



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월08일
(11) 등록번호 10-1866105
(24) 등록일자 2018년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/48 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0183760
(22) 출원일자 2016년12월30일
심사청구일자 2016년12월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150136953 A*
KR1020150049288 A
KR1020160026402 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
명승준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김유희

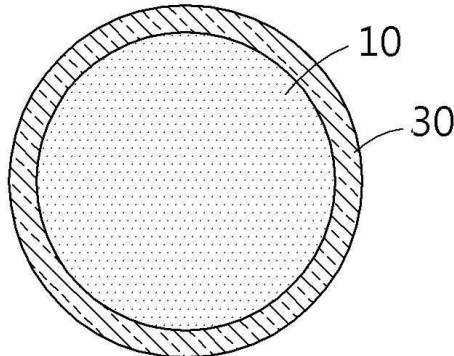
(54) 발명의 명칭 표면처리된 활물질 및 이의 표면처리 방법

(57) 요약

본 발명은, 활물질 및 이의 표면처리 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 본 발명은, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물, 및 제2 금속산화물을 포함하는 코팅층으로 표면처리된 활물질 및 이의 표면처리 방법에 관한 것이다.

본 발명은, 활물질 상에 안정적인 코팅층이 형성되고, 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 활물질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01P 2004/61 (2013.01)
 C01P 2004/62 (2013.01)
 C01P 2004/64 (2013.01)
 C01P 2004/84 (2013.01)
 C01P 2006/40 (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($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술원
연구기간	2016.06.01 ~ 2017.05.31

명세서

청구범위

청구항 1

코팅층으로 표면처리된 활물질에 있어서,
 상기 코팅층은, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물, 및 제2 금속산화물을 포함하고,
 상기 코팅층은, 다가 음이온(poly-anion)을 더 포함하고,
 상기 다가 음이온은, $(XO_4)^{n-}$, $(X_mO_{3m+1})^{n-}$ 또는 이 둘을 포함하고,
 상기 X는, P, S, As, Mo, W, 또는 V이고, 상기 n 및 m은 1 내지 4인 것인, 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 제1 금속산화물은, 하기의 화학식 1로 표시되는 것인, 활물질:
 [화학식 1]
 $Li_xM_yO_z$
 (M은, Ni, Co, Fe, Mn, Ru, Sn, Cr, Ti, Al, P, V, S, As, Mo 및 W 중 1종을 포함하고, x, y 및 z는 1 내지 8 이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 제2 금속산화물은, P, S, As, Mo, W, 및 V로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함하는 것인, 활물질.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 제1 금속산화물 및 상기 제2 금속산화물은, 1:1 내지 1:100(질량비)로 포함되는 것인, 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 제2 금속산화물 및 상기 다가 음이온은, 1:1 내지 1:100(질량비)로 포함되는 것인, 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서

상기 제1 금속산화물은, 10 내지 5000 nm의 입경을 포함하는 것인, 활물질.

청구항 8

리튬을 포함하는 제1 금속산화물 생성을 위한 제1 전구체; 및 제2 금속산화물 생성을 위한 제2 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계;

상기 전구체 용액과 활물질을 혼합하여 상기 활물질 상에 제1 전구체 및 제2 전구체를 코팅하는 단계; 및

상기 활물질을 열처리하는 단계; 를 포함하는,

활물질의 표면처리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 전구체 및 상기 제2 전구체는 1:1 내지 1:100 (질량비)로 포함되는 것인, 활물질의 표면처리 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제2 전구체는, 다가 음이온을 생성하는 암모늄염, 아닐린염 피리딘염, 메틸암모늄염 및 탄산암모늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 활물질의 표면처리 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제1 전구체는, 금속의 질화물, 염화물, 황화물, 아세트산염, 및 탄산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 활물질의 표면처리 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 열처리하는 단계는, 300 °C 내지 500 °C에서 5 내지 12 시간 동안 열처리하는 것인, 활물질의 표면처리 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 코팅하는 단계에서 상기 활물질은, 표면 상에 잔류 리튬을 포함하는 것인, 활물질의 표면처리 방법.

청구항 14

리튬을 포함하는 제1 금속산화물 생성을 위한 제1 전구체 용액 및 제2 금속산화물 생성을 위한 제2 전구체 용액을 각각 제조하는 단계;

상기 제1 전구체 용액과 활물질을 혼합하고, 침전시켜 상기 활물질 상에 제1 전구체를 코팅하는 단계;

상기 제1 전구체가 코팅된 활물질과 상기 제2 전구체 용액을 혼합하고, 침전하여 제2 전구체를 코팅하는 단계;
및

활물질을 열처리하는 단계; 를 포함하는,

활물질의 표면처리 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제2 전구체를 코팅하는 단계는, 상기 활물질 표면, 상기 제1 전구체 코팅층, 또는 이 둘 상에 제2 전구체를 코팅하는 것인, 활물질의 표면처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 표면처리된 활물질 및 이의 표면처리 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 활물질은, 수명특성을 비롯한 전기 화학적 성능이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 낮아 전지의 고용량화 기술에 적용되기에는 한계가 있다.

[0003] 성능 개선을 위해서, LiMn_2O_4 , 올리빈계 리튬인산철, 리튬산화물계 활물질 등과 같이 다양한 리튬전이금속 산화물이 개발되었고, 이러한 활물질은, 3차원적인 터널구조의 구조적 안정성이 높고, 가격이 싼 장점이 있으며, 출력특성 등이 뛰어나 리튬이온 이차전지 소재로 적용이 확대되고 있으나, 리튬이차전지의 반복적인 충방전 시 안정성 및 수명 저하 등에 따른 문제점이 있다. 이는, 전지 내부의 수분이나 기타 다른 영향으로 인해 전해질이 분해되거나 또한 전지의 내부저항의 증가 및 활물질의 열화에 의한 것으로 예측될 수 있다. 특히 활물질의 열화는 활물질 표면 상의 잔류 리튬 및 리튬 부산물(Li_2CO_3 , LiOH 등)이 원인 중에 하나이다.

[0004] 이러한 리튬 및 리튬 부산물은 저항성 피막을 형성하고 양극 활물질 슬러리 제조 시 용매(예를 들어, PVDF)와 반응하여 겔화를 일으킬 뿐 아니라 전지 내에서 가스를 발생하여 스웰링 등을 일으키므로, 전지 수명특성의 저하에 영향을 줄 수 있다.

[0005] 최근에서 활물질의 표면을 탄소 코팅 기술 등과 같은 표면처리 등을 통하여 잔류 리튬을 처리하고, 출력 및 수명특성을 개선하고자 하는 시도가 이루어지고 있으나, 균일한 탄소 코팅층을 형성하는 것이 어렵고, 탄소 코팅에 따른 공정 비용이 상승하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해서, 금속산화물로 표면처리되어 성능이 향상된 활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 표면처리 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 하나의 양상은, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물, 및 제2 금속산화물을 포함하는 코팅층으로 표면처리된, 활물질에 관한 것이다.

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 금속산화물은, 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0011] [화학식 1]
- [0012] $Li_xM_yO_z$
- [0013] (여기서, M은, Ni, Co, Fe, Mn, Ru, Sn, Cr, Ti, Al, P, V, S, As, Mo 및 W 중 1종을 포함하고, x, y 및 z는 1 내지 8이다.)
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 금속산화물은, P, S, As, Mo, W, 및 V로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속의 산화물을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 코팅층은, 다가 음이온(poly-anion)을 더 포함하고, 상기 다가 음이온은, $(XO_4)^{n-}$, $(XmO_{3m+1})^{n-}$ 또는 이 둘을 포함하고, 상기 X는, P, S, As, Mo, W 및 V 중 1종 이상을 포함하고, 상기 n 및 m은 1 내지 4일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 금속산화물 및 상기 제2 금속산화물은, 1:1 내지 1:100(질량비)로 포함될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 금속산화물 및 상기 다가 음이온은, 1:1 내지 1:100(질량비)로 포함될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 금속산화물은, 10 nm 내지 5000 nm의 입경을 포함할 수 있다.
- [0019] 본 발명의 다른 양상은,
- [0020] 리튬을 포함하는 제1 금속산화물 생성을 위한 제1 전구체; 및 제2 금속산화물 생성을 위한 제2 전구체를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계; 상기 전구체 용액과 활물질을 혼합하고, 침전시켜 상기 활물질 상에 제1 전구체 및 제2 전구체를 코팅하는 단계; 및 상기 활물질을 열처리하는 단계;를 포함하는, 활물질의 표면처리 방법에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 전구체 및 상기 제2 전구체는 1:1 내지 1:100 (질량비)로 포함될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 전구체는, 다가 음이온을 생성하는 암모늄염, 아닐린염 피리딘염, 메틸 암모늄염 및 탄산암모늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 전구체는, 금속의 질화물, 염화물, 황화물, 아세트산염, 및 탄산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 열처리하는 단계는, 300 ℃ 내지 500 ℃에서 5 내지 12 시간 동안 열처리할 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 코팅하는 단계에서 상기 활물질은, 표면 상에 잔류 리튬층이 형성된 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 양상은,
- [0027] 리튬을 포함하는 제1 금속산화물 생성을 위한 제1 전구체 용액 및 제2 금속산화물 생성을 위한 제2 전구체 용액을 각각 제조하는 단계; 상기 제1 전구체 용액과 활물질을 혼합하고, 침전시켜 상기 활물질 상에 제1 전구체를 코팅하는 단계; 상기 제1 전구체가 코팅된 활물질과 상기 제2 전구체 용액을 혼합하고, 침전하여 제2 전구체를 코팅하는 단계; 및 활물질을 열처리하는 단계;를 포함하는, 활물질의 표면처리 방법에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 전구체를 코팅하는 단계는, 상기 활물질 표면, 상기 제1 전구체 코팅층, 또는 이 둘 상에 제2 전구체를 코팅할 수 있다.
- 발명의 효과**
- [0029] 본 발명은, 금속산화물층으로 표면처리하여, 초기효율 향상과 수명 및 율특성 향상을 동시에 얻을 수 있는 활물질을 제공할 수 있다.
- [0030] 본 발명은, 고전압의 활물질, 전기자동차 배터리용 활물질, 리튬이차전지용 활물질 등의 다양한 활물질에 적용

가능하고, 전지 및 배터리의 안정성과 출력특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 단면을 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타내 것이다.
- 도 4는, 본 발명의 다른 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것이다.
- 도 5는, 본 발명의 다른 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타내 것이다.
- 도 6은, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 표면처리된 활물질의 이미지 및 EDS를 나타낸 것이다.
- 도 7은, 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 표면처리된 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전지의 초기 용량 특성을 나타낸 것이다.
- 도 9는, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전지의 수명특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어(terminology)들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0033] 본 발명은, 표면처리된 활물질에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 표면처리된 활물질은, 금속산화물로 표면처리되어 초기효율 향상과, 수명 및 율특성을 향상시킬 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 1을 참조하여 설명하며, 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 단면을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 1에서 상기 표면처리된 활물질은, 활물질(10) 및 활물질(10) 상에 형성된 코팅층(30)을 포함할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 예로, 활물질(10)은, 본 발명의 기술 분야에서 적용 가능한 활물질이라면 제한 없이 사용될 수 있고, 예를 들어, 리튬산화물계 활물질일 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 리튬산화물계 활물질은, 리튬-니켈계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬 코발트계 산화물, 및 전이 금속 산화물 또는 이들 전이금속의 일부가 다른 전이금속으로 치환된 이들의 복합 산화물(예를 들어, 리튬-니켈계 전이금속 복합 산화물) 등일 수 있다. 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (여기서 M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mo 또는 Mo이고, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$ 이다), $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}$, $0 \leq x \leq 0.5$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$), $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$), $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$), $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $\text{LiCu}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$), $x\text{Li}_2\text{MnO}_3-(1-x)\text{LiNi}_4\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$), LiNiVO_4 , LiCoPO_4 및 LiNiPO_4 등일 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 활물질(10)은, 표면 상에 잔류 리튬층(20)이 형성된 것일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 예로, 코팅층(30)은, 활물질(10) 표면 상의 잔류 리튬 및/또는 리튬 부산물과 반응하여 활물질(10) 상에 안정적으로 형성될 수 있다.

- [0039] 예를 들어, 코팅층(30)은, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물; 및 제2 금속산화물;을 포함할 수 있다. 예를 들어, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물은, 서로 혼합되어 코팅층(30) 상에 포함되거나 및/또는 각각의 층을 형성하여 코팅층(30)에 포함될 수 있다. 예를 들어, 코팅층(30)은, 1 nm 내지 10000 nm 두께로 형성될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예로, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물은, 활물질(10) 표면 상의 잔류 리튬 및/또는 리튬 부산물과 반응하여 안정적인 코팅층(30)을 형성하고, 전지의 초기 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0042] [화학식 1]
- [0043] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$
- [0044] 여기서, M은, Ni, Co, Fe, Mn, Ru, Sn, Cr, Ti, Al, P, V, S, As, Mo 및 W 중 1종을 포함하고, x, y 및 z는 유리수이고, 바람직하게는 1 내지 8일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 금속산화물은, 수명특성 및 율특성을 향상시킬 수 있으며, 예를 들어, P, S, As, Mo, W, 및 V로 이루어진 군에서 선택된 1종의 금속산화물을 포함할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 금속산화물 및 상기 제2 금속산화물은, 1:1 내지 1:100(질량비)로 포함될 수 있으며, 상기 범위 내에 포함되면 안정적인 코팅층(30)이 형성되고, 초기효율과 수명특성이 동시에 향상되는 효과를 나타낼 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 금속산화물, 10 내지 5000 nm의 입경을 포함할 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 금속산화물의 성장에 따른 불균일한 코팅층(30)의 형성을 방지하고, 활물질(10) 상에 안정적인 코팅층(30)을 형성할 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예로, 코팅층(30)은, 다가 음이온(poly-anion)을 더 포함할 수 있고, 상기 다가 음이온은, 상기 제2 금속산화물의 전구체일 수 있다. 즉, 열처리 조건 등을 조절하여 상기 다가 음이온의 일부를 코팅층(30)에 잔류하게 할 수 있고, 상기 다가 음이온은, 율특성 및 용량 유지율의 개선에 기여할 수 있다.
- [0049] 예를 들어, 상기 다가 음이온은, $(\text{XO}_4)^{n-}$, $(\text{XmO}_{3m+1})^{n-}$ 또는 이 둘을 포함할 수 있고, 상기 X는, P, S, As, Mo, W 및 V 중 1종을 포함하고, 상기 n 및 m은 유리수이며, 예를 들어, 1 내지 4일 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 금속산화물 및 상기 다가 음이온은, 1:1 내지 1:100(질량비)로 포함될 수 있으며, 상기 범위 내에 포함되면, 과도한 다가 음이온의 형성에 따른 전지 내 가스 발생을 낮추고, 수명특성 및 율특성에 개선에 도움을 줄 수 있다.
- [0051] 본 발명은, 활물질의 표면처리 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 활물질의 표면처리 방법은, 활물질 표면 상의 잔류 리튬과 반응하여 제1 금속산화물을 형성하고, 다가 음이온 전구체를 이용하여 제2 금속산화물을 형성하므로, 균일하고, 안정적인 코팅층으로 표면처리된 활물질을 제공할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따라, 도 2를 참조하여 설명하며, 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것으로, 도 2에서 상기 활물질의 표면처리 방법은, 전구체 용액을 제조하는 단계(S110); 제1 전구체 및 제2 전구체를 코팅하는 단계(S120); 및 활물질을 열처리하는 단계(S130); 을 포함하고, 건조하는 단계(S140)를 더 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 예로, 전구체 용액을 제조하는 단계(S110)는, 리튬을 포함하는 제1 금속산화물 생성을 위한 제1 전구체; 및 제2 금속산화물 생성을 위한 제2 전구체; 를 포함하는 전구체 용액을 제조하는 단계이다.
- [0054] 예를 들어, 제1 전구체는, 금속의 질화물, 염화물, 황화물, 아세트산염, 및 탄산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 상기 금속은, Ni, Co, Fe, Mn, P, V, S, As, Mo 및 W로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0055] 예를 들어, 제2 전구체는, 다가 음이온을 생성할 수 있는 전구체이며, $(\text{XO}_4)^{n-}$ 또는 $(\text{XmO}_{3m+1})^{n-}$ 의 암모늄염, 아닐린염 피리딘염, 메틸암모늄염 및 탄산암모늄염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, H_3PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 등일 수 있다.

- [0056] 예를 들어, 상기 제1 전구체는, 상기 제2 전구체에 비하여 리튬에 대한 반응성이 더 좋은 금속을 포함할 수 있다.
- [0057] 예를 들어, 상기 전구체 용액에서 제1 전구체 및 상기 제2 전구체는 1:1 내지 1:100 (질량비)로 포함될 수 있다.
- [0058] 예를 들어, 상기 전구체 용액은, 물 및/또는 알콜, 아세톤, 에틸렌 글리콜 등의 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 상기 전구체 용액은, 1 M 내지 5M 농도의 전구체를 포함할 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 예로, 도 3을 참조하며, 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것으로,
- [0061] 도 3에서 제1 전구체 및 제2 전구체를 코팅하는 단계(S120)는, 전구체 용액과 활물질을 혼합하고 교반하여 활물질 상에 제1 전구체 및 제2 전구체를 코팅하여 전구체 코팅층(30a)을 형성하는 단계이다. 예를 들어, 전구체 코팅층(30a)은, 제1 전구체; 및 제2 전구체로 다가 음이온을 포함할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 예로, 건조하는 단계(140)를 더 포함할 수 있으며, 건조하는 단계(140)는, 제1 전구체 및 제2 전구체를 코팅하는 단계(S120) 이후에 전구체 용액과 활물질의 혼합물에 열을 가하면서 교반 또는 감압증발(evaporation)로 용매를 제거할 수 있다. 추가적으로, 용매의 제거 이후에 오븐에서 열건조할 수 있다. 건조하는 단계(140)는, 전구체 용액의 용매에 따라 온도를 적절하게 선택할 수 있으며, 예를 들어, 50 ℃ 내지 200 ℃; 또는 60 ℃ 내지 180 ℃; 또는 80 ℃ 내지 150 ℃의 온도일 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 예로, 활물질을 열처리하는 단계(S130)는, 전구체 코팅층(30a)이 형성된 활물질(10)을 열처리하여 활물질(10) 상의 잔류 리튬과 제1 전구체 및/또는 제2 전구체를 반응시켜 제1 금속산화물을 형성하고, 제2 전구체의 적어도 일부분 또는 전체는, 제2 금속산화물로 형성되어 코팅층(30b)로 표면처리된 활물질(10)을 획득할 수 있다.
- [0064] 예를 들어, 활물질을 열처리하는 단계(S130)는, 공기, 비활성기체 분위기 및 300 ℃ 내지 1000 ℃의 온도; 350 ℃ 내지 800 ℃; 또는 400 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 10분 이상; 30분이상; 또는 30분 내지 5시간 동안 열처리할 수 있다. 상기 열처리 온도 및 시간을 조절하여 코팅층(30b)의 두께 및 금속산화물의 구성을 조절할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 다른 실시예에 따라, 도 4를 참조하면, 도 4는, 본 발명의 다른 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 흐름도를 예시적으로 나타낸 것으로, 제1 전구체 용액 및 제2 전구체 용액을 제조하는 단계(S210); 제1 전구체를 코팅하는 단계(S220); 제2 전구체를 코팅하는 단계(S230); 및 활물질을 열처리하는 단계(S240); 를 포함하고, 건조하는 단계(S250)를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 예로, 제1 전구체 용액 및 제2 전구체 용액을 제조하는 단계(S210)는, 제1 전구체 용액 및 제2 전구체 용액을 각각 제조하는 단계이며, 각 성분은 도 2에서 언급한 바와 같다.
- [0067] 예를 들어, 상기 제1 전구체 용액 및 상기 제2 전구체 용액은, 도 3에서 언급한 전구체 용액의 구성 비율에 맞추어 농도 및 함량을 조절할 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 상기 제1 전구체 용액의 제1 전구체 대 및 상기 제2 전구체 용액의 제2 전구체는, 1:1 내지 1:100 (질량비)로 포함될 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 예로, 도 5를 참조하여 설명하며, 도 5는, 본 발명의 다른 실시예에 따른, 본 발명에 의한 표면처리된 활물질의 제조방법의 공정을 예시적으로 나타낸 것으로, 도 5에서 제1 전구체를 코팅하는 단계(S220)는, 상기 제1 전구체 용액과 활물질(10)을 혼합하고, 침전시켜 상기 활물질 상에 제1 전구체 코팅층(40a)을 코팅하는 단계이다. 제1 전구체 코팅층(40a)이 활물질(10) 상에 먼저 형성되므로, 활물질(10) 상의 잔류 리튬과의 반응이 더 잘 이루어지고, 코팅층(50)을 안정적으로 형성시키고, 초기효율을 향상시킬 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 예로, 제2 전구체를 코팅하는 단계(S230)는, 상기 제1 전구체 코팅층(40a)이 코팅된 활물질(10)과 상기 제2 전구체 용액을 혼합하고, 침전하여 제2 전구체층(40b)을 코팅하는 단계이다. 예를 들어, 제2 전구체층(40b)은, 제1 전구체층(40a), 활물질 표면(10) 또는 이 둘 상에 코팅될 수 있고, 바람직하게는 제1 전구체층(40a) 상에 코팅될 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 예로, 건조하는 단계(S250)는, 제1 전구체를 코팅하는 단계(S220), 제2 전구체를 코팅하는 단계

(S230) 또는 이들 단계 이후에 각각 적용될 수 있으며, 공정 조건은, 도 3에서 언급된 바와 같다.

본 발명의 일 예로, 활물질을 열처리하는 단계(S240)는, 제1 전구체층(40a) 및 제2 전구체층(40b)을 포함하는 전구체 코팅층(50a)이 형성된 활물질(10)을 열처리하여 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물을 포함하는 코팅층(50b)로 표면처리된 활물질(10)을 형성할 수 있다.

예를 들어, 코팅층(50b)는, 제1 금속산화물층/제2 금속산화물층, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물의 혼합층/제2 금속산화물층, 제1 금속산화물/제1 및 제2 금속산화물의 혼합층/제2 금속산화물층, 또는 제1 금속산화물/제1 및 제2 금속산화물의 혼합층 등을 포함할 수 있다. 또한, 코팅층(50b)는, 제2 금속산화물과 함께 다가 음이온을 더 포함할 수 있다.

예를 들어, 활물질을 열처리하는 단계(S240)는, 도 3에서 언급한 공정으로 진행될 수 있다.

본 발명의 일 예로, 활물질을 열처리하는 단계(S240) 이후에 분쇄 공정 등과 같이 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 후처리 공정이 더 포함할 수 있으며, 본 출원서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

실시예 1

(1) 활물질의 표면처리

제1 전구체 및 제2 전구체는 용매에 첨가하여 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액에 양극활물질을 넣고 2 시간 동안 교반한 이후, 건조된 분말은 110 °C에서 6 시간 동안 오븐에서 건조하였다.

공기 분위기의 퍼니스에 건조된 분말을 넣고, 800 °C에서 3 시간 동안 열처리하여 표면처리된 활물질, $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 을 획득하였다. 상기 표면처리된 활물질의 이미지, EDX(원소분석) 및 XRD를 측정하여 도 6 및 도 7에 나타내었다. EDX(원소분석) 및 XRD에서 LiPVO_5 및 PVO_5 성분 및 결정상을 확인하여 활물질 상에 금속산화물이 코팅된 것을 확인하였다.

(2) 전극 및 전지의 제조

실시예 1에서 제조된 활물질을 사용하여 전극 및 전지를 제조하였다. 음극의 구성은 음극활물질(흑연): 카본블랙: 고분자결착제(PVdF) 8 : 1 : 1의 질량비를 사용하였으며, NMP에 모두 녹인 후 Cu foil에 코팅하여 전극을 제조하였다.

반대전극은, 실시예 1에서 제조된 표면처리된 활물질; 카본블랙: 고분자결착제(PVdF)의 5 : 2 : 3의 질량비를 사용하고, NMP에 모두 녹인 후 알루미늄 집전체에 코팅하여 전극을 제조하였다. 비수성 전해액은 1.15M LiPF_6 EC:DMC:EMC(부피비 3:4:3)를 이용하였고, 분리막은 PP 20 μm (celgard C2400)를 사용하여 리튬이차전지를 제조하였다.

비교예 1

다가 음이온 전구체를 적용하지 않은 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 활물질을 표면처리하고, 전극 및 전지를 제조하였다.

(1) 초기 효율 평가

실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전지의 양극을, 충전 = 0.1C 정전류로 4.6V까지, 이후 정전압으로 충전전류가 0.02C가 될때까지 방전 = 0.1C 정전류로 2.0V까지 방전 용량을 측정하였다. 이때 1회 충전 용량과 방전 용량으로부터 초기 충방전 효율을 계산하였다. 그 결과는, 표 1 및 도 8에 나타내었다.

표 1

전지	Charge (mAh g ⁻¹)	Discharge (mAh g ⁻¹)	i.C.E (%)
비교예 1	283	252	89.0
실시예 1	279	263	94.3

(2) 수명 평가

실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 전지를 상온의 온도 환경에서 0.5C=100mA/g의 정전류에서 충전하고, 전지의

전압이 4.6V가 된 후에는 4.6V의 정전압에서 충전 전류값이 4mA/g(0.02C)가 될 때까지 1회 충전을 행하였다. 1회 충전을 행한 전지에 대하여 1C의 정전류에서 전지 전압이 2V에 이를 때까지 방전을 행하여 1 사이클에서의 방전 용량을 구하였다. 다음으로, 충전 및 방전을 100 사이클까지 반복 실시하여, 각 사이클에 대한 방전 용량을 측정하고, 용량 유지율(%)를 계산하였다.

[0090] 또한, 0.5C 내지 4C로 10초간 충전 및 방전하여 발생하는 전압차로 상온에서의 충전 및 방전 출력을 계산하였다. 그 결과는 표 2 및 도 9에 나타내었다.

표 2

전지	Discharge (mAh g ⁻¹) @ 1C	100 th retention 25' C (%)	Rate(4C/0.5C)
비교예 1	203	61	57%
실시예 1	197	91	65%

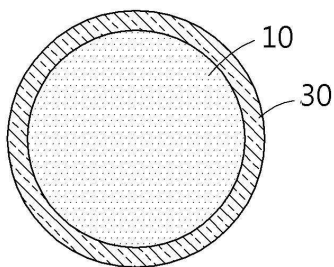
[0092] 표 1 및 도 8을 살펴보면, 본 발명에 의한 금속산화물로 표면처리된 양극활물질이 적용된 전지는 초기 수명특성이 다가 음이온이 적용되지 않은 비교예 1의 양극활물질이 적용된 전지에 비하여 월등하게 향상된 것으로 확인할 수 있다.

[0093] 또한, 표 2 및 도 9를 살펴보면, 본 발명에 의한 금속산화물로 표면처리된 양극활물질이 적용된 전지는, 100 사이클 이후에도 용량유지율이 높고, 율특성이 거의 변화되지 않은 것을 확인할 수 있고, 반면에, 비교예 1의 양극 활물질이 적용된 전지는, 사이클이 증가할수록 용량 유지율이 급격하게 저하되는 것을 확인할 수 있다.

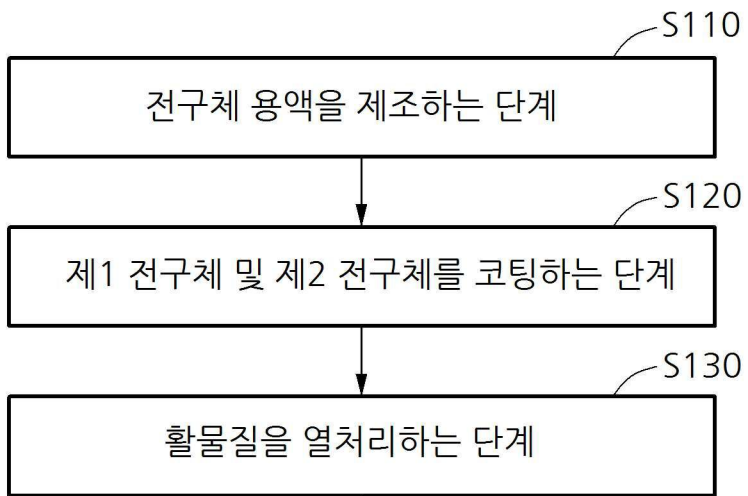
[0094] 본 발명은, 활물질을 금속산화물로 표면처리하고, 상기 금속산화물은, 활물질의 표면 상의 잔류 리튬과 반응하여 형성된 리튬금속산화물 및 다가 음이온에 의해서 형성된 금속산화물로 표면처리되므로, 코팅층이 안정적으로 형성되고, 리튬금속산화물과 금속산화물에 의해서 초기 효율과 수명특성이 동시에 향상시킬 수 있다.

도면

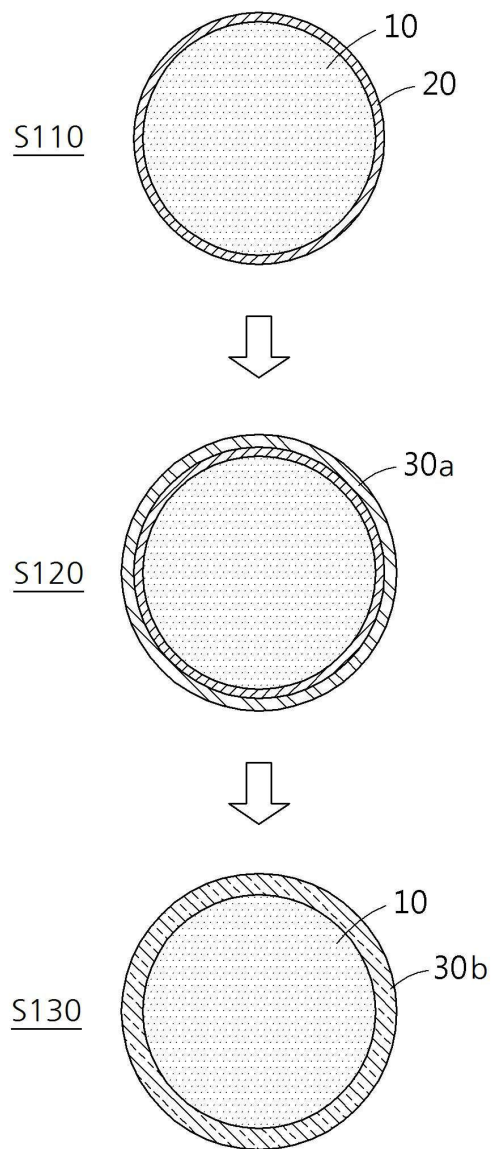
도면1



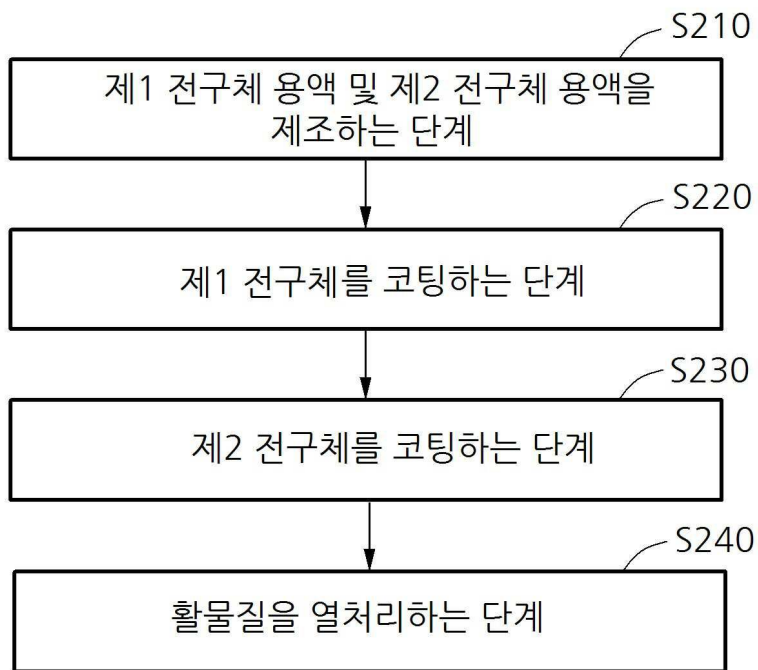
도면2



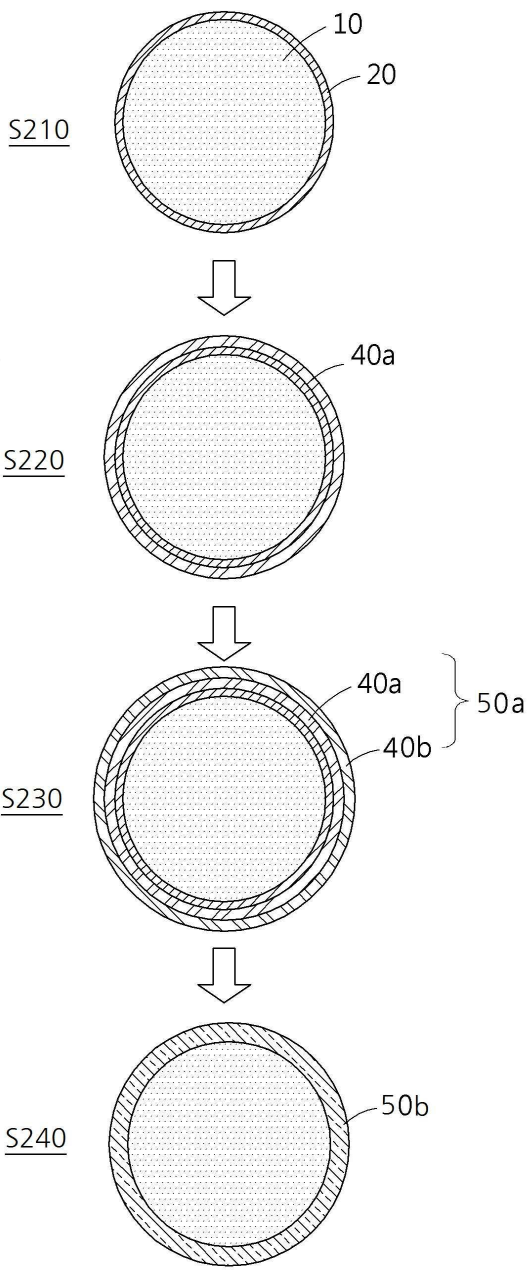
도면3



도면4



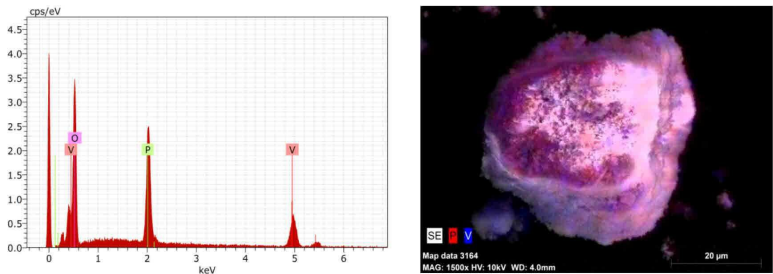
도면5



도면6



(a)

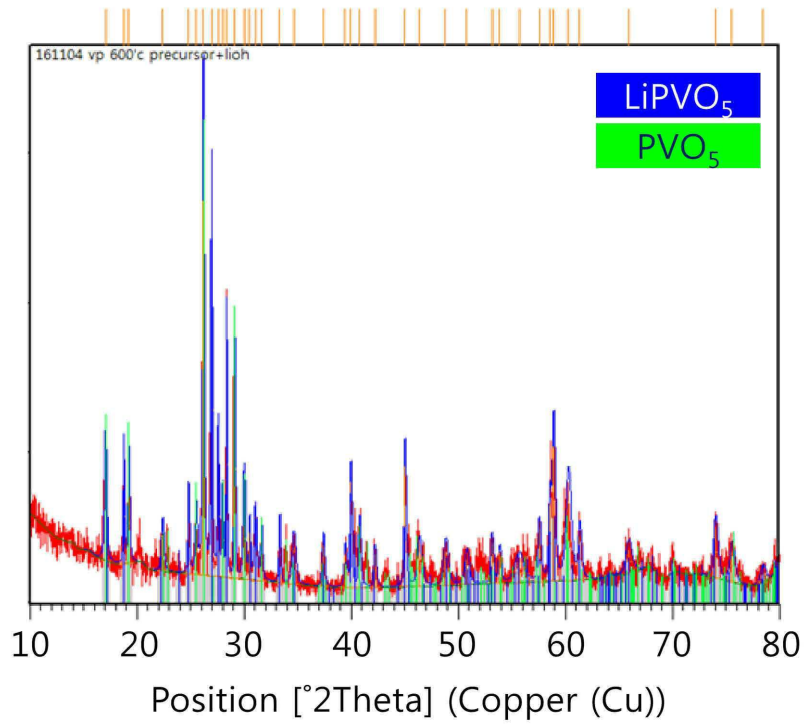


Spectrum: Acquisition 1181

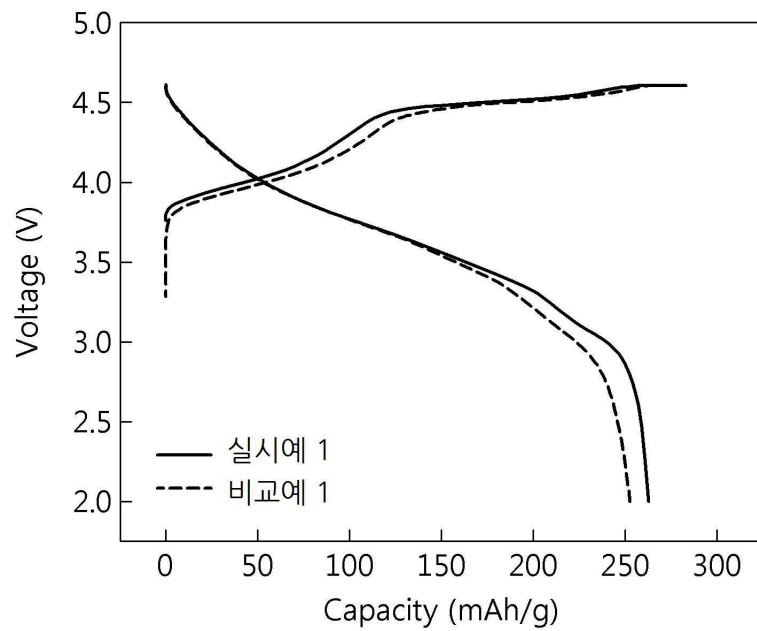
El	AN	Series	Net un.	C norm.	C Atom.	C Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
O	8	K-series	7723	30.24	41.61	65.61
P	15	K-series	10110	12.46	17.15	13.97
V	23	K-series	4019	29.98	41.25	20.43
Total:			72.68	100.00	100.00	

(b)

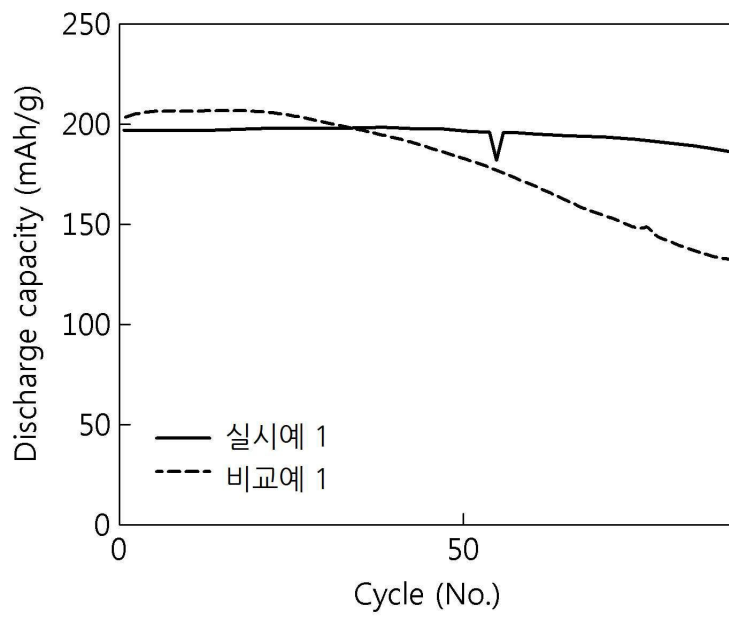
도면7



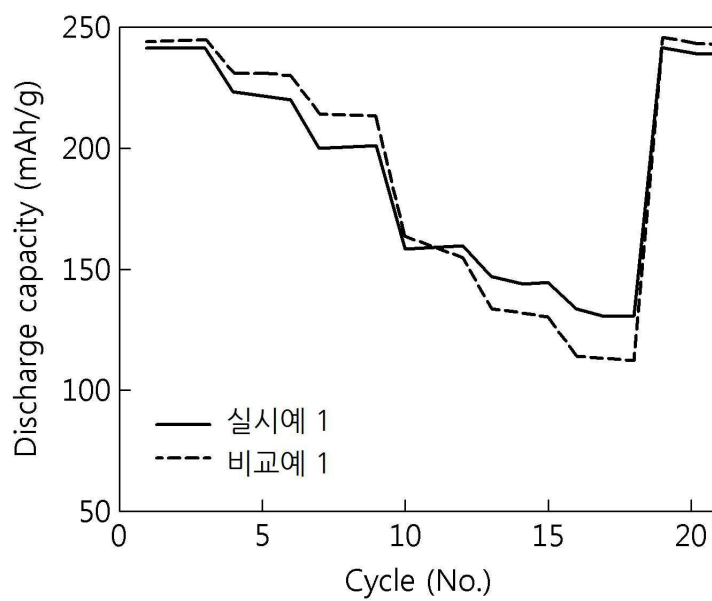
도면8



도면9



(a)



(b)