



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0081055
(43) 공개일자 2024년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/485 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/485 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0164954

(22) 출원일자 2022년11월30일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이하은

인천광역시 계양구 계산새로 109, 325동 602호

반성호

경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 12 항

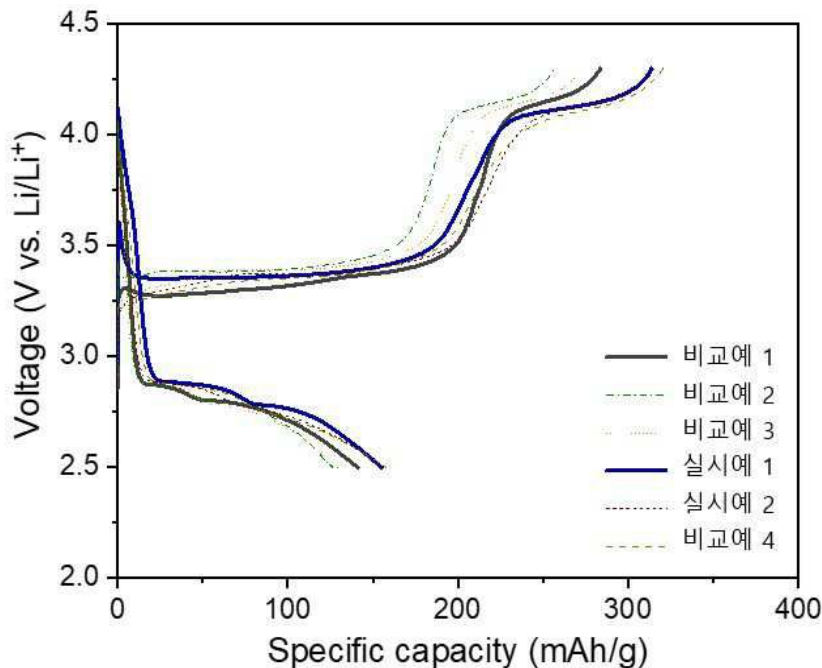
(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 결정구조 내에 이중 원소를 치환하여 구조적 안정성을 확보하면서 초기 비가역 용량 향상 및 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이

(뒷면에 계속)

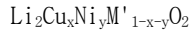
대표도 - 도4



차전지용 양극에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[화학식 1]



여기서, M'는 금속 원소이고,

상기 x는 Cu의 원자 비율이고, $0 < x < 1$ 이며,

상기 y는 Ni의 원자 비율이고, $0 < y < 1$ 이며,

상기 x와 y 값은 $x + y < 1$ 을 만족함.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

이상훈

경기도 파주시 조리읍 능안로 37, 106동 704호

김용훈

대전광역시 서구 도안북로 136, 108동 102호

장다빈

광주광역시 북구 매곡로 93, 104동 1502호

오승민

인천광역시 연수구 인천타워대로231번길 97, 2001동 503호

송창훈

서울특별시 성동구 금호로 173, 101동 801호

박성민

경기도 하남시 위례순환로 270, 6505동 1402호

이효빈

전라남도 고흥군 고흥읍 홍교당촌길 23

김태희

경기도 용인시 수지구 성북1로249번길 8-1, 102동 103호

박민식

경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 502호

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는 리튬 이차전지용 양극활물질.

[화학식 1]



여기서, M'는 금속 원소이고,

상기 x는 Cu의 원자 비율이고, $0 < x < 1$ 이며,

상기 y는 Ni의 원자 비율이고, $0 < y < 1$ 이며,

상기 x와 y 값은 $x + y < 1$ 을 만족함.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 M'는 Mn, Fe 및 Co로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 Ni과 M'의 원자 비율은 1 : 1 ~ 5 : 1인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질.

청구항 4

리튬 이차전지의 양극을 형성하는 양극활물질을 제조하는 방법으로서,

전구체들을 준비하는 전구체 준비단계와;

준비된 전구체들을 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 펠렛화단계와;

전구체들이 혼합된 펠렛을 열처리하여 하기의 [화학식 1]로 표시되는 반응물을 수득하는 열처리단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

[화학식 1]



여기서, M'는 Mn, Fe 및 Co로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나이고,

상기 x는 Cu의 원자 비율이고, $0 < x < 1$ 이며,

상기 y는 Ni의 원자 비율이고, $0 < y < 1$ 이며,

상기 x와 y 값은 $x + y < 1$ 을 만족함.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 전구체 준비단계에서 준비되는 전구체는 Li_2O , CuO , NiO , MnO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 및 LiCoO_2 로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 2가지 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

상기 열처리단계는 상기 펠렛을 불활성분위기에서 가열에 의해 소성시켜서 반응물을 수득하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 열처리단계에서 펠렛은 $650 \sim 750^\circ\text{C}$ 의 온도에서 16 ~ 18 시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법

청구항 8

청구항 4에 있어서,

상기 열처리단계 이후에 반응물을 분쇄하여 분말화시키는 분말화단계를 더 포함하는 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

청구항 1에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

도전재 및 바인더를 더 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 11

청구항 9에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

음극활물질을 포함하는 음극;

상기 양극과 음극 사이에 충전되는 전해질과

상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 결정구조 내에 이중 원소를 치환하여 구조적 안정성을 확보하면서 초기 비가역 용량 향상 및 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차전지는 전기 자동차나 전지 전력 저장 시스템 등의 대용량 전력 저장 전지와 휴대 전화, 캠코더, 노트북 등의 휴대 전자기기의 소형의 고 성능 에너지원으로 사용되고 있다. 휴대 전자기기의 소형화와 장시간 연속 사용을 목표로 부품의 경량화와 저 소비 전력화에 대한 연구와 더불어 소형이면서 고 용량을 실현할 수 있는 이차전지가 요구되고 있다.

[0004] 특히, 대표적인 이차전지인 리튬 이차전지는 니켈 망간 전지나 니켈 카드뮴 전지보다 에너지 밀도가 높고 면적당 용량이 크고, 자기 방전율이 낮으며 수명이 길다. 또한, 메모리 효과가 없어서 사용의 편리성과 장수명의 특성을 갖는다.

[0005] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 전해질을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[0006] 이러한 리튬 이차전지는 양극, 전해질, 분리막, 음극 등으로 구성되며, 구성요소 간의 계면 반응을 안정하게 유지하는 것이 전지의 장수명 및 신뢰성 확보를 위해 매우 중요하다.

[0007] 이때, 양극은 양극활물질 및 도전재와 함께 바인더를 혼합하여 제작되고, 음극은 음극활물질 및 도전재와 함께 바인더를 혼합하여 제작된다. 그리고, 양극과 음극에는 전극의 성능 및 셀의 성능을 향상시키는 다양한 기능성 첨가제가 더 혼합되어 제작될 수 있다.

[0008] 한편, 리튬 이차전지의 음극활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 다양한 흑연계 소재가 사용되어 왔다. 하지만, 흑연계 소재는 이론용량(372 mAh/g)이 낮아 높은 에너지 밀도의 셀을 구현하기에 어려움이 있었다.

[0009] 그래서, 최근에는 높은 이론용량을 구현할 수 있는 실리콘 산화물 또는 전이금속산화물을 음극활물질 소재로 적용하는 다양한 연구가 진행되고 있으나, 이러한 음극활물질은 초기 충전 시 높은 비가역 특징으로 인해 1차 충전 이후 약 30%의 초기 전하손실이 발생하는 문제가 발생하였다.

[0010] 한편, 음극활물질 소재의 개발에 대한 한계를 해결하기 위하여 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 적용되는 양극첨가제들에 대한 다양한 연구가 제안되었다.

[0011] 예를 들어 양극첨가제로는 과량의 리튬을 포함하는 Li_2NiO_2 또는 Li_2CuO_2 와 같은 양극첨가제를 양극에 적용하는 방법이 있다.

[0012] 이러한 양극첨가제는 과량의 리튬을 포함하고 있고, 그 표면에도 리튬 산화물이 잔류되는데, 양극첨가제에 과량으로 포함된 리튬 또는 표면에 잔류된 리튬 산화물은 대기 중의 수분 또는 이산화탄소와 쉽게 반응하여 Li_2CO_3 , LiOH 와 같은 부산물을 양극첨가제의 표면에 형성하게 된다. 그리고, 이러한 부산물은 전해질과의 부반응을 통하여 가스를 발생하고 전지의 전기화학적 특성을 저하시키는 원인으로 작용하는 문제가 있었다.

[0014] 상기의 배경기술로서 설명된 내용은 본 발명에 대한 배경을 이해하기 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0016] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-1255539호 (2013.04.10)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 결정구조 내에 이중 원소를 치환하여 구조적 안정성을 확보하면서 초기 비가역 용량 향상 및 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0019] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있는 것으로 보아야 할 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 한다.

[0022] [화학식 1]

[0023] $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{M}'_{1-x-y}\text{O}_2$

[0024] 여기서, M'는 금속 원소이고,

[0025] 상기 x는 Cu의 원자 비율이고, $0 < x < 1$ 이며,

[0026] 상기 y는 Ni의 원자 비율이고, $0 < y < 1$ 이며,

[0027] 상기 x와 y 값은 $x + y < 1$ 을 만족함.

[0028] 이때, 상기 M'는 Mn, Fe 및 Co로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 Ni과 M'의 원자 비율은 1 : 1 ~ 5 : 1인 것을 특징으로 한다.

[0031] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법은 전구체들을 준비하는 전구체 준비단계와; 준비된 전구체들을 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 펠렛화단계와; 전구체들이 혼합된 펠렛을 열처리하여 상기의 [화학식 1]로 표시되는 반응물을 수득하는 열처리단계를 포함한다.

[0032] 이때, 상기 전구체 준비단계에서 준비되는 전구체는 Li_2O , CuO , NiO , MnO , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 및 LiCoO_2 로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 2가지 이상인 것이 바람직하다.

[0033] 상기 열처리단계는 상기 펠렛을 불활성분위기에서 가열에 의해 소성시켜서 반응물을 수득하는 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 열처리단계에서 펠렛은 650 ~ 750℃의 온도에서 16 ~ 18 시간 동안 가열하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 열처리단계 이후에 반응물을 분쇄하여 분말화시키는 분말화단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극은 상기의 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 포함한다.

[0038] 그리고, 리튬 이차전지용 양극은 도전제 및 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0040] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지는 상기의 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 포함하여 이루어진 양극을 포함한다.

[0041] 그리고, 리튬 이차전지는 음극활물질을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 충전되는 전해질과; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 더 포함한다.

발명의 효과

[0043] 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬구리산화물을 기반으로 하는 양극활물질의 결정 구조 내로 니켈과 망간을 치환 시킴으로써, 니켈을 통한 초기 비가역 용량의 증가와 망간을 통한 구조적 안정성을 확보할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045] 도 1a 및 도 1b는 비교예 및 실시예의 XRD 분석 결과를 보여주는 도면이고,
 도 2a 및 도 2b는 비교예 및 실시예의 라만 분석 결과를 보여주는 도면이며,
 도 3a는 비교예 1의 FESEM 이미지와 Map sum spectrum의 분석 결과를 보여주는 도면이고,
 도 3b는 실시예 1의 FESEM 이미지와 Map sum spectrum의 분석 결과를 보여주는 도면이며,
 도 4는 비교예 및 실시예의 전기화학평가 결과를 보여주는 도면이고,
 도 5는 비교예 및 실시예의 충방전 이후 수명 특성을 측정한 결과를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0046] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0047] 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "모듈" 및 "부"는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다.

[0048] 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시 예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시 예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0049] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0050] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0051] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0052] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 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.

- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 일반적인 리튬 이차전지의 구성으로 이루어진다. 예를 들어 리튬 이차전지는 일반적인 리튬 이차전지를 구성하는 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함한다. 다만, 본 실시예에서 양극을 구성하는 양극활물질은 리튬구리산화물을 기반으로 하면서 결정 구조 내로 2종류의 이중 금속 원소를 치환시킨 것을 특징으로 한다.
- [0055] 부연하자면, 양극은 양극기재, 즉 양극 집전체의 한면 또는 양면에 양극활물질, 도전재 및 바인더를 코팅하여 이루어진다.
- [0056] 여기서, 양극 집전체는 도전체이고 사용범위 내에서 전기화학적으로 안정한 것이라면 어떠한 것이라도 무방하며, 예를 들어 알루미늄, 스테인리스강 또는 니켈 도금 강 등일 수 있다.
- [0057] 그리고, 양극활물질은 전술된 바와 같이 리튬구리산화물을 기반으로 하면서 결정 구조 내로 2종류의 이중 금속 원소를 치환시킨 것을 사용한다. 이때 양극기재에는 양극활물질, 도전재 및 바인더와 함께 기능성 첨가제가 더 코팅될 수 있다.
- [0058] 또한, 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들어 본 실시예에서는 도전재로 카본블랙을 사용할 수 있다.
- [0059] 또한, 바인더로는 각각의 양극활물질 입자들을 서로 잘 부착시키거나 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 예를 들어 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈(CMC), 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴플로라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌부타디엔 러버(SBR), 아크릴레이티드 스티렌부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 분리막은 양극 및 음극 사이의 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것이 사용될 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름이 사용될 수도 있다.
- [0063] 전해질은 리튬염 및 용매로 이루어질 수 있다. 또한, 전해질에는 다양한 기능을 부가하기 위한 기능성 첨가제가 더 포함될 수 있다.
- [0064] 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$, LiFSI 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 혼합물일 수 있다.
- [0065] 그리고, 용매는 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 또는 케톤계 용매로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합된 것을 사용할 수 있다.
- [0066] 이때 카보네이트계 용매는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있다. 그리고, 에스테르계 용매로는 γ -부티로락톤(GBL), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트,

n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 에테르계 용매로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0067] 또한, 용매는 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 사이클로헥실벤젠, 이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 옥틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0068] 그리고, 기능성 첨가제는 양극 또는 음극의 표면에 SEI를 형성하여 양극 또는 음극을 안정화시키는 역할을 한다. 예를 들어 기능성 첨가제로는 비닐렌 카보네이트(VC)이 사용될 수 있다.

[0070] 한편, 음극은 양극과 마찬가지로 음극기재, 즉 음극 집전체의 한면 또는 양면에 음극활물질, 도전재 및 바인더를 코팅하여 이루어진다.

[0071] 이때 음극활물질은 천연흑연, 인조흑연, 저결정성 탄소 및 실리콘 산화물과 실리콘 탄화물과 같은 물질이 사용될 수 있다. 바람직하게는 음극활물질은 낮은 충방전 전압과 높은 이론 용량을 갖는 실리콘 탄화물과 같은 실리콘과 탄소의 복합체활물질을 사용하는 것이 좋다.

[0072] 이때 음극기재에는 음극활물질, 도전재 및 바인더와 함께 기능성 첨가제가 더 코팅될 수 있다.

[0073] 또한, 도전재 및 바인더는 양극에 적용되는 도전재 및 바인더를 사용할 수 있다.

[0075] 다음으로, 양극을 형성하는 양극활물질에 대하여 보다 구체적으로 설명한다.

[0076] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극활물질은 리튬구리산화물을 기반으로 하면서 결정 구조 내로 2종류의 이중 금속 원소를 치환시킨 것으로서 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0077] [화학식 1]

[0078] $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{M}'_{1-x-y}\text{O}_2$

[0079] 이때, M'는 금속 원소이고, 상기 x는 Cu의 원자 비율이고, $0 < x < 1$ 이며, 상기 y는 Ni의 원자 비율이고, $0 < y < 1$ 이며, 상기 x와 y 값은 $x + y < 1$ 을 만족한다.

[0080] 특히, M'는 Mn, Fe 및 Co로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 M'은 Mn인 것이 좋다.

[0081] 그래서, 양극활물질을 형성하는 원소 중 Ni과 M'은 원자 비율은 1 : 1 ~ 5 : 1을 만족하는 것이 좋다.

[0082] 만약, 치환원소 중 하나인 M'의 비율이 높아지면 M'에 해당되는 치환원소의 양이 많아지면서 양극활물질의 입자에 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 와 같은 불필요한 상이 형성되어 양극활물질의 성능을 저하시키는 문제가 발생된다.

[0084] 다음으로, 양극을 구성하는 양극활물질을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질의 제조방법은 크게 전구체들을 준비하는 전구체 준비단계와; 준비된 전구체들을 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 펠렛화단계와; 전구체들이 혼합된 펠렛을 열처리하여 하기의 [화학식 1]로 표시되는 반응물을 수득하는 열처리단계를 포함한다.

[0086] 그리고, 열처리단계 이후에 반응물을 분쇄하여 분말화시키는 분말화단계를 더 포함한다.

[0087] 전구체 준비단계는 양극활물질을 구성하는 원소들을 제공하는 전구체들을 준비하는 단계로서, 준비되는 전구체는 Li_2O , CuO, NiO, MnO, FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO, Co_2O_3 , Co_3O_4 및 LiCoO_2 로 이루어진 그룹에서 선택되는 적어도 2가지 이상인 것이 바람직하다. 예를 $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 과 같은 종류의 양극활물질을 형성하기 위해서는 전구체로 Li_2O , CuO, NiO, MnO를 선택한다.

[0088] 이때 전구체는 분말형태로 준비하는 것이 바람직하다.

- [0089] 이렇게 전구체로 Li_2O , CuO , NiO , MnO 분말이 준비되었다면, 준비된 전구체들을 펠렛 형태로 제작한다.
- [0090] 펠렛화단계는 준비된 전구체 분말들을 화학양론비에 맞춰 편량한 다음 혼합하고, 이를 압축성형하여 펠렛화 시키는 단계이다.
- [0091] 열처리단계는 압축성형된 펠렛을 열처리하여 전구체들을 상호간에 반응시킴으로써, 원하는 조성의 반응물을 수득하는 단계이다.
- [0092] 이를 위하여 열처리단계에서는 압축성형된 펠렛을 아르곤가스 분위기와 같은 불활성분위기에서 가열에 의해 소성시켜서 반응물을 수득한다.
- [0093] 열처리단계에서의 가열은 $650 \sim 750^\circ\text{C}$, 바람직하게는 700°C 의 온도에서 16 ~ 18 시간, 바람직하게는 17시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0094] 이렇게 열처리단계가 완료되면 전구체들이 화학양론비에 맞춰 상호간에 반응되어 원하는 조성을 갖는 펠렛을 수득할 수 있다.
- [0095] 이렇게 수득된 펠렛형태의 반응물은 후공정을 위하여 분말형태로 분쇄시켜 양극활물질 분말을 수득한다.
- [0097] 다음으로, 비교예 및 실시예를 통하여 본 발명을 설명한다.
- [0098] 비교예 1로는 치환원소들이 치환되지 않은 리튬구리산화물(Li_2CuO_2)을 사용한다.
- [0099] 그리고, 비교예 2로는 리튬구리산화물(Li_2CuO_2)을 기반으로 하는 양극활물질의 결정구조 내로 Cu의 자리에 Ni은 치환시키지 않고 Mn만을 치환시킨다.
- [0100] 또한, 비교예 3로는 리튬구리산화물(Li_2CuO_2)을 기반으로 양극활물질의 결정구조 내로 Cu의 자리에 Ni과 Mn을 치환시키는데, 이때 Ni의 치환량보다 Mn의 치환량을 더 많이 치환시킨다.
- [0101] 그리고, 비교예 4로는 리튬구리산화물(Li_2CuO_2)을 기반으로 양극활물질의 결정구조 내로 Cu의 자리에 Mn은 치환시키지 않고 Ni만을 치환시킨다.
- [0102] 한편, 실시예 1 및 실시예 2는 리튬구리산화물(Li_2CuO_2)을 기반으로 양극활물질의 결정구조 내로 Cu의 자리에 Ni과 Mn을 치환시키는데, 이때 Ni와 Mn의 치환량을 본 실시예에서 한정하는 비율로 치환시킨다.
- [0104] 비교예 및 실시예의 준비는 아래와 같다.
- [0105] [비교예 1]
- [0106] Li_2O , CuO 를 화학양론비에 맞게 2 : 1의 몰 비가 되도록 혼합하였다.
- [0107] 그리고, 상기 분말을 700°C 에서 17 시간 동안 소성로에서 Ar 분위기로 열처리 하여 Li_2CuO_2 분말을 제조하였다.
- [0108] [비교예 2]
- [0109] Li_2O , CuO , MnO 를 화학양론비에 맞게 2 : 0.9 : 0 : 0.1의 몰 비가 되도록 혼합하였다.
- [0110] 그리고, 상기 분말을 700°C 에서 17 시간 동안 소성로에서 Ar 분위기로 열처리 하여 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 분말을 제조하였다.
- [0111] [비교예 3]
- [0112] Li_2O , CuO , NiO , MnO 를 화학양론비에 맞게 2 : 0.9 : 0.025 : 0.075의 몰 비가 되도록 혼합하였다.
- [0113] 그리고, 상기 분말을 700°C 에서 17 시간 동안 소성로에서 Ar 분위기로 열처리 하여 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.025}\text{Mn}_{0.075}\text{O}_2$ 분말을 제조하였다.

- [0114] [실시예 1]
- [0115] Li_2O , CuO , NiO , MnO 를 화학양론비에 맞게 2 : 0.9 : 0.05 : 0.05의 몰 비가 되도록 혼합하였다.
- [0116] 그리고, 상기 분말을 700 °C에서 17 시간 동안 소성로에서 Ar 분위기로 열처리 하여 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 분말을 제조하였다.
- [0117] [실시예 2]
- [0118] Li_2O , CuO , NiO , MnO 를 화학양론비에 맞게 2 : 0.9 : 0.075 : 0.025의 몰 비가 되도록 혼합하였다.
- [0119] 그리고, 상기 분말을 700 °C에서 17 시간 동안 소성로에서 Ar 분위기로 열처리 하여 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.075}\text{Mn}_{0.025}\text{O}_2$ 분말을 제조하였다.
- [0120] [비교예 4]
- [0121] Li_2O , CuO , NiO 를 화학양론비에 맞게 2 : 0.9 : 0 : 0.1의 몰 비가 되도록 혼합하였다.
- [0122] 그리고, 상기 분말을 700 °C에서 17 시간 동안 소성로에서 Ar 분위기로 열처리 하여 $\text{Li}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 분말을 제조하였다.
- [0124] [양극 제조]
- [0125] 상기와 같이 준비된 비교예와 실시예에 따른 양극활물질을 카본블랙 도전재, 탄소계 첨가제, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 93 : 3 : 1 : 3의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)을 용매로 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이후 양극 슬러리를 50 μm 의 두께로 알루미늄 포일에 도포하여 건조한 뒤, 롤프레싱한 후, 진공상에서 120 °C로 12시간 건조해 전극을 제조하였다.
- [0127] [평가 방법]
- [0128] 상기와 같이 제조된 비교예와 실시예에 따른 양극을 사용하였으며, 전해질은 EC(에틸렌 카보네이트)와 EMC(에틸 메틸카보네이트)가 부피비 1:2로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1몰 용해된 용액을 사용하여, 통상적인 코인셀을 제조하였다. 상기와 같이 제조된 전지에 대하여, 충전 및 방전의 전압 범위는 2.5 ~ 4.3 V로 하였고, 0.2 C / 0.2 C로 충/방전을 진행하였다.
- [0130] 그리고, 준비된 비교예 및 실시예에 대하여 X선 회절 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 1a 및 도 1b에 나타내었다. 이때 도 1b는 도 1a의 점선 박스 영역을 확대한 도면이다.
- [0131] 도 1a 및 도 1b에서 알 수 있듯이, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 4에 따른 양극활물질에서는 비교예 1 입자인 Li_2CuO_2 구조 대비 추가적인 이차상(Li_2MnO_3)이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 그러나 비교예 2 및 비교예 3에 따른 양극활물질에서는 소량의 Li_2MnO_3 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 Li_2CuO_2 의 최대 고용도 이상의 Mn을 치환함에 기인한 것으로 보인다.
- [0134] 다음으로, 준비된 비교예 및 실시예에 대하여 라만 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 2a 및 도 2b에 나타내었다. 도 2b는 도 2a의 점선 박스를 확대한 도면이다.
- [0135] 도 2a 및 도 2b에서 알 수 있듯이, X선 회절분석 결과와 마찬가지로 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 4에 따른 양극활물질에서는 비교예 1 입자인 Li_2CuO_2 구조 대비 추가적인 이차상(Li_2MnO_3)이 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0136] 그러나 비교예 2 및 비교예 3에 따른 양극활물질에서는 소량의 Li_2MnO_3 상이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이

는 Li_2CuO_2 의 최대 고용도 이상의 Mn을 치환함에 기인한 것으로 보인다.

[0138] 다음으로, 비교예 1과 비교예 2에 따른 양극활물질에 대하여 FESEM 사진 및 원소 분포를 관찰하였고, 그 결과를 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

[0139] 도 3a 및 도 3b에서 알 수 있듯이, Map sum spectrum 분석을 통해 실시예 1은 Li_2CuO_2 양극활물질 결정 구조 내에 Mn, Ni 원소의 조성을 확인하였다.

[0141] 다음으로, 비교예 및 실시예에 따라 준비된 양극활물질을 사용한 리튬 이차전지에 대해서 galvanostatic 초기 충 방전 특성을 cut off 전압을 2.5V 부터 4.3V 으로 변화시키면서 측정하였고, 그 결과를 하기의 표 1 및 도 4에 나타내었다.

표 1

구분	Charge (mAh/g)	Discharge (mAh/g)	Irreversible capacity (mAh/g)
비교예 1	283.7	141.2	142.5
비교예 2	256.7	126.4	130.3
비교예 3	271.8	129.4	142.4
실시예 1	313.7	155.2	158.5
실시예 2	315.1	155.6	159.5
비교예 4	320.4	157.7	162.7

[0143] 표 1 및 도 4에서 확인할 수 있듯이, 비교예 3, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 4에 따라 제조된 양극활물질은 비교예 1에서 제조된 Li_2CuO_2 대비 치환된 Ni의 추가적인 산화 환원에 따라 충전 곡선 및 방전 곡선의 기울기가 변하는 것을 확인하였다.

[0144] 또한, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 4에 따라 제조된 양극활물질의 비가역용량이 증가하는 것을 확인하였다. 그리고, 비교예 2 및 비교예 3에 따라 제조된 양극활물질은 이차상(Li_2MnO_3)형성에 따른 충전 및 방전 용량의 감소를 확인할 수 있었다.

[0146] 다음으로, 비교예 및 실시예에 따라 준비된 양극활물질을 사용한 리튬 이차전지에 대해서 초기 충/방전 이후 수명 특성을 cut off 전압을 2.5V 부터 4.3V로 변화시키면서 측정하고 그 결과를 표 2 및 도 5에 나타내었다.

표 2

구분	1 st discharge (mAh/g)	100 th discharge (mAh/g)	Capacity retention (%)
비교예 1	133.7	46.6	34.8
비교예 2	123.7	37.8	30.5
비교예 3	124.2	51.0	41.1
실시예 1	136.7	66.4	48.6
실시예 2	137.2	51.7	37.7
비교예 4	140.2	49.1	35.0

[0148] 표 2 및 도 5에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 리튬 이차전지는 비교예 1 대비 치환된 Ni에 의해 충/방전 용량이 증가하였고, 추가적인 Mn 치환을 통한 구조 안정성 확보를 통해 수명 특성이 확연히 개선되는 것을 확인하였다.

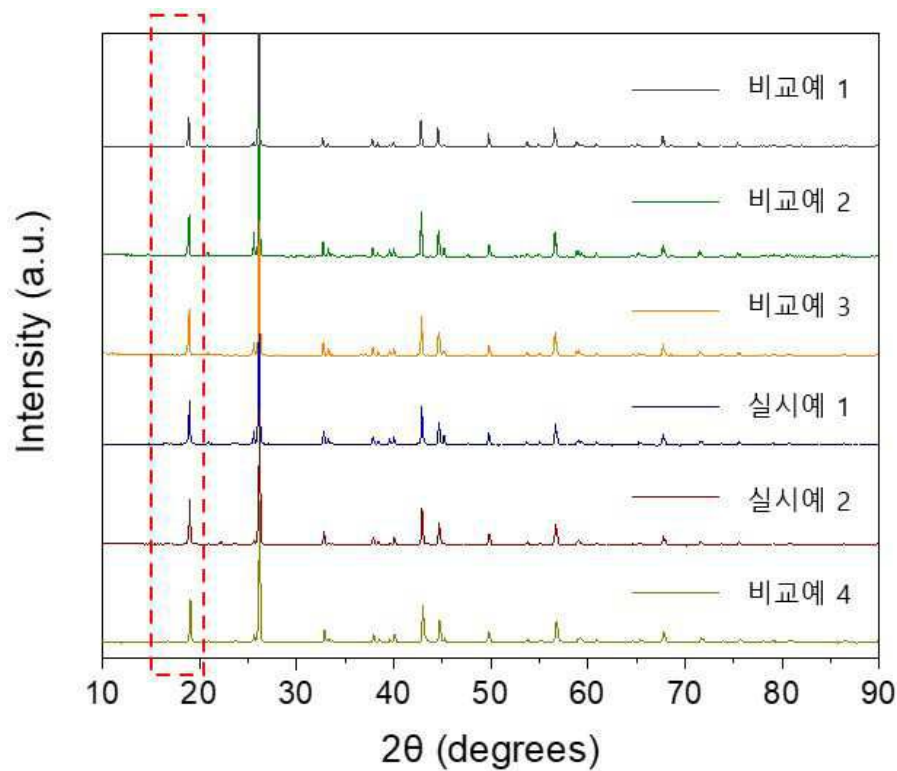
[0149] 다만, 비교예 4에 따라 제조된 리튬 이차전지는 실시예 1 및 실시예 2 대비 수명 특성이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[0150] 따라서, 치환되는 원소인 Ni과 Mn의 원자 비율은 1:1 ~ 5:1, 바람직하게는 1:1 ~ 3:1의 범위를 유지하는 것이 수명 특성을 우수하게 유지하는데 도움이 되는 것을 확인할 수 있었다.

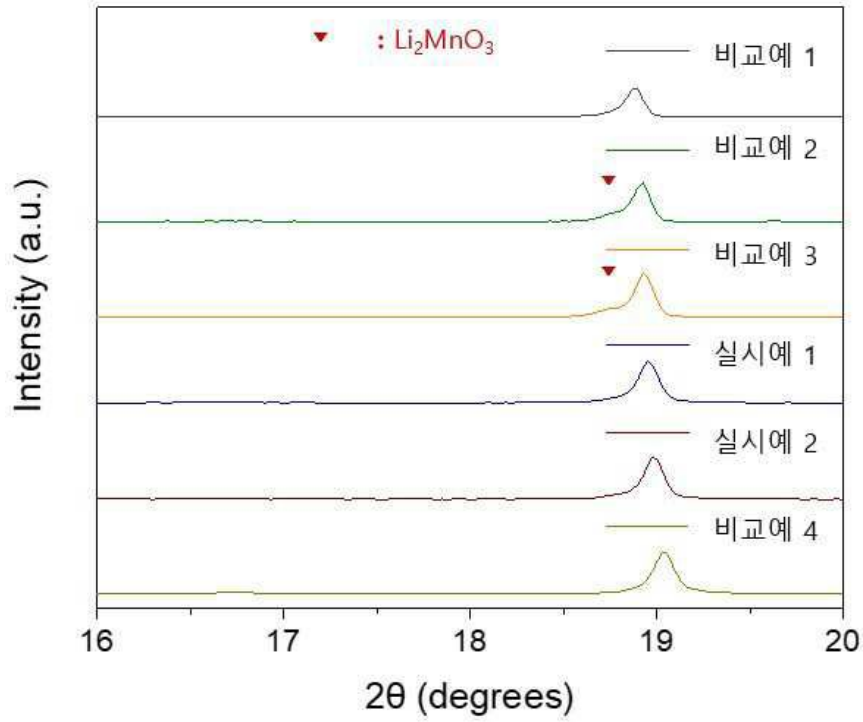
[0152] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

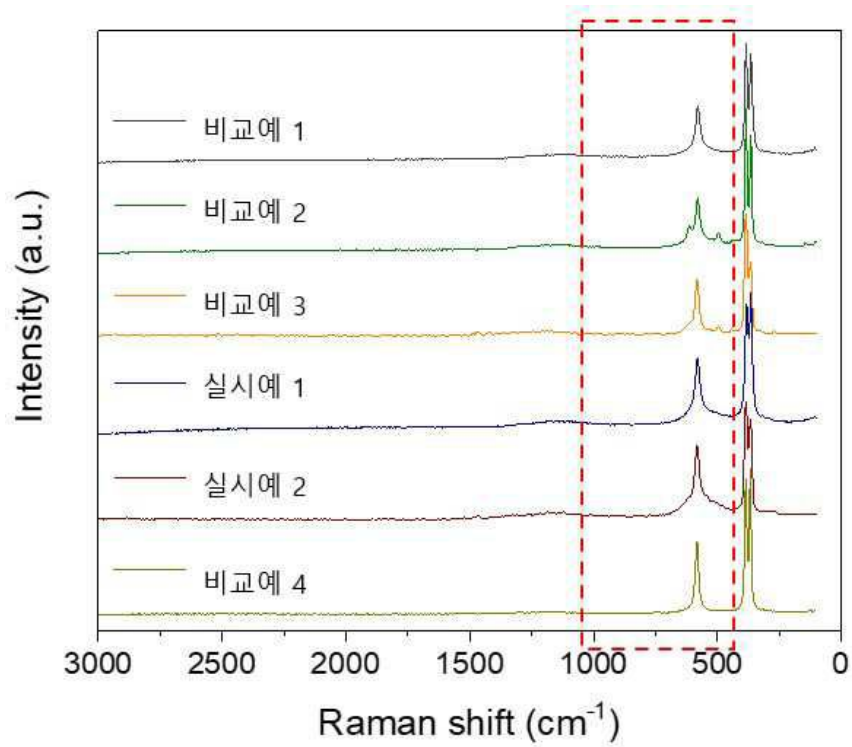
도면1a



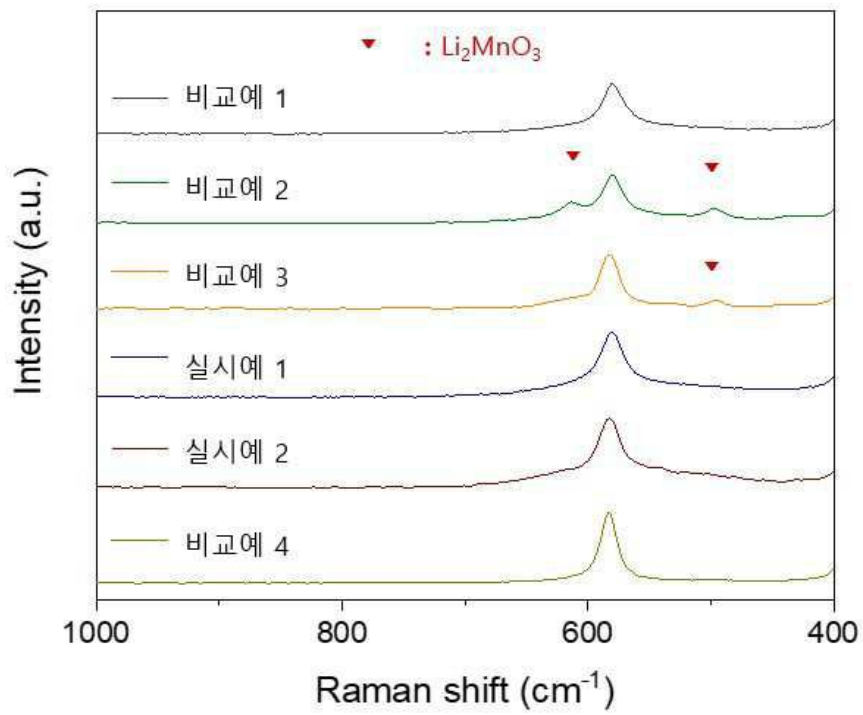
도면1b



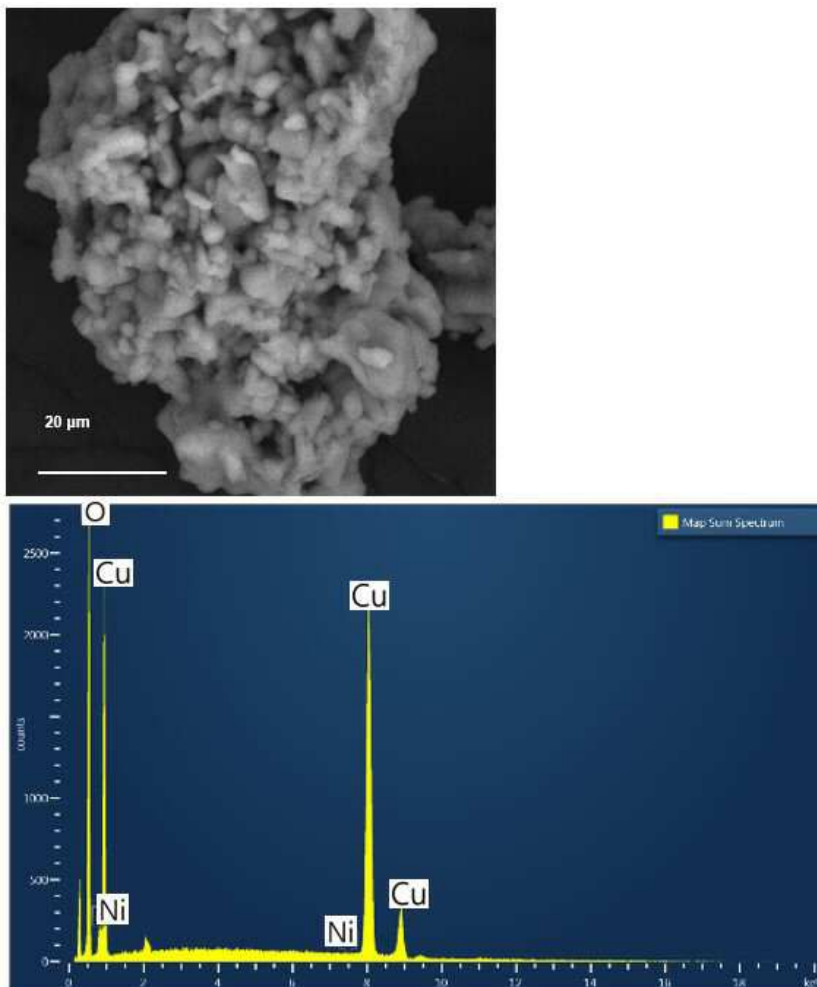
도면2a



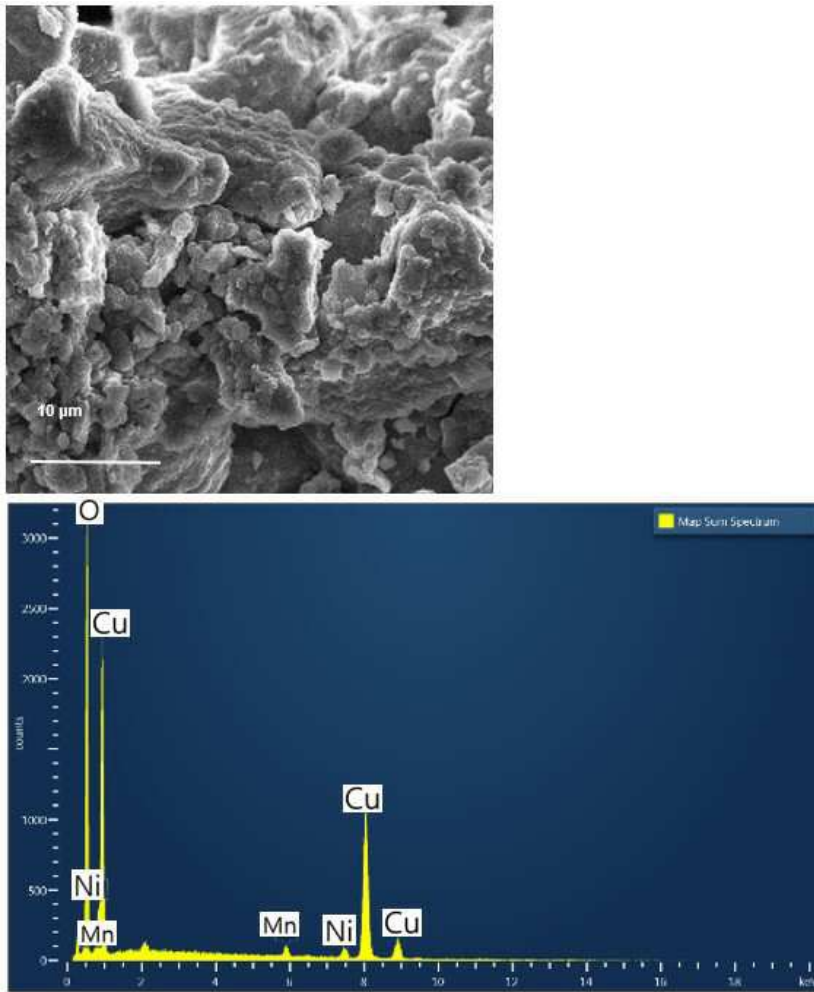
도면2b



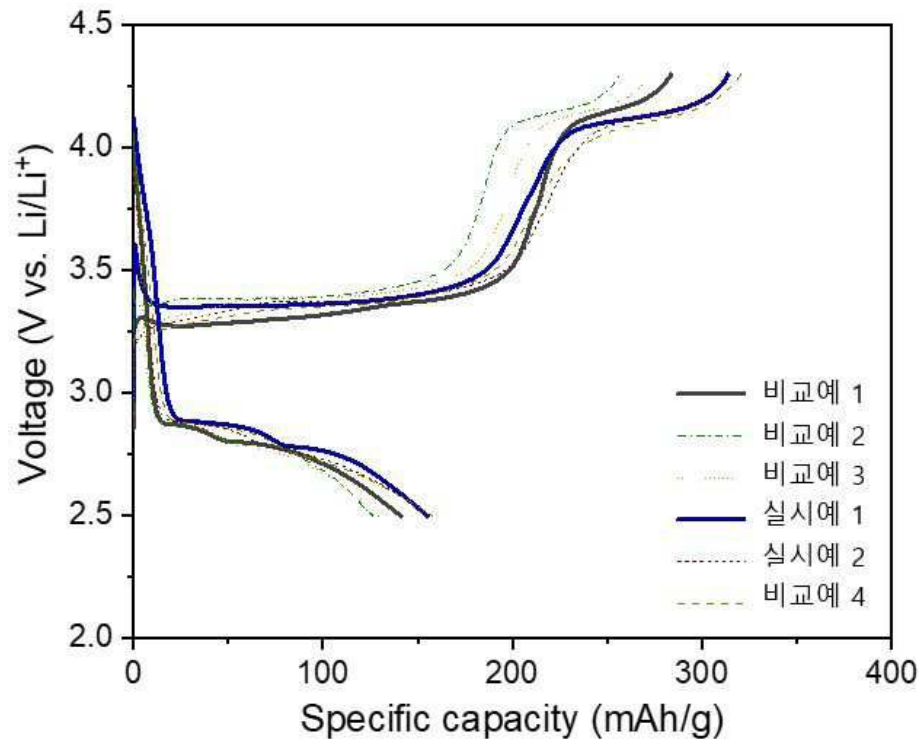
도면3a



도면3b



도면4



도면5

