



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105456
(43) 공개일자 2022년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0008175

(22) 출원일자 2021년01월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

이장수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

양지혜

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 코팅층을 포함하는 양극 활물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 하이-니켈 양극 활물질 내부의 크랙을 억제하고 전기 전도성을 증가시키며 양극 활물질의 코팅 균일도를 향상 시켜, 이차 전지의 사이클 특성 및 저항 증가율을 개선할 수 있는 양극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다. 본 발명은, 리튬 전이금속 산화물 및 상기 리튬 전이금속 산화물 상에 형성된 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 양극 활물질과, 이를 포함하는 양극, 이차전지 및 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

양정진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

예성지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이민준

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

조승범

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 전이금속 산화물; 및
상기 리튬 전이금속 산화물 상에 형성된 코팅층;을 포함하고,
상기 코팅층은 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 리튬 전이금속 산화물 입자 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 니켈의 함량이 80atm% 이상인 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 그래핀 옥사이드는 카르복시기 및 하이드록시기를 포함하지 않는 것인 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 그래핀 옥사이드의 함량은 양극 활물질 100중량부에 대하여 0.01 내지 0.08 중량부인 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 붕소의 함량은 양극 활물질 전체에 대하여 500 내지 1500 ppm인 양극 활물질.

청구항 6

(S1) 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계;
(S2) 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세 용액을 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세 및 건조하여 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;
(S3) 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층이 형성된 상기 리튬 전이금속 산화물과 붕소 함유 원료물질을 건식 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물 상에 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는
양극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 (S1)단계는 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료물질을 혼합한 후 소성하여 리튬 전이금속 산화물을 제조

하는 단계인 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 (S2)단계에서 수세 용액에 포함된 그래핀 옥사이드의 함량은 0.10 내지 0.80 mg/mL인 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 (S3)단계에서 열처리 온도가 200 내지 400℃인 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극.

청구항 11

제10항의 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하이-니켈(high-Ni) 리튬 전이금속 산화물 상에 형성된 코팅층을 포함하는 양극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 전기 자동차 등의 기술 발전에 따라 고용량 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있으며, 이에 따라 용량 특성이 우수한 하이-니켈(high-Ni) 양극 활물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 하이-니켈 양극 활물질은 니켈 함유량이 80atm% 이상인 양극 활물질로 높은 용량 구현이 가능하지만, 니켈 함유량이 증가함에 따라 양극 활물질의 구조 안정성이 저하되어 수명 특성 및 고온 안정성이 떨어진다는 문제점이 있다.

[0005] 예를 들면, 양극 활물질을 사용하여 전극을 제조하는 과정에서 전극을 압연시키는 과정에서도 양극 활물질 내에 크랙이 발생할 수 있다.

[0006] 또한, 하이-니켈 양극 활물질은 충방전 시의 리튬 이온의 삽입, 탈리 과정에서 격자 상수의 변화, 즉, 단위 격자 내의 부피 변화가 일어나 크랙(crack)이 발생하기 쉽다. 이와 같은 크랙을 통해 전해액이 양극 활물질 내부로 침투하게 되고 양극 활물질의 구조 퇴화 및 전해액 분해가 가속화되어 수명 특성이 급격히 떨어지며, 전해액 분해로 인한 피막 형성으로 인해 저항이 증가하여 출력 특성이 떨어지는 등의 문제가 발생할 수 있다.

[0007] 이와 같이 다양한 요인으로 발생하는 양극 활물질 내부의 크랙은 충방전이 진행되면서 점점 커진다. 양극 활물질 내부에 존재하는 크랙은 전해액이 닿을 수 없게 하는 공극으로 작용하게 되어 양극 활물질의 도전성을 떨어뜨리고, 결과적으로 수명 특성이 저하되며 저항 증가 요인으로 작용한다.

[0008] 따라서, 양극 활물질 내부의 크랙을 감소시킬 수 있는 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 하이-니켈 양극 활물질 내부의 크랙을 억제하고 전기 전도성을 증가시키며 양극 활물질의 코팅 균일도를 향상 시켜, 이차 전지의 사이클 특성 및 저항 증가율을 개선할 수 있는 양극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 일 측면에서, 본 발명은, 리튬 전이금속 산화물 및 상기 리튬 전이금속 산화물 상에 형성된 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 양극 활물질과, 이를 포함하는 양극 및 이차전지를 제공한다.
- [0014] 다른 측면에서, 본 발명은, (S1) 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계;
- [0015] (S2) 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세 용액을 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세 및 건조하여 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;
- [0016] (S3) 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층이 형성된 상기 리튬 전이금속 산화물과 붕소 함유 원료물질을 건식 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물 상에 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명은 리튬 전이금속 산화물 상에 형성된 코팅층을 포함하고, 코팅층은 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함함으로써, 하이-니켈 양극 활물질 내부의 크랙을 억제하고 양극 활물질의 코팅 균일도를 향상 시켜 초기 방전 용량 대비 용량 유지율과 같은 이차 전지의 사이클 특성 및 저항 증가율을 개선할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조 방법을 사용하면, 수세와 코팅을 동시에 진행하여 양극 활물질 제조 공정을 단순화할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야 한다.
- [0022] 본 명세서에서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0024] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0026] 양극 활물질

- [0027] 본 발명의 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 및 상기 리튬 전이금속 산화물 상에 형성된 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함할 수 있다.
- [0028] 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬을 제외한 금속 원소 중 니켈의 함량이 80atm% 이상일 수 있다. 예를 들면,

상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것을 포함할 수 있다.

- [0029] [화학식 1]
- [0030] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}^1_c\text{M}^2_d\text{O}_2$
- [0031] 상기 화학식 1에서, 상기 M^1 은 Mn 및 Al으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는 Mn 또는 Mn 및 Al의 조합일 수 있다.
- [0032] M^2 는 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0033] 상기 x는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0.90 \leq a \leq 1.1$, 바람직하게는 $0.95 \leq a \leq 1.08$, 더 바람직하게는 $1.0 \leq a \leq 1.08$ 일 수 있다.
- [0034] 상기 a는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 니켈의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0.80 \leq a < 1.0$, 바람직하게는 $0.80 \leq a \leq 0.95$, 더 바람직하게는 $0.85 \leq a \leq 0.95$ 일 수 있다. 니켈 함유량이 상기 범위를 만족할 경우, 고용량 특성을 구현할 수 있다.
- [0035] 상기 b는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 코발트의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 < b < 0.2$, $0 < b \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq b \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [0036] 상기 c는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 M^1 의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 < c < 0.2$, $0 < c \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq c \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [0037] 상기 d는 리튬 전이금속 산화물 내 리튬을 제외한 금속 원소 중 M^2 의 원자 분율을 나타내는 것으로, $0 \leq d \leq 0.1$, 또는 $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [0039] 한편, 본 발명의 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 상에 형성된 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0040] 상기 코팅층이 그래핀 옥사이드를 포함함으로써 양극 활물질 내부의 크랙을 억제할 수 있는 장점이 있다.
- [0041] 상기 그래핀 옥사이드는 바람직하게는 작용기를 포함하지 않을 수 있다. 상기 작용기는, 예를 들면, 카르복시기 및 하이드록시기 등을 들 수 있다. 그래핀 옥사이드의 작용기는 하기 후술하는 저온 열처리 공정 등을 통해 제거될 수 있다. 그래핀 옥사이드에서 작용기를 제거하는 경우, 리튬 이온의 통로가 잘 확보되어 일반적으로 전기 전도성이 매우 떨어지는 그래핀 옥사이드의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 양극 활물질에 포함되는 그래핀 옥사이드의 함량은 양극 활물질 100중량부에 대하여 0.01 내지 0.08 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 0.03 내지 0.08 중량부, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.07 중량부일 수 있다. 상기 양극 활물질에 포함되는 그래핀 옥사이드의 함량이 0.01 중량부 미만일 경우 상기 양극 활물질을 포함하는 전지의 사이클 특성 및 저항 증가율이 개선되지 않는 문제점이 있다. 한편, 상기 양극 활물질에 포함되는 그래핀 옥사이드의 함량이 0.008 중량부를 초과할 경우 상기 양극 활물질을 포함하는 전지의 충방전 용량이 저하되는 단점이 있다.
- [0044] 한편, 상기 코팅층이 붕소를 포함함으로써 하이-니켈 양극 활물질 내부의 격자 구조 붕괴를 억제하여 크랙이 발생하는 것을 줄일 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 양극 활물질에 포함되는 붕소는 잔류 리튬 함유 원료 물질과 반응하여 Li-B-O 층을 형성하며 존재할 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 양극 활물질에 포함되는 붕소의 함량은 양극 활물질 전체에 대하여 500 내지 1500 ppm인 바람직하게는 500 내지 1000 ppm일 수 있다. 상기 양극 활물질에 포함되는 붕소의 함량이 500 ppm 미만 또는 1500 ppm 초과일 경우 상기 양극 활물질을 포함하는 전지의 사이클 특성 및 저항 증가율이 개선되지 않는 문제점이 있다.

[0048] **양극 활물질 제조방법**

- [0049] 본 발명에 따른 양극 활물질 제조 방법은 (S1) 리튬 전이금속 산화물을 준비하는 단계;
- [0050] (S2) 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세 용액을 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세 및 건조하여 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;
- [0051] (S3) 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층이 형성된 상기 리튬 전이금속 산화물과 붕소 함유 원료물질을 건식 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물 상에 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0052] 이하 본 발명에 상기 양극 활물질 전구체의 제조방법을 단계별로 구체적으로 설명한다.
- [0054] 먼저, 리튬 전이금속 산화물을 준비한다(S1).
- [0055] 상기 리튬 전이금속 산화물은 시판되는 제품을 구입하여 사용할 수도 있고, 당해 기술 분야에 알려져 있는 리튬 전이금속 산화물의 제조 방법을 이용하여 제조할 수도 있다. 예를 들면, 상기 리튬 전이금속 산화물은 양극 활물질 전구체를 리튬 함유 원료 물질과 혼합하고 소성하여 제조할 수 있다.
- [0056] 상기 양극 활물질 전구체는, 예를 들면, 하기 [화학식 A] 또는 [화학식 B]로 표시되는 것일 수 있다.
- [0057] [화학식 A]
- [0058] $[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z^1\text{M}_w^2](\text{OH})_2$
- [0059] [화학식 B]
- [0060] $[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z^1\text{M}_w^2]\text{O} \cdot \text{OH}$
- [0061] 상기 화학식 A 및 화학식 B에서, M^1 은 Mn 및 Al으로부터 선택되는 1종 이상이며, 바람직하게는 Mn 또는 Mn 및 Al의 조합일 수 있다.
- [0062] 상기 화학식 A 및 화학식 B에서, M^2 는 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0063] 상기 x는 전구체 내 금속 원소 중 니켈의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0.80 \leq a < 1.0$, 바람직하게는 $0.80 \leq a \leq 0.95$, 더 바람직하게는 $0.85 \leq a \leq 0.95$ 일 수 있다.
- [0064] 상기 y는 전구체 내 금속 원소 중 코발트의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0 < b < 0.2$, $0 < b \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq b \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [0065] 상기 z는 전구체 내 금속 원소 중 M^1 원소의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0 < c < 0.2$, $0 < c \leq 0.15$, 또는 $0.01 \leq c \leq 0.10$ 일 수 있다.
- [0066] 상기 w는 전구체 내 금속 원소 중 M^2 원소의 원자 분율을 의미하는 것으로, $0 \leq d \leq 0.1$, 또는 $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [0067] 상기 리튬 함유 원료 물질은, 예를 들면, 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 수산화리튬 무수화물(LiOH), LiNO_3 , CH_3COOLi 및 $\text{Li}_2(\text{COO})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0068] 양극 활물질 제조 시에 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질은 Li : 전이금속의 몰비가 1 : 1 ~ 1.2 : 1, 바람직하게는 1 : 1 ~ 1.1 : 1이 되도록 혼합할 수 있다. 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질의 배합비가 상기 범위를 만족할 때, 양극 활물질의 결정 구조 발달이 원활하게 이루어지고, 물성이 우수한 양극 활물질을 제조할 수 있다. 리튬 함유 원료 물질의 함량이 너무 작은 경우에는 결정 구조가 제대로 발달하지 못

하고, 너무 많은 경우에는 미반응된 Li이 부산물로 남게 되며, 이로 인해 용량 저하 및 가스 발생 등이 유발될 수 있다.

[0070] 한편, 상기 양극 활물질 전구체와 리튬 함유 원료 물질의 혼합 시에, 필요에 따라, M^1 함유 원료 물질 및 M^2 함유 원료 물질 중 적어도 1종 이상을 추가로 혼합한 후 소성을 진행할 수 있다. M^1 함유 물질 및/또는 M^2 함유 원료 물질을 추가로 혼합하여 소성을 진행하면, 소성에 의해 M^1 원소 및/또는 M^2 원소가 전구체 내부로 확산되면서 M^1 원소 및/또는 M^2 원소가 도핑된 리튬 전이금속 산화물을 제조할 수 있다.

[0071] 상기 M^1 함유 원료 물질로는, M^1 원소를 포함하는 수산화물, 산화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 할로겐화물 등이 사용될 수 있으며, 예를 들면, $Al(OH)_3$, Al_2O_3 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 상기 M^2 함유 원료 물질로는 M^2 원소를 포함하는 수산화물, 산화물, 황산염, 질산염, 아세트산염, 할로겐화물 등이 사용될 수 있으며, 예를 들면, ZrO_2 , Nb_2O_5 , MgO , TiO_2 , WO_3 , Ta_2O_5 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 한편, 상기 소성은 700℃ 내지 1000℃, 바람직하게는 700℃ 내지 900℃, 더 바람직하게는 700℃ 내지 850℃의 온도에서 수행할 수 있다. 소성 온도가 700℃ 미만일 경우 불충분한 반응으로 인해 입자 내에 원료 물질이 잔류하게 되어 전지의 고온 안정성을 저하시킬 수 있으며, 부피 밀도 및 결정성이 저하되어 구조적 안정성이 떨어질 수 있다. 한편, 소성 온도가 1000℃를 초과할 경우 입자의 불균일한 성장이 발생할 수 있으며, 입자 해체가 어려워 용량 저하 등이 발생할 수 있다.

[0074] 상기 소성은 5 내지 24시간, 바람직하게는 10 내지 24시간 동안 수행할 수 있다. 소성 시간이 5시간 미만일 경우 반응 시간이 너무 짧아 고결정성의 양극 활물질을 얻기 어려울 수 있으며, 24시간을 초과할 경우 입자의 크기가 지나치게 커질 수 있고, 생산 효율이 저하될 수 있다.

[0076] 다음으로, 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세 용액을 이용하여 상기 리튬 전이금속 산화물을 수세 및 건조하여 상기 리튬 전이금속 산화물 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층을 형성한다(S2).

[0077] 상기 수세는 리튬 전이금속 산화물을 수세함으로써 잔류 리튬 함유 원료 물질을 제거하기 위한 것으로, 예를 들면, 리튬 전이금속 산화물과 수세 용액을 혼합한 후 교반하여 슬러리를 얻고, 얻어진 슬러리를 여과하여 분리하는 방법으로 수행될 수 있다. 이후 여과된 슬러리를 건조하여 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층을 갖는 리튬 전이금속 산화물 분말을 얻을 수 있다.

[0079] 이때, 상기 수세 용액은 그래핀 옥사이드를 포함한다. 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세 용액을 사용하여 수세를 진행할 경우, 잔류 리튬 함유 원료 물질을 제거함과 동시에 리튬 전이금속 산화물에 그래핀 옥사이드 코팅을 할 수 있다. 이로 인해, 양극 활물질과 코팅 물질을 혼합하는 추가의 설비 및 공정이 필요하지 않고, 양극 활물질 제조 공정을 단순화 할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 본 발명의 수세 방법에 따르면, 습식 공정을 통해 코팅층이 형성되기 때문에 종래의 건식 코팅에 비해 코팅 균일성을 향상시킬 수 있다.

[0081] 상기 수세 용액에 포함된 그래핀 옥사이드의 함량은 0.10 내지 0.80 mg/mL인 일 수 있고, 바람직하게는 0.05 M 내지 0.3 M, 더욱 바람직하게는 0.05 M 내지 0.2 M일 수 있다. 상기 수세 용액에 포함되는 리튬 양이온과 이온성 착화합물을 형성할 수 있는 화합물의 농도가 0.01 M 미만일 경우 양극 활물질의 표면에서 리튬 양이온과 착화합물이 충분히 형성되지 않아 양극 활물질 내부의 리튬 양이온이 빠져 나옴, 열처리 단계에서 균일한 코팅층이 형성되지 않아 용량 저하 및 고온 수명 특성이 저하되는 문제가 있다. 상기 수세 용액에 포함되는 리튬 양이온과 이온성 착화합물을 형성할 수 있는 화합물의 농도가 0.5 M 초과일 경우 양극 활물질의 표면에서 코팅층이 너무 두껍게 형성되어 표면 저항이 상승하고 고온 수명 특성이 저하되며 양극 활물질 제조시 비용이 상승하는 문제가 있다.

- [0083] 상기 여과는 여과 플라스크에 여과지를 넣고 진공 감압하는 방법으로 수행될 수 있으며, 상기 건조는 80℃ 내지 150℃, 바람직하게는 100℃ 내지 130℃에서 5 내지 24시간, 바람직하게는 8 내지 10시간 동안 수행될 수 있다.
- [0085] 다음으로, 표면에 그래핀 옥사이드를 포함하는 코팅층이 형성된 상기 리튬 전이금속 산화물과 붕소 함유 원료물질을 건식 혼합하고 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물 상에 그래핀 옥사이드와 붕소를 포함하는 코팅층을 형성한다(S3).
- [0086] 상기 붕소 함유 원료물질은, 예를 들면, 붕산, B₂O₃ 등을 들 수 있다.
- [0087] 상기 열처리는 리튬 전이금속 산화물의 표면에 부착된 붕소 함유 화합물을 고착화하여 코팅층을 형성하기 위한 것으로, 이와 동시에 코팅된 그래핀 옥사이드의 작용기를 제거할 수 있다. 그래핀 옥사이드에서 작용기를 제거하는 경우, 리튬 이온의 통로가 잘 확보되어 일반적으로 전기 전도성이 매우 떨어지는 그래핀 옥사이드의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다.
- [0088] 상기 열처리는 저온에서 이루어질 수 있으며, 예를 들면, 200 내지 400 ℃의 온도, 바람직하게는 250 내지 350 ℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도가 200℃ 미만일 경우 그래핀 옥사이드의 작용기가 충분히 제거되지 않아 리튬 이온 통로가 제대로 확보되지 못해 전기전도성이 개선되지 못하는 문제가 있다. 한편, 소성 온도가 400 ℃를 초과할 경우 그래핀 옥사이드가 산화되어 양극재 표면으로부터 제거되므로 양극재 표면에 그래핀 옥사이드 코팅이 이루어지지 않는 문제가 있다.
- [0090] 상기와 같은 방법을 통해 양극 활물질을 제조할 경우, 수세와 코팅을 동시에 진행하여 양극 활물질 제조 공정을 단순화 수 있으며, 이에 따라 사이클 특성 및 저항 증가율을 개선된 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0092] **양극**
- [0093] 본 발명에 따른 양극은 상술한 본 발명의 양극 활물질을 포함한다. 구체적으로, 상기 양극은, 양극 집전체, 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함한다. 양극 활물질에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.
- [0095] 상기 양극 집전체는 전도성이 높은 금속을 포함할 수 있으며, 양극 활물질층이 용이하게 접착되되, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 집전체는 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500μm의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0097] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전재, 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0098] 이때 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.
- [0100] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체

등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0102] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethaxrylate), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 및 이들의 수소를 Li, Na, 또는 Ca로 치환된 고분자, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다.

[0104] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전재, 및 분산제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[0105] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재, 바인더, 및 분산제를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[0107] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0109] 전기 화학 소자

[0110] 다음으로, 본 발명에 따른 전기 화학 소자에 대해 설명한다. 본 발명에 따른 전기 화학 소자는 상술한 본 발명의 양극을 포함하는 것으로, 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차 전지일 수 있다.

[0111] 상기 리튬 이차 전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[0112] 또한, 상기 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0114] 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[0115] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트,

다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0117] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0118] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시 흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정 피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0119] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0121] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머 (EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0122] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0124] 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [0126] 한편, 상기 리튬 이차 전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

- [0128] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차 전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0129] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0130] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다.
- [0132] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiCl$, LiI , 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0134] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0136] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [0137] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [0138] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차;

또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0139] 본 발명의 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0140] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[0141] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0142] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0145] 실시예

[0146] 실시예 1

[0147] 리튬 전이금속 산화물 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2$ 50 g에 그래핀 옥사이드를 0.33 mg/mL 농도로 탈이온수에 희석시킨 수세 용액 45 mL를 넣고 5분간 섞어 필터링 후 건조했다. 건조한 리튬 전이금속 산화물에 붕산 1000 ppm을 건식 혼합하고 공기 중에서 300℃로 저온 열처리하여 양극 활물질을 제조했다.

[0149] 실시예 2

[0150] 그래핀 옥사이드를 0.66 mg/mL 농도로 증류수에 희석시킨 수세 용액을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조했다.

[0152] 비교예 1

[0153] 리튬 전이금속 산화물 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{Al}_{0.02}]\text{O}_2$ 50 g에 탈이온수 45 mL를 넣고 5분간 섞어 필터링 후 건조했다. 건조한 리튬 전이금속 산화물에 붕산 1000 ppm을 건식 혼합하고 공기 중에서 300℃로 저온 열처리하여 양극 활물질을 제조했다.

[0155] 실험예 1 - 수세 여부 확인

[0156] 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세 용액으로 수세가 되었는지 확인하기 위해 실시예 1 ~ 2 및 탈이온수로 수세한 비교예 1 에서 수세 후 리튬 전이금속 산화물에 포함된 잔류 리튬 함유 원료 물질의 양을 측정했다.

[0157] 구체적으로, 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1에 의해 제조된 양극 활물질 5 g 을 탈이온수 100 mL 에서 5분간 교반하고 필터 후 필터된 용액을 HCl 로 적정하여 적정 곡선을 구한 후, 상기 적정 곡선으로부터 LiOH와 Li_2CO_3 의 당량점을 구하여 잔류 리튬 함유 원료 물질의 함량을 계산했다. 그 결과를 하기 표 1 에 나타냈다.

표 1

[0159]	리튬 전이금속 산화물에 포함된 잔류 리튬 함유 원료 물질의 함량(중량%)
실시예 1	0.969
실시예 2	0.956
비교예 1	0.970

[0161] 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 에서 수세 후 리튬 전이금속 산화물에 포함된 잔류 리튬 함유 원료 물질의 함량이 비슷한 수준으로 측정되었는바, 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세 용액으로 리튬 전이금속 산화물을 수세할 수 있다는 점을 확인할 수 있었다.

[0163] **실험예 2 - 결정 격자 확인**

[0164] 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 에서 사용된 수세 전 리튬 전이금속 산화물과 수세 및 건조 후 리튬 전이금속 산화물에 대하여 결정 격자 크기를 측정했다.

[0165] 구체적으로는, Cu target X-ray tube(파장 1.54Å)가 장착된 X-ray Diffraction(XRD) 장비를 사용하여, 가속전압 40 kV/ 40 mA에서 5° /초의 스캔 속도로 15 ~ 90° 의 2θ 범위에서 회절 데이터를 수집하였다. 얻어진 XRD 데이터를 리트벨트 분석법을 이용하여 격자상수를 도출했다.

[0166] 수세 전 리튬 전이금속 산화물과 수세 및 건조 후 리튬 전이금속 산화물의 c/a 비율, 결정 크기, 결정 밀도, Inter-slab 두께 차이를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0168]

	c/a 비율 차이	결정 크기(nm)	결정 밀도(g/cm ³)	Inter-slab 두께(Å)
실시예 1	-0.0008	6	0.000	-0.002
실시예 2	-0.0017	4	0.003	-0.005
비교예 1	-0.008	7	0.001	-0.004

[0170] 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 에서 수세 전 리튬 전이금속 산화물과 수세 및 건조 후 리튬 전이금속 산화물의 c/a 비율, 결정 크기, 결정 밀도, Inter-slab 두께 차이가 거의 없었다.

[0171] 즉, 수세 용액에 포함되는 그래핀 옥사이드는 리튬 전이금속 산화물의 결정 격자에 영향을 주지 않으며, 실시예 1 ~ 2 에서 사용된 그래핀 옥사이드가 리튬 전이금속 산화물의 내부가 아닌 표면에 코팅되어 있음을 확인할 수 있었다.

[0173] **실험예 3 - 초기 방전 용량 대비 용량 유지율 평가**

[0174] 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 에서 제조된 각각의 양극 활물질 97.5 중량%, 도전재로서 Super P 탄소 1.0 중량%, 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 1.5중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조했다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130 °C에서 건조 후, 압연하여 양극을 제조했다.

[0175] 상기 양극의 상대전극으로서 Li 금속을 사용하고 카보네이트 전해질을 주액하여 통상적인 방법으로 코인형 반쪽 전지를 제조했다.

[0176] 상기와 같이 제조된 전지 각각에 대하여 25 °C에서 0.5C 정전류로 4.25 V까지 충전한 후, 하기 표 3 에서와 같이 방전 속도를 바꾸며 2.5 V까지 방전하여, 초기 방전 용량 대비 용량 유지율을 측정했다. 이 결과를 하기 표 3 에 나타냈다.

표 3

[0178]

용량 유지율(%)	0.1C	0.5C	1.0C	1.3C	1.5C	2.0C
실시예 1	100.0	93.0	89.8	88.7	88.1	86.9
실시예 2	100.0	92.9	89.8	88.7	88.1	87.0
비교예 1	100.0	93.0	89.9	88.8	88.2	87.1

[0180]

일반적으로 그래핀 옥사이드는 전기 전도성이 매우 떨어지는 소재이므로, 방전 속도가 증가할 경우 성능 저하가 발생할 가능성이 높으나, 저온 열처리를 통해 카르복시기, 하이드록시기 등과 같은 작용기를 제거한 그래핀 옥사이드를 포함하는 수세용액을 사용한 실시예 1 ~ 2 은 비교예 1 과 거의 유사한 방전 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0182]

실험예 4 - 수명 특성 평가

[0183]

상기 실험예 3에서 제조된 전지 각각을 45 °C에서 0.33C 정전류로 4.25 V까지 충전하고, 0.33C 정전류로 2.5 V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여, 충방전을 실시한 후, 1사이클 후 용량 대비 용량 유지율 및 저항 증가율을 측정했다. 1사이클 후 용량 대비 용량 유지율 결과를 하기 표 4에 나타내고, 1사이클 후 용량 대비 저항 증가율 결과를 하기 표 5에 나타냈다.

표 4

[0185]

용량 유지율(%)	5 사이클	10 사이클	15 사이클	20 사이클	25 사이클	30 사이클
실시예 1	98.9	97.8	96.8	95.9	95.1	94.5
실시예 2	99.2	98.3	97.6	97.0	96.3	95.7
비교예 1	98.9	97.7	96.6	95.8	94.9	93.9

표 5

[0187]

저항 증가율(%)	5 사이클	10 사이클	15 사이클	20 사이클	25 사이클	30 사이클
실시예 1	6.0	20.8	3.5	57.1	72.0	96.6
실시예 2	9.0	22.4	37.7	52.0	68.1	90.1
비교예 1	9.5	25.2	40.9	56.0	79.0	105.7

[0189]

실시예 1 ~ 2 는 비교예 1 에 비해 용량 유지율이 높고 저항 증가율이 낮아 수명 특성이 우수했다.