



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0080292
(43) 공개일자 2022년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1391 (2010.01)
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 10-2020-0169239

(22) 출원일자 2020년12월07일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지에너지솔루션

서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)

(72) 발명자

채슬기

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김학윤

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성호

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체가 코팅되어, 전지 구동 시 전해질과 맞닿는 계면에 서의 리튬 이온 이동을 빠르고 용이하게 하며, 이를 통해 음극에서의 부반응 없이 양극 저항 및 과전압을 감소시켜 전지의 수명성능을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지가 개시된다. 상기 리튬 이차전지용 양극재는, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질; 및 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체;를 포함한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

백소라

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

허혁

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김동휘

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김형일

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정왕모

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이동훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질; 및

상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 음이온 수용체가 유기 붕소계 화합물인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 유기 붕소계 화합물이 할로젠 원소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 음이온 수용체가 페닐 보론계 화합물, 불소화된 보란계 화합물, 불소화된 보로네이트계 화합물, 불소화된 보를계 화합물, 불소화된 보레이트계 화합물 및 알킬 보레이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 유기 붕소계 화합물인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 음이온 수용체가 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 2-(2,4-디플루오로페닐)-테트라플루오로-1,3,2-벤조디옥사보를, 2,5-비스(트리플루오로메틸페닐)-테트라플루오로-1,3,2-벤조디옥사보를, 트리스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)보레이트, 비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)펜타플루오로페닐 보로네이트 및 트리프로필 보레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 2종 이상의 음이온 수용체가 위치하는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 음이온 수용체를 포함한 코팅층의 두께가 2 nm 이하인 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 음이온 수용체는 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.05 내지 2 중량부의 함량으로 코팅된 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 9

졸-겔(sol-gel)법을 통해 음이온 수용체를 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅시키는 방법으로서,

(a) 용매에 음이온 수용체를 공급하여 음이온 수용체 용액을 제조하는 단계; 및

(b) 상기 제조된 음이온 수용체 용액에 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 공급한 후 교반시켜, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체를 코팅시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 음이온 수용체가 상기 용매 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부의 함량으로 첨가되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질이 상기 음이온 수용체 용액 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부의 함량으로 첨가되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 12

청구항 9에 있어서, 상기 교반은 10 내지 120 분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 13

청구항 9에 있어서, 상기 (b) 단계 이후에는, 바인더 및 도전제를 더하여 슬러리를 제조하는 공정 및 상기 슬러리를 집전체 상에 코팅시키는 공정이 추가로 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 14

청구항 1의 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질 및 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재를 포함하는 양극; 음극; 상기 양극과 음극의 사이에 개재되는 전해질; 및 분리막;을 포함하며,

상기 음이온 수용체가 전해질에는 포함되지 않는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체가 코팅되어, 전지 구동 시 전해질과 맞닿는 계면에서의 리튬 이온 이동을 빠르고 용이하게 하며, 이를 통해 음극에서의 부반응 없이 양극 저항 및 과전압을 감소시켜 전지의 수명성능을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여, 작고 가벼우면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어, 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차전지는, 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2), 리튬 망간 산화물(LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4) 등이 사용되어 왔다. 이 중에서도 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)은 작동 전압이 높고 용량 특성이 우수한 장점이 있어 널리 사용되고 있으며, 고전압용 양극 활물질로 적용되고 있다. 하지만, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)은 탈 리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.

[0005] 또한, 약 200 mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2)에 대해서도 활발한 연구 개발이 이어지고 있으나, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)에 비해 상대적으로 열 안정성이 떨어지고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 자체가 분해되어 전지

의 과열 및 발화를 초래하는 문제가 있다.

[0006] 이에, 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂)의 우수한 가역용량은 유지하면서도 낮은 열 안정성은 개선하기 위한 방법으로서, 니켈(Ni)의 일부를 코발트(Co)와 망간(Mn)으로 치환한 치환한 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질 (또는 리튬 NCM계 양극 활물질, 또는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물, 또는 High Ni 양극재)이 개발되었다.

[0007] 이러한 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 전지에 적용하는 경우, 높은 용량의 구현이 가능하다는 장점은 있다. 하지만, 전지 구동 시(충전 시) 지속적인 전지 구동으로 인하여 과전압이 발생하고, 전해질과 맞닿는 계면에서 산소 탈리 및 전해질 산화 등의 부반응이 발생하여, 전해액 부산물 및 암염상(Rocksalt phase)을 포함한 저항 성분의 발생 및 축적, 산소 탈리 및 가스 발생에 의해 전지의 저항 증가와 용량 및 수명 퇴화를 유발하는 문제가 발생한다.

[0008] 이에, 당업계에서는 음이온 수용체(anion receptor)를 첨가제로서 전해질에 소량 주입하여 사용하고 있으나, 전해질에 첨가 시 양극뿐만 아니라 음극 표면에서도 반응하는 문제가 발생하여(즉, 음극 부반응), 양극 저항 및 과전압이 발생하게 되고, 이는 전지의 수명성능 저하로 이어진다.

[0009] 따라서, 높은 용량의 구현이 가능한 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 사용하되, 전해질과 맞닿는 계면에서의 리튬 이온 이동을 빠르고 용이하게 하며, 이를 통해 음극에서의 부반응 없이 양극 저항 및 과전압을 감소시켜 전지의 수명성능을 향상시킬 수 있는 양극재의 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체가 코팅되어, 전지 구동 시 전해질과 맞닿는 계면에서의 리튬 이온 이동을 빠르고 용이하게 하며, 이를 통해 음극에서의 부반응 없이 양극 저항 및 과전압을 감소시켜 전지의 수명성능을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질; 및 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재를 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은, 졸-겔(sol-gel)법을 통해 음이온 수용체를 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅시키는 방법으로서, (a) 용매에 음이온 수용체를 공급하여 음이온 수용체 용액을 제조하는 단계; 및 (b) 상기 제조된 음이온 수용체 용액에 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 공급한 후 교반시켜, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체를 코팅시키는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질 및 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재를 포함하는 양극; 음극; 상기 양극과 음극의 사이에 개재되는 전해질; 및 분리막;을 포함하며, 상기 음이온 수용체가 전해질에는 포함되지 않는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지 를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극재, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 의하면, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체를 코팅시킴으로써, 전지 구동 시 전해질과 맞닿는 계면에서의 리튬 이온 이동을 빠르고 용이하게 할 수 있고, 이를 통해 음극에서의 부반응 없이 양극 저항 및 과전압을 감소시켜 전지의 수명성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0016] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극재는, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질 및 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체를 포함한다.

- [0017] 전술한 바와 같이, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)과 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등 기존 리튬 이차전지의 양극재로 사용되던 리튬 전이금속 산화물의 문제점을 보완하기 위하여, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질(또는 리튬 NCM계 양극 활물질, 또는 NCM계 리튬 복합 전이금속 산화물, 또는 High Ni 양극재)이 개발되었고, 이러한 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 전지에 적용하는 경우, 높은 용량의 구현이 가능한 것을 확인하였다.
- [0018] 하지만, 이 경우, 전지 구동 시(충전 시) 지속적인 전지 구동으로 인하여 과전압이 발생하고, 전해질과 맞닿는 계면에서 산소 탈리 및 전해질 산화 등의 부반응이 발생함에 따라, 전해액 부산물 및 암염상(Rocksalt phase)을 포함한 저항 성분의 발생 및 축적, 산소 탈리 및 가스 발생에 의해 전지의 저항 증가와 용량 및 수명 퇴화를 유발하는 문제가 발생하게 된다. 이에, 당업계에서는 음이온 수용체(anion receptor)를 첨가제로서 전해질에 소량 주입하여 사용하고 있으나, 전해질에 첨가 시 양극뿐만 아니라 음극 표면에서도 반응하는 문제가 발생하여(즉, 음극 부반응), 양극 저항 및 과전압이 발생하게 되고, 이는 전지의 수명성능 저하로 이어지게 된다.
- [0019] 이에, 본 출원인은, 높은 용량의 구현이 가능한 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 사용하되, 전해질과 맞닿는 계면에서의 리튬 이온 이동을 빠르고 용이하게 하며, 이를 통해 음극에서의 부반응 없이 양극 저항 및 과전압을 감소시켜 전지의 수명성능을 향상시킬 수 있는 양극재를 개발한 것이다.
- [0020] 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체(anion receptor)는 유기 붕소계 화합물로서, 필요에 따라 불소 등의 할로젠 원소를 더 포함할 수 있다.
- [0021] 구체적으로, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체로는, 페닐 보론(boron)계 화합물, 불소화된 보란(borane)계 화합물, 불소화된 보로네이트(boronate)계 화합물, 불소화된 보롤(borole)계 화합물, 불소화된 보레이트(borate)계 화합물 및 알킬 보레이트계 화합물과 같은 전자 당김 리간드(electron withdrawing ligand)를 가지는 유기 붕소계 화합물을 예시할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0022] 보다 구체적으로, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체는, 트리스(펜타플루오로페닐)보란(tris(pentafluorophenyl)borane), 2-(2,4-디플루오로페닐)-테트라플루오로-1,3,2-벤조디옥사보롤(2-(2,4-difluorophenyl)-tetrafluoro-1,3,2-benzodioxaborole), 2,5-비스(트리플루오로메틸페닐)-테트라플루오로-1,3,2-벤조디옥사보롤(2,5-bis(trifluoromethylphenyl)-tetrafluoro-1,3,2-benzodioxaborole), 트리스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)보레이트(tris(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)borate), 비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)펜타플루오로페닐보로네이트(bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropyl)pentafluorophenylboronate) 및 트리프로필 보레이트(tripropyl borate)일 수 있다. 또한, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에는 이러한 음이온 수용체가 2종 이상 위치할 수도 있다.
- [0023] 상기 음이온 수용체를 포함한 코팅층의 두께는 2 nm 이하, 바람직하게는 0.8 내지 1.5 nm, 더욱 바람직하게는 0.8 내지 1.2 nm일 수 있다. 만약, 상기 음이온 수용체를 포함한 코팅층의 두께가 2 nm를 초과하는 경우에는, 상기 양극재를 포함하는 전지의 사이클 초기 피막저항 및 율속 특성이 저하될 수 있다.
- [0024] 또한, 상기 음이온 수용체는 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.05 내지 2 중량부, 바람직하게는 0.08 내지 1.2 중량부의 함량으로 코팅될 수 있다. 만약, 상기 음이온 수용체가 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 미만으로 사용되면, 음이온 수용체의 코팅에 의해 발생하는 효과가 미미할 수 있고, 2 중량부를 초과하는 경우에는 전지 용량이 감소하고 저항이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0025] 다음으로, 상기 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법에 대하여 설명한다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법은, 졸-겔(sol-gel)법을 통해 음이온 수용체를 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅시키는 방법으로서, (a) 용매에 음이온 수용체를 공급하여 음이온 수용체 용액을 제조하는 단계 및 (b) 상기 제조된 음이온 수용체 용액에 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 공급한 후 교반시켜, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체를 코팅시키는 단계를 포함한다.
- [0026] 먼저, 용매에 음이온 수용체를 공급하여 음이온 수용체 용액을 제조하는 (a) 단계에 대하여 설명한다. 상기 용매는 통상의 유기용매일 수 있고, 에탄올, 벤젠, 톨루엔, n-헥산, 디메틸포름아미드 및 메틸에틸케톤 등을 예시할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 음이온 수용체는 유기 붕소계 화합물로서, 필요에 따라 불소 등의 할로젠 원소를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 음이온 수용체로는 페닐 보론계 화합물, 불소화된 보란계 화합물, 불소화된 보로네이트계 화합물, 불소화된 보롤(borole)계 화합물, 불소화된 보레이트계 화합물 및 알킬 보레이트계 화합물과 같은 전자 당김 리간드를 가지는 유기 붕소계 화합물을 예시할 수 있으며, 이에 제한

되는 것은 아니다. 보다 구체적으로, 상기 음이온 수용체는 트리스(펜타플루오로페닐)보란, 2-(2,4-디플루오로페닐)-테트라플루오로-1,3,2-벤조디옥사보란, 2,5-비스(트리플루오로메틸페닐)-테트라플루오로-1,3,2-벤조디옥사보란, 트리스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)보레이트, 비스(1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로필)펜타플루오로페닐보로네이트 및 트리프로필 보레이트일 수 있다.

[0027] 또한, 상기 음이온 수용체는 상기 용매 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 2 내지 5 중량부의 함량으로 공급될 수 있다. 만약, 상기 음이온 수용체가 상기 용매의 총 중량 100 중량부에 대하여 1 중량부 미만으로 사용되면, 활물질 표면에 코팅되는 음이온 수용체의 함량이 과도하게 낮아 코팅층 형성에 따른 효과가 미미할 수 있고, 10 중량부를 초과하는 경우에는 전지 용량이 감소하고 저항이 증가하는 문제가 발생할 수 있다.

[0028] 다음으로, 상기 제조된 음이온 수용체 용액에 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 공급한 후 교반시켜, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체를 코팅시키는 (b) 단계에 대하여 설명한다. 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질은 상기 음이온 수용체 용액 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부, 바람직하게는 10 내지 15 중량부의 함량으로 첨가될 수 있다. 만약, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질이 상기 음이온 수용체 용액의 총 중량 100 중량부에 대하여 10 중량부 미만으로 사용되면, 전지 용량 감소 및 저항 증가의 문제가 발생할 수 있고, 30 중량부를 초과하는 경우에는 코팅층 형성에 의한 효과가 미미할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 음이온 수용체 용액에 공급한 후에는, 음이온 수용체가 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면과 균일하게 접촉하도록 하는 교반 과정이 10 내지 120 분, 바람직하게는 80 내지 120 분 동안 수행된다. 만약, 교반 과정을 제외하거나 교반을 10 분 미만 또는 120 분 초과로 수행하면, 제조된 양극재를 포함하는 전지의 과전압이 커져 용량 유지율이 낮아지는 등 수명 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0030] 그밖에, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법에 있어서, 상기 음이온 수용체는 전극 내 전도성 저하를 방지하기 위하여 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에만 코팅되는 것이 바람직하다. 따라서, 상기 제조방법을 통해 제조되는 리튬 이차전지용 양극재에 바인더 및 도전재를 더하여 슬러리를 제조하는 공정과, 상기 슬러리를 집전체 상에 코팅 및 건조시키는 공정은 가급적 별도로 수행하는 것이 바람직하다.

[0031] 한편, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질은, 시판되는 것을 구입하여 사용하거나, 당해 기술분야에 잘 알려진 제조 방법에 따라 제조하여 사용할 수 있다. 일 예로, 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 포함하는 전이금속 용액에 암모늄 양이온 함유 착물 형성제와 염기성 화합물을 첨가하여 공침 반응시켜 니켈-코발트-망간 전구체를 제조한 후, 상기 니켈-코발트-망간 전구체와 리튬 원료물질을 혼합하고 980 °C 이상의 온도로 과소성시켜 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[0032] 상기 니켈 함유 원료물질은 예를 들면, 니켈 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, NiO , NiOOH , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NiSO_4 , $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 지방산 니켈염, 니켈 할로겐화물 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 코발트 함유 원료 물질은 코발트 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물 또는 옥시수산화물 등일 수 있으며, 구체적으로는 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 망간 함유 원료물질은 예를 들면, 망간 함유 아세트산염, 질산염, 황산염, 할라이드, 황화물, 수산화물, 산화물, 옥시수산화물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 구체적으로는 Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 등과 같은 망간산화물; MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , 아세트산 망간, 디카르복실산 망간염, 시트르산 망간, 지방산 망간염과 같은 망간염; 옥시 수산화망간, 염화 망간 또는 이들의 조합일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 전이금속 용액은 상기 니켈 함유 원료물질, 코발트 함유 원료물질 및 망간 함유 원료물질을 용매, 구체적으로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합될 수 있는 유기 용매(예를 들면, 알코올 등)의 혼합 용매에 첨가하여 제조된 것이거나, 니켈 함유 원료물질의 수용액, 코발트 함유 원료물질의 수용액 및 망간 함유 원료물질을 혼합하여 제조된 것일 수 있다. 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는, 예를 들면 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NH_4CO_3 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 암모늄 양이온 함유 착물 형성제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합 가능한 유기

용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [0034] 상기 염기성 화합물은 NaOH, KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물, 이들의 수화물 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 염기성 화합물 역시 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 염기성 화합물은 반응 용액의 pH를 조절하기 위해 첨가되는 것으로, 금속 용액의 pH가 11 내지 13이 되는 양으로 첨가될 수 있다.
- [0035] 한편, 상기 공침 반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기 하에서, 40 내지 70 °C의 온도로 수행될 수 있다. 상기와 같은 공정에 의해 니켈-코발트-망간 수산화물의 입자가 생성되고, 반응 용액 내에 침전된다. 침전된 니켈-코발트-망간 수산화물 입자를 통상의 방법에 따라 분리시키고, 건조시켜 니켈-코발트-망간 전구체를 얻을 수 있다. 상기 니켈-코발트-망간 전구체는 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자일 수 있고, 상기 니켈-코발트-망간 전구체 2차 입자의 평균 입경(D50)이 4 내지 8 μm 일 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 7.5 μm , 더욱 바람직하게는 4 내지 7 μm 일 수 있다.
- [0036] 상기 리튬 원료물질로는 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로, 상기 리튬 소스는 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi , 또는 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 니켈-코발트-망간 전구체의 전체 금속 원소(M)에 대한 리튬(Li)의 몰비율(Li/M)이 1 내지 1.5, 바람직하게는 1 내지 1.1이 되도록 상기 리튬 원료물질을 혼합할 수 있다.
- [0037] 마지막으로, 상기 리튬 이차전지용 양극재를 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 설명하면, 상기 리튬 이차전지는, 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질 및 상기 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅된 음이온 수용체를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재를 포함하는 양극, 음극, 상기 양극과 음극의 사이에 개재되는 전해질 및 분리막을 포함하며, 상기 음이온 수용체가 전해질에는 포함되지 않는 것을 특징으로 한다.
- [0038] 여기서, 상기 리튬 이차전지용 양극재의 함량은 상기 양극 100 중량부에 대하여 50 내지 95 중량부, 바람직하게는 60 내지 90 중량부일 수 있다. 상기 양극재의 함량이 양극 전체 중량 100 중량부에 대하여 50 중량부 미만이면 양극재에 의한 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있고, 95 중량부를 초과하면 바인더 및 도전재와 같은 추가적인 구성 성분이 소량으로 포함될 수 있어 효율적인 전지의 제조가 어려울 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 양극재를 제외한 양극의 나머지 구성, 음극, 전해질 및 분리막은 당업계에서 사용하는 통상의 것일 수 있으며, 이하, 이들에 대한 구체적인 설명을 하도록 한다.
- [0040] 본 발명의 리튬 이차전지에 포함되는 양극은, 전술한 양극 활물질 이외에 바인더 및 도전재 등을 더 포함한다. 상기 바인더는 양극재(양극 활물질)와 도전재 등의 결합 및 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 예컨대, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF/HFP), 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥사이드, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸(메트)아크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐피롤리돈, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM) 고무, 술폰화 EPDM 고무, 스티렌-부틸렌 고무, 불소 고무, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0041] 상기 바인더는 통상적으로 양극 총 중량 100 중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 3 내지 15 중량부 첨가된다. 상기 바인더의 함량이 1 중량부 미만이면 양극재와 집전체와의 접착력이 불충분해질 수 있고, 50 중량부를 초과하면 접착력은 향상되지만 그만큼 양극재의 함량이 감소하여 전지 용량이 낮아질 수 있다.
- [0042] 상기 양극에 포함되는 도전재는 리튬 이차전지의 내부 환경에서 부반응을 유발하지 않고 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 우수한 전기전도성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 대표적으로는 흑연 또는 도전성 탄소를 사용할 수 있으며, 예컨대, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탱카 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 결정구조가 그래핀이나 그래파이트인 탄소계 물질; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄 분말, 니

켈 분말 등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자;를 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상기 도전재는 통상적으로 양극 전체 중량 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 50 중량부, 바람직하게는 1 내지 30 중량부로 첨가된다. 도전재의 함량이 0.5 중량부 미만으로 너무 적으면 전기전도성 향상 효과를 기대하기 어렵거나 전지의 전기화학적 특성이 저하될 수 있으며, 도전재의 함량이 50 중량부를 초과하여 너무 많으면 상대적으로 양극재의 양이 적어져 용량 및 에너지 밀도가 저하될 수 있다. 양극에 도전재를 포함시키는 방법은 크게 제한되지 않으며, 양극재에의 코팅 등 당분야에 공지된 통상적인 방법을 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 양극재에 도전성의 제2 피복층이 부가됨으로 인해 상기와 같은 도전재의 첨가를 대신할 수도 있다.

[0044] 또한, 본 발명의 양극에는 그 팽창을 억제하는 성분으로서 충전제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전극의 팽창을 억제할 수 있는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유상 물질; 등을 사용할 수 있다.

[0045] 상기 양극재, 바인더 및 도전재 등을 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연함으로써, 본 발명의 양극을 제조할 수 있다. 상기 분산매로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMF(Dimethyl formamide), DMSO(Dimethyl sulfoxide), 에탄올, 이소프로판올, 물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] 상기 양극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 알루미늄(Al), 몰리브데늄(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 알루미늄(Al) 또는 스테인리스스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 양극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.

[0047] 상기 음극은 해당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질, 도전재, 바인더, 필요에 따라 충전제 등을 분산매(용매)에 분산, 혼합시켜 슬러리를 만들고, 이를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조할 수 있다. 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, Sb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β (0 < β < 2), SnO₂, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 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 음극 활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또한, 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, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성 탄소가 대표적이다.

[0048] 또한, 상기 음극에 사용되는 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다. 상기 음극 집전체로는 백금(Pt), 금(Au), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 은(Ag), 루테튬(Ru), 니켈(Ni), 스테인리스스틸(STS), 구리(Cu), 몰리브데늄(Mo), 크롬(Cr), 카본(C), 티타늄(Ti), 텅스텐(W), ITO(In doped SnO₂), FTO(F doped SnO₂), 및 이들의 합금과, 구리(Cu) 또는 스테인리스 스틸의 표면에 카본(C), 니켈(Ni), 티타늄(Ti) 또는 은(Ag)을 표면 처리한 것 등을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 음극 집전체의 형태는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등의 형태일 수 있다.

[0049] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 이들 사이의 단락을 방지하고 리튬이온의 이동 통로를 제공하는 역할을 한다. 상기 분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 올레핀계 폴리머, 유리섬유 등을 시트, 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포 등의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 다공성의 폴리에틸렌 또는 다공성의 유리섬유 부직포(glass filter)를 분리막으로 적용하는 것이 바람직

할 수 있고, 다공성의 glass filter(유리섬유 부직포)를 분리막으로 적용하는 것이 더욱 바람직할 수 있다.

- [0050] 한편 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질(예컨대, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등)이 사용되는 경우에는 상기 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 구체적으로는, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막을 사용한다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μm , 두께는 일반적으로 5 내지 300 μm 범위일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 전해질 또는 전해액으로는 비수계 전해액(비수계 유기 용매)으로서 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, γ -부티로락톤, n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 인산 트리에스테르, 디부틸 에테르, N-메틸-2-피롤리딘논, 1,2-디메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로퓨란과 같은 테트라하이드로퓨란 유도체, 디메틸설폭사이드, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥솔란 및 그 유도체, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산 메틸, 트리메톡시 메탄, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘논, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기 용매가 사용될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 전해액에는 리튬염을 더 첨가하여 사용할 수 있으며(이른바, 리튬염 함유 비수계 전해액), 상기 리튬염으로는 비수계 전해액에 용해되기 좋은 공지의 것, 예를 들어 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 (비수계) 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, 글라임계 화합물, 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유헤, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 필요에 따라서는, 불연성을 부여하기 위해 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위해 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.
- [0053] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지는 당 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들어, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 비수 전해액을 투입함으로써 제조할 수 있다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지 셀에 적용됨은 물론, 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 특히 적합하게 사용될 수 있다. 이러한 측면에서, 본 발명은 또한 2개 이상이 리튬 이차전지가 전기적으로 연결(직렬 또는 병렬)되어 포함된 전지모듈을 제공한다. 상기 전지모듈에 포함되는 리튬 이차전지의 수량은, 전지모듈의 용도 및 용량 등을 고려하여 다양하게 조절될 수 있음은 물론이다.
- [0054] 나아가, 본 발명은 당 분야의 통상적인 기술에 따라 상기 전지모듈을 전기적으로 연결한 전지팩을 제공한다. 상기 전지모듈 및 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 전기 트럭; 전기 상용차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용 가능하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0056] [실시예 1] 리튬 이차전지용 양극재의 제조
- [0057] 먼저, 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 설정된 회분식 배치(batch)형 40L 반응기에서, NiSO₄, CoSO₄, MnSO₄를 니켈:코발트:망간의 몰비가 80:10:10의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2.4M 농도의 전구체 형성 용액을 준비하였다. 공침 반응기(용량 40L)에 탈이온수 13리터를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 25리터/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 25% 농도의 NaOH 수용액 83g을 투입한 후, 50 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 700rpm의 속도로 교반하며, pH 11.5을 유지하도록 하였다. 이후 상기 전구체 형성 용액을 1.9L/hr의 속도로 각각 투입하고, NaOH 수용액 및 NH₄OH 수용액을 함께 투입하면서 48시간 공침 반응시켜 니켈-코발트-망간 함유 수산화물(Ni_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)₂)의 입자를 형성하였다. 상기 수산화물 입자를 분리하여 세척 후

120℃의 오븐에서 건조하여 니켈-코발트-망간 전구체(D50=4.8 μ m)를 제조하였다.

[0058] 계속해서, 상기 제조된 니켈-코발트-망간 전구체 및 리튬 소스 LiOH을 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.02이 되도록 헨셀 믹서(20L)에 투입하고, 중심부 300rpm에서 20분간 믹싱(mixing)하였다. 혼합된 분말을 330mm × 330mm 크기의 알루미늄 도가니에 넣고, 산소 분위기 하 1010~1030 ℃에서 15시간 동안 소성하여 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 제조하였다.

[0059] 이와는 별도로, 툴루엔(Sigma-aldrich사) 100 g에 트리스(펜타플루오로페닐)보란(Sigma-aldrich사) 5 g을 첨가하여 음이온 수용체 용액을 제조한 후, 여기에, 앞서 제조된 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질 15 g을 공급하고, 이어서 120 분 동안 교반시켜, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체가 코팅된 본 발명의 리튬 이차전지용 양극재를 제조하였다.

[0060] [비교예 1] 리튬 이차전지용 양극재의 제조

[0061] 먼저, 50 ℃로 설정된 회분식 배치(batch)형 40L 반응기에서, NiSO₄, CoSO₄, MnSO₄를 니켈:코발트:망간의 몰비가 80:10:10의 몰비가 되도록 하는 양으로 물 중에서 혼합하여 2.4M 농도의 전구체 형성 용액을 준비하였다. 공침 반응기(용량 40L)에 탈이온수 13리터를 넣은 뒤 질소가스를 반응기에 25리터/분의 속도로 퍼징하여 물 속의 용존 산소를 제거하고 반응기 내를 비산화 분위기로 조성하였다. 이후 25% 농도의 NaOH 수용액 83g을 투입한 후, 50℃ 온도에서 700rpm의 속도로 교반하며, pH 11.5를 유지하도록 하였다. 이후 상기 전구체 형성 용액을 1.9L/hr의 속도로 각각 투입하고, NaOH 수용액 및 NH₄OH 수용액을 함께 투입하면서 48시간 공침 반응시켜 니켈-코발트-망간 함유 수산화물(Ni_{0.5}Co_{0.3}Mn_{0.2}(OH)₂)의 입자를 형성하였다. 상기 수산화물 입자를 분리하여 세척 후 120℃의 오븐에서 건조하여 니켈-코발트-망간 전구체(D50=4.8 μ m)를 제조하였다.

[0062] 계속해서, 상기 제조된 니켈-코발트-망간 전구체 및 리튬 소스 LiOH을 Li/M(Ni,Co,Mn) 몰비가 1.02이 되도록 헨셀 믹서(20L)에 투입하고, 중심부 300rpm에서 20분간 믹싱(mixing)하였다. 혼합된 분말을 330mm × 330mm 크기의 알루미늄 도가니에 넣고, 산소 분위기 하 1010~1030 ℃에서 15시간 동안 소성하여 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질을 제조하였다.

[0063] [실험예 1] XPS를 이용한 양극재 표면 원소 분석

[0064] 엑스레이 광전자 분광기(XPS, X-ray Photo Electron Spectroscopy, Sigma probe)를 이용하여, 상기 실시예 1에서 제조된 양극재의 표면 원소를 분석하였으며, 그 결과, 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 구성 원소인 불소(F)와 붕소(B)가 각각 93.63 % 및 6.37 %로 검출되었다(즉, 트리스(펜타플루오로페닐)보란의 분자 구조와 동일하게 불소와 붕소가 약 15 : 1 수준으로 검출). 이를 통해, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체가 정상적으로 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

[0065] [실시예 2, 비교예 2] 리튬 이차전지의 제조

[0066] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 양극재, 도전재로서 카본블랙 및 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 96.5 : 1.5 : 2의 중량비로 혼합하고, NMP 용매에 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 이를 블레이드 타입의 코팅 기계인 매트리스 코터(Labdryer/coater type LTE, Werner Mathis AG사)로 25 μ m 두께의 알루미늄 포일(Al foil)에 균일한 두께로 코팅하고, 120 ℃의 진공 오븐에서 13 시간 동안 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.

[0067] 이어서, 상기 제조된 양극을 음극(Li metal foil)과 대면하도록 위치시킨 후, 그 사이에 다공성의 폴리에틸렌 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후 케이스 내부로 전해액을 주입하여, 하프 셀(half cell) 형태의 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액은 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트를 1 : 2 : 1의 부피비로 혼합한 유기 용매에 미량의 비닐렌카보네이트(VC)를 용해시켜 제조한 것을 사용하였다.

[0068] [비교예 3] 리튬 이차전지의 제조

[0069] 상기 비교예 1에서 제조된 양극재, 도전재로서 카본블랙 및 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 96.5 : 1.5 : 2의 중량비로 혼합하고, NMP 용매에 분산시켜 슬러리를 제조한 후, 이를 블레이드 타입의 코팅 기계인 매트리스 코터(Labdryer/coater type LTE, Werner Mathis AG사)로 25 μ m 두께의 알루미늄 포일(Al foil)에 균일한 두께로 코팅하고, 120 ℃의 진공 오븐에서 13 시간 동안 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.

[0070] 이어서, 상기 제조된 양극을 음극(Li metal foil)과 대면하도록 위치시킨 후, 그 사이에 다공성의 폴리에틸렌

분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하였고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후 케이스 내부로 전해액을 주입하여, 하프 셀(half cell) 형태의 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액은 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트를 1 : 2 : 1의 부피비로 혼합한 유기 용매에 미량의 비닐렌카보네이트(VC)를 용해시킨 후 트리스(펜타플루오로페닐)보란(음이온 수용체)을 첨가하여 제조한 것을 사용하였다.

[0071] [실험예 2] 리튬 이차전지의 방전용량 평가

[0072] 먼저, 상기 실시예 2, 비교예 2 및 3에서 제조된 리튬 이차전지에 대해, 상온에서 CCCV 모드 및 0.2C로 4.4V가 될 때까지 충전한 후 0.1C의 정전류로 3.0V까지 방전시키는 충방전을 30회 진행하였으며, 첫 번째 사이클 시의 저율 및 고율 방전용량을 각각 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	0.1C 방전용량(mAh/g)	2.0C 방전용량(mAh/g)
실시예 2	214.4	183.6
비교예 2	214.5	179.7
비교예 3	214.5	180.8

[0074] 상기와 같이 실시예 2, 비교예 2 및 3에서 제조된 리튬 이차전지에 대해 저율 및 고율 방전용량을 각각 측정한 결과, 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 음이온 수용체를 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅시킨 양극재를 적용한 실시예 2의 전지는, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질만을 양극재로 적용한 통상의 전지(비교예 2)에 비해 고율 방전용량이 우수하였으며, 이를 통해, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체를 코팅시키면, 계면 이온전도도가 좋아져 고율로 충방전시키더라도 용량 저하가 적음을 알 수 있었다.

[0075] 뿐만 아니라, 음이온 수용체를 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅시킨 양극재를 적용한 실시예 2의 전지는, 음이온 수용체를 전해질에 첨가 적용한 비교예 3의 전지에 비해서도 고율 방전용량이 우수하게 나타났다. 이는, 음극 부반응까지 일어나 양극 저항 및 과전압이 발생한 것에 기인한 것으로서, 동일한 음이온 수용체를 전지에 포함시키더라도 양극이 아닌 전해질에 포함시키게 되면 전지의 성능 향상에 한계가 있음을 확인할 수 있었다.

[0076] [실험예 3] 리튬 이차전지의 수명 평가

[0077] 먼저, 상기 실시예 2, 비교예 2 및 3에서 제조된 리튬 이차전지에 대해, 상온에서 CCCV 모드 및 0.2C로 4.4V가 될 때까지 충전한 후 0.1C의 정전류로 3.0V까지 방전시키는 충방전을 30회 진행하였으며, 30회 충방전 후 첫 사이클 방전용량 대비 30번째 사이클 방전용량의 비율(유지율)을 각각 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	방전용량 유지율(%)
실시예 2	95.7
비교예 2	94.9
비교예 3	93.2

[0079] 상기와 같이 실시예 2, 비교예 2 및 3에서 제조된 리튬 이차전지에 대해 30회 충방전 후 첫 사이클 방전용량 대비 30번째 사이클 방전용량의 비율(유지율)을 각각 측정한 결과, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 음이온 수용체를 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅시킨 양극재를 적용한 실시예 2의 전지는, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질만을 양극재로 적용한 통상의 전지(비교예 2)에 비해 전지 수명 성능이 우수하였으며, 이를 통해, 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 음이온 수용체를 코팅시키면, 계면 이온전도도가 좋아져 양극 활물질의 큰 열화 없이 지속적인 리튬의 삽입 및 탈리가 지속됨을 알 수 있다.

[0080] 또한, 음이온 수용체를 리튬 니켈코발트망간계 양극 활물질의 표면에 코팅시킨 양극재를 적용한 실시예 2의 전지는, 음이온 수용체를 전해질에 첨가 적용한 비교예 3의 전지에 비해서도 전지 수명 성능이 우수하게 나타났다. 이는, 음이온 수용체의 음극 계면에서의 부반응에 기인한 것으로서, 동일한 음이온 수용체를 전지에

포함시키더라도 양극이 아닌 전해질에 포함시키게 되면 전지의 성능 향상에 한계가 있음을 확인할 수 있었다.