(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0062724
(43) 공개일자 2015년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0147677
(22) 출원일자 2013년11월29일
심사청구일자 2013년11월29일

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산광역시 남구 문수로 409번길 20
현대아이파크1차 아파트 105동 1701호
오필건
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50,
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

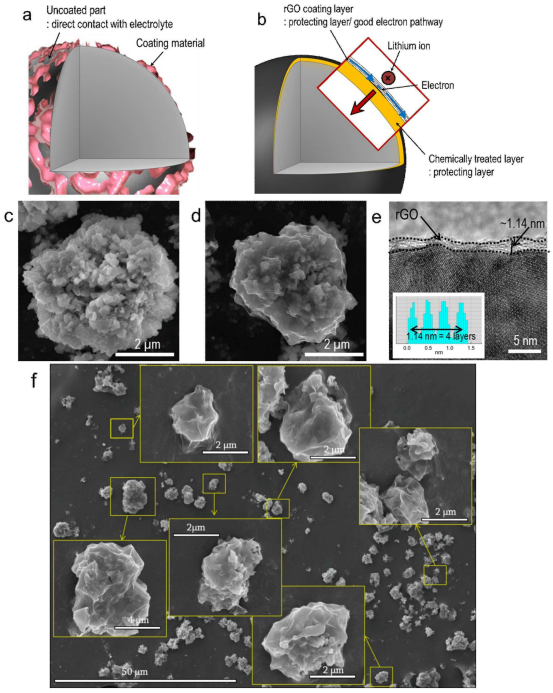
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도2



[화학식 1]

$_{x}Li_{2}MnO_{3}-_{(1-x)}LiM^{1}O_{2}$

(상기 화학식 1에서, 0<x<1이고, M^{1}은 전이금속이다.)

[화학식 2]

$_{y}MnO_{z}-_{(1-y)}LiM^{2}O_{2}$

(상기 화학식 2에서, 0<y<1이고, 1≤z≤4이고, M^{2}은 전이금속이다.)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10046309
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 그린에너지 소재기술 개발센터 구축사업
연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 LI-RICH계 양극소재(≥240 MAH/G) 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2013.06.01~2014.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;

을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[화학식 1]

$$_{x}Li_2MnO_3-_{(1-x)}LiM^1O_2$$

(상기 화학식 1에서, $0<x<1$이고, M^1은 전이금속이다.)

[화학식 2]

$$_{y}MnO_z-_{(1-y)}LiM^2O_2$$

(상기 화학식 2에서, $0<y<1$이고, $1\leq z\leq 4$이고, M^2은 전이금속이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅층 상에 위치하는 환원된 산화 그라펜(reduced graphene oxide)층을 더 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 환원된 산화 그라펜층의 두께는 1 내지 5nm인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코어 및 코팅층을 포함하는 전체 양극 활물질 내 Li/M 몰비율은 1.05 내지 1.6인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 1 내지 13nm 인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 M^1 및 화학식 2의 M^2는 Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

청구항 7

리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계;

상기 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입, 혼합, 및 가열하여 상기 리튬 복합 산화물의 표면을 활성화시키는 단계; 및

상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계;

를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입, 혼합, 및 가열하여 상기 리튬 복합 산화물의 표면을 활성화시키는 단계;는,

상기 염기성 용액을 30 내지 120℃로 가열하는 단계; 및

상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;

를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;는, 1 내지 240 시간 동안 수행되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계; 이전에,

상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계는, 80 내지 160℃에서 수행되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계;는, 150 내지 900℃에서 수행되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 염기성 용액은 수소 이온을 가지고 있어 리튬 이온과 교환을 일으킬 수 있는 용액인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제7항에 있어서,

상기 염기성 용액은 하이드라진 용액, 암모니아 용액, 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제7항에 있어서,

상기 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계;에서,

상기 리튬 복합 산화물은 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물은,

산화 그라펜이 분산된 용액을 준비하는 단계;

상기 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계; 및

상기 산화 그라펜 및 리튬 복합 산화물이 교반된 용액을 분무 건조법을 이용하여 환원된 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계;

를 통해 준비되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 제조 방법에 의한 양극 활물질은,

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하고,

상기 코팅층 상에 위치하는 환원된 산화 그라펜(reduced graphene oxide)층을 더 포함하는 구조인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]

$_xLi_2MnO_3-_{(1-x)}LiM^1O_2$

(상기 화학식 1에서, 0<x<1이고, M^1은 전이금속이다.)

[화학식 2]

$_yMnO_z-_{(1-y)}LiM^2O_2$

(상기 화학식 2에서, 0<y<1이고, 1≤z≤4이고, M^2은 전이금속이다.)

청구항 18

제7항에 있어서,

상기 제조 방법에 의한 양극 활물질은,

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;

을 포함하는 구조인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]

$_xLi_2MnO_3-_{(1-x)}LiM^1O_2$

(상기 화학식 1에서, 0<x<1이고, M^1은 전이금속이다.)

[화학식 2]

$_yMnO_z-_{(1-y)}LiM^2O_2$

(상기 화학식 2에서, 0<y<1이고, 1≤z≤4이고, M^2은 전이금속이다.)

청구항 19

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이들의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다.

[0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0004] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiNi_{1-x}Co_xO_2(0<x<1)$, $LiMnO_2$ 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0006] 상기 양극 활물질 중 $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 과충전시 다른 활물질에 비하여 열적 안정성이 가장 우수하고, 환경에 대한 오염이 낮아 매력이 있는 물질이기는 하나, 용량이 적다는 단점을 가지고 있다.

[0007] 또한 $LiNiO_2$는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 합성하기 어려운 단점이 있다. 또한 니켈의 높은 산화상태는 전지 및 전극 수명 저하의 원인이 되며, 자기 방전이 심하고 가역성이 떨어지는 문제가 있다. 아울러, 안정성 확보가 완전하지 않아서 상용화에 어려움을 겪고 있다.

[0008] $LiCoO_2$는 현재 약 10㎛ 입경의 활물질이 보편화 되어 있으나, 이는 충분한 에너지 밀도를 보장하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 개선된 특성의 양극 활물질을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로, 높은 초기 쿨롱효율과 함께, 수명 특성이 우수하고, 출력 특성이 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $$_xLi_2MnO_3-_{(1-x)}LiM^1O_2$$

[0013] (상기 화학식 1에서, $0<x<1$이고, M^1은 전이금속이다.)

[0014] [화학식 2]

[0015] $$_yMnO_z-_{(1-y)}LiM^2O_2$$

[0016] (상기 화학식 2에서, $0<y<1$이고, $1\leq z\leq 4$이고, M^2은 전이금속이다.)

[0017] 상기 코팅층 상에 위치하는 환원된 산화 그라펜(reduced graphene oxide)층을 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 환원된 산화 그라펜층의 두께는 1 내지 5nm일 수 있다.

[0019] 상기 코어 및 코팅층을 포함하는 전체 양극 활물질 내 Li/M 몰비율은 1.05 내지 1.6일 수 있다.

[0020] 상기 코팅층의 두께는 1 내지 13nm일 수 있다.

[0021] 상기 화학식 1의 M^1 및 화학식 2의 M^2는 Ni, Co, 및 Mn을 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계; 상기 염기성 용액에 상

기 리튬 복합 산화물을 투입, 혼합, 및 가열하여 상기 리튬 복합 산화물의 표면을 활성화시키는 단계; 및 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0023] 상기 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입, 혼합, 및 가열하여 상기 리튬 복합 산화물의 표면을 활성화시키는 단계;는, 상기 염기성 용액을 30 내지 120℃로 가열하는 단계; 및 상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0024] 상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;는, 1 내지 240 시간 동안 수행될 수 있다.

[0025] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계; 이전에, 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계는, 80 내지 160℃에서 수행될 수 있다.

[0027] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계;는, 150 내지 900℃에서 수행될 수 있다.

[0028] 상기 염기성 용액은 수소 이온을 가지고 있어 리튬 이온과 교환을 일으킬 수 있는 용액일 수 있다.

[0029] 상기 염기성 용액은 하이드라진 용액, 암모니아 용액, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0030] 상기 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 리튬 복합 산화물은 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물일 수 있다.

[0031] 상기 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물은, 산화 그라펜이 분산된 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계; 및 상기 산화 그라펜 및 리튬 복합 산화물이 교반된 용액을 분무 건조법을 이용하여 환원된 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계;를 통해 준비될 수 있다.

[0032] 상기 제조 방법에 의한 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층 상에 위치하는 환원된 산화 그라펜(reduced graphene oxide)층을 더 포함하는 구조일 수 있다.

[0033] [화학식 1]

[0034] $_{x}Li_{2}MnO_{3}-_{(1-x)}LiM^{1}O_{2}$

[0035] (상기 화학식 1에서, $0<x<1$이고, M^{1}은 전이금속이다.)

[0036] [화학식 2]

[0037] $_{y}MnO_{z}-_{(1-y)}LiM^{2}O_{2}$

[0038] (상기 화학식 2에서, $0<y<1$이고, $1\leq z\leq 4$이고, M^{2}은 전이금속이다.)

[0039] 상기 제조 방법에 의한 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 구조일 수 있다.

[0040] [화학식 1]

[0041] $_{x}Li_{2}MnO_{3}-_{(1-x)}LiM^{1}O_{2}$

[0042] (상기 화학식 1에서, $0<x<1$이고, M^{1}은 전이금속이다.)

[0043] [화학식 2]

[0044] $_{y}MnO_{z}-_{(1-y)}LiM^{2}O_{2}$

[0045] (상기 화학식 2에서, $0<y<1$이고, $1\leq z\leq 4$이고, M^{2}은 전이금속이다.)

[0046] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0047] 높은 초기 쿨롱효율과 함께, 수명 특성이 우수하고, 출력 특성이 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 실시예 1, 2 및 비교예 1이 XRD 분석 결과이다.

도 2는 실시예 및 비교예에 따른 활물질의 SEM 사진이다.

도 3은 실시예 1에 따른 활물질의 TEM 사진이다.

도 4은 실시예 2에 따른 활물질의 TEM 사진이다.

도 5는 실시예 5 및 비교예 2에 따른 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 7 및 비교예 2에 따른 전지의 초기 효율 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 5, 6, 7 및 비교예 2에 따른 전지의 출력 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 7 및 비교예 2에 따른 전지의 수명 특성 및 작동 전압 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 실시예 7 및 비교예 2에 따른 초기 2.0 내지 4.8V 의 충/방전 후 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0050] 본 발명의 일 구현예에서는, 높은 초기 쿨롱효율과 함께, 수명특성이 우수하고, 출력 특성이 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 수소 이온을 포함하는 수용액(예를 들어, 염기성 용액)을 이용하여 활물질 표면의 Li_2MnO_3 상을 화학적으로 활성화 시킨 후 열처리하여 활물질 표면에 구조적, 및 전기화학적 안정한 코팅층(또는 표면층)을 형성할 수 있다.

[0052] 또한, 선택적으로, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 전기 전도성이 우서한 환원된 산화 그라펜층을 코팅층으로 더 포함할 수 있다.

[0053] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0054] [화학식 1]

[0055] $$_xLi_2MnO_3-_{(1-x)}LiM^1O_2$$

[0056] (상기 화학식 1에서, $0<x<1$이고, M^1은 전이금속이다.)

[0057] [화학식 2]

[0058] $$_yMnO_z-_{(1-y)}LiM^2O_2$$

[0059] (상기 화학식 2에서, $0<y<1$이고, $1\leq z\leq 4$이고, M^2은 전이금속이다.)

[0060] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 구조는 후술하는 염기성 용액을 이용한 제조 방법에 의해 생성되는 리튬이 탈리된 구조이다. 이러한 구조는 구조적, 및 전기화학적으로 안정한 구조로 전지의 수명 특성, 출력 특성을 개선시킬 수 있다. 상기 코팅층의 두께는 1 내지 13nm일 수 있으며, 보다 구체적으로 1 내지 10nm일 수 있다. 두께 범위에 따라 수명 특성과 출력 특성이 다소 변화될 수 있으며, 목적하는 두께에 따라 후술하는 교반 시간을 제어할 수 있다.

[0061] 또한, 상기 코팅층 상에 위치하는 환원된 산화 그라펜(reduced graphene oxide)층을 더 포함할 수 있다. 상기 환원된 산화 그라펜층의 두께는 1 내지 5nm일 수 있다. 상기 두께 범위는 활물질의 특성에 따라 선택적으로 조절 가능하며 이에 제한되는 것은 아니다.

[0062] 상기 코어 및 코팅층을 포함하는 전체 양극 활물질 내 Li/M 몰비율은 1.05 내지 1.6일 수 있으며, 보다 구체적으로 1.1 내지 1.35일 수 있다. 이는 최초 투입되는 원재료보다 Li이 탈리된 비율이며, 코팅층의 두께에 따라 변화될 수 있다.

[0063] 상기 화학식 1의 M^1 및 화학식 2의 M^2는 Ni, Co, 및 Mn을 포함할 수 있다. 이미 당업계에 알려진 전이금속이면 모두 사용 가능하며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0064] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계; 상기 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입, 혼합, 및 가열하여 상기 리튬 복합 산화물의 표면을 활성화시키는 단계; 및 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0065] 상기 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입, 혼합, 및 가열하여 상기 리튬 복합 산화물의 표면을 활성화시키는 단계;는, 상기 염기성 용액을 30 내지 120℃로 가열하는 단계; 및 상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0066] 상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;는, 1 내지 240시간 동안 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 1 내지 20 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 교반 시간에 따라 전술한 코팅층의 두께를 제어할 수 있다.

[0067] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계; 이전에, 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0068] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계는, 80 내지 160℃에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 소성시키는 단계;는, 150 내지 900℃에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 180 내지 220℃에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0070] 상기 염기성 용액은 수소 이온을 가지고 있어 리튬 이온과 교환을 일으킬 수 있는 용액일 수 있다.

[0071] 보다 구체적으로, 상기 염기성 용액은 하이드라진 용액, 암모니아 용액, 또는 이들의 조합일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0072] 상기 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 리튬 복합 산화물은 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물일 수 있다.

[0073] 상기 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물은, 산화 그라펜이 분산된 용액을 준비하는 단계; 상기 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계; 및 상기 산화 그라펜 및 리튬 복합 산화물이 교반된 용액을 분무 건조법을 이용하여 산화 그라펜층이 형성된 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계;를 통해 준비될 수 있다. 이러한 분무 건조법은 당업계에 잘 알려져 있기에 구체적인 설명은 생략하도록 한다.

[0074] 상기 제조 방법에 의한 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층 상에 위치하는 환원된 산화 그라펜(reduced graphene oxide)층을 더 포함하는 구조일 수 있다.

[0075] [화학식 1]

[0076] $_{x}Li_2MnO_3-_{(1-x)}LiM^1O_2$

[0077] (상기 화학식 1에서, 0<x<1이고, M^1은 전이금속이다.)

[0078] [화학식 2]

[0079] $_{y}MnO_z-_{(1-y)}LiM^2O_2$

[0080] (상기 화학식 2에서, 0<y<1이고, 1≤z≤4이고, M^2은 전이금속이다.)

[0081] 상기 제조 방법에 의한 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 코팅층;을 포함하는 구조일 수 있다.

[0082] [화학식 1]

[0083] $_{x}Li_2MnO_3-_{(1-x)}LiM^1O_2$

[0084] (상기 화학식 1에서, 0<x<1이고, M^1은 전이금속이다.)

[0085] [화학식 2]

[0086] $_{y}MnO_z-_{(1-y)}LiM^2O_2$

[0087] (상기 화학식 2에서, 0<y<1이고, 1≤z≤4이고, M^2은 전이금속이다.)

[0088] 이러한 양극 활물질의 구조에 대한 구체적인 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예와 동일하기 때문에 그 설명은 생략하도록 한다.

[0089] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 리튬 이차 전지의 양극에 유용하게 사용될 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 양극과 함께 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함한다.

[0090] 상기 양극은 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질과, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조한 다음, 알루미늄 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 제조한다. 또는 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 제조가 가능하다.

[0091] 이때 도전재는 카본 블랙, 흑연, 금속 분말을 사용하며, 결합제는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물이 가능하다. 또한 용매는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 데칸 등을 사용한다. 이때 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준으로 사용된다.

[0092] 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극 활물질, 결합제 및 용매를 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조한다. 이때 음극 활물질 조성물에는 필요한 경우에는 도전재를 더욱 함유하기도 한다.

[0093] 상기 음극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고, 예컨대, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유 등을 사용한다. 또한 도전재, 결합제 및 용매는 전술한 양극의 경우와 동일하게 사용된다.

[0094] 상기 세퍼레이터는 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 일예로 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.

[0095] 상기 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하며, 리튬염이 용해된 것을 사용한다.

[0096] 상기 비수성 전해질의 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있다. 이들을 단독또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0097] 또한 전해질로서, 폴리에틸렌옥시드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li_3N 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.

[0098] 이때 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[0099] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0100] **실시예**

[0101] **실시예1: 양극 활물질의 제조**

[0102] 탈이온수(deionized water) 10mg에 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate) 40㎍을 첨가한 후, 수용액을 90℃으로 가열한 후 온도 유지하였다.

[0103] 이어서, $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 2g을 넣고 혼합한 후, 3시간동안 교반하였다.

[0104] 이어서, 120℃의 온도에서 12시간 동안 건조하고, 200℃의 온도에서 3시간 열처리 하였다.

[0105] 이로써, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다. 살기 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 조성은 $0.33Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$이다.

[0106] **실시예2: 양극 활물질의 제조**

[0107] 탈이온수(deionized water) 10mg에 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate) 40㎍을 첨가한 후, 수용액을 90℃으로 가열한 후 온도 유지하였다.

[0108] 이어서, $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 2g을 넣고 혼합한 후, 10시간동안 교반하였다.

[0109] 이어서, 120℃의 온도에서 12시간 동안 건조하고, 200℃의 온도에서 3시간 열처리 하였다.

[0110] 이로써, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다. 상기 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 조성은 $0.18Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$이다.

[0111] **실시예3: 양극 활물질의 제조**

[0112] 탈이온수(deionized water) 10mg에 4mg/ml의 산화 그라펜 용액(graphene oxid solution)을 200ml을 첨가한 후, 교반하였다.

[0113] 이어서, $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 16g을 넣고 혼합한 후, 1시간동안 교반하였다.

[0114] 이어서, 스프레이 드라이어를 이용하여 190℃의 실린더 내부로 스프레이 분사하였다.

[0115] 이어서, 120℃의 온도로 12시간 동안 건조 하였다.

[0116] 이로써, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다. 상기 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질은 산화 그라펜(graphene oxide)이 표면 도포된 $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$이다.

[0117] **실시예4: 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조**

[0118] 탈이온수(deionized water) 10mg에 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate) 40㎍을 첨가한 후, 수용액을 90℃으로 가열한 후 온도 유지하였다.

[0119] 이어서, 상기 실시예 3의 결과 물질인, 산화 그라펜이 표면 도포된 $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 2g을 넣고 혼합한 후, 3시간동안 교반하였다.

[0120] 이어서, 120℃의 온도에서 12시간 동안 건조하고, 200℃의 온도에서 3시간 열처리 하였다.

[0121] 이로써, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다. 살기 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 조성은 표면에 환원된 산화 그라펜이 도포된 $0.33Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$이다.

[0122]

[0123] **실시예 5: 리튬 이차 전지의 제조**

[0124] 상기 실시예 1에서 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 도전재로 슈퍼-P, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 각각 8:1:1의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15 ㎛ 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120℃의 온도에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

[0125] 상기 제조된 양극과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 그리고 디메틸카보네이트를 3:4:3의 부피비로 혼합한 용매에 $LiPF_6$가 1.0M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0126] **실시예6: 리튬 이차 전지의 제조**

[0127] 상기 실시예 2에서 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0128] **실시예7: 리튬 이차 전지의 제조**

[0129] 상기 실시예 4에서 제조한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0130] **비교예 1: 리튬 이차 전지용 양극 활물질**

[0131] $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$로 표시되는 화합물을 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.

[0132] **비교예 2. 리튬 이차 전지의 제조**

[0133] 상기 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0134] **실험예**

[0135] **실험예 1: IPC 분석**

[0136] 하기 표 1은 실시예 1 및 비교예 1의 성분 분석 결과이다.

표 1

[0137]

	Li	Mn	Co	Ni	L/M ratio(몰비)
비교예 1	7.01	3.01	0.98	1.00	1.41
실시예 1	6.46	2.99	0.98	1.00	1.3

[0138] 분석 결과, 실시예 1의 하이드라진 처리에 의해 Li/M의 비율이 변한 것을 확인할 수 있다. 이는 Li의 화학적 탈리로 인한 것으로 판단된다.

[0139] **실험예 2: XRD 분석**

[0140] 도 1은 실시예 1, 2 및 비교예 1이 XRD 분석 결과이다.

[0141] 하이드라진 처리 시간이 증가 함에 따라 19도 부근에 XRD 피크가 발생하는 것을 알 수 있다. 이로부터 Li^+/H^+의 이온 교환이 이루어 짐을 알 수 있다.

[0142] **실험예 3: SEM 분석**

[0143] 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 활물질의 SEM 사진이다. 상기 실시예 1, 비교예 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 각각 탄소 테이프 위에 샘플링한 후, 플래티늄(Pt) 플라즈마 코팅하여 SEM 사진을 촬영하였다. 보다 구체적으로, 도 2 내의 각각의 사진에 대한 설명은 다음과 같다.

[0144] *a. 일반적인 sol-gel 방법으로 표면코팅된 양극활물질 개념도*

[0145] *b. 실시예 4에 따른 양극 활물질 개념도*

[0146] *c. 사용된 $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ bare 물질*

[0147] *d. 실시예 3에 의해 형성된 산화 그라펜이 표면 도포된 $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$*

[0148] *e. 실시예 4에 따른 활물질*

[0149] *f. 실시예 3에 따른 활물질*

[0150] 본 발명의 실시예에 따른 표면 처리, 및 산화 그라펜 처리가 균일하게 잘 이루어진 것을 확인할 수 있다.

[0151] **실험예 4: TEM 분석**

[0152] 도 3은 실시예 1에 따른 활물질의 TEM 사진이다. 표면에 2 내지 3nm의 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0153] 도 4은 실시예 2에 따른 활물질의 TEM 사진이다. 표면에 ~13nm의 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 즉, 처리 시간에 따라 코팅층의 두께를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0154] **실험예 5: 전지 특성 데이터**

[0155] 도 5는 실시예 5 및 비교예 2에 따른 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 도 5 내의 식별은 사용한 활물질

의 번호를 이용하였다. 보다 구체적으로, 상온/ 2.0-4.7V로 첫 사이클 후 2.0-4.6V로 수명 특성을 측정(1C-rate)하였다.

[0156] 실시예 1에 따른 활물질을 이용한 코인-셀의 수명 특성이 개선된 점을 알 수 있다.

[0157] 도 6은 실시예 7 및 비교예 2에 따른 전지의 초기 효율 특성을 나타낸 그래프이다.

[0158] 실시예 4에 따른 활물질을 이용한 코인-셀이 높은 초기 효율을 가지는 것을 알 수 있다.

[0159] 도 7은 실시예 5, 6, 7 및 비교예 2에 따른 전지의 출력 특성을 나타낸 그래프이다.

[0160] 실시예 1, 및 4의 활물질을 이용한 코인-셀은 비교예 1을 이용한 코인-셀보다 좋은 출력 특성을 보이나, 실시예 2의 경우 출력 특성이 비교예 1에도 못 미치는 것을 알 수 있다. 즉, 하이드라진 처리 시간에 따른 코팅층의 두께에 따라 전지의 출력 특성에 일부 영향이 있는 것을 알 수 있다.

[0161] 도 8은 실시예 7 및 비교예 2에 따른 전지의 수명 특성 및 작동 전압 특성을 나타낸 그래프이다.

[0162] 실시예 7 및 비교예 2는 비슷한 수명 특성을 보임에도, 실시예 7의 경우가 작동 전압 감소가 적음을 알 수 있다.

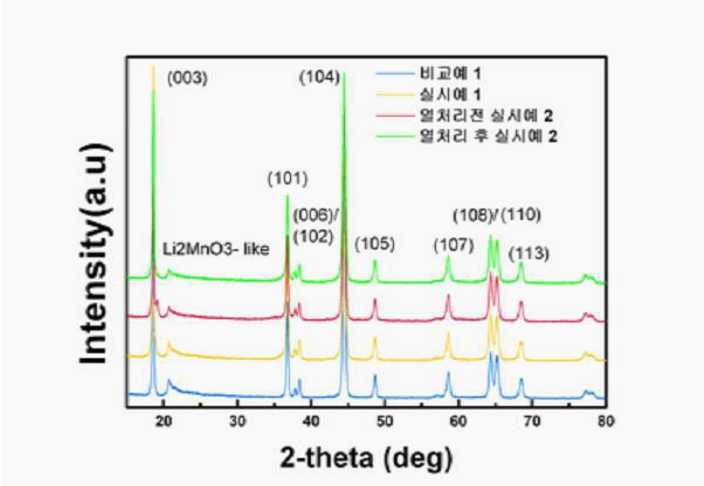
[0163] 도 9는 실시예 7 및 비교예 2에 따른 초기 2.0 내지 4.8V 의 충/방전 후 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0164] 실시예 7에 따른 코인-셀이 비교예 2에 따른 코인-셀보다 수명 특성이 개선된 것을 알 수 있다.

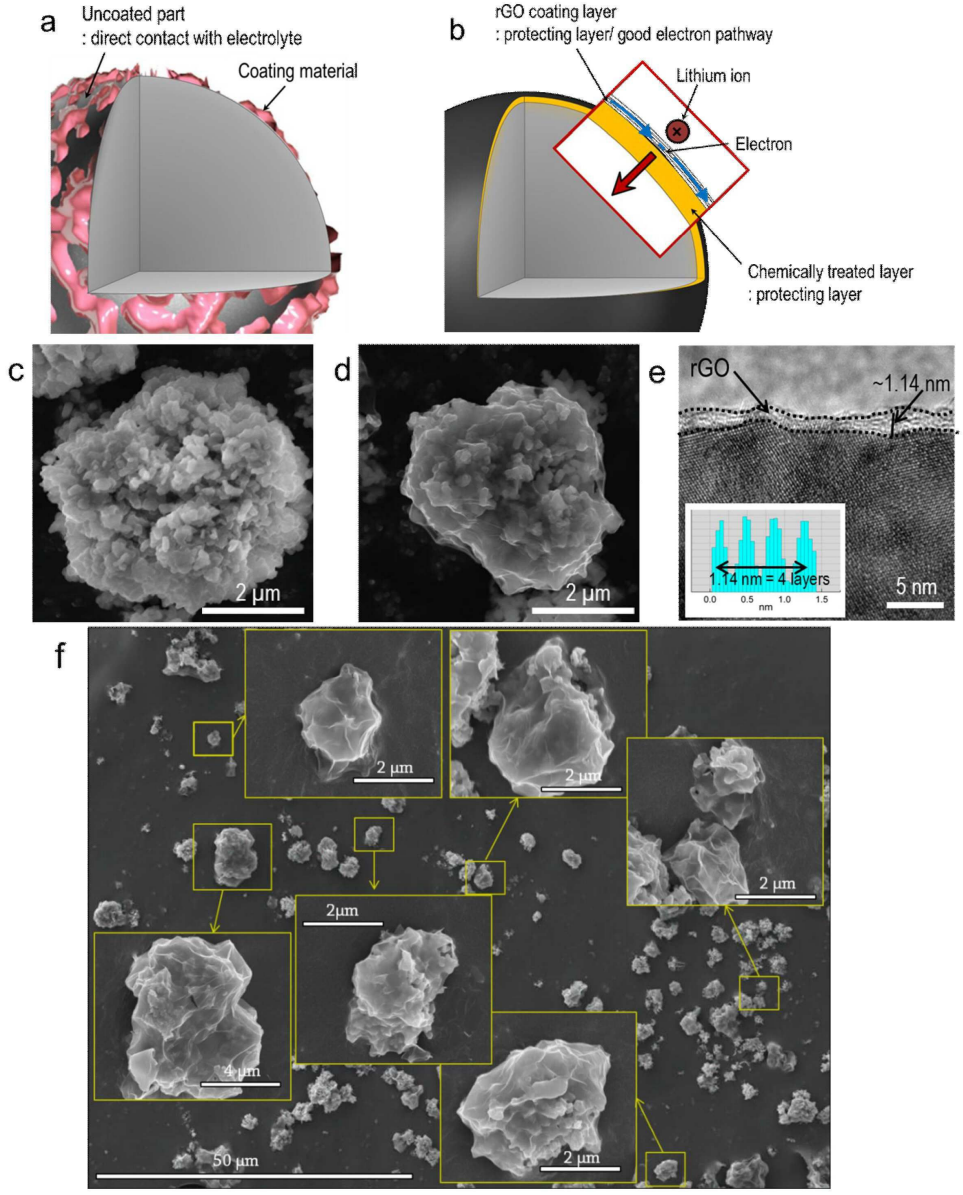
[0165] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

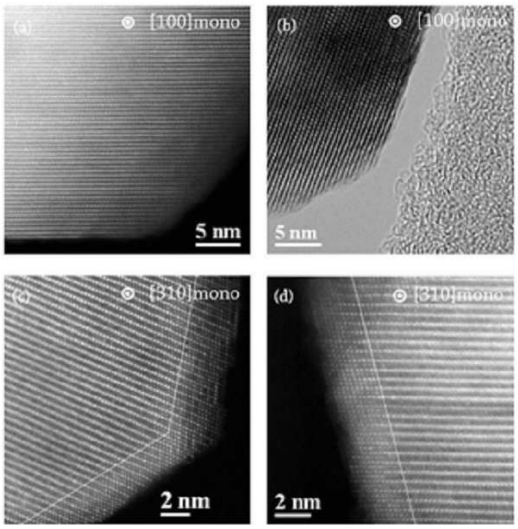
도면1



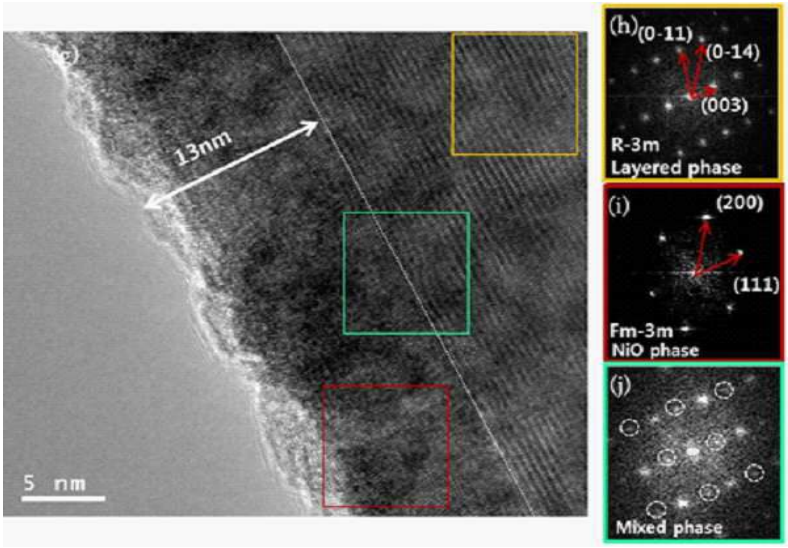
도면2


a
Uncoated part
: direct contact with electrolyte
Coating material
b
rGO coating layer
: protecting layer/ good electron pathway
Lithium ion
Electron
Chemically treated layer
: protecting layer
c
2 μm
d
2 μm
e
rGO
~1.14 nm
1.14 nm = 4 layers
5 nm
f
2 μm
2 μm
2 μm
2μm
4 μm
50 μm
2 μm

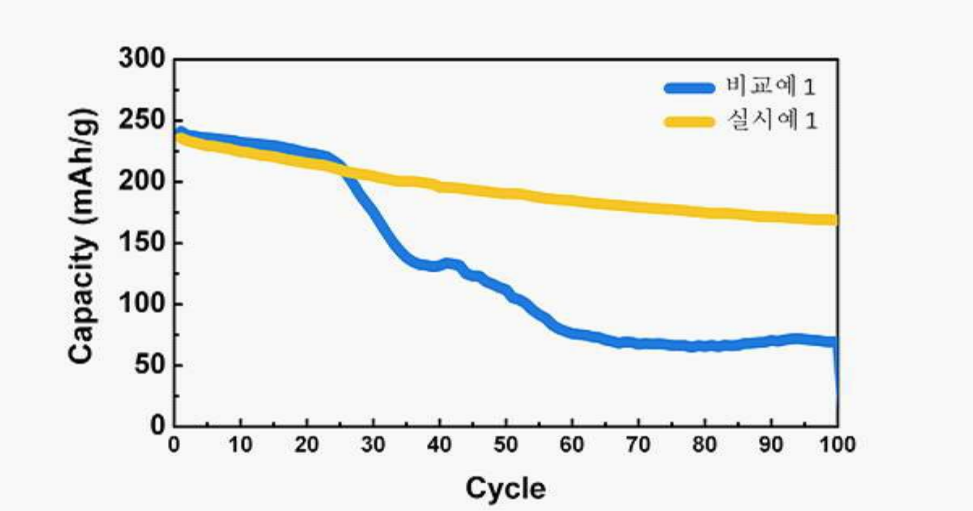
도면3


(a)
[100]mono
5 nm
(b)
[100]mono
5 nm
(c)
[310]mono
2 nm
(d)
[310]mono
2 nm

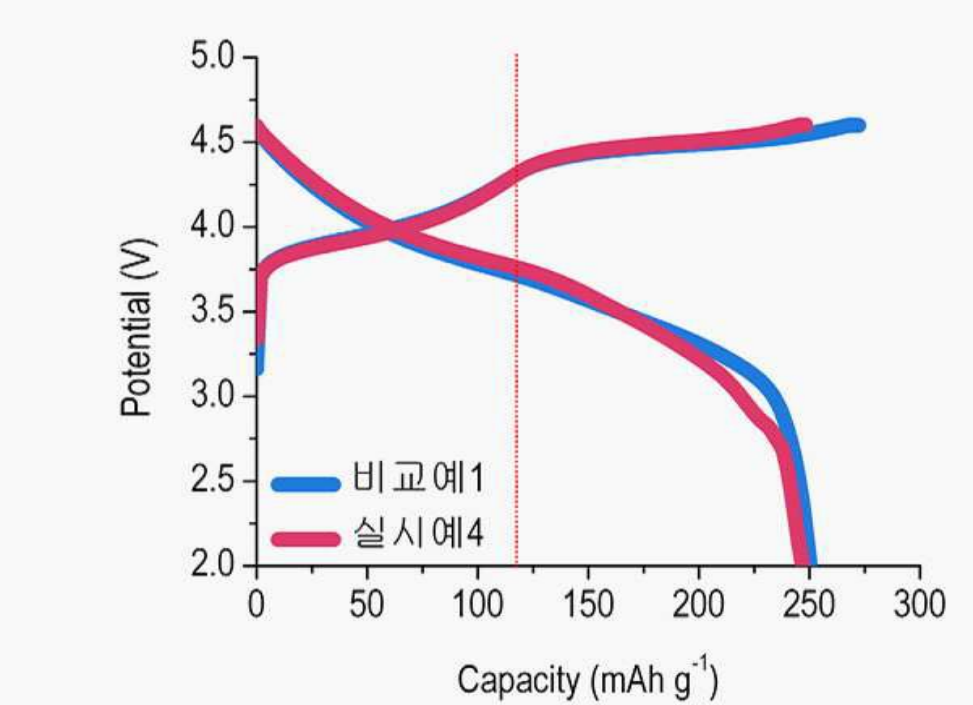
도면4


13nm
5 nm
(h)
(0-11)
(0-14)
(003)
R-3m
Layered phase
(i)
(200)
(111)
Fm-3m
NiO phase
(j)
Mixed phase

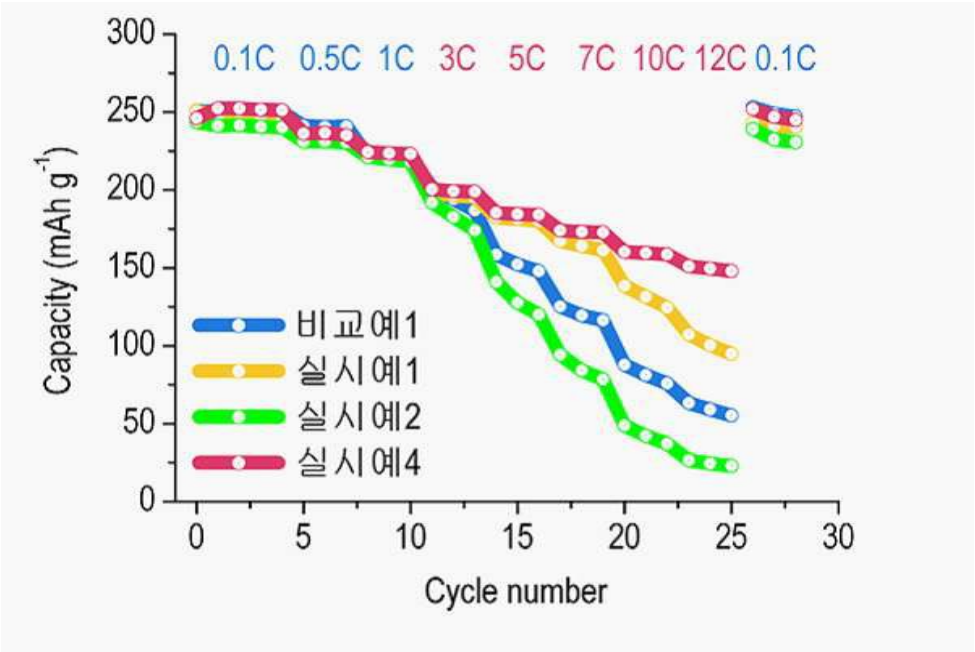
도면5


Capacity (mAh/g)
300
250
200
150
100
50
0
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cycle
비교예 1
실시예 1

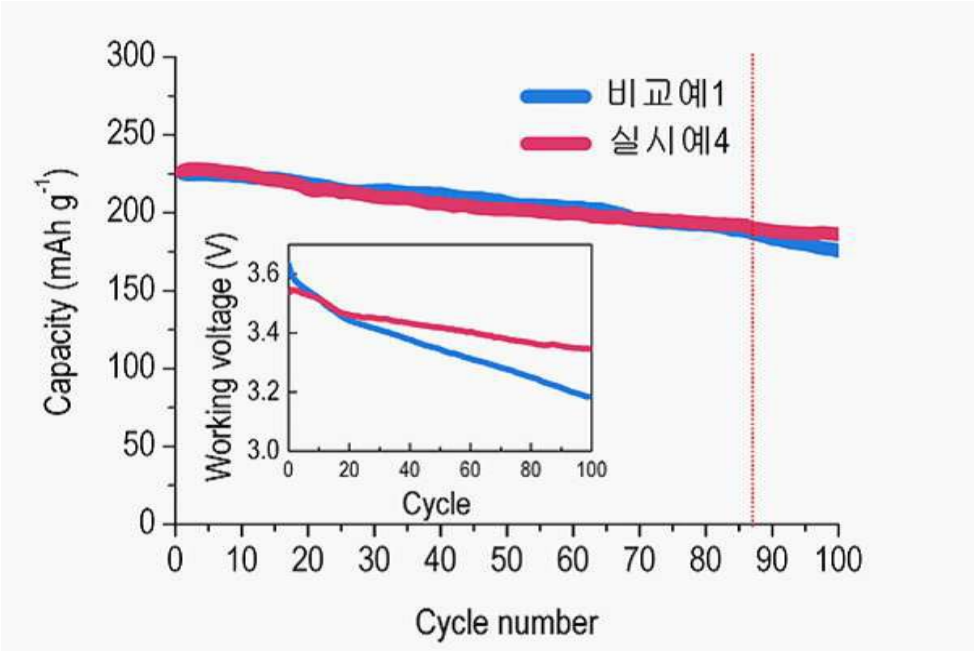
도면6


Potential (V)
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
0
50
100
150
200
250
300
Capacity (mAh g-1)
비교예1
실시예4

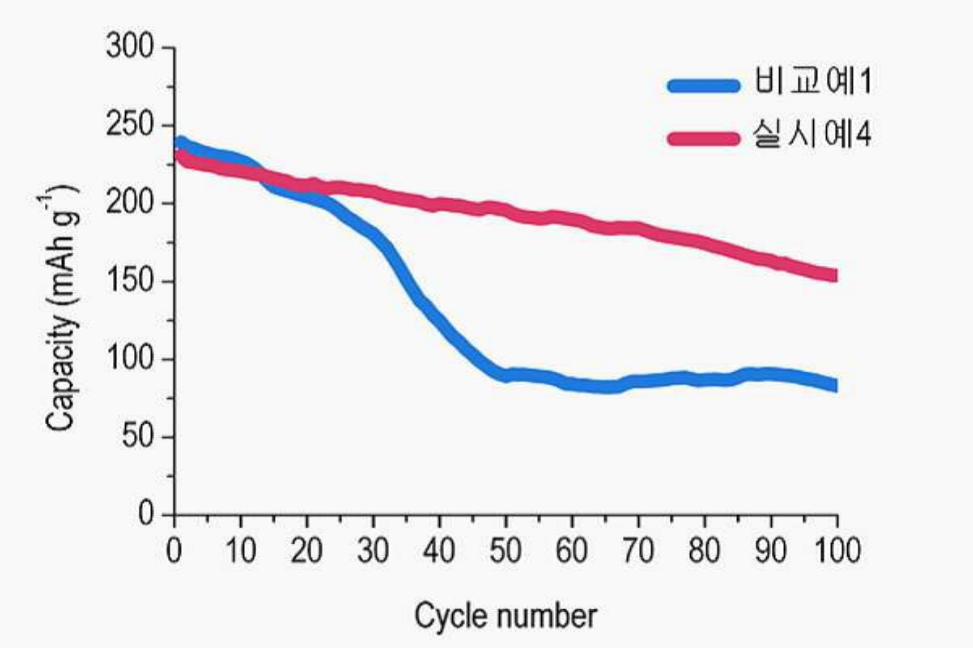
도면7


0.1C 0.5C 1C 3C 5C 7C 10C 12C 0.1C
Capacity (mAh g-1)
Cycle number
비교예1
실시예1
실시예2
실시예4

도면8


비교예1
실시예4
Capacity (mAh g-1)
Working voltage (V)
Cycle
Cycle number

도면9


300
250
200
150
100
50
0
Capacity (mAh g-1)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cycle number
비교예1
실시예4