



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월12일
(11) 등록번호 10-1373094
(24) 등록일자 2014년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
C01G 53/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0032822
(22) 출원일자 2011년04월08일
심사청구일자 2011년04월08일
(65) 공개번호 10-2012-0114955
(43) 공개일자 2012년10월17일
(56) 선행기술조사문헌
JP2009004386 A
WO2008084679 A1

(73) 특허권자
로베르트 보쉬 게엠베하
독일 테-70442 스투트가르트 포스트파흐 30 02 20
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
유동환
충북 충주시 목행산단4로 13, 110동 1404호 (목행동, 한라비발디아파트)
곽근호
경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
김성훈
경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

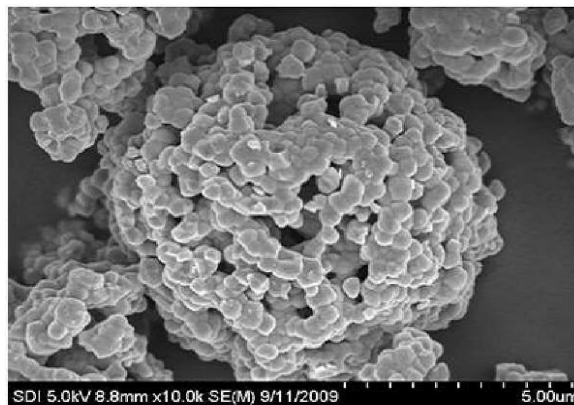
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 니켈계 화합물의 1차 입자들이 조립된 2차 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질의 평균 입경이 5.5 μ m 내지 7.5 μ m이면, 비표면적이 0.40m²/g 내지 2.0m²/g이고, 상기 양극 활물질 평균 입경이 11 μ m 내지 13 μ m이면, 비표면적이 0.15m²/g 내지 1.0m²/g이다.

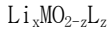
대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

니켈계 화합물의 1차 입자들이 조립된 2차 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서,
 상기 양극 활물질의 평균 입경이 5.5 μm 내지 7.5 μm 이면, 비표면적이 0.4 m^2/g 내지 2.0 m^2/g 이고,
 상기 니켈계 화합물은 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표현되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.
 [화학식 1]



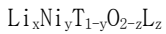
(상기 화학식 1에서, M은 $\text{M}'_{1-k}\text{A}_k$ (M'은 $\text{Ni}_{1-d-e}\text{Mn}_d\text{Co}_e$, $0.3 \leq d + e \leq 0.7$, $0.1 \leq e \leq 0.4$, A는 도펀트로서, B, Ca, Zr, S, F, P, Bi, Al, Mg, Zn, Sr, Cu, Fe, Ga, In, Cr, Ge 또는 Sn에서 선택되는 하나의 원소이고, $0 \leq k < 0.05$ 이다);

L은 F, S, P 또는 이들의 조합이고,

$0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고,

$0 \leq z \leq 2$ 이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, T는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고

L은 F, S, P 또는 이들의 조합이고,

$0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고,

$0.3 \leq y \leq 0.7$,

$0 \leq z \leq 2$ 이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 1차 입자의 평균 입경은 0.1 μm 내지 2.0 μm 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 1차 입자들 사이에는 기공 채널이 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 1차 입자 및 2차 입자 중 적어도 하나의 표면에 금속 산화물 층이 더욱 형성된 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 금속 산화물 층은, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물의 금속을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 금속 산화물 층의 두께는 1nm 내지 50nm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

니켈 화합물, 코발트 화합물 및 망간 화합물을 포함하는 금속 혼합액을 교반하면서, 반응시켜 전이금속 복합 전구체를 제조하고;

상기 전이금속 복합 전구체를 0.5MPa 초과, 1.0MPa 이하의 압력하에서 분무건조하여 다공성 전이금속 복합 전구체를 제조하고;

상기 다공성 전이금속 복합 전구체와 리튬염을 혼합하여 혼합물을 제조하고;

상기 혼합물을 열처리하는

공정을 포함하는 제1항의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 전이금속 복합 전구체를 제조한 후, 이 전이금속 복합 전구체를 금속 산화물로 코팅하여, 전이금속 복합 전구체에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 더욱 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 열처리 공정 이후, 이 전이금속 복합 전구체를 금속 산화물로 코팅하여, 전이금속 복합 전구체에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 더욱 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 분무건조 공정은 150℃ 내지 250℃의 온도에서 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 열처리 공정은 750℃ 내지 990℃의 온도에서 실시하는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 및 제3항 내지 제7항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다.

[0004] 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 주로 사용되고 있으며, 그 예로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2(0 < x < 1)$, $LiMnO_2$ 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0005] 상기 양극 활물질 중 $LiCoO_2$ 등의 Co계 양극 활물질은 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보임에 따라 현재 가장 많이 사용되는 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점을 갖고 있다.

[0006] 또한, $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하나, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다.

[0007] 또한, $LiNiO_2$ 등의 Ni계 양극 활물질은 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으며, 최근 고출력 전지에 유용한 활물질로서, 최근 활발하게 연구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 구현예는 용량 및 출력 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 니켈계 화합물의 1차 입자들이 조립된 2차 입자를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질의 평균 입경이 $5.5\mu m$ 내지 $7.5\mu m$ 이면, 비표면적이 $0.40m^2/g$ 내지 $2.0m^2/g$ 이고, 상기 양극 활물질 평균 입경이 $11\mu m$ 내지 $13\mu m$ 이면, 비표면적이 $0.15m^2/g$ 내지 $1.0m^2/g$ 인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0012] 상기 니켈계 화합물은 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0013] [화학식 1]



[0015] (상기 화학식 1에서, M은 $M'_{1-k}A_k$ (M'은 $Ni_{1-d-e}Mn_dCo_e$, $0.3 \leq d + e \leq 0.7$, $0.1 \leq e \leq 0.4$, A는 도펀트이고 $0 \leq k < 0.05$ 이다);

[0016] L은 F, S, P 또는 이들의 조합이고,

[0017] $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고,

[0018] $0 \leq z \leq 2$ 이다.)

[0019] [화학식 2]



[0021] (상기 화학식 2에서, T는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고

- [0022] L은 F, S, P 또는 이들의 조합이고,
- [0023] $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고,
- [0024] $0.3 \leq y \leq 0.7$
- [0025] $0 \leq z \leq 2$ 이다.)
- [0026] 상기 양극 활물질의 평균 입경이 $5.5\mu\text{m}$ 내지 $7.5\mu\text{m}$ 이면, 상기 1차 입자의 평균 입경은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $2.0\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 양극 활물질의 평균 입경이 $11\mu\text{m}$ 내지 $13\mu\text{m}$ 이면, 상기 1차 입자의 평균 입경은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $4.0\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질에서, 상기 1차 입자들 사이에는 기공 채널이 존재할 수 있다.
- [0028] 상기 양극 활물질에서, 상기 1차 입자 및 2차 입자의 표면에 금속 산화물 층이 형성되어 있을 수도 있다. 이때, 상기 금속 산화물 층의 두께는 1nm 내지 50nm일 수 있다.
- [0029] 상기 금속 산화물 층은, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물의 금속을 포함할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 망간 화합물을 포함하는 금속 혼합액을 교반하면서, 반응시켜 전이금속 복합 전구체를 제조하고; 상기 전이금속 복합 전구체를 0.5MPa 초과, 1.0MPa 이하의 압력 하에서 분무건조하여 다공성 전이금속 복합 전구체를 제조하고; 상기 다공성 전이금속 복합 전구체와 리튬염을 혼합하고; 상기 혼합물을 열처리하는 공정을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0031] 상기 전이금속 복합 전구체를 제조한 후, 이 전이금속 복합 전구체를 금속 산화물로 코팅하여, 전이금속 복합 전구체에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 더욱 실시할 수 있다. 또한, 상기 열처리 공정 이후, 이 전이금속 복합 전구체를 금속 산화물로 코팅하여, 전이금속 복합 전구체에 금속 산화물 층을 형성하는 공정을 더욱 실시할 수도 있다.
- [0032] 상기 분무건조 공정은 150°C 내지 250°C 의 온도에서 실시할 수 있고, 상기 열처리 공정은 750°C 내지 990°C 의 온도에서 실시할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0034] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지용 양극 활물질은 용량 및 출력 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 도면.
도 2는 실시예 2에 따라 제조된 2차 입자의 SEM 사진.

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 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0038] 본 발명의 일 구현예는 니켈-리치계 화합물의 1차 입자들이 조립된 2차 입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0039] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은, 양극 활물질의 평균 입경과, 비표면적의 관계를 조절한 것으로서, 상기 양극 활물질의 평균 입경이 $5.5\mu\text{m}$ 내지 $7.5\mu\text{m}$ 이면, 비표면적은 $0.40\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 이 적절하고, $0.40\text{m}^2/\text{g}$ 이상, $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 미만이면 보다 적절하다. 또한, 만약 상기 양극 활물질 평균 입경이 $11\mu\text{m}$ 내지 $13\mu\text{m}$ 이면, 비표면적이 $0.15\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 이 적절하다. 상기 양극 활물질의 평균 입경과 비표면적으로부터, 양극 활물질이

다공성임을 예측할 수 있다.

- [0040] 양극 활물질의 평균 입경에 따라, 상기 범위의 비표면적을 갖는다면, 향상된 용량 및 출력 특성을 나타낼 수 있다. 만약 양극 활물질의 평균 입경에 따른 비표면적이 상기 범위보다 작은 경우에는 저항이 증가하고, 상기 범위보다 큰 경우에는 활물질이 깨져, 양극 제조가 어렵고 또한 저항의 증가 및 안전성에 문제를 야기하여 적절하지 않다.
- [0041] 본 명세서에서 평균 입경이란, D50 값을 의미하며, 이때 D50이란, 0.1, 0.2, 0.3... 3, 5, 7... 10, 20, 30 μm 이렇게 다양한 입자 크기가 분포되어 있는 활물질 입자의 크기를 약 50%까지 입자를 누적시켰을 때의 입자 크기를 의미한다.
- [0042] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 니켈계 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0043] [화학식 1]
- [0044] $Li_xMO_{2-z}L_z$
- [0045] 상기 화학식 1에서, M은 $M'_{1-k}A_k$ 이고, M'은 $Ni_{1-d-e}Mn_dCo_e$, $0.3 \leq d + e \leq 0.7$, $0.1 \leq e \leq 0.4$, A는 도펀트이고 $0 \leq k < 0.05$ 이다. 이때 A의 예로는 B, Ca, Zr, S, F, P, Bi, Al, Mg, Zn, Sr, Cu, Fe, Ga, In, Cr, Ge 또는 Sn에서 선택되는 하나의 원소를 들 수 있다.
- [0046] 상기 L은 F, S, P 또는 이들의 조합이고, $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0 \leq z \leq 2$ 이다.
- [0047] [화학식 2]
- [0048] $Li_xNi_yT_{1-y}O_{2-z}L_z$
- [0049] 상기 화학식 2에서, T는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고, L은 F, S, P 또는 이들의 조합이고, $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0.3 \leq y \leq 0.7$, $0 \leq z \leq 2$ 이다.
- [0050] 상기 양극 활물질의 평균 입경이 5.5μm 내지 7.5μm이면, 상기 1차 입자의 평균 입경은 0.1μm 내지 2.0μm일 수 있고, 상기 양극 활물질의 평균 입경이 11μm 내지 13μm이면, 상기 1차 입자의 평균 입경은 0.1μm 내지 4.0μm일 수 있다. 1차 입자의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 출력이 보다 향상될 수 있어, 고출력 전지에 보다 유용하게 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질에서, 상기 1차 입자들 사이에는 기공 채널(pore channel)이 존재할 수 있다. 기공 채널이 존재함에 따라, 전해액과의 반응 면적이 증가하며, 저항이 감소하게 되고, 결과적으로 용량 및 출력 특성이 증가할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질에서, 상기 1차 입자 및 2차 입자의 표면에 금속 산화물 층이 형성되어 있을 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 금속 산화물 층은, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물의 금속을 포함할 수 있다. 또한, 상기 금속 산화물 층의 두께는 1nm 내지 50nm일 수 있다. 금속 산화물 층의 두께가 상기 범위에 포함되면, 금속 산화물 층이 형성됨에 따른 효과를 적절하게 얻을 수 있으면서, 리튬 이동을 저하시키지 않고, 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0054] 이러한 구성을 갖는 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 저항 값이 작아, 고출력 전지에 유용하게 사용할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 다음 공정으로 제조될 수 있다
- [0056] 1) 다공성 복합 전구체 제조
- [0057] 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 망간 화합물을 용매에 첨가하여 금속 혼합액을 제조한다.
- [0058] 상기 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 망간 화합물은 이러한 복합 전구체 제조 공정에서 일반적으로 사용되는 모든 금속 화합물을 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로는 니켈, 코발트 및 망간을 각각 포함하는 황산염, 염산염, 아세트산염, 탄산염, 인산염 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0059] 상기 용매로는, 에탄올, 메탄올 또는 이들의 조합인 유기 용매 또는 물을 사용할 수 있고, 물과 상기 유기 용매

를 혼합하여 사용할 수도 있다.

- [0060] 상기 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 망간 화합물의 혼합 비율은 원하는 조성의 화합물에 맞추어 적절한 몰비로 조절하여 사용할 수 있으며, 금속 혼합액 중 니켈, 코발트 및 망간의 전체 금속 농도는 1M 내지 10M일 수 있다. 전체 금속 농도가 상기 범위에 포함되는 경우, 금속의 공침 반응이 적절하게 일어나면서, 미반응 화합물은 발생하지 않아 적절하다.
- [0061] 상기 금속 혼합액의 pH를 7.0 내지 11.5, 구체적으로는 7 내지 10으로 조절한다. 금속 혼합액의 pH가 상기 범위에 포함되는 경우, 판상형 입자 생성은 억제할 수 있어, 원하는 구형의 활물질을 제조할 수 있고, 크기 또한 적절하게 조절할 수 있다. 상기 pH 조절은 수산화나트륨, 암모니아 등의 알칼리를 사용하여 조절할 수 있다.
- [0062] 이어서, 상기 금속 혼합액을 교반하면서, 40℃ 내지 80℃의 반응 온도를 3시간 내지 10시간 동안, 구체적으로는 4시간 내지 7시간 동안 유지한다. 이때, 상기 금속 혼합액의 침전 반응이 일어나서, 전이금속 복합 전구체가 생성된다. 상기 교반은, 700rpm 내지 900rpm의 속도로 실시할 수 있다. 교반 속도가 이 범위에 포함되는 경우, 적절한 입자 사이즈를 갖는 전이 금속 복합 전구체를 얻을 수 있다.
- [0063] 생성된 전이금속 복합 전구체를 여과 및 세척의 통상의 세정 공정을 실시하여 얻는다.
- [0064] 얻어진 전이금속 복합 전구체를 분무건조하여 다공성 전구체를 제조한다. 상기 분무건조는 150℃ 내지 250℃, 구체적으로는 170℃ 내지 230℃의 온도에서 실시할 수 있다. 상기 분무건조 온도가 상기 온도 범위에 포함되는 경우, 건조가 충분하게 일어나서, 결정수의 잔류나 흡습이 일어나지 않고, 생성된 전이금속 복합 전구체가 열분해되어 다시 흡습성이 높은 산화물로 전환되는 일이 없다. 따라서, 높은 수율로 다공성 전구체를 제조할 수 있으며, 취급이 용이할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 분무건조는 0.5MPa 초과, 1.0MPa 이하의 압력 하에서 실시할 수 있고, 0.5MPa 초과, 0.9MPa 미만의 압력하에서 실시할 수도 있다. 분무건조를 0.5MPa 이하의 압력하에서 실시하면, 적당한 크기의 액적을 발생시킬 수 없고, 1.0MPa를 초과하는 압력하에서 실시하면, 액적이 너무 작아져서, 건조를 충분하게 실시할 수 없다.
- [0066] 상기 분무건조 공정은 산화를 방지할 수 있는 불활성 분위기 하에서 실시할 수 있고, 예를 들어 질소, 아르곤 또는 이들의 혼합 분위기를 들 수 있다.
- [0067] 분무건조 공정을 상기 온도 및 상기 압력 하에서 실시하는 경우, 평균 입경 4.5 μ m 내지 12 μ m의 구상 전구체가 얻어질 수 있다.
- [0068] 분무건조 공정의 조건을 조절하여 전구체의 사이즈 및 형상을 제어함에 따라, 이 전구체의 사이즈 및 형상에 크게 의존하는 최종 활물질의 사이즈 및 형상을 조절할 수 있다.
- [0069] 2) 금속 산화물 표면처리
- [0070] 금속 산화물 층을 형성하는 경우에는 이 공정을 더욱 실시할 수 있다. 물론, 금속 산화물 층을 형성시키지 않는 경우, 이 공정은 생략할 수 있음은 물론이다. 제조된 다공성 전구체에 금속 산화물을 사용하여 코팅 공정을 실시하여, 다공성 전구체 표면에 금속 산화물 층을 형성한다.
- [0071] 상기 코팅 공정은 건식 방법 또는 습식 방법으로 실시할 수 있다. 건식 방법으로 실시하는 경우에는 스퍼터링, CVD 등의 방법을 실시할 수 있고, 습식 공정으로 실시하는 경우에는 딥코팅, 분무 코팅 등의 방법으로 실시할 수 있다.
- [0072] 상기 습식 공정으로 실시하는 경우, 그 용매는 에탄올, 메탄올 또는 이들의 조합일 수 있다. 또한, 습식 공정 시 농도는 적절하게 조절할 수 있다.
- [0073] 상기 금속 산화물은 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물의 금속을 포함하는 산화물일 수 있다. 이 금속 산화물의 평균 입경은 적절하게 조절할 수 있다.
- [0074] 상기 금속 산화물의 코팅량은, 다음 단계에서 추가로 혼합될 수 있는 금속 산화물에 포함된 금속 함유 리튬 화합물 함량을 고려하여 조절될 수 있으나, 다공성 전구체 총량을 기준으로 0.1mol% 내지 10mol%, 구체적으로는 0.1mol% 내지 5mol%일 수 있다. 금속 산화물의 코팅량이 상기 범위에 포함되는 경우, 용량 저하없이 다공성 전구체 표면을 균일하게 코팅할 수 있으며, 구조적으로 안정적일 수 있다.

- [0075] 이 공정에 따라, 형성된 금속 산화물 층의 두께는 1nm 내지 50nm일 수 있다.
- [0076] 3) 화학식 1의 화합물 제조
- [0077] 금속 산화물 층이 형성된 또는 형성되지 않은 다공성 전구체와 리튬염을 혼합한다. 이때, 상기 금속 산화물 층에 포함된 금속 함유 리튬 화합물을 더욱 첨가할 수도 있으며, 그 예로는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 상기 리튬염은 리튬카보네이트, 리튬나이트레이트, 리튬아세테이트, 리튬하이드록사이드, 리튬하이드록사이드 수화물 또는 리튬 옥사이드 등을 1종 이상 사용할 수 있다. 이 중에서, 리튬카보네이트가 특히, 취급하기 쉽고 대기중에서 안정하며 낮은 가격의 장점을 갖고 있어, 적절하게 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 혼합 공정은 건식 방법 또는 습식 방법으로 실시할 수 있다. 습식 방법으로 실시하는 경우, 용매로는 물, 에탄올, 메탄올 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 혼합 공정에서, 다공성 전구체 및 리튬염, 그리고 선택적으로 리튬 화합물의 혼합비는 목적 화합물의 원하는 조성에 맞추어 적절한 몰비로 조절하여 사용할 수 있다.
- [0081] 이어서, 얻어진 혼합물을 열처리한다. 열처리 공정은 750℃ 내지 990℃, 구체적으로는 800℃ 내지 950℃에서 실시할 수 있다. 상기 열처리 공정은 0.1℃/분 내지 10℃/분의 승온 속도로, 750℃ 내지 990℃, 구체적으로는 800℃ 내지 950℃까지 승온하는 승온 공정으로 실시할 수도 있다. 상기 열처리 공정에서의 온도를 상기 범위의 속도로 승온하면, 매우 우수한 물성을 갖는 생성물을 제조할 수 있다.
- [0082] 열처리 공정을 상기 온도 범위에서 실시하는 것이 적절한 결정성을 갖는 화합물을 제조할 수 있고, 생성물의 입자 크기를 제어할 수 있고, 열처리 설비의 손상을 가하지 않는다.
- [0083] 또한, 상기 열처리 공정은 10시간 이상 실시하면 원하는 물성을 갖는 활물질을 적절하게 얻을 수 있고, 따라서 최대 시간을 한정할 필요는 없다.
- [0084] 이 공정에 따라, 첨가 원소가 양극활물질 내부에 고르게 분포하도록 하고 구조적 안정성 및 전기화학적 우수성을 확보할 수 있다. 또한, 이 공정에 따라, 1차 입자가 조립된 2차 입자의 상기 화학식 1의 화합물, 즉 양극 활물질이 형성되며, 상기 1차 입자 및 2차 입자의 표면에 금속 산화물 층이 형성되어 있을 수도 있다.
- [0085] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0086] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질은 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질일 수 있다.
- [0087] 상기 양극 활물질 층에서 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 80 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [0088] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다. 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0089] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0091] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0092] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0093] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0094] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0095] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0096] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0097] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 또는 하기 화학식 3의 리튬 티타늄 산화물 등을 들 수 있다.
- [0098] [화학식 3]
- [0099] $Li_{x3}Ti_{y3-z3}M^{n}z3O_{4-z4}$
- [0100] (0.6 ≤ x3 ≤ 2.5, 1.2 ≤ y3 ≤ 2.3, 0 ≤ z3 ≤ 0.5, 0 ≤ z4 ≤ 0.5이고, Mⁿ는 V, Cr, Nb, Fe, Ni, Co, Mn, W, Al, Ga 또는 이들의 조합임.)
- [0101] 상기 음극 활물질 층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [0102] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0104] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0105] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0106] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.

다.

[0107] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0108] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0109] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 음극에 수용성 바인더를 사용하는 경우, 음극 활물질 조성물 제조시 사용되는 용매로 물을 사용할 수 있다.

[0110] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에서, 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0111] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0112] 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 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, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

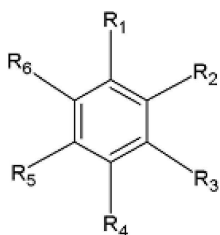
[0113] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0114] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0115] 본 발명의 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0116] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 4의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0117] [화학식 4]



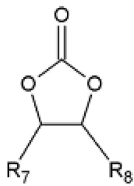
[0118] (상기 화학식 4에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소

수 1 내지 10의 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0120] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리카로로톨루엔, 2,3,5-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0121] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 5의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0122] [화학식 5]



[0123] (상기 화학식 5에서, R₇ 및 R₈는 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇과 R₈이 모두 수소는 아니다.)

[0125] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0126] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 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.

[0127] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 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.

[0128] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0129] 도 1에 본 발명의 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이 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.

[0130] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0131] (비교예 1)

[0132] 황산니켈, 황산망간 및 황산코발트가 몰비 0.5:0.3:0.2의 비율로 혼합된 3M 농도(금속 농도)의 금속 수용액을 4L 용량의 증류수가 들어있는 반응기에 투입하였다. 이 반응기 온도를 60℃로, 임펠러 속도는 700 rpm으로 유지하였다.

[0133] 상기 반응기에 수산화 나트륨 수용액(농도: 23 중량%)을 첨가하여 pH를 약 8 정도로 유지하였다. 또한, 원활한 반응을 위해, 상기 반응기에 암모니아 수용액(농도: 28 중량%)을 공급하면서, 산화방지를 위해 질소 가스를 500 mL/분의 속도로 흘려주었다. 상기 반응기내에서 5 시간의 체류시간을 유지한 후, 여과 및 세척을 실시한 후, 분무건조기를 사용해서 분무건조하였다.

[0134] 상기 분무건조 공정은, 압축공기를 병용한 노즐을 사용하여, 매분 200mL의 속도로 송액하고 0.5MPa의 노즐 압력 및 200℃ 온도에서 실시하였다. 이 공정으로, 전이금속 복합 산화물인, 다공성 베어(Bare) 전구체 (Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})(OH)₂를 얻었다. 얻어진 전구체의 평균 입경은 6.0μm이었다.

[0135] 얻어진 전구체에, 평균 입경 21 nm의 TiO₂를 분무 혼합기를 사용하여 건식 코팅하였다. 이때, TiO₂의 코팅량은 상기 전구체 100몰에 대하여 1몰(1mol%)가 되도록 하였다.

[0136] 상기 방법으로 얻어진 1 mol%의 TiO₂가 코팅되어있는 전구체와, Li₂CO₃ 및 리튬을 포함한 금속산화물로 Li₄Ti₅O₁₂를 함께 20분간 건식 혼합하였으며, 이때 Ti 도핑(doping) 총량은 5 mol%로 맞추었다. 건식 혼합한 후에, 이 혼합물을 열처리하였다. 이 열처리 공정은, 10℃/분의 승온 속도로 850℃까지 승온한 후, 이 온도에서 10 시간 동안 실시한 후, 자연 냉각하는 공정으로 실시하였다.

[0137] 상기 공정으로, 0.7μm 크기의 1차 입자들이 조립된 2차 입자의 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂을 제조하였고, 표면에 TiO₂의 금속 산화물 층이 20nm 두께로 형성되었다. 제조된 생성물을 양극 활물질로 사용하였으며, 이 양극 활물질의 평균 입경 D50은 6.5μm이었고, 비표면적은 0.30m²/g이었다.

[0138] (실시예 1)

[0139] 노즐 압력을 0.6MPa으로 변경하여 분무건조 공정을 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여, 0.5μm 크기의 1차 입자들이 조립된 2차 입자의 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 표면에 TiO₂ 금속 산화물 층(두께: 20nm)이 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질의 평균 입경 D50은 6.5μm이었고, 비표면적은 0.77m²/g이었다.

[0140] (실시예 2)

[0141] 노즐 압력을 0.7MPa으로 변경하여 분무건조 공정을 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여, 0.5μm 크기의 1차 입자들이 조립된 2차 입자의 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 표면에 TiO₂ 금속산화물 층(두께: 20nm)이 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질의 평균 입경 D50은 6.5μm이었고, 비표면적은 1.23m²/g이었다.

[0142] 상기 실시예 2에 따라 제조된 2차 입자의 SEM 사진을 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 0.5μm 크기의 1차 입자들이 조립된 2차 입자가 형성되었음을 알 수 있다. 또한, 도 2에 나타낸 것과 같이, 1차 입자들 사이에 기공 채널이 존재함을 알 수 있다.

[0143] (실시예 3)

[0144] 노즐 압력을 0.8MPa으로 변경하여 분무건조 공정을 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여, 0.5μm 크기의 1차 입자들이 조립된 2차 입자의 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 표면에 TiO₂ 금속 산화물 층(두께: 20nm)이 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질의 평균 입경 D50은 6.5μm이었고, 비표면적은 1.76m²/g이었다.

[0145] (실시예 4)

- [0146] 노즐 압력을 0.9MPa으로 변경하여 분무건조 공정을 실시한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여, 0.5 μ m 크기의 1차 입자들이 조립된 2차 입자의 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 표면에 TiO₂ 금속 산화물 층(두께: 20nm)이 형성된 양극 활물질을 제조하였다. 제조된 양극 활물질의 평균 입경 D50은 6.5 μ m이었고, 비표면적은 2.0m²/g이었다.
- [0147] (비교예 2)
- [0148] 황산니켈, 황산망간 및 황산코발트가 몰비 0.5:0.3:0.2의 비율로 혼합된 3M 농도의 금속 수용액을 4L 용량의 증류수가 들어있는 반응기에 투입하였다. 이 반응기 온도를 60℃로 유지하고, 임펠러 속도는 700 rpm으로 유지하였다.
- [0149] 상기 반응기에 수산화 나트륨 수용액(농도: 23 중량%)를 첨가하여 pH를 약 8 정도로 유지하였다. 또한, 원활한 반응을 위해, 상기 반응기에 암모니아 수용액(농도: 28 중량%)을 공급하면서, 산화방지를 위해 질소 가스를 분당 500 mL/min으로 흘려주었다. 상기 반응기내에서 12시간의 체류시간을 유지하였다.
- [0150] 이어서, 생성물을 100℃ 진공 건조기 내에서 12시간 동안 유지하여, 진공 건조하였다. 이 공정으로, 전이금속 복합 산화물인, 베어(Bare) 전구체 (Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})(OH)₂를 얻었다.
- [0151] 얻어진 전구체를 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 동일하게 실시하여, 0.7 μ m 크기의 1차 입자들이 조립된 2차 입자의 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂을 제조하였다. 또한, 이 제조된 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂에는 표면에 TiO₂의 금속 산화물 층이 20nm 두께로 형성되었으며, 이 생성물을 양극 활물질로 사용하였다. 제조된 양극 활물질의 평균 입경 D50은 6.5 μ m이었고, 비표면적은 0.35m²/g이었다.
- [0152] <코인형 반쪽 전지 제조>
- [0153] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질 91 중량%, 카본블랙(carbon black) 도전재 6 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 3 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0154] 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 박에 균일하게 도포하고, 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [0155] 상기 양극, 리튬 금속 대극 및 전해액을 사용하여, 통상의 공정에 따라, 코인형 반쪽 전지를 제조하였다. 이때, 상기 전해액으로는 1mol/L의 LiPF₆가 용해된, 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(1:1:1 부피비)를 사용하였다.
- [0156] 제조된 반쪽 전지를 4.3V-3.0V의 충방전 컷-오프 전압에서 0.1C 정전류로, 충방전을 1회 실시하여, 그 방전 용량을 측정하였다. 측정된 방전 용량을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0157] <18650 온 전지(full cell) 제조>
- [0158] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 2에 따라 제조된 양극 활물질 85 중량%, 흑연 도전재 10 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 5 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0159] 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 박에 균일하게 도포하고, 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [0160] 천연 흑연 음극 활물질 96 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 4 중량%를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0161] 상기 음극 활물질 슬러리를 Cu 박에 균일하게 도포하고, 건조한 후, 압연하여 음극을 제조하였다.
- [0162] 상기 양극, 음극 및 전해액을 사용하여, 통상의 공정에 따라, 18650 온 전지를 제조하였다. 이때, 상기 전해액으로는 1mol/L의 LiPF₆가 용해된, 에틸렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(1:1:1 부피비)를 사용하였다.
- [0163] 제조된 온 전지를 25℃ 및 -30℃의 온도 조건에서, 4.3V-3.0V의 충방전 컷-오프 전압에서 2.0C 정전류로, 충방전을 각각 1회 실시하여, 직류내부저항(DC-IR: Direct current internal resistance)을 측정하였다. 상기 방전 공정은 10초 동안 실시하였으며, 이에 하기 표 1에 10sec로 나타내었다.

표 1

[0164]

	평균 입경(D50, μm)	비표면적(m^2/g)	반쪽 전지 용량(mAh/g)	18650 온전지(10sec)		비고
				25 $^{\circ}\text{C}$ DC-IR(Ω)	-30 $^{\circ}\text{C}$ DC-IR(Ω)	
비교예 2	6.5	0.35	168	1.72	90	
비교예 1	6.5	0.30	173	1.65	82	
실시예 1	6.5	0.77	181	1.42	69	
실시예 2	6.5	1.23	193	1.21	54	
실시예 3	6.5	1.76	208	1.13	42	
실시예 4	6.5	2.0	211	1.35	53	압연시 활물질 깨짐 발생

[0165]

상기 표 1에 나타난 것과 같이, 양극 활물질의 평균 입경 D50이 6.5 μm 일 때, 그 비표면적이 0.40 m^2/g 내지 2.0 m^2/g 범위에 포함되는 실시예 1 내지 4의 양극 활물질을 사용한 전지는, 용량 특성이 우수하고, 저항이 낮으므로, 고출력 전지에 유용하게 사용할 수 있음을 알 수 있다. 단, 실시예 4의 양극 활물질은, 분무 건조를 0.9MPa의 압력하에서 실시한 것으로서, 이 활물질을 이용하여 양극 제조시 압연 공정에서 활물질이 다소 깨짐이 발생하여 공정성이 다소 저하될 우려가 있다.

[0166]

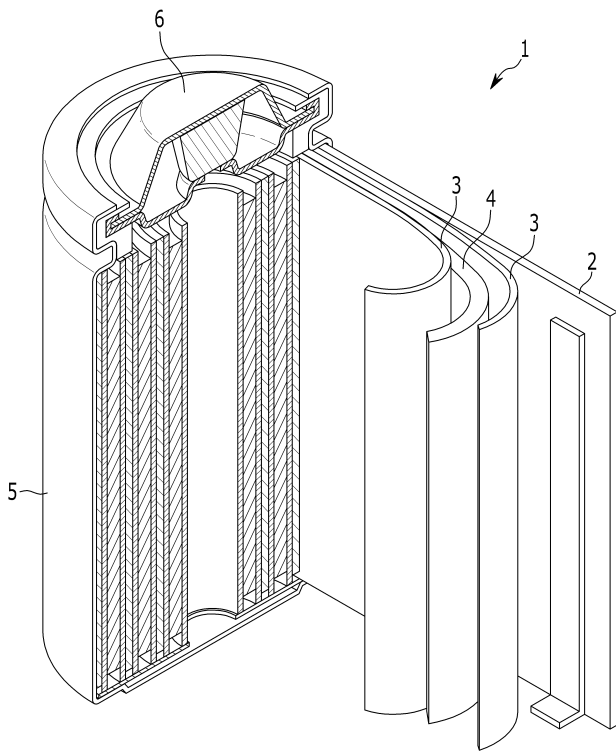
이에 대하여 양극 활물질의 평균 입경 D50이 6.5 μm 이고, 그 비표면적이 0.30 m^2/g 인 비교예 1의 양극 활물질을 사용한 전지는 용량이 실시예 1 내지 4보다 다소 낮고, 저항은 매우 큼을 알 수 있다. 또한, 양극 활물질의 평균 입경 D50이 6.5 μm 이고, 그 비표면적이 0.35 m^2/g 인 비교예 2의 양극 활물질을 사용한 전지는 용량이 실시예 1 내지 4보다 낮으면서, 저항은 매우 큼을 알 수 있다.

[0167]

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



도면2

