(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0017988
(43) 공개일자 2017년02월15일

(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 10-2017-0018028(분할)
(22) 출원일자 2017년02월09일
심사청구일자 2017년02월09일
(62) 원출원 특허 10-2015-0095134
원출원일자 2015년07월03일
심사청구일자 2015년07월24일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

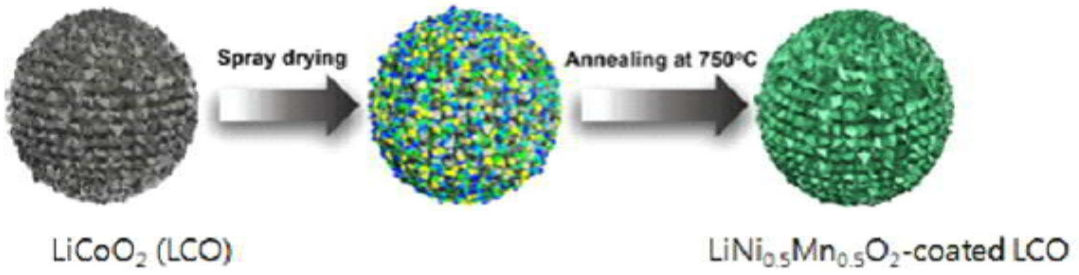
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



[화학식 1]

Li_xCoO_2

(상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이다.)

[화학식 2]

$Li_xNi_yMn_zM_{(1-y-z)}O_2$

(상기 화학식 2에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이고, $0.4 \leq y \leq 0.9$이고, $0.1 \leq z \leq 0.6$이고, M은 Co, Mg, 또는 이들의 조합이다.)

(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10046306
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 그린에너지 소재기술 개발센터 구축사업
연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재(≥1,000 mAh/g) 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2016.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어의 표면에 막 형태로 균일하게 코팅된 코팅층;을 포함하되,

상기 코팅층은, 하기 화학식 2로 표시되는 층간 구조의 화합물을 포함하고,

상기 코어 내 화합물 대비 상기 코팅층 내 화합물의 몰 비율은 0.6 내지 0.8 몰%인 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]

Li_xCoO_2

(상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이다.)

[화학식 2]

$Li_xNi_yMn_zM_{(1-y-z)}O_2$

(상기 화학식 2에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이고, $0.4 \leq y \leq 0.9$이고, $0.1 \leq z \leq 0.6$이고, M은 Co, Mg, 또는 이들의 조합이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 2에서,

$y + z = 1$ 인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2에서,

$0.5 \leq y$ 인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 1 내지 50 nm 인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질의 입경은 5 내지 50 ㎛ 인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하며,

상기 양극은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 양극은,

집전체, 상기 집전체 표면에 형성된 양극 활물질층, 및 상기 양극 활물질층 표면에 위치하는 금속 산화물층을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 금속 산화물층은, Al_2O_3, ZrO_2, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 리튬 이차 전지.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 금속 산화물층의 두께는 1 내지 50 nm 인 것인 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 리튬 이차 전지는 양극 및 음극에서 가역적으로 리튬 이온의 삽입과 탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기에너지를 생성한다. 수회 충방전이 가능한 리튬 이차 전지는 소형 전자기기부터 전기자동차까지 수요가 급격하게 증가하고 있다. 그래서 전지의 성능을 크게 좌우하는 양극 소재에 대한 고에너지·고출력 밀도, 수명 특성 더불어 고온에서의 안정성과 같은 특성을 개량하기 위해서, 각종 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 일반적으로 현재 사용되는 $LiCoO_2$는 Li 양이 적을수록 더 불안정하며, 과충전시 전이금속의 산화환원반응 대신 코발트와 결합되어 있는 산소의 구조로부터 급격한 탈리는 폭발할 수 있는 가능성을 높이게 된다.

[0005] 또한 고온에서는 충/방전 시 전지 내부에서 수분이나 기타 영향에 의한 전해액과의 부반응으로 인해 부풀음 현상이 나타난다는 문제점도 있다. 그러므로 고전압·고온에서는 표면부터의 이러한 열화는 더욱 심화되므로 대

용량 이차 전지 적용에 큰 제약이 된다.

[0006] 이런 문제에 대한 해결책으로 $LiCoO_2$계에 다른 전이금속(Al, Mn, Zn 등) 또는 Mg을 치환하여 고온 안정성을 높이이려 하였으나, 4.35V이상에서는 효과가 없는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 종래의 기술은 용량의 큰 감소 없이 4.45V 이상의 고전압대에서도 고출력특성, 고온특성, 및 열적 안정성의 확보를 동시에 이룰 수 있는 방법이 전혀 개시되어 있지 않다.

[0009] 이에 4.45V의 높은 충전 전압에서의 구조적으로 안정한 양극 활물질을 제공하고, 이 물질을 포함하여 고온에서의 수명 특성 및 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하고자 하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

[0013] Li_xCoO_2

[0014] (상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이다.)

[0015] [화학식 2]

[0016] $Li_xNi_yMn_zM_{(1-y-z)}O_2$

[0017] (상기 화학식 2에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이고, $0.4 \leq y \leq 0.9$이고, $0.1 \leq z \leq 0.6$이고, M은 Co, Mg, 또는 이들의 조합이다.)

[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 몰비율은, 0.5 내지 1몰%일 수 있다.

[0019] 상기 화학식 2에서, $y + z \leq 1$ 일 수 있다.

[0020] 상기 화학식 2에서, $0.5 \leq y$ 일 수 있다.

[0021] 상기 코팅층의 두께는 1 내지 50 nm 일 수 있다.

[0022] 상기 양극 활물질의 입경은 5 내지 50 μm 일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어 물질을 준비하는 단계; Li 원료 물질, Ni 원료 물질, Mn 원료 물질, 및 M 원료 물질을 Li : Ni : Mn : M = x : y : z : (1-y-z) 몰비로 준비하여 코팅 용액을 제조하는 단계; (단, $0.8 \leq x \leq 1.2$이고, $0.4 \leq y \leq 0.9$이고, $0.1 \leq z \leq 0.6$이고, M은 Co, Mg, 또는 이들의 조합이다.) 상기 코어 물질을 상기 코팅 용액에 균일하게 분산시키는 단계; 및 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0024] [화학식 1]

[0025] Li_xCoO_2

[0026] (상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이다.)

[0027] 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 분사는 60 내지 100℃에서 수행될 수 있다.

[0028] 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 소성은 700 내지 750℃에서 수행될 수 있다.

[0029] 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는 단계에서, 소성은 1 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0030] 상기 Li 원료 물질, Ni 원료 물질, Mn 원료 물질, 및 M 원료 물질을 Li : Ni : Mn : M = x : y : z : (1-y-z) 몰비로 준비하여 코팅 용액을 제조하는 단계;에서, 상기 원료 물질은 아세트산염 형태일 수 있다.

[0031] 상기 수득된 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함할 수 있다.

[0032] [화학식 1]

[0033] Li_xCoO_2

[0034] (상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이다.)

[0035] [화학식 2]

[0036] $Li_xNi_yMn_zM_{(1-y-z)}O_2$

[0037] (상기 화학식 2에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이고, $0.4 \leq y \leq 0.9$이고, $0.1 \leq z \leq 0.6$이고, M은 Co, Mg, 또는 이들의 조합이다.)

[0038] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 몰비율은, 0.5 내지 1몰%일 수 있다.

[0039] 상기 화학식 2에서, y + z = 1 일 수 있다.

[0040] 상기 화학식 2에서, 0.5 ≤ y 일 수 있다.

[0041] 상기 코팅층의 두께는 1 내지 50 nm 일 수 있다.

[0042] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0043] 상기 양극은, 집전체, 상기 집전체 표면에 형성된 양극 활물질층, 및 상기 양극 활물질층 표면에 위치하는 금속 산화물층을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 금속 산화물층은, Al_2O_3, ZrO_2, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 금속 산화물층의 두께는 1 내지 50 nm 일 수 있다.

발명의 효과

[0047] 4.45V의 높은 충전 전압에서의 구조적으로 안정한 양극 활물질을 제공하고, 이 물질을 포함하여 고온에서의 수명 특성 및 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 전극의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은, 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

도 4는 실시예 1, 2 및 비교예 1을 이용한 전지의 율속 비교 데이터이다.

도 5는 60℃에서의 전지 수명 특성 비교 데이터이다.

도 6은 실시예 2 및 비교예 1의 전자주사현미경 사진 및 EDX mapping (Mn 및 Ni) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0052] 본 발명의 일 구현예에서는 리튬 코발트계 양극 활물질 표면에 4.4V이상에서 안정한 리튬 니켈계 산화물을 코팅하여 4.45V의 높은 충전 전압에서의 구조적으로 안정한 양극 활물질을 제공하고, 이 물질을 포함하여 고온에서의 수명 특성 및 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

[0053] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질의 개략도이다.

[0054] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 막 형태로 균일하게 코팅된 코팅층;을 포함하되, 상기 코팅층은 하기 화학식 2로 표시되는 층간 구조의 화합물을 포함하고, 상기 코어 내 화합물 대비 상기 코팅층 내 화합물의 몰 비율은 0.6 내지 0.8 몰%인 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0055] [화학식 1]

[0056] Li_xCoO_2

[0057] (상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이다.)

[0058] [화학식 2]

[0059] $Li_xNi_yMn_zM_{(1-y-z)}O_2$

[0060] (상기 화학식 2에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이고, $0.4 \leq y \leq 0.9$이고, $0.1 \leq z \leq 0.6$이고, M은 Co, Mg, 또는 이들의 조합이다.)

[0061] 보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, y + z = 1 일 수 있다. 즉, 코팅층의 리튬 금속 산화물에는 니켈과 망간 이외의 별도 금속이 도핑되지 않은 형태일 수 있다.

[0062] 상기 화학식 2에서, 0.5 ≤ y 일 수 있다. 이는 고전압 특성이 우수한 니켈계 금속 산화물의 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 대한 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 몰비율은, 0.5 내지 1몰%일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 코팅층의 두께는 1 내지 50 nm 일 수 있다.

[0064] 상기 범위는 고전압 특성과 코어의 특성을 적절히 제어하기 위해 조절될 수 있다.

[0065] 상기 양극 활물질의 입경은 5 내지 50 μm 일 수 있다. 이는 전지의 요구되는 특성에 따라 소성 조건을 조절하여 변경될 수 있는 범위이며, 상기 범위에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어 물질을 준비하는 단계; Li 원료 물질, Ni 원료 물질, Mn 원료 물질, 및 M 원료 물질을 Li : Ni : Mn : M = x : y : z : (1-y-z) 몰비로 준비하여 코팅 용액을 제조하는 단계; (단, $0.8 \leq x \leq 1.2$이고, $0.4 \leq y \leq 0.9$이고, $0.1 \leq z \leq 0.6$이고, M은 Co, Mg, 또는 이들의 조합이다.) 상기 코어 물질을 상기 코팅 용액에 균일하게 분산시키는 단계; 및 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0068] [화학식 1]

[0069] Li_xCoO_2

[0070] (상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$이다.)

[0071] 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는

단계;에서, 분사는 60 내지 100℃에서 수행될 수 있다.

[0072] 보다 구체적으로, 상기 코팅 원료 물질을 습식 분사 방법으로 코어 표면에 코팅할 수 있다.

[0073] 상기 방법에 의해 코팅 물질은 입자 형태 또는 막 형태로 코팅될 수 있다.

[0074] 상기 분사 단계의 온도는 분사 후 용매가 일정 부분 증발하여 코팅 물질이 코어 표면에 부착되는 온도이면 충분하며, 용매의 종류에 따라 조절될 수 있다.

[0075] 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 소성은 700 내지 750℃에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 750℃에서 수행될 수 있다.

[0076] 비교적 낮은 온도 범위에서 소성하여 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 코팅층을 수득할 수 있다. 상기 코팅층은 750℃에서 완전한 층간구조를 가지는 물질로 합성된다.

[0077] 이보다 온도가 높을 시는 코팅층이 활물질 표면층과 완전히 반응하여 표면에 코팅층이 존재하지 않는다. 700℃ 미만에서 완전히 결정화된 층간 구조가 형성되질 않는 문제점으로 전기화학적 특성 열화가 생길 수 있다.

[0078] 상기 코어 물질이 분산된 코팅 용액을 분사 후 소성하여, 코어 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 소성은 1 내지 3 시간 동안 수행될 수 있다.

[0079] 이는 비교적 단시간 내 소성하는 방법으로, 활물질 표면과 반응을 최소화하여 Ni또는 Mn이 $LiCoO_2$와의 반응을 줄여주는 효과가 있다.

[0080] 상기 Li 원료 물질, Ni 원료 물질, Mn 원료 물질, 및 M 원료 물질을 Li : Ni : Mn : M = x : y : z : (1-y-z) 몰비로 준비하여 코팅 용액을 제조하는 단계;에서, 상기 원료 물질은 아세트산염의 형태일 수 있다. 이는 용매에 용해되는 염 형태에 대한 예시일 뿐 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 기타 제조된 양극 활물질에 대한 설명은 전술한 바와 동일하기 때문에 그 설명을 생략하도록 한다.

[0083] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0084] 구체적으로, 상기 양극은 집전체; 및 상기 집전체 상에 배치된 양극 활물질층;을 포함한다.

[0085] 상기 양극은, 예를 들어 상기 양극 활물질 및 결착제 등을 포함하는 양극 활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기 양극 활물질 조성물이 동박(copper foil), 알루미늄박 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.

[0086] 구체적으로, 상기 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0087] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0088] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0089] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0090] 상기 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 구현예에서는, 상기 양극 활물질층 표면에 금속 산화물층을 더 포함할 수 있다. 상기 금속 산화물층으로 인해 전지의 고온 저장 특성이 개선될 수 있다.

[0092] 도 2는 금속 산화물층이 존재하는 양극을 개략적으로 도시한 것이다.

[0093] 상기 금속 산화물층은, Al_2O_3, ZrO_2, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이러한 산화물은 일 예시일 뿐 이에 제한되는 것은 아니다.

[0094] 상기 금속 산화물층의 두께는 1 내지 50 nm일 수 있다. 보다 구체적으로, 5 내지 20 nm 일 수 있다. 상기 금속 산화물층은 박막 또는 후막 형태일 수 있으며, 전해질과의 부반응을 막을 수 있는 정도의 효과를 얻는 범위이면 두께는 조절될 수 있다.

[0095] 다음으로, 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극 활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.

[0096] 상기 음극 활물질로는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 보다 구체적으로, 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속, 전이금속 산화물, 전이금속 황화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리가 가능한 물질, 전도성 고분자 등이 사용될 수 있다.

[0097] 상기 음극 활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는, 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질 조성물 및/또는 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0098] 상기 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량 역시, 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0099] 도 3은, 상기 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

[0101] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0103] **제조예**

[0105] **실시예 1: $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$로 표면 처리된 $LiCoO_2$ 양극 활물질**

[0106] $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$와 $Li(CH_3COO) \cdot 4H_2O$ 를 코어 활물질 Co 금속의 0.8mol%가 되도록 계량하여 20ml 에탄올에 30°C에서 녹인다.

[0107] 이 용액에 50g $LiCoO_2$ 양극 활물질을 첨가하여 교반을 통해 균일하게 분산시킨 후 스프레이 드라이기기를 이용하여 80℃에서 분사시킨다.

[0108] 이 건조된 분말을 750°C에서 2시간 소성하여 표면 처리된 양극 활물질을 제조한다.

[0110] **실시예 2: $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$로 표면 처리된 $LiCoO_2$ 양극 활물질**

[0111] $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$와 $Li(CH_3COO) \cdot 4H_2O$ 를 코어 활물질 Co 금속의 0.6mol%가 되도록 계량하여 20ml 에탄올에 30°C에서 녹인다.

[0112] 나머지 공정은 실시예 1과 동일하다.

[0114] **비교예 1**

[0115] 표면 처리 되지 않은 $LiCoO_2$ 양극 활물질을 이용하였다.

[0117] **양극 전극 제조 (금속 산화물층 없음)**

[0118] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질을 이용하여, 양극 활물질 : Super P : PVdF = 96: 2: 2 비율로 전극을 제조한다. 이후, NMP용액으로 제조된 슬러리를 Al 집전체 위에 도포시킨다. 슬러리가 도포된 집전체를 120℃에서 60분간 오븐에서 건조한다.

[0120] **전지의 제조**

[0121] 2032 coin cell을 이용하였으며, 제조된 양극과 리튬 금속의 음극, 그리고 1.15M $LiPF_6$ in EC/DMC/DEC=3/4/3(v/v) 전해액으로 구성된 전지를 제조하여 실험을 수행하였다.

[0123] **실험예**

[0125] **전지 평가(3~4.45V) 및 소재 분석**

[0127] **1) 율별 특성 평가**

표 1

[0129]

샘플	율특성 (rate)						
	0.5C	1C	3C	5C	7C	10C	유지율 (10C/0.5C)
비교예1	178	175	166	154	140	115	65
실시예1	172	170	163	157	151	138	80
실시예2	173	171	164	157	151	138	80

[0130] (상온에서의 초기 충/방전 용량 및 쿨롱 효율)

[0132] 상기 결과는 도 4에도 나타나 있다.

[0133] 표 1 및 도 4로부터 알 수 있듯이, 코팅하지 않은 양극재 및 0.6 mol 및 0.8mol%로 코팅한 LCO를 비교하면 0.5C에서는 코팅한 분말들의 용량이 다소 떨어지지만 Rate가 올라갈수록 용량구현이 코팅한 분말이 올라감을 알 수 있다.

[0134] 이는 $LiCoO_2$가 4.4V이상에서 Co의 용출이 가속화됨을 보여주는 단적이 예이다. 실제로 10C까지 율속평가를 마친 후의 전지를 분해 후 전해액에 녹인 Co금속을 분석하면 비교예 1이 200ppm, 실시예 1이 30ppm, 실시예 2기 35ppm을 보였다. 이는 전해액과 양극표면과의 반응으로 Co의 용출로 인한 층간구조가 붕괴되는 현상을 보여주는 현상이다.

[0135] 하지만 코팅한 경우에는 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$가 효과적으로 전해액과의 반응을 최소하한다고 판단된다. 이결과 10C에서

0.5C대비 율속특성이 실시예가 비교예보다 15%개선됨을 알 수 있다.

[0137] **2) 60℃ 고온수명특성**

[0138] 실시예 1, 2 및 비교예 1을 이용한 각각의 전지의 고온 수명 특성을 평가하기 위해 코인 전지를 60℃, 3-4.45V 범위 내에서 0.1C의 전류밀도로 1회 충/방전한 후,

[0139] 충전 시 0.5C의 전류밀도로, 방전시는 1C의 전류밀도로 100회 충/방전하였다. 그 결과로서 얻어진 충/방전 수명에 따른 방전용량 변화를 비교하였다.

[0140] 그 결과는 하기 표 2 및 도 5에 나타난다.

[0141] 표 2 및 도 5에서 알 수 있듯이, 코팅한 분말들의 60℃ 유지특성이 7-10%정도 개선됨을 알 수 있다.

표 2

[0143]

	첫번째사이클 (mAh/g)	50번째사이클 (%)	100번째사이클 (%)	용량유지율 (%)
비교예 1	180	164	157	87
실시예 1	179	171	169	94
실시예 2	180	176	174	97

[0144] (60도에서 1, 50, 및 100사이클 후의 용량 유지율 비교)

[0146] **3) 60℃ 장기 저장 특성 평가**

[0147] 상기 양극극판 제조 방법을 이용하여 만든 전극 (실시예1, 2, 및 비교예)의 표면에,

[0148] 에탄올 10ml에 50nm크기의 Al_2O_3분말을 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 상기 3개의 전극판에 브러쉬를 이용하여 30nm정도의 두께로 발랐다.

[0149] 이 전극을 이용하여 상기에 기술한 바와 동일한 방법으로 셀을 제조 후 4.45V 충전 후 0.2C로 방전 후 4.45V로 재 충전을 하여 60℃에서 1주일간 방치를 하였다. 이 후 open cell voltage (OCV)를 측정 후 0.2C의 전류밀도로 방전을 하였다.

[0150] 결과는 하기 표 3과 같다. 코팅한 분말들을 이용하여 극판을 제조시 고온저장 특성이 20%이상 개선됨을 알수 있다.

[0151] 특히 Al_2O_3를 후박형태로 전극위에 코팅한 경우에도 저장특성이 개선이 된다. 코팅층이 존재하는 실시예의 경우는 6%개선되는 결과를 가져왔다. 이는 전극판 위에 도포된 산화물들이 고온 저장시 나타나는 전해액과의 2차반응을 막아주는 역할을 하기 때문이다.

표 3

[0153]

	충전후OCV (V)	방전 용량 (mAh/g)	1주방치 후 OCV	1주 방치 후 방전 용량 (mAh/g)	용량 유지율
비교예1	4.42	183	3.92	130	71
실시예1	4.42	182	4.2	165	91
실시예1	4.42	182	4.21	166	91
Al_2O_3-코팅전극 (비교예1)	4.42	182	4.1	150	82
Al_2O_3-코팅전극 (실시예1)	4.42	182	4.35	174	96

Al_2O_3-코팅전극 (실시예2)	4.42	182	4.35	174	96

[0155] **4) 소재 분석**

[0156] 도 6은 실시예 2 및 비교예 1의 전자주사현미경 사진 및 EDX mapping (Mn 및 Ni) 결과이다.

[0157] SEM을 분석하면 코팅한 분말의 경우 Ni, 및 Mn이 LCO의 표면에 균일하게 분포하고 있음을 알 수있다. 이는 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$가 균일하게 코팅됨을 보여주는 증거이다.

[0158] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

[0160] 리튬 이차 전지(1)

음극(2)

양극(3)

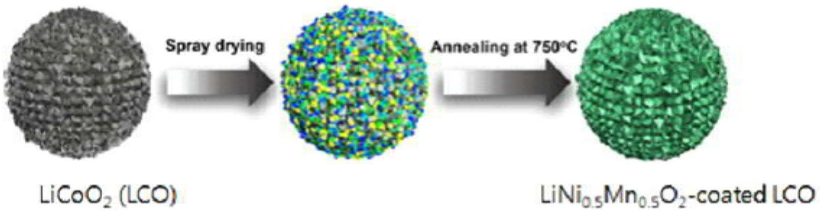
세퍼레이터(4)

전지 용기(5)

봉입 부재(6)

도면

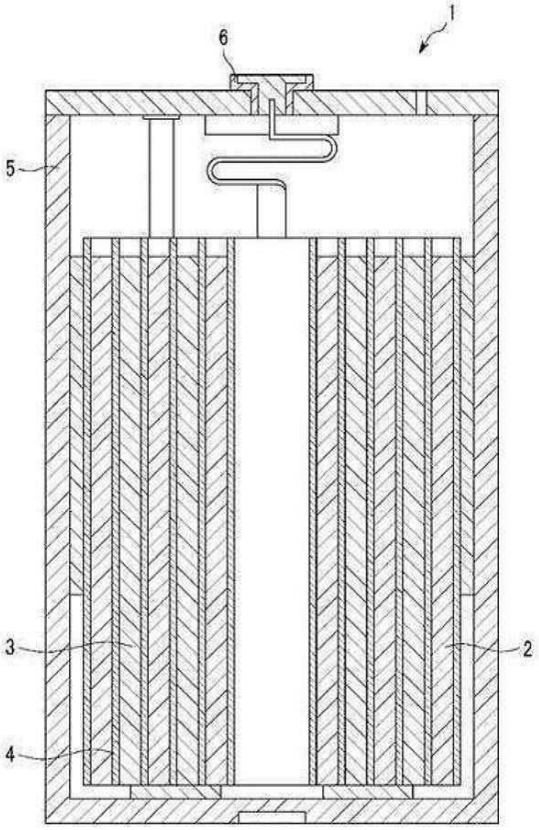
도면1



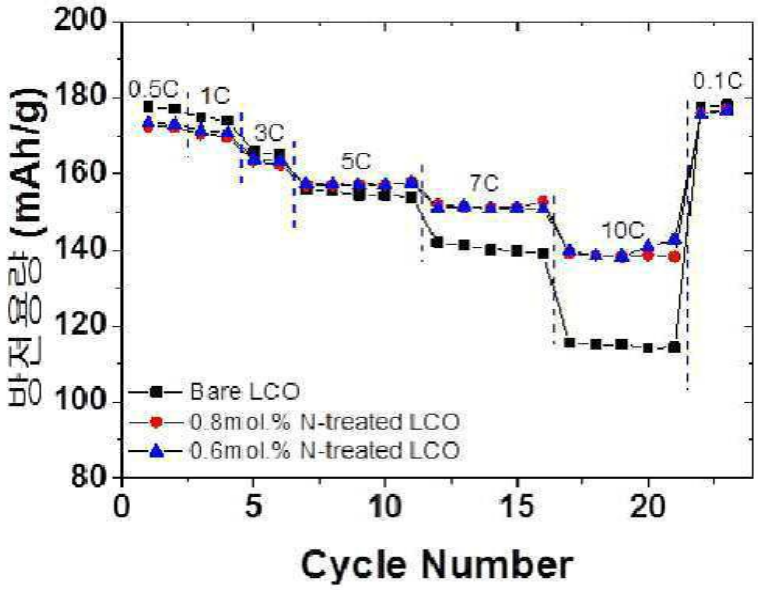
도면2



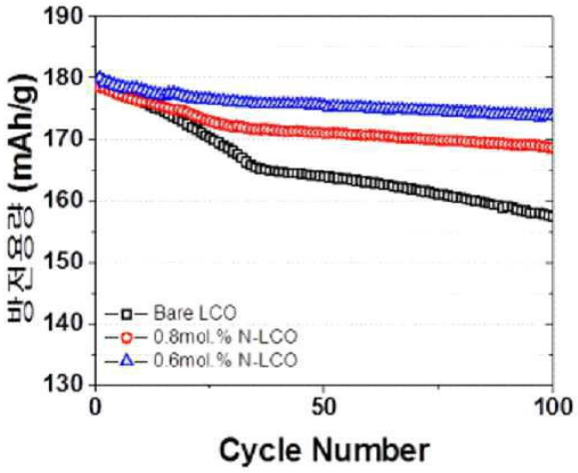
도면3


1
6
5
3
2
4

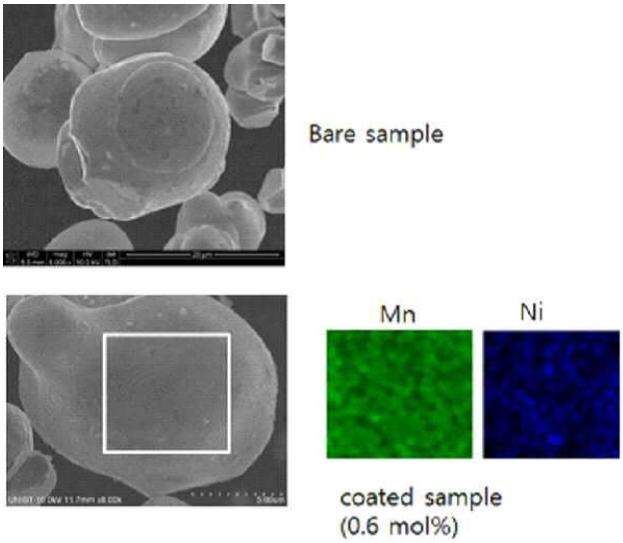
도면4


200
180
160
140
120
100
80
0
5
10
15
20
방전용량 (mAh/g)
Cycle Number
0.5C
1C
3C
5C
7C
10C
0.1C
Bare LCO
0.8mol.% N-treated LCO
0.6mol.% N-treated LCO

도면5


190
180
170
160
150
140
130
방전용량 (mAh/g)
0
50
100
Cycle Number
Bare LCO
0.8mol.% N-LCO
0.6mol.% N-LCO

도면6


Bare sample
Mn
Ni
coated sample
(0.6 mol%)