



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0100797  
(43) 공개일자 2024년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)  
H01M 10/052 (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 4/366 (2022.01)  
C01G 53/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0182802

(22) 출원일자 2022년12월23일

심사청구일자 2022년12월23일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김천중

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 공학1호관 140호

이희상

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 공학1호관 140호

(74) 대리인

특허법인오암

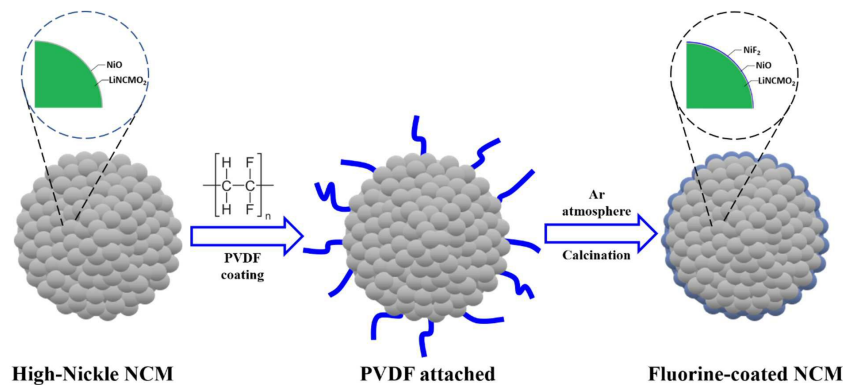
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 하이 니켈계 양극활물질의 외곽을  $\text{NiF}_2$  막으로 코팅함으로써 산소가 방출되는 현상을 방지함으로써 전지 내 양극의 구조 붕괴를 방지하며 셀 압력을 낮게 유지할 수 있고, 이를 통해 전지의 수명을 연장시킬 뿐만 아니라, 나아가 전지의 고율 성능 역시 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*C01P 2004/80* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345351588              |
| 과제번호        | 2021R1A6A1A03043682     |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 대학중점연구소지원사업(이공계분야)      |
| 연구과제명       | 나노공학연구소                 |
| 기 여 율       | 1/2                     |
| 과제수행기관명     | 충남대학교 산학협력단             |
| 연구기간        | 2021.06.01 ~ 2022.12.31 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                               |
|-------------|-------------------------------|
| 과제고유번호      | 1415181676                    |
| 과제번호        | 20011287                      |
| 부처명         | 산업통상자원부                       |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원                   |
| 연구사업명       | 소재부품기술개발                      |
| 연구과제명       | 8CRATE급 고출력(고방전율) 리튬이온이차전지 개발 |
| 기 여 율       | 1/2                           |
| 과제수행기관명     | 충남대학교 산학협력단                   |
| 연구기간        | 2021.01.01 ~ 2022.12.31       |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질로,

상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 것으로서,  $\text{NiF}_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 F가 2.00 내지 4.50 원자 % 포함되는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 Ni가 20.00 내지 40.00 원자 % 포함되는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 Co가 0.50 내지 2.00 원자 % 포함되는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 Mn이 0.01 내지 0.10 원자 % 포함되는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 O가 55 내지 75 원자 % 포함되는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기  $\text{NiF}_2$ 가 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질 외곽에 층을 이루는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질.

#### 청구항 8

제1항 내지 제6항에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

#### 청구항 9

제1항 내지 제6항에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

#### 청구항 10

제1항 내지 제6항에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법으로서,

- (A) 전이금속 전구체 용액을 준비하는 단계;
  - (B) 상기 전이금속 전구체 용액에 환원제 및 킬레이트제를 첨가하여 양극활물질 전구체를 제조하는 단계;
  - (C) 상기 양극활물질 전구체를 비활성 기체 분위기 하에 반응을 지속하여 상기 양극활물질 전구체를 성장시키는 단계;
  - (D) 상기 양극활물질 전구체 및 수산화리튬을 혼합하고 1차 열처리하여 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 단계;
  - (E) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 외부를 플루오린 치환 고분자로 코팅하는 단계; 및
  - (F) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 비활성 기체 분위기 하에서 2차 열처리하여 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 단계;
- 를 포함하는 것인 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 것인 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 전이금속 전구체 용액의 몰농도는 0.5 내지 3.0 M인 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

#### 청구항 13

제10항에 있어서,

상기 환원제는 NaOH, KOH,  $Mg(OH)_2$  및  $Ca(OH)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

#### 청구항 14

제10항에 있어서,

상기 킬레이트제는 암모니아 수용액인 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

#### 청구항 15

제10항에 있어서,

상기 수산화리튬은 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체 대비 1.00 내지 1.10의 몰 비로 첨가되는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

#### 청구항 16

제10항에 있어서,

상기 2차 열처리는 아르곤 분위기에서 600 내지 800℃로 6 내지 18시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지는 에너지밀도가 높고, 에너지 변환이 용이하여 오늘날 주요한 에너지 저장 장치가 되었다. 리튬 이온 전지는 휴대용 스마트 기기와 같은 소형 장비에서부터 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템(ESS)와 같은 대형 장비에 이르기까지 인간 사회 전반에 걸쳐 방대하게 사용되고 있다. 이와 같은 리튬 이온 전지의 성능을 향상하는 한편, 안전성을 더욱 높이기 위하여, 코발트의 함량을 낮춘 하이 니켈계 NCM(Nickel-Cobalt-Manganese) 양극활물질에 대한 수요가 늘고 있다. 니켈은 +2에서 +4까지 양이온 스펙트럼이 매우 넓은 축에 속하여 더 많은 양의 리튬 삽입/탈리가 가능하므로 고용량 소재로 각광받고 있지만, 이에 따른 단점 역시 큰 상황이다.

[0003] 하이 니켈계 양극활물질은 용량 유지율이 낮다는 치명적인 단점이 있으며, 이러한 단점은 고전압, 고온, 고출력과 같은 가혹한 환경에서 더욱 두드러지게 나타난다. 이와 같은 단점은 코발트와 망간의 분율이 낮은 양극활물질이 반복적으로 충방전됨에 따라 양이온 혼합, 산소 방출, 전해질 분해 등의 표면 반응으로 인해 비정질 NiO 암염 구조가 형성되기 때문이다. 이러한 NiO 암염 구조는 비가역적인 용량 감소를 유발할 뿐 아니라 리튬 이온의 확산을 방해하는 저항으로 작용하기 때문에 하이 니켈계 양극활물질의 에너지 밀도를 감소시키는 주요 원인으로 분석되고 있다.

[0004] 이에, 구형의 양극활물질 내 니켈 농도를 조절하여 구배를 형성하거나, 금속 화합물 코팅, 도핑, 코팅과 같은 표면 반응을 억제하기 위한 연구가 활발히 진행되는 실정이다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1473767호 (2014.12.18.)  
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2021-0065831호 (2021.06.04.)  
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0145747호 (2020.12.30.)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다. 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 것으로서,  $\text{NiF}_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0008] 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 F가 2.00 내지 4.50 원자 %, Ni가 20.00 내지 40.00 원자 %, Co가 0.50 내지 2.00 원자 %, Mn이 0.01 내지 0.10 원자 %, O가 55 내지 75 원자 % 포함되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0009] 상기  $\text{NiF}_2$ 가 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질 외곽에 층을 이루는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명은 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차

전지를 제공하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명은 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법을 제공하는 것일 수 있다. 구체적으로, 본 발명은 (A) 전이금속 전구체 용액을 준비하는 단계; (B) 상기 전이금속 전구체 용액에 환원제 및 킬레이트제를 첨가하여 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; (C) 상기 양극활물질 전구체를 비활성 기체 분위기 하에 반응을 지속하여 상기 양극활물질 전구체를 성장시키는 단계; (D) 상기 양극활물질 전구체 및 수산화리튬을 혼합하고 1차 열처리하여 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 단계; (E) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 외부를 플루오린 치환 고분자로 코팅하는 단계; 및 (F) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 비활성 기체 분위기 하에 2차 열처리하여 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 것인 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법을 제공한다.

[0012] 상기 전이금속 전구체는 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 전이금속 전구체 용액의 몰농도는 0.5 내지 3.0 M인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 환원제는 NaOH, KOH,  $Mg(OH)_2$  및  $Ca(OH)_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0015] 상기 킬레이트제는 암모니아 수용액인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 수산화리튬은 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체 대비 1.00 내지 1.10의 몰 비로 첨가되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

[0017] 상기 열처리는 600 내지 800℃에서 6 내지 18시간 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 하이 니켈계 양극활물질을 사용하는 리튬 이차전지의 고전압 환경에서의 활물질 격자 내 산소가 방출되는 문제를 완화하여 전지의 수명을 연장시킬 뿐만 아니라, 전지의 고율 특성 또한 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질의 제조방법을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질의 XRD(X-Ray Diffraction) 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 본 발명에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 촬영한 사진과 EDS(Energy-Dispersive Spectroscopy) 매핑 사진을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 측정 결과 중 Ni와 관련된 피크를 디콘볼루션하여 나타낸 것이다.

도 5는 리튬 이차전지의 성능을 측정하여 나타낸 것이다.

도 6은 리튬 이차전지의 GITT(Galvanostatic Intermittent Titration Technique), 전지의 전압 대역 별 리튬 이온 확산도 및 충 방전 진행 횟수에 따른 리튬 이온 확산도를 나타낸 것이다.

도 7은 리튬 이차전지의 성능 측정 전후 양극활물질의 XPS를 측정하여 Ni에 관련된 피크를 디콘볼루션하여 나타낸 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하 본 발명에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 다음에 소개하는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 예로써 제공하는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 본 발명에서 사용하는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서

통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

- [0022] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제공한다. 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 것으로서,  $\text{NiF}_2$ 를 포함하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 더욱 상세하게는, 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 표면에 플루오린 치환 고분자를 코팅 후 열처리함으로써 격자 내 산소의 자리를 플루오린이 치환하는 것일 수 있다.
- [0023] 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질은 F가 2.00 내지 4.50 원자 %, Ni가 20.00 내지 40.00 원자 %, Co가 0.50 내지 2.00 원자 %, Mn이 0.01 내지 0.10 원자 %, O가 55 내지 75 원자 % 포함되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이와 같은 조성을 가짐으로써 본 발명에서 제공하는 리튬 이차전지용 양극활물질은 높은 용량을 가지면서도 수명이 길고, 고율 충방전 시에도 용량 감소가 크지 않은 장점을 가질 수 있다.
- [0024] 상기  $\text{NiF}_2$ 가 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질 외곽에 층을 이루는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 본 발명은 이와 같은  $\text{NiF}_2$  층을 포함함으로써, 하이 니켈계 리튬 이차전지용 양극활물질에서 빈번하게 발생하는 산소 방출 및  $\text{NiO}$  형성과 같은 부반응을 방지할 수 있다.
- [0025] 본 발명은 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 리튬 이차전지용 양극은 상기 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질; 바인더; 도전재; 및 집전체;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 바인더는 활물질과 도전재 입자 간에 접착성을 부여하는 것으로, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리이미드(PI), 플루오르폴리이미드(FPI), 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐알코올(PVA), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 전분, 히드록시프로필 셀룰로스, 재생 셀룰로스, 폴리비닐피롤리돈(PVP), 테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리우레탄, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(S-EPDM), 스타이렌-부타디엔 고무(SBR), 플루오린 고무 또는 이들의 공중합체, 알긴 등을 들 수 있으며, 이 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0028] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 화학적 변화를 야기하지 않으며 전자 전도성을 갖는 것을 사용한다. 구체적인 예로는 흑연, 카본 블랙, 슈퍼 피, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어, 그래핀, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 풀러렌 및 비정질탄소 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연 및 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 반드시 이에 제한되지는 않는다.
- [0029] 상기 집전체는 분말상의 양극활물질과 전원 사이에 전기적 통로를 제공하며, 알루미늄박(Al foil) 또는 알루미늄 메쉬(mesh)와 같은 형태로 가공된 알루미늄 재질로 이루어진 것일 수 있다.
- [0030] 상기 리튬 이차전지는 상기 리튬 이차전지용 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 상기 음극은 음극활물질, 집전체, 도전재 및 바인더로 구성되는 것으로서, 이때 상기 집전체, 도전재 및 바인더는 해당 용도로 기 공지된 물질이라면 특별히 제한받지 않고 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 음극활물질은 리튬 이온을 리튬으로 환원하여 저장하는 매체로써, 천연흑연, 인조흑연(MCMB 등), 하드 카본 및 소프트 카본, 그래핀, 카본나노튜브, 풀러렌 등의 카본계 물질; 실리콘, 실리콘 카본 복합체, 실리콘산화물( $\text{SiO}$ ,  $\text{SiO}_x$ ), 실리콘산화물 카본 복합체, 실리카 및 실리케이트 등의 실리콘계 물질; 및 리튬 금속,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 금속산화물 (금속=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Nb, Mo, W 등); 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 이는 일 예시일 뿐 기 공지된 음극활물질이라면 사용이 가능하며, 반드시 상기 예시에 제한받지는 않는다.
- [0033] 상기 음극에 사용하는 바인더 및 도전재는 전술한 양극의 경우와 동일하기에 중복되는 설명은 생략한다.

- [0034] 상기 집전체는 전술한 양극의 경우와 용도 및 형태는 동일하나, 특히 음극을 위한 집전체로 알루미늄 대신 구리를 사용하는 것일 수 있다.
- [0035] 상기 리튬이차전지는 상기 전해질로서 유기용매 및 리튬염을 포함하는 전해액으로 구성되는 유기용매계 전해질, 상기 전해액 및 고분자 전해질 매트릭스로 구성되는 젤 폴리머 전해질, 이온성 액체 또는 유사 고체(pseudo-solid), 반고체, 고체 고분자, 산화물계 또는 황화물계 전고체 전해질을 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (단, x, y는 0 또는 자연수),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiSCN}$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiF}_2\text{BClO}_4$ ,  $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ ,  $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , 및  $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있으며, 이는 일 예시일 뿐 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 한정하지 않고 사용할 수 있어 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 유기용매는 당업계에 기 공지된 물질을 사용하는 것일 수 있고, 예를 들어 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate, EC) 및 프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate, PC) 등의 환형 카보네이트계, 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl Carbonate, EMC) 및 디에틸 카보네이트(Diethyl Carbonate, DEC) 등의 선형 카보네이트계 등으로 이루어지는 카보네이트계 화합물 군; 또는 상기 카보네이트를 구성하는 수소의 일부 또는 전부가 플루오르로 치환되는 플루오르화 카보네이트계 화합물; 등을 들 수 있다.
- [0038] 상기 고분자 전해질 매트릭스는 전해질의 기계적 물성 또는 고온 안정성을 향상시키기 위한 것으로, 당업계에 기 공지된 물질이라면 모두 사용이 가능하다. 이러한 물질로는, 폴리아크릴레이트(Polyacrylate), 폴리메틸메타아크릴레이트(Polymethylmethacrylate, PMMA), 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidenefluoride, PVDF), 폴리헥사플루오로프로필렌(Polyhexafluoropropylene, PHFP) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 등의 고분자 중합체 및 이를 혼합한 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 물질을 들 수 있다.
- [0039] 상기 이온성 액체는 리튬이온과 유기계 음이온으로 이루어진 것으로, 상기 유기계 음이온은 예를 들어 FSI(Bis(trifluoromethane)sulfonimide) 또는 TFSI(Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)일 수 있다.
- [0040] 상기 리튬이차전지는 분리막을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0041] 상기 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용하는 것이라면 특별히 제한받지 않고 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 다공성 폴리올레핀 박막; 폴리아크릴레이트 및 폴리아크릴로나이트릴 등의 고분자 섬유로 이루어진 부직포; 및 세라믹으로 코팅한 다공성 폴리올레핀 박막;을 들 수 있다.
- [0042] 본 발명은 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법을 제공하는 것일 수 있다. 구체적으로, 본 발명은 (A) 전이금속 전구체 용액을 준비하는 단계; (B) 상기 전이금속 전구체 용액에 환원제 및 킬레이트제를 첨가하여 양극활물질 전구체를 제조하는 단계; (C) 상기 양극활물질 전구체를 비활성 기체 분위기 하에 반응을 지속하여 상기 양극활물질 전구체를 성장시키는 단계; (D) 상기 양극활물질 전구체 및 수산화리튬을 혼합하고 1차 열처리하여 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 단계; (E) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질의 외부를 플루오린 치환 고분자로 코팅하는 단계; 및 (F) 상기 리튬 이차전지용 양극활물질을 비활성 기체 분위기 하에 2차 열처리하여 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는 것인 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0043] 상기 전이금속 전구체는 Ni, Co 및 Mn을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 전이금속 전구체는 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체를 제조하기 위한 것으로, 이에 포함되는 금속의 염으로 구성되는 것일 수 있다. 이때, 상기 전이금속 전구체는 황산염 또는 질산염 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, 황산염을 사용하는 것이 질산염에 비해 수율이 더 높아 바람직하다.
- [0044] 상기 전이금속 전구체 용액의 물농도는 0.5 내지 3.0 M인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이와 같은 물 농도에서 전이금속 전구체를 혼합하고 반응시키는 것이 미반응물이 적고 반응시간이 적게 소요되어 바람직하다.
- [0045] 상기 환원제는 NaOH, KOH,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  및  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 해리도가 높고 양이온의 이온반지름이 작은 NaOH를 수용액으로 준비하여 사용하는 것이 가장 바람직하다.

- [0046] 상기 킬레이트제는 암모니아 수용액인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다.
- [0047] 상기 비활성 기체 분위기는 구체적으로  $N_2$  또는 Ar과 같은 비활성 기체로 채워진 환경을 의미하는 것일 수 있다. 이때,  $N_2$  기체로 상기 비활성 기체 분위기를 조성하는 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 수산화리튬은 상기 리튬 이차전지용 양극활물질 전구체 대비 1.00 내지 1.10의 몰 비로 첨가되는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이와 같은 비율은 합성되는 양극활물질의 전이금속의 총 몰수와 리튬의 몰수를 1:1로 조절하기 위한 것으로, 바람직하게는 1.00 내지 1.05의 몰 비로 첨가될 수 있다.
- [0049] 상기 1차 열처리는 600 내지 800℃에서 6 내지 18시간 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이때, 바람직하게는 상기 1차 열처리를 650 내지 750℃에서, 8 내지 16 시간 수행하는 것이 좋다.
- [0050] 상기 플루오린 치환 고분자는 폴리올레핀계 고분자 사슬 상의 수소가 플루오린으로 치환된 것으로, PVDF(Polyvinylidene Fluoride), PHFP(Polyhexafluoro Propylene) 및 PTFE(Polytetrafluoroethylene)와 같은 물질을 사용할 수 있다. 이때, 바람직하게는 PVDF를 사용하는 것이 좋다.
- [0051] 상기 2차 열처리는 아르곤 분위기에서 300 내지 500℃로 2 내지 4시간 수행하는 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이와 같은 2차 열처리는 플루오린 치환 고분자를 분해하며 활물질의 외부에 플루오린을 코팅하기 위한 것으로, 바람직하게는 350 내지 450℃로 2 내지 4시간 동안 수행하는 것이 좋다. 이때, 급격한 환경 변화를 야기하지 않으면서 이차상이 생성되는 것을 방지하기 위하여 승온 속도를 1 내지 5℃ min<sup>-1</sup>로 조절하는 것이 좋다.
- [0053] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 플루오린이 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0054] 또한, 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0055] **[실시예]**
- [0056] 1.5M  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $MnSO_4 \cdot H_2O$  용액을 4M NaOH 용액 및 28~30 중량% 암모니아 수용액과 혼합하고,  $N_2$  분위기의 반응기에서 반응시켜  $Ni_{0.96}Co_{0.035}Mn_{0.005}(OH)_2$  양극활물질 전구체를 제조하였다. 상기 양극활물질 전구체를 여과 및 세척하고 80℃로 유지되는 오븐에서 건조하였다. 건조된 양극활물질 전구와  $LiOH \cdot H_2O$ 를 1:1.02의 몰 비로 균일하게 혼합하고 710℃의 온도로 12 시간 동안 열처리하였다.
- [0057] 다음으로, 열처리가 끝난 양극활물질을 아세톤에 분산하고 상기 양극활물질의 1중량%에 해당하는 PVDF를 첨가하였다. 이후 고체상 간의 접촉성을 향상하기 위해 27MPa의 압력으로 5분동안 압착하여 펠렛화하였다. 펠렛화된 혼합물을 아르곤 분위기에서 2차 열처리하여 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하였다.
- [0058] **[비교예]**
- [0059] 상기 실시예와 모든 과정을 동일하게 수행하되, PVDF를 통한 불소 코팅을 수행하지 않았다.
- [0060] **[특성 평가 방법]**
- [0061] A. 활물질의 물리적 특성 평가
- [0062] 실시예와 비교예의 XRD(X-ray Diffraction)를 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2를 참조하면, 실시예와 비교예 간 결정 구조는 동일하여, 플루오린의 코팅이 활물질의 결정 구조에는 영향을 주지 않았고, 새로운 상을 형성하지도 않았음을 확인하였다.
- [0063] 다음으로, 실시예와 비교예를 SEM(Scanning Electron Microscope)을 통해 사진을 촬영하고, EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)로 표면 원소 매핑을 수행하였다. 도 3을 참조하면, 실시예의 표면에서 코팅층을 관찰할 수 있었으며, 도 3 (c)에서는 매핑을 통해 실시예의 표면에 플루오린이 고르게 분포되어 있는 것을 알 수 있

다.

표 1

| Map Sum Spectrum |       |          |
|------------------|-------|----------|
| 원소명              | 중량비   | 원자 % (%) |
| O                | 6.46  | 65.95    |
| F                | 0.36  | 3.13     |
| Mn               | 0.01  | 0.04     |
| Co               | 0.44  | 1.21     |
| Ni               | 10.67 | 29.67    |

표 1을 참조하면, 상기 EDS 표면 원소 매핑을 통해 확인된 각 원소의 중량비를 확인할 수 있다. 표 1을 참조하면, PVDF로 인해 첨가되는 플루오린의 대부분이 활물질 표면에 존재함을 알 수 있다. 또한, 코팅된 소재의 산소와 플루오린의 원자 %가 변화한 것으로부터, 화학양론(Stoichiometry)에 근거하여 플루오린이 산소 자리를 치환한  $\text{MeF}_2$  형태가 자리했음을 알 수 있다. 다음으로, 실시예 및 비교예의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 측정하여 니켈의 2p 결합에 관한 피크를 발췌하여 도 4에 나타내었다. 도 4를 참조하면, 이상적인 하이 니켈 NCM계 활물질에서 니켈이 주로  $\text{Ni}^{3+}$ 로 존재하는 경향과 다르게, 실시예는  $\text{Ni}^{2+}$ 상이 증가하였고, 이는  $\text{NiF}_2$ 가 형성되었다는 증거로 볼 수 있다.

#### B. 리튬 이차 전지 제조 및 성능 평가

상기 실시예를 포함한 양극, 리튬 금속 음극 및 1M  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC:EMC(1:1:1 v/v) 전해질을 사용하여 2032 코인 셀을 제조하였다. 상기 양극은 덴카 블랙을 도전체로, PVDF를 바인더로 사용하여 상기 실시예를 알루미늄 박막 상에 코팅하여 제조되었다. 또한, 상기 양극과 음극 사이에 폴리프로필렌 재질의 Celgard 2400 분리막을 위치하여 쇼트를 방지하였다.

또한, 비교예로 상기 실시예를 대체한 상기와 동일한 사양의 코인 셀을 제조하여, 온도를 40℃로 유지하며, 충전 전압을 4.5V로 높여 충방전하는 가혹 조건에서 각각의 전기화학적 성능을 측정하였다.

도 5를 참조하면, 각 전지의 1, 100회차에 측정된 충방전 곡선, 전류밀도별 용량 회복률, 단위 무게 당 방전용량 및 방전용량 유지율을 확인할 수 있다.

먼저, 상기 전지들의 1, 2 사이클은 2.7~4.5V 영역에서 컷오프 전압을 설정하였고,  $20\text{mA g}^{-1}$ 의 전류밀도를 인가하여 충방전한 다음, 3 사이클부터는 CC/CV(Constant Current/Constant Voltage) 방법으로  $100\text{mA g}^{-1}$ 의 전류밀도를 인가하여 충방전하였다. 비교예는 초기 용량이 더 높았으나, 3사이클부터 용량이 급격하게 하락하기 시작한 반면, 실시예는 초기 용량이 더 낮았으나, 3사이클 이후에도 용량이 적게 하락하는 모습을 보였다.

도 5 (a)를 참조하면, 실시예는 첫 사이클에서 높은 과전압을 보이고, 전류가 인가됨에도 전위가 하락하여 평탄 전위가 불분명한 현상을 보이는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 전자 및 이온의 이동을 방해하는 층이 형성되었음을 의미하며, 50, 100번째 사이클을 거치며 식별 가능한 평탄 전위가 형성된 것으로부터 이와 같은 층이 양극활물질 상에 부동태 층으로 작용함을 알 수 있다.

표 2

| 용량 유지율(%) | 50 사이클 | 100 사이클 | 150 사이클 | 200 사이클 | 250 사이클 |
|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 실시예       | 83.22  | 74.20   | 68.83   | 64.88   | 61.72   |
| 비교예       | 76.25  | 65.07   | 58.41   | 53.97   | 50.38   |

도 5 (c), (d) 및 표 2를 참조하면, 실시예와 비교예의 방전 용량 및 유지율을 250 사이클까지 비교한 것을 확인할 수 있다. 전류밀도가  $20\text{mA g}^{-1}$ 이었던 1 사이클에서는 비교예가  $225.4\text{mAh g}^{-1}$ , 실시예가  $207.2\text{mAh g}^{-1}$ 로 비교예의 방전 용량이 높았으나, 전류밀도가  $200\text{mA g}^{-1}$ 으로 증가한 3사이클에서는 비교예가  $23\text{mAh g}^{-1}$ 의 용량 감소를 보인 반면, 실시예는  $10\text{mAh g}^{-1}$ 의 용량 감소를 보였다. 나아가, 40℃의 고온, 4.5V의 고전압 환경에서 비교예

는 100 사이클에 65%, 150 사이클에 58%에 불과한 반면, 실시예는 각각 75%, 70%의 용량 유지율을 나타내었다. 이와 같은 현상은 상기한 바와 같은 실시예의 부동태 층의 형성에 의한 것이다.

[0074] 도 5 (b)를 참조하면, 가혹한 환경에서 충방전함으로써 산소 방출에 의해 생성된 NiO 층이 강한 저항으로 작용하여, 비교예의 용량이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있고, 실시예는 이와 같은 감소 경향이 적은 것을 확인할 수 있다.

[0075] 도 6을 참조하면, GITT(Galvanostatic Interrupt Titration Technology) 방법을 통해 사이클이 진행됨에 따라 저항이 어떻게 변화하는지 확인할 수 있다. 도 6 (a)는 GITT 분석을 통한 시간-전압 변화를 설명하는 그래프로, 활물질의 구형 반지름을  $r_p=7.8\mu m$ , 펄스 시간과 휴지 시간을 각각 600초, 2400초로 설정하여 활물질 내 리튬 이온 확산도(D)를 계산하였다. 한편,  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$  는 각각 단속 방전 전류 인가 전 전압, 단속 전류 인가 후 iR 전압 강하가 완료된 이후 전압, 리튬 이온의 확산으로 인하여 휴지기 동안 회복된 전압을 나타낸다.

$$D = \frac{4}{9\pi} \cdot \left( \frac{E_2 - E_0}{E_1 - E_0} \right)^2 \cdot \frac{r_p^2}{t_p}$$

[0076]

[0077] 도 6 (b) 및 (c)는 전압 및 사이클에 따른 리튬 이온 확산도를 나타낸 것이다. 초기에는 비교예에서 리튬 이온의 확산도가 실시예와 같거나 더 높았고, 이는 아직 산소 방출에 의한 비정질 NiO 암염 구조가 형성되지 않았고, 실시예의 코팅층이 저항으로 작용했기 때문이다.

[0078] 단, 사이클이 진행됨에 따라 비교예에서는 리튬 이온 확산도가 빠르게 감소하는 것을 알 수 있어, 실시예의 플루오린 코팅이 활물질 내 산소 방출을 억제하여 NiO 형성을 방지하였음을 알 수 있다.

[0079] C. 리튬 이차 전지 내 활물질 분석

[0080] 전지의 250사이클 충방전 이후 양극활물질의 XPS 분석을 다시 한 번 실시하였다. 하이 니켈 NCM계 양극활물질에 서는 다수의 Ni가  $LiNiO_2$ 의 형태로 존재하여  $Ni^{3+}$  피크가 강하게 형성되나, 상기 양극활물질에 전류 인가, 고온, 고전압 환경에 의해 산소의 방출이 가속되며 비가역적인 구조 변화를 일으켜 NiO 암염 구조가 형성되어  $Ni^{2+}$  피크가 증가하게 된다. 즉, 양극활물질 내에서 Ni의 산화수가 다른  $LiNiO_2$  및 NiO의 비율 변화를 통해 산소가 방출되는 양을 가늠할 수 있다.

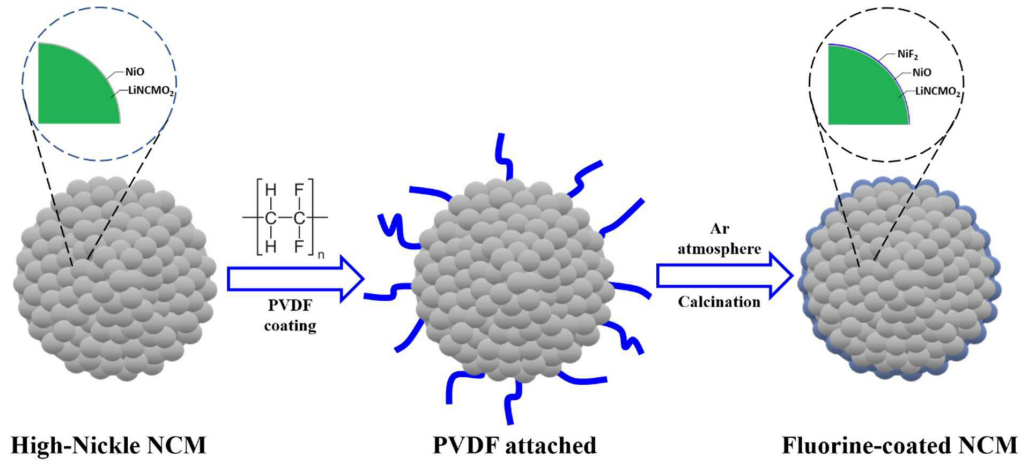
[0081] 도 7(a), (b)를 참조하면, 비교예는  $Ni^{3+}$  피크가 강하게 형성되는 것을 확인할 수 있으나, 200 사이클 이후  $Ni^{3+}$  피크가 줄어들고  $Ni^{2+}$  피크가 증가하여 NiO 암염 구조가 형성되는 것을 알 수 있다. 반면, 실시예는  $Ni^{3+}$ 와  $Ni^{2+}$  피크의 비율이 크게 변하지 않았으며, 오히려  $Ni^{2+}$ 의 비율이 줄어, 산소 방출이 적고 NiO가 잘 형성되지 않는 것을 알 수 있다.

[0083] 이상과 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예를 통해 본 발명을 설명하였으나, 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

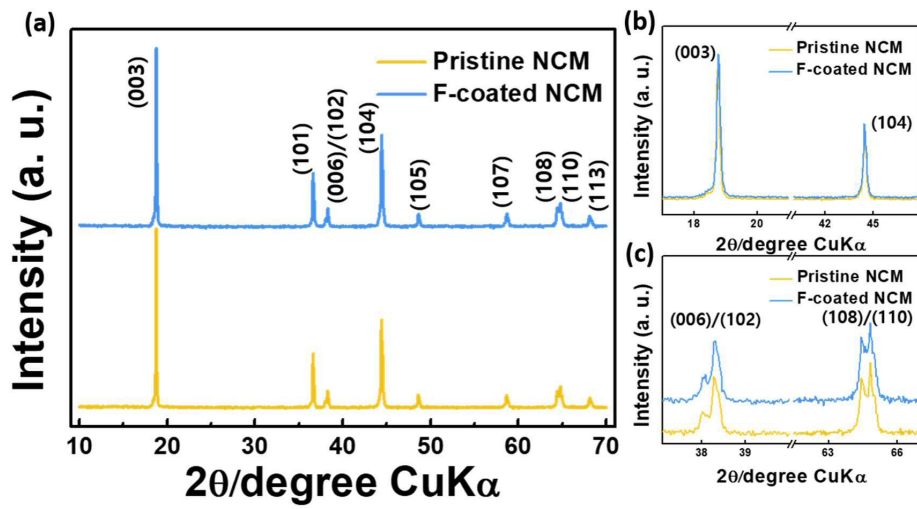
[0084] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

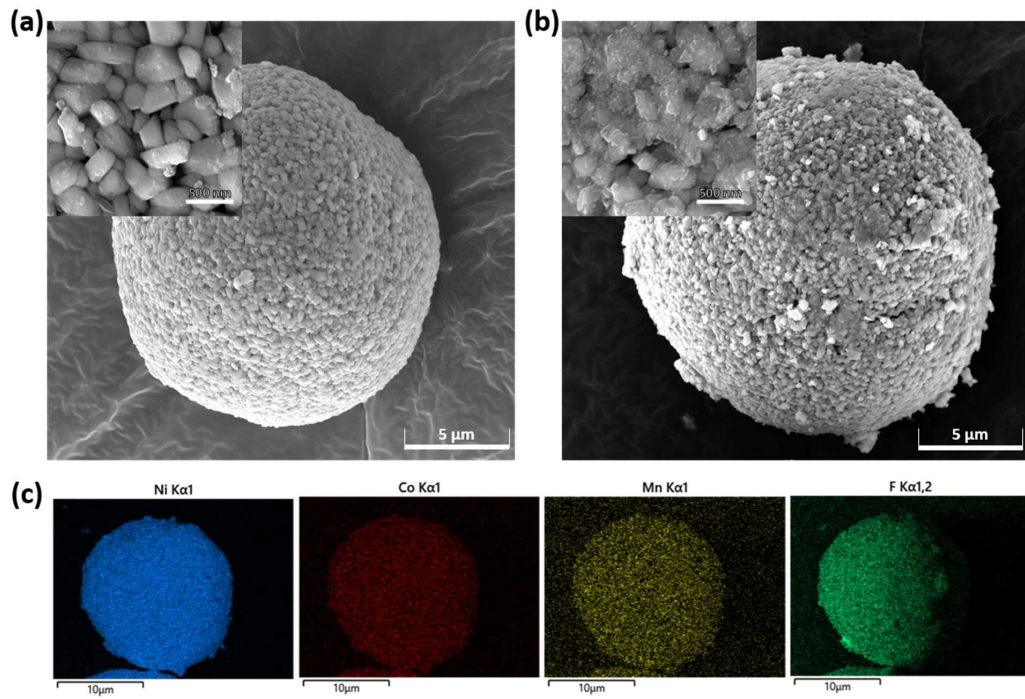
도면1



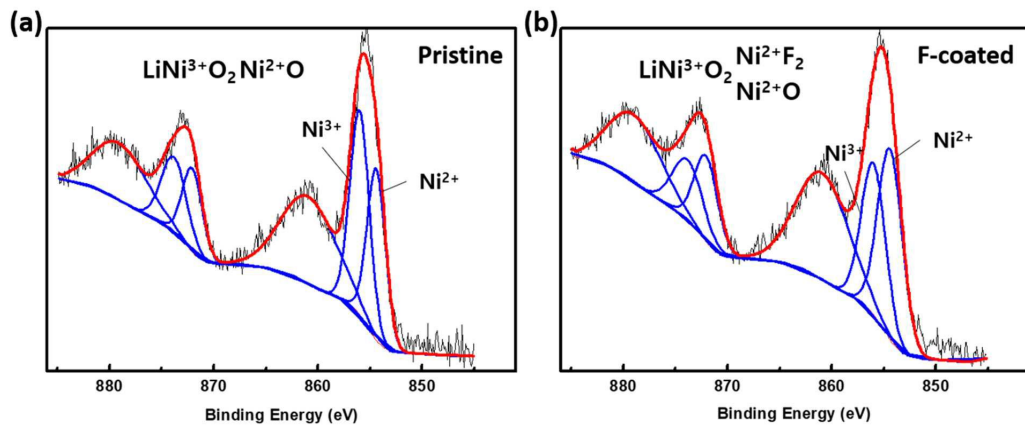
도면2



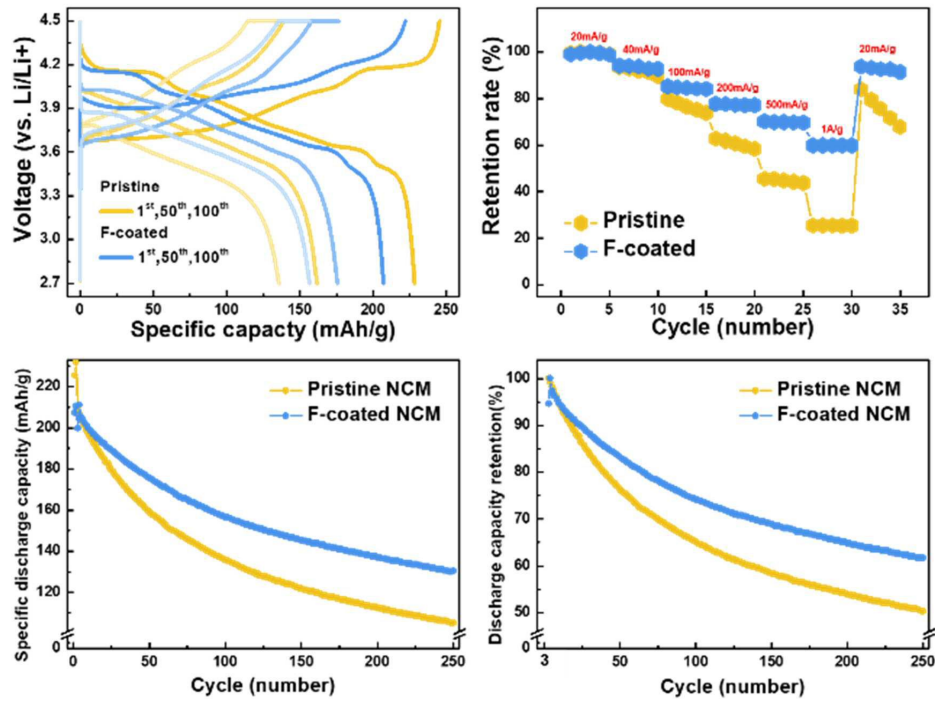
도면3



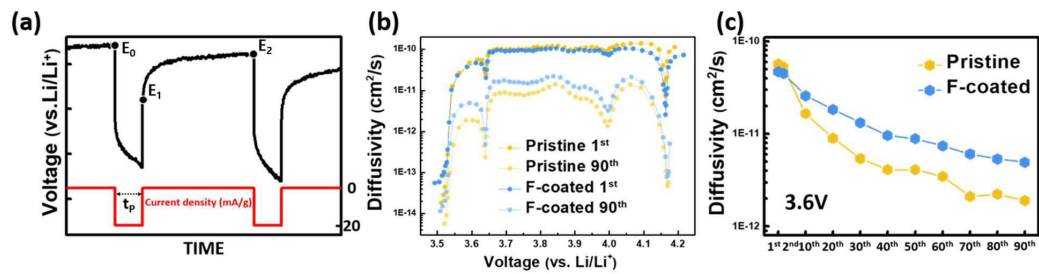
도면4



도면5



도면6



도면7

