(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0085414
(43) 공개일자 2015년07월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
*H01M 4/525* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0005265
(22) 출원일자 2014년01월15일
심사청구일자 2014년01월15일

(71) 출원인
**국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단**
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
**조재필**
울산광역시 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지)
**이민준**
광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 302동 804호
(74) 대리인
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 20 항

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

## (57) 요 약

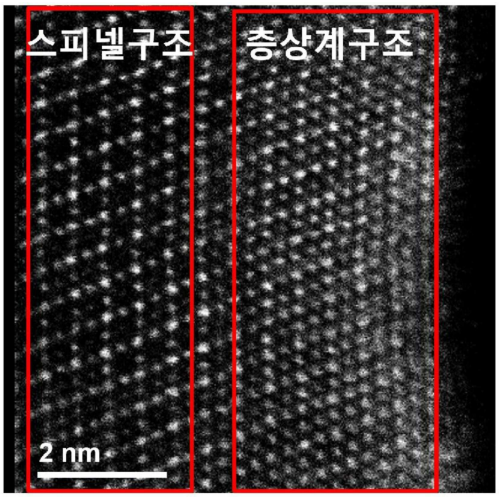
화학식 1로 표시되는 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코어와 상기 코팅층 사이에 계면(interphase)이 존재하지 않는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[화학식 1]

$Li_{1+x}M^{1}_{y}Mn_{2-x-y}O_4$

상기 화학식 1에서, $M^{1}$은 Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합이고, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 1$이다.

*대 표 도* - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10042840
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 녹색산업선도형이차전지기술개발사업
연구과제명 고용량(≥120MAH/G), 고밀도(≥2.0G/ML) EV용 LMO 양극활물질 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 (주)에코프로
연구기간 2013.06.01~2014.05.31

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 코어; 및

상기 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코팅층;을 포함하고,

상기 코어와 상기 코팅층 사이에 계면(interphase)이 존재하지 않는

리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 1]

$$Li_{1+x}M^{1}_{y}Mn_{2-x-y}O_4$$

상기 화학식 1에서, $M^1$은 Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합이고, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 1$이다.

### 청구항 2

제1항에서,

상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 니켈과 망간을 함유하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 3

제2항에서,

상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 2]

$$Li_aNi_bMn_cM^{2}_{1-b-c}O_2$$

상기 화학식 2에서, $M^2$는 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \leq a \leq 1.5$, $0.3 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 0.5$이다.

### 청구항 4

제3항에서,

상기 화학식 2에서 $0.5 \leq b \leq 0.7$, $0.3 \leq c \leq 0.5$인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 5

제3항에서,

상기 화학식 2에서 $0.3 \leq b \leq 0.4$, $0.3 \leq c \leq 0.4$인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 6

제5항에서,

상기 $M^2$는 Co인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 7

제3항에서,

상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, 또는 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 8**

제1항에서,

상기 코팅층은 상기 코어 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 9**

제1항에서,

상기 화학식 1로 표시되는 코어는 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조이고, 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 10**

제1항에서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극; 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

**청구항 12**

리튬 원료, 전이금속 원료를 포함하는 코팅층 조성물을 준비하는 단계;

상기 코팅층 조성물에 하기 화학식 1로 표시되는 코어를 투입하여 교반하는 단계;

상기 단계의 용액을 분무 건조(spray drying)하는 단계;

상기 분무 건조된 물질을 열처리하는 단계; 및

상기 화학식 1로 표시되는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하고 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 코어와 상기 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않는 활물질을 수득하는 단계

를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법:

[화학식 1]

$$Li_{1+x}M^{1}_{y}Mn_{2-x-y}O_4$$

상기 화학식 1에서, $M^1$은 Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합이고, $0 \leq x \leq 0.35$, $0 \leq y \leq 1$이다.

**청구항 13**

제12항에서,

상기 전이금속 원료는 니켈 원료, 망간 원료, 코발트 원료, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 14**

제13항에서,

상기 전이금속 원료는 니켈 원료 및 망간 원료를 포함하고,

상기 니켈 원료 및 망간 원료의 함량 몰비는 5:5 내지 7:3인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 15**

제13항에서,

상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법:

[화학식 2]

$Li_aNi_bMn_cM^2_{1-b-c}O_2$

상기 화학식 2에서, $M^2$는 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \leq a \leq 1.5$, $0.3 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 0.5$이다.

**청구항 16**

제12항에서,

상기 코팅층은 상기 코어 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 17**

제12항에서,

상기 분무 건조하는 단계에서 상기 건조 온도는 100℃ 내지 250℃인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 18**

제12항에서,

상기 분무 건조된 물질을 열처리하는 단계는 600℃ 내지 1000℃에서 수행되는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 19**

제12항에서,

상기 화학식 1로 표시되는 코어는 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조이고, 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 20**

제12항에서,

상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

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

### *배 경 기 술*

[0002] 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및

대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.

[0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0004] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2(0<x<1)$, $LiMnO_2$ 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0006] 상기 양극 활물질 중 $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 과충전시 다른 활물질에 비하여 열적 안정성이 가장 우수하고, 환경에 대한 오염이 낮아 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 문제가 있다. 또한 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$는 안정성 확보가 완전하지 않아서 상용화에 어려움이 있다.

[0007] 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$의 안정성을 높이기 위해 $LiMn_2O_4$에 각종 양이온 원소를 도핑하면 용량이 감소하는 문제가 있다. 또한 $LiMn_2O_4$에 금속 산화물이나 인화물, 불화물 등으로 코팅을 하면 안정성은 높일 수 있으나 코팅층이 저항층으로 작용하여 수명 특성 등이 나빠지는 문제가 있다.

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0008] 안정적이고 출력 특성이 뛰어난 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0009] 본 발명의 일 구현예에서는 하기 화학식 1로 표시되는 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코어와 상기 코팅층 사이에 계면(interphase)이 존재하지 않는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] $$Li_{1+x}M^1_yMn_{2-x-y}O_4$$

[0012] 상기 화학식 1에서, $M^1$은 Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합이고, $0\leq x\leq 0.35$, $0\leq y\leq 1$이다.

[0013] 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 니켈과 망간을 함유하는 것일 수 있다.

[0014] 구체적으로 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0015] [화학식 2]

[0016] $$Li_aNi_bMn_cM^2_{1-b-c}O_2$$

[0017] 상기 화학식 2에서, $M^2$는 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8\leq a\leq 1.5$, $0.3\leq b\leq 1$, $0\leq c\leq 0.5$이다.

[0018] 상기 화학식 2에서 b와 c의 범위는 구체적으로 $0.5\leq b\leq 0.7$, $0.3\leq c\leq 0.5$일 수 있다. 또는 $0.3\leq b\leq 0.4$, $0.3\leq c\leq 0.4$일 수 있다.

[0019] 상기 $M^2$는 일 예로 Co일 수 있다.

[0020] 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 예를 들어 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, 또는 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$일 수 있다.

[0021] 상기 코팅층은 상기 코어 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 포함될 수 있다.

[0022] 상기 화학식 1로 표시되는 코어는 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조이고, 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[0023] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 리튬 원료, 전이금속 원료를 포함하는 코팅층 조성물을 준비하는 단계; 상기 코팅층 조성물에 화학식 1로 표시되는 코어를 투입하여 교반하는 단계; 상기 단계의 용액을 분무 건조(spray drying)하는 단계; 상기 분무 건조된 물질을 열처리하는 단계; 및 상기 화학식 1로 표시되는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하고 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 코어와 상기 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않는 활물질을 수득하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0025] 상기 화학식 1의 정의는 전술한 바와 같다.

[0026] 상기 전이금속 원료는 니켈 원료, 망간 원료, 코발트 원료, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 전이금속 원료는 니켈 원료 및 망간 원료를 포함하고, 상기 니켈 원료 및 망간 원료의 함량 몰비는 5:5 내지 7:3일 수 있다.

[0028] 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 상기 화학식 2로 표시될 수 있다. 화학식 2의 정의는 전술한 바와 같다.

[0029] 상기 코팅층은 상기 코어 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 포함될 수 있다.

[0030] 상기 분무 건조하는 단계에서 상기 건조 온도는 100℃ 내지 250℃일 수 있다.

[0031] 상기 분무 건조된 물질을 열처리하는 단계는 600℃ 내지 1000℃에서 수행될 수 있다.

[0032] 상기 화학식 1로 표시되는 코어는 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조이고, 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[0033] 상기 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다.

[0034] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

## *발명의 효과*

[0035] 안정적이고 출력 특성이 뛰어난 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

## *도면의 간단한 설명*

[0036] 도 1은 실시예 1의 양극 활물질에 대한 투사전자현미경 사진이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 전지에 대한 고온 수명 특성 평가 그래프이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 전지에 대한 율특성 평가 그래프이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0037] 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.

[0038] 본 발명의 일 구현예에서는 하기 화학식 1로 표시되는 코어; 및 상기 코어의 표면에 위치하고, 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코어와 코팅층 사이에 계면(interphase)이 존재하지 않는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0039] [화학식 1]

[0040] $Li_{1+x}M^{1}_{y}Mn_{2-x-y}O_4$

[0041] 상기 화학식 1에서, $M^1$은 Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, Zr, 또는 이들의 조합이고, $0 \le x \le 0.35$, $0 \le y \le 1$이다.

[0042] 상기 양극 활물질은 안정적이고 출력특성이 우수하다.

[0043] 코어와 코팅층 사이에 계면에 존재할 경우 상기 계면은 리튬이나 전자가 이동하는데 저항으로 작용할 수 있다. 상기 일 구현예에 따른 양극 활물질은 코어와 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않으며, 이에 따라 계면에 의한 저항 문제가 개선되어 전지의 출력 특성과 수명 특성 등이 향상될 수 있다.이러한 계면의 유무는 투사전자현미경(TEM) 등을 통하여 확인할 수 있다.

[0044] 상기 화학식 1로 표시되는 코어는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물로, 리튬과 망간 이외에 선택적으로 $M^1$의 금속을 더 포함할 수도 있다.

[0045] 상기 화학식 1에서 x의 범위는 $0 \le x \le 0.35$이고 구체적으로 $0 \le x \le 0.3$, $0 \le x \le 0.2$, $0 < x \le 0.35$, $0 < x \le 0.3$, $0 < x \le 0.2$일 수 있다.

[0046] 상기 화학식 1에서 y의 범위는 $0 \le y \le 1$이고, 구체적으로 $0 < y \le 1$, $0 \le y \le 0.9$, $0 \le y \le 0.8$, $0 \le y \le 0.7$, $0 \le y \le 0.6$, $0 \le y \le 0.5$일 수 있다.

[0047] 상기 일 구현예에서는 화학식 1로 표시되는 코어는 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조일 수 있으며, 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 구체적으로 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 19㎛, 5㎛ 내지 18㎛, 5㎛ 내지 17㎛, 6㎛ 내지 20㎛, 7㎛ 내지 20㎛, 8㎛ 내지 20㎛, 9㎛ 내지 20㎛, 10㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다.

[0048] 상기 코팅층에서 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 니켈과 망간을 함유하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0049] [화학식 2]

[0050] $Li_aNi_bMn_cM^{2}_{1-b-c}O_2$

[0051] 상기 화학식 2에서, $M^2$는 Co, Al, Mg, Fe, Cu, Zn, Cr, V, Ti, 또는 이들의 조합이고, $0.8 \le a \le 1.5$, $0.3 \le b \le 1$, $0 \le c \le 0.5$이다.

[0052] 상기 화학식 2는 층상계 리튬니켈망간 복합 산화물로, 리튬, 니켈, 망간 이외에 선택적으로 $M^2$를 더 포함할 수 있다.

[0053] 상기 화학식 2에서 a의 범위는 $0.8 \le a \le 1.5$이고, 구체적으로 $0.8 \le a \le 1.4$, $0.8 \le a \le 1.3$, $0.8 \le a \le 1.2$, $0.9 \le a \le 1.5$, $0.9 \le a \le 1.4$ 등일 수 있다.

[0054] 상기 화학식 2에서 b의 범위는 $0.3 \le b \le 1$이고 구체적으로 $0.3 \le b < 1$, $0.3 \le b \le 0.9$, $0.3 \le b \le 0.8$, $0.3 \le b \le 0.7$, $0.3 \le b \le 0.6$일 수 있다.

[0055] 상기 화학식 2에서 c의 범위는 $0.3 \le c \le 0.5$이고, 구체적으로 $0.3 \le c \le 0.4$일 수 있다.

[0056] 일 구현예에서 b와 c의 범위는 $0.5 \le c \le 0.7$ 및 $0.3 \le c \le 0.5$일 수 있다.

[0057] 다른 일 구현예에서 b와 c의 범위는 $0.3 \le b \le 0.4$, $0.3 \le c \le 0.4$일 수 있다.

[0058] 상기 $M^2$는 일 예로 Co일 수 있다.

[0059] 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 예를 들어 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, 또는 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$일 수 있다. 이와 같이 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물이 상기의 구성을 만족할 경우, 상기 양극 활물질은 안정한 층상계 물질이 코팅되어, 우수한 안정성과 출력특성을 구현할 수 있다.

[0060] 상기 코팅층은 상기 코어 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 포함될 수 있다. 구체적으로 1 내지 9중량부, 1 내지 8중량부, 2 내지 10중량부, 3 내지 10중량부 포함될 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 안정성과 출력특성을 나타낼 수 있다.

[0061] 상기 코팅층은 분무 건조 등의 방법으로 상기 코어에 코팅될 수 있으며, 코팅층의 형성 방법에 대해서는 이하 자세히 설명하도록 한다.

[0062] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 구체적으로 5㎛ 내지 19㎛, 5㎛ 내지 18㎛, 6㎛ 내지 20㎛, 7㎛ 내지 20㎛, 8㎛ 내지 20㎛, 9㎛ 내지 20㎛, 10㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다.

[0063] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 리튬 원료, 전이금속 원료를 포함하는 코팅층 조성물을 준비하는 단계; 상기 코팅층 조성물에 상기 화학식 1로 표시되는 코어를 투입하여 교반하는 단계; 상기 단계의 용액을 분무 건조(spray drying)하는 단계; 상기 분무 건조된 물질을 열처리하는 단계; 및 상기 화학식 1로 표시되는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하고 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물을 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 코어와 상기 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않는 활물질을 수득하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0064] 상기 제조 방법에 따라 코어와 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않는 양극 활물질을 합성할 수 있다. 상기 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 안정적이고 출력특성이 우수하다.

[0065] 상기 화학식 1의 정의와 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0066] 상기 화학식 1로 표시되는 코어는 일반적으로 사용되는 스피넬계 활물질의 제조 방법에 의해 제조될 수 있고, 예를 들어 고상법, 또는 분무 건조 방법 등에 의해 제조될 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 코어의 제조 공정에는 소성 공정이 포함될 수 있는데, 이때 소성 온도는 600 내지 1000℃이고 소성 시간은 2 내지 20시간일 수 있다.

[0067] 상기 전이금속 원료는 구체적으로 니켈 원료, 망간 원료, 코발트 원료, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 일 예로 상기 전이금속 원료는 니켈 원료 및 망간 원료를 포함할 수 있다. 다른 예로 상기 전이금속 원료는 니켈 원료, 망간 원료, 및 코발트 원료를 포함할 수 있다.

[0068] 상기 니켈 원료는 예를 들어 황산니켈염, 질산니켈염, 염산니켈염, 초산니켈염, 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한 상기 망간 원료는 예를 들어 황산망간염, 질산망간염, 염산망간염, 초산망간염, 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 코발트 원료는 구체적으로 황산코발트염, 질산코발트염, 염산코발트염, 초산코발트염, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0069] 일 예로 상기 전이금속 원료는 니켈 원료 및 망간 원료를 포함하고, 상기 니켈 원료 및 망간 원료의 함량 몰비는 5:5 내지 7:3일 수 있다. 다른 예로 상기 전이금속 원료는 니켈 원료, 망간 원료, 및 코발트 원료를 포함하고, 상기 전이금속 원료 총량에 대하여 상기 니켈 원료는 30 내지 40 몰%, 상기 망간 원료는 30 내지 40 몰%, 상기 코발트 원료는 30 내지 40 몰% 포함될 수 있다.

[0070] 상기 제조된 양극 활물질의 코팅층에 포함되는 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 상기 화학식 2로 표시될 수 있다. 화학식 2의 정의와 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0071] 상기 층상구조의 리튬 금속 복합 산화물은 예를 들어 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, 또는 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$일 수 있다.

[0072] 이와 같이 상기 코팅층에 안정한 층상계 물질이 코팅되어 안정성과 출력특성이 향상될 수 있다.

[0073] 상기 코팅층은 상기 코어 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부 포함될 수 있다. 구체적으로 1 내지 9중량부, 1 내지 8중량부, 2 내지 10중량부, 3 내지 10중량부 포함될 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 안정성과 출력특성을 나타낼 수 있다.

[0074] 상기 분무 건조하는 단계에서 상기 건조 온도는 100℃ 내지 250℃일 수 있다. 이 경우 코어와 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않는 활물질을 효과적으로 제조할 수 있다.

[0075] 상기 분무 건조된 물질을 열처리하는 단계는 600℃ 내지 1000℃, 구체적으로 600℃ 내지 900℃, 600℃ 내지 800℃, 700℃ 내지 1000℃에서 수행될 수 있다. 이 경우 코어와 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않는 활물질을 효과적으로 제조할 수 있고, 이에 따라 우수한 출력 특성, 수명 특성 등을 가지는 전지를 제조할 수 있다.

[0076] 상기 화학식 1로 표시되는 코어는 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조이고, 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 구체적으로 상기 2차 입자의 평균 입경은 5㎛ 내지 19㎛, 5㎛ 내지 18㎛, 5㎛ 내지 17㎛, 6㎛ 내지 20㎛, 7㎛ 내지 20㎛, 8㎛ 내지 20㎛, 9㎛ 내지 20㎛, 10㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다.

[0077] 상기 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 평균 입경은 5㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 구체적으로 5㎛ 내지 19㎛, 5㎛ 내지 18㎛, 6㎛ 내지 20㎛, 7㎛ 내지 20㎛, 8㎛ 내지 20㎛, 9㎛ 내지 20㎛, 10㎛ 내지 20㎛일 수 있다. 이 경우 상기 양극 활물질은 우수한 전지 특성을 나타낼 수 있다.

[0078] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0079] 상기 양극은 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질과, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조한 다음, 알루미늄 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 제조한다. 또는 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 제조가 가능하다.

[0080] 상기 도전재는 카본 블랙, 흑연, 금속 분말을 사용하며, 결합제는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물이 가능하다. 또한 용매는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 데칸 등을 사용한다. 이때 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준으로 사용된다.

[0081] 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극 활물질, 결합제 및 용매를 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조한다. 이때 음극 활물질 조성물에는 필요한 경우에는 도전재를 더욱 함유하기도 한다.

[0082] 상기 음극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고, 예컨대, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유 등을 사용한다. 또한 도전재, 결합제 및 용매는 전술한 양극의 경우와 동일하게 사용된다.

[0083] 상기 세퍼레이터는 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 일예로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0084] 상기 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하며, 리튬염이 용해된 것을 사용한다.

[0085] 상기 비수성 전해질의 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있다. 이들을 단독또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0086] 또한 전해질로서, 폴리에틸렌옥시드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, $Li_3N$ 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.

[0087] 이때 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[0088] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0089] **실시예 1**

[0090] **(양극 활물질의 제조)**

[0091] 리튬 아세테이트, 니켈 아세테이트, 망간 아세테이트를 1:0.5:0.5의 중량비로 물에 투입하여 혼합한다. 제조된 금속염 수용액에 $LiMn_2O_4$ 파우더를 넣고 교반한 후 분무 건조한다. 건조 온도는 200℃이며, 코팅 함량은 5중량%이다. 이후 750℃에서 3시간 동안 소성하여, $LiMn_2O_4$ 표면에 $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$가 코팅된 양극 활물질을 제조한다.

[0092] **(전지의 제조)**

[0093] 상기에서 제조한 양극 활물질과 도전재로 슈퍼-P, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 각각 95:2.5:2.5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15 ㎛ 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120℃의 온도에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

[0094] 상기 제조된 양극과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트 1:1 부피비로 혼합한 용매에 $LiPF_6$가 1.1M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0095] **비교예 1**

[0096] $LiMn_2O_4$를 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 반쪽 셀을 제조하였다.

[0097] **평가예 1: 투사전자현미경(TEM) 사진**

[0098] 실시예 1에서 제조한 양극 활물질에 대하여 투사전자현미경으로 관찰하였고 그 사진을 도 1에 나타내었다. 도 1을 참고하면, 상기 양극 활물질의 표면에서 스피넬 구조의 코어와 층상구조의 코팅층이 존재하는 것을 알 수 있고, 또한 코어와 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

[0099] **평가예 2: 고온 수명 특성 평가**

[0100] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전지에 대하여 13mA/g, 60℃에서의 수명 특성을 평가하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2를 참고하면, 비교예에 비하여 실시예의 경우 고온 수명 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0101] **평가예 3: 율특성 평가**

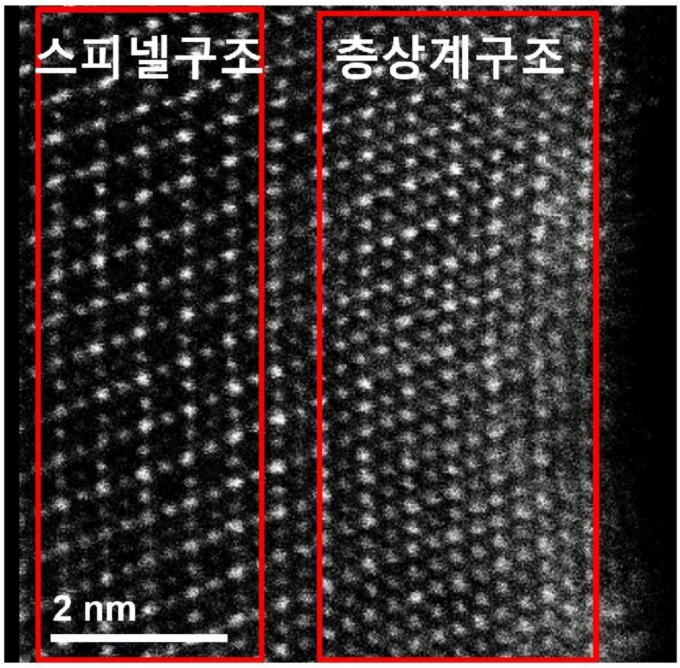
[0102] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전지에 대하여 율특성을 평가하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다. 25℃, 3.0V와 4.3V 사이에서 65mA/g(0.5C) 부터 1300mA/g(10C)까지 측정하였다. 도 3을 참고하면 실시예의 경우 비교예에 비하여 율특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0103] 스피넬 구조의 코어 표면에 안정한 층상계 물질이 코팅되었고, 또한 코어와 코팅층 사이에 계면이 존재하지 않아 수명 특성 및 율특성이 향상된 것으로 평가된다.

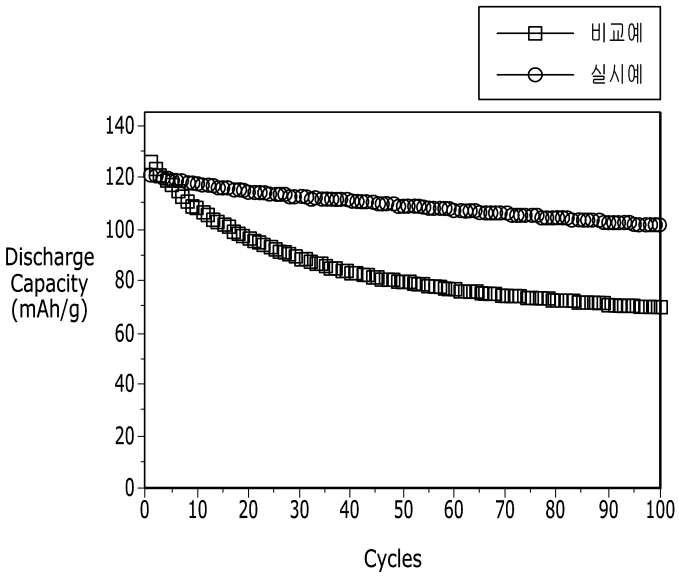
[0104] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

## 도면

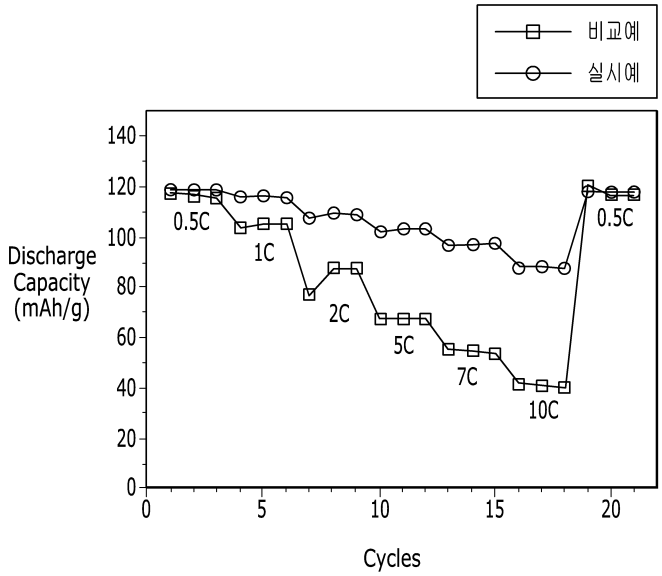
### 도면1


스피넬구조
층상계구조
2 nm

### 도면2


비교예
실시예
Discharge Capacity (mAh/g)
Cycles
0
20
40
60
80
100
120
140
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

도면3


비교예
실시예
Discharge Capacity (mAh/g)
Cycles
0.5C
1C
2C
5C
7C
10C
0.5C
0
20
40
60
80
100
120
140
0
5
10
15
20