 있으며, 구동가능한 사이클 횟수 역시 훨씬 많아 수명 특성이 향상된 것임을 확인할 수 있다.
- [0157] 도 13은, 자세하게는, 비교예 및 제조예에 따른 전지를 3 내지 4.3V의 전압 범위에서 1C로 300사이클 진행시킨 후, 전지들을 분해시켜 양극 활물질의 구조를 측정된 것이다. 비교예에 따른 전극의 양극 활물질 내에서, 초기 활물질의 구조는 1%로 잔존하는 것으로 거의 발견되지 않으며, 리튬이 부족한 상이 99%로 확인할 수 있다. 이에 반해, 제조예에 따른 전극의 경우, 상기 조건의 사이클이 진행된 이후에도 양극 활물질은 초기 활물질의 구조를 91%로 유지하고 있으며, 리튬이 부족한 상을 9% 갖는 것으로, 대부분이 초기 활물질의 상으로 발견되는 것임을 확인할 수 있다.
- [0158] 즉, 표면 코팅층으로 인하여 충방전 간 리튬이온의 이동을 방해하는 부산물의 생성을 억제시킬 수 있고, 양극 활물질의 표면을 보호할 수 있으므로 비교적 양극 활물질의 안정성이 개선되어, 이를 포함하는 이차전지는 수명 특성, 용량 유지율 등 전기화학적 성능이 향상되는 것으로 해석된다.
- [0160] 이상 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 또는 변경시킬 수 있음을 충분히 이해할 수 있을 것이다.

도면

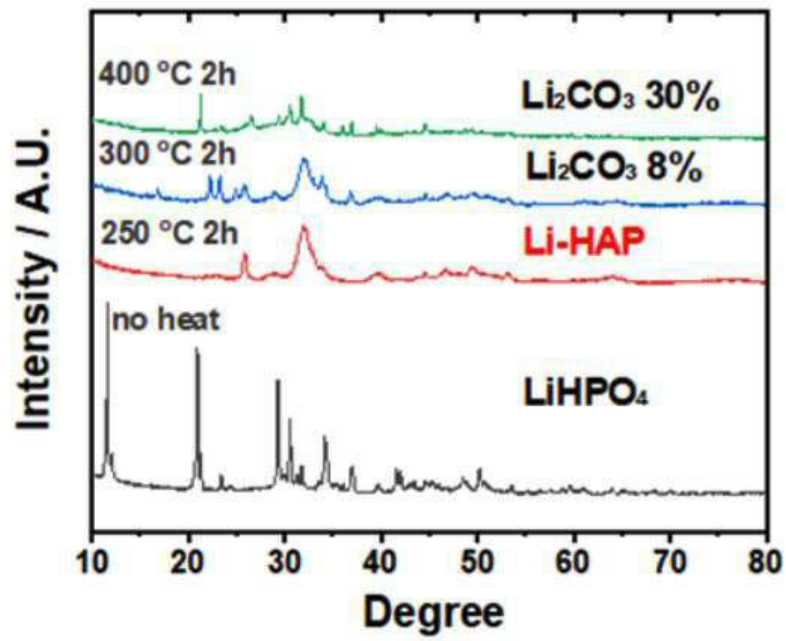
도면1



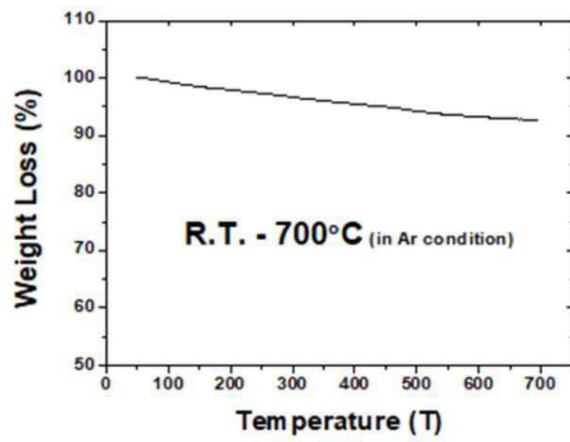
도면2



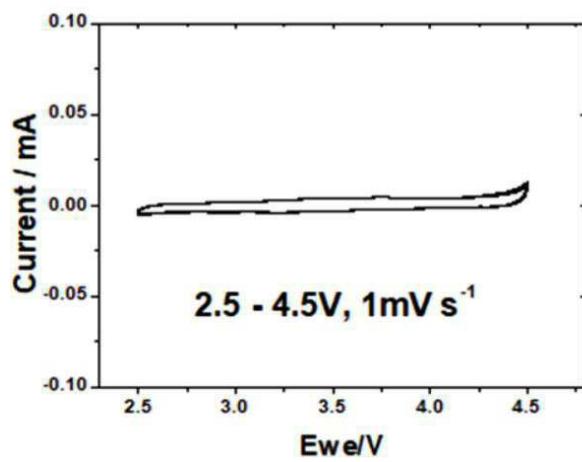
도면3



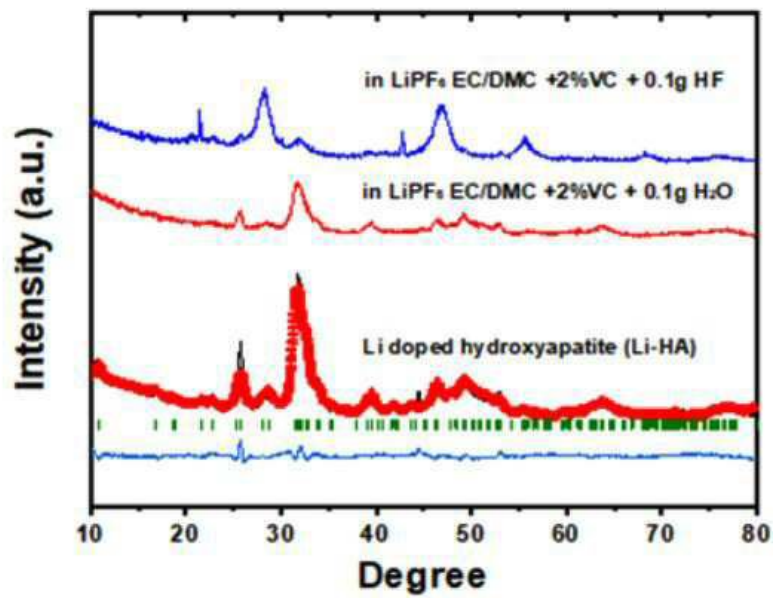
도면4



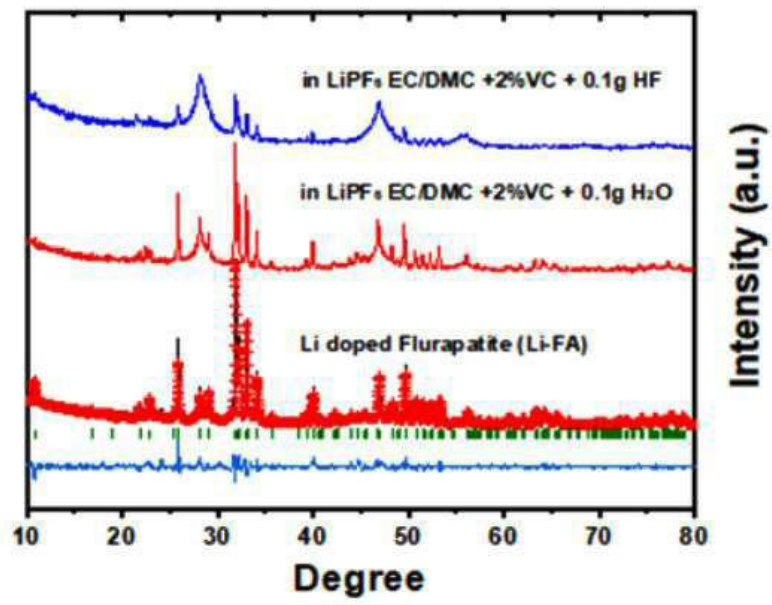
도면5



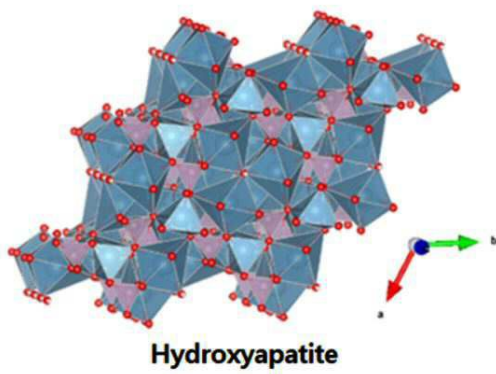
도면6a



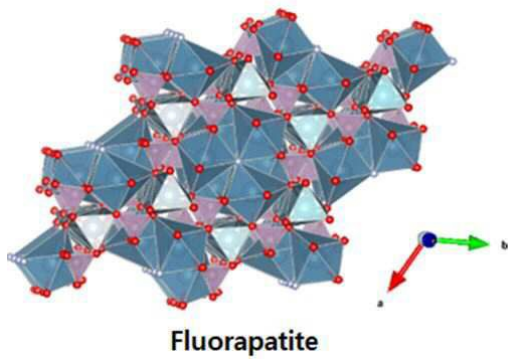
도면6b



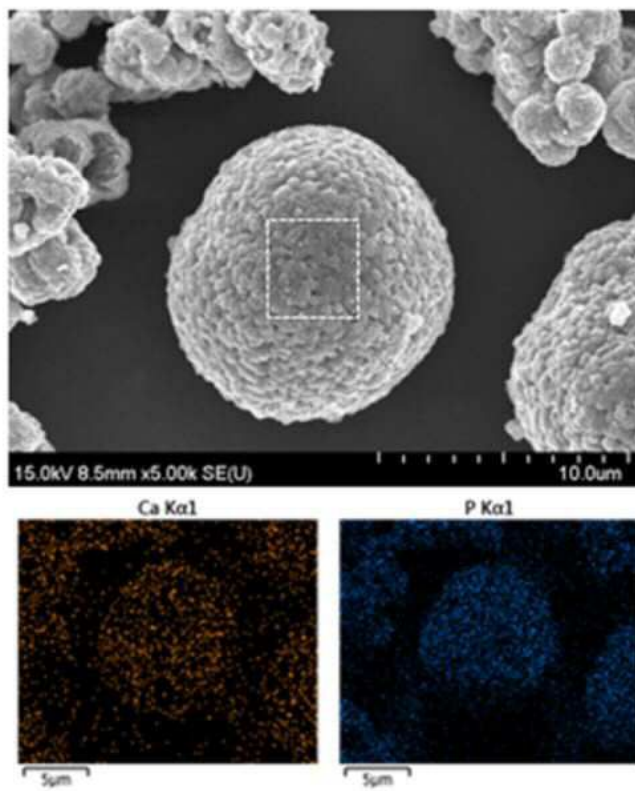
도면6c



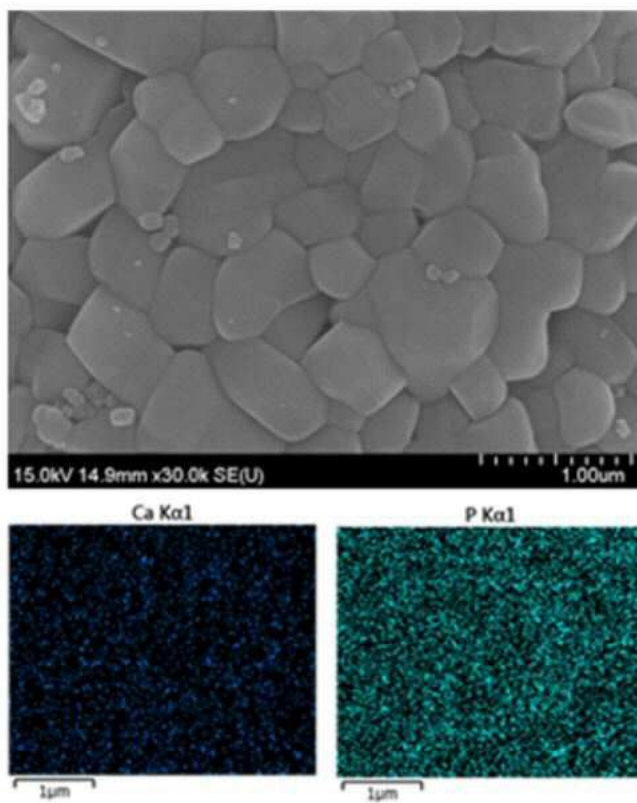
도면6d



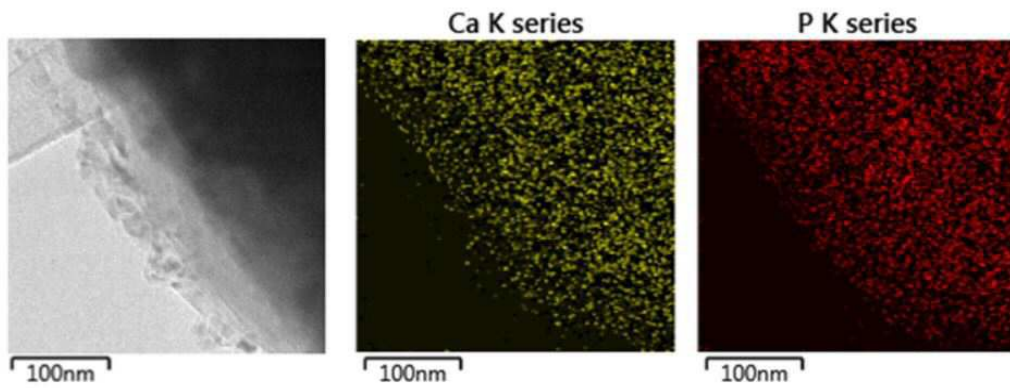
도면7a



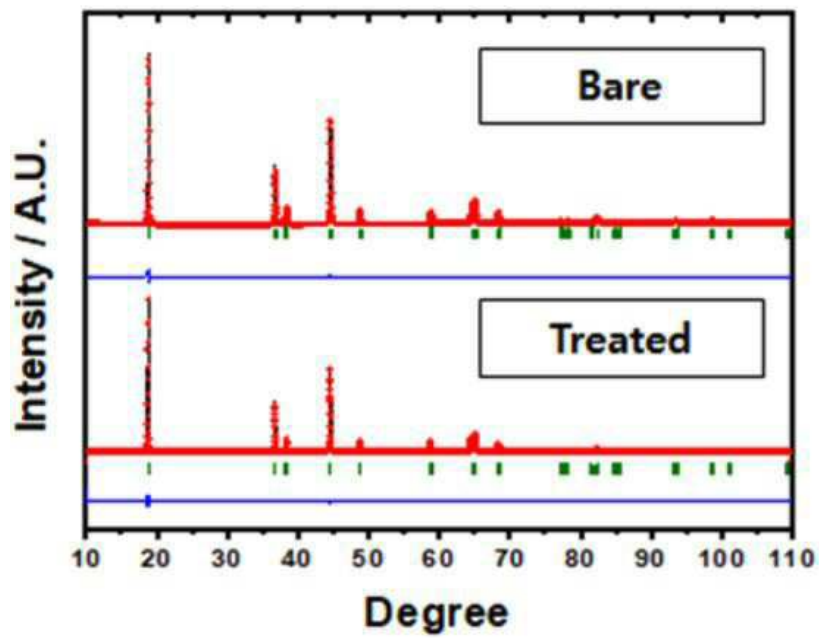
도면7b



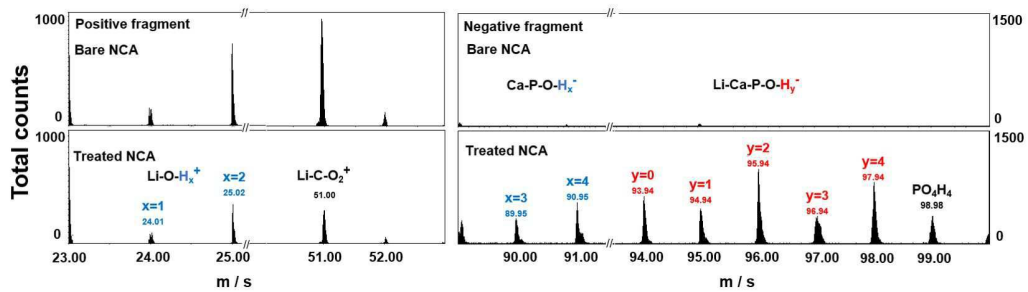
도면7c



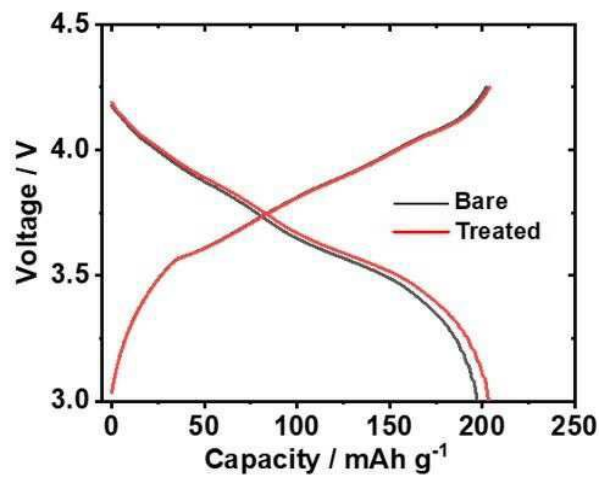
도면8



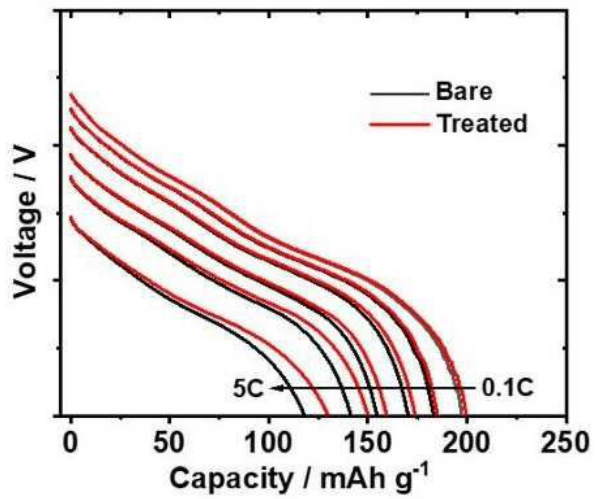
도면9



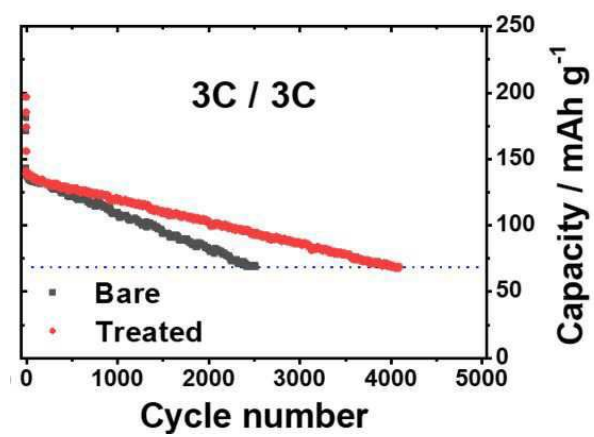
도면10



도면11



도면12



도면13

