



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0001191
(43) 공개일자 2019년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01G 53/44 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0080790
(22) 출원일자 2017년06월26일
심사청구일자 2018년06월26일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토
관 626호
김선재
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 집현관
216호
조창흠
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 광개토
관 706호
(74) 대리인
특허법인이상

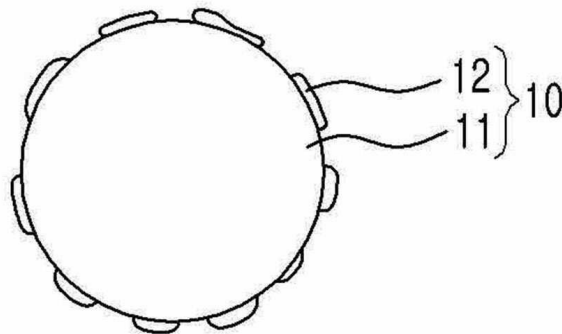
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 양극 활물질은 리튬-전이금속 산화물 입자와 상기 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 위치하는 탄산리튬을 구비한다. 상기 리튬-전이금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$)일 수 있다. 상기 양극활물질은ToF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 분석에서 MgCO^+ 파편(fragment)이 검출될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015M3D1A1069713

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업

연구과제명 휴리스틱스 전산기반 탈리튬 전극소재 개발 연구

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2015.12.04 ~ 2021.12.03

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A1A11051197

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인연구지원사업(중견연구)

연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극 소재 개발

기 여 율 1/2

주관기관 세종대학교

연구기간 2014.11.01 ~ 2017.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬-전이금속 산화물 입자; 및

상기 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 위치하는 탄산리튬을 포함하는 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬-전이금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$)인 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은 ToF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 분석에서 MgCO^+ 파편(fragment)이 검출되는 양극 활물질.

청구항 4

리튬-전이금속 산화물 입자들을 준비하는 단계;

마그네슘 수용액을 사용하여 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들을 세척하는 단계; 및

상기 세척된 리튬-전이금속 산화물 입자들을 건조하는 단계를 포함하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 마그네슘 수용액은 마그네슘 염이 용해된 수용액이고,

상기 마그네슘 염은 마그네슘 설페이트, 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 니트레이트, 마그네슘 하이드록사이드, 또는 마그네슘 아세테이트인 양극 활물질 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 마그네슘 염은 마그네슘 니트레이트·옥수화물인 양극 활물질 제조 방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 세척 단계 전 리튬-전이금속 산화물 입자들은 그의 표면 상에 산화 리튬(Li_2O), 수산화 리튬(LiOH), 탄산 리튬(Li_2CO_3), 또는 리튬 카바이드(Li_2C)인 리튬 잔류물을 구비하고,

상기 리튬 잔류물은 상기 세척 단계에서 그 양이 줄어드는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 세척 단계 후에, 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들은 그의 표면 상에 탄산 마그네슘을 구비하는 양극 활

물질 제조 방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 리튬-전이금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$)인 양극 활물질 제조방법.

청구항 10

리튬-전이금속 산화물 입자를 구비하고,

상기 입자 표면에 대한 ToF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 분석에서 MgCO^+ 파편(fragment)이 검출되는 양극 활물질.

청구항 11

제1항의 양극 활물질을 포함하는 양극;

리튬이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지에 관한 것으로 구체적으로는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 방전뿐 아니라 충전이 가능하여 반복적으로 사용할 수 있는 전지를 말한다. 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 양극활물질에 포함된 리튬이온이 전해질을 거쳐 음극으로 이동한 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되며(충전), 이 후 음극활물질의 층상 구조 내로 삽입되었던 리튬 이온이 다시 양극으로 되돌아가는(방전) 원리를 통해 작동한다. 이러한 리튬 이차전지는 현재 상용화되어 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등의 소형전 원으로 사용되고 있으며, 하이브리드 자동차 등의 대형 전원으로도 사용가능할 것으로 예측되고 있어, 그 수요가 증대될 것으로 예상된다.

[0003] 그러나, 리튬 이차전지에서 양극활물질로 주로 사용되는 복합금속산화물은 전해질과의 반응에 의해 열화될 수 있다. 이를 해결하기 위해 대한민국 공개특허 제2006-0119382호는 이중 금속 산화물이 코팅된 양극활물질을 제시하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 표면 상에 잔류하는 리튬 화합물의 양이 감소됨과 동시에 전해질과의 반응에 의한 표면 열화가 억제되어 수명특성이 향상될 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 양극 활물질을 제공한다. 상기 양극 활물질은 리튬-전이금속 산화물 입자와 상기 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 위치하는 탄산리튬을 구비한다. 상기 리튬-전이금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$)일 수 있다. 상기 양극활물질은 ToF-SIMS(Time of Flight Secondary Ion Mass

Spectrometry) 분석에서 MgCO^+ 파편(fragment)이 검출될 수 있다.

- [0007] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 양극 활물질 제조 방법을 제공한다. 먼저, 리튬-전이 금속 산화물 입자들을 준비한다. 마그네슘 수용액을 사용하여 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들을 세척한다. 상기 세척된 리튬-전이금속 산화물 입자들을 건조한다.
- [0008] 상기 마그네슘 수용액은 마그네슘 염이 용해된 수용액이고, 상기 마그네슘 염은 마그네슘 설페이트, 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 니트레이트, 마그네슘 하이드록사이드, 또는 마그네슘 아세테이트일 수 있다. 상기 마그네슘 염은 마그네슘 니트레이트·옥수화물일 수 있다.
- [0009] 상기 세척 단계 전 리튬-전이금속 산화물 입자들은 그의 표면 상에 산화 리튬(Li_2O), 수산화 리튬(LiOH), 탄산 리튬(Li_2CO_3), 또는 리튬 카바이드(Li_2C)인 리튬 잔류물을 구비하고, 상기 리튬 잔류물은 상기 세척 단계에서 그 양이 줄어들 수 있다. 상기 세척 단계 후에, 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들은 그의 표면 상에 탄산 마그네슘을 구비할 수 있다. 상기 리튬-전이금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$) 일 수 있다.
- [0010] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 일 측면은 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지는 리튬-전이금속 산화물 입자와 상기 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 위치하는 탄산리튬을 구비하는 양극 활물질을 포함하는 양극, 리튬이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함한다.

발명의 효과

- [0011] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 표면 상에 잔류하는 리튬 화합물의 양이 감소됨과 동시에 전해질과의 반응에 의한 표면 열화가 억제되어 수명특성이 향상될 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 구비하는 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0012] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자를 개략적으로 도시하는 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.
- 도 3은 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘 염 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말과 아무 처리되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말의 ToF-SIMS 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 전지 제조예 1, 전지 비교예 1, 및 전지 비교예 2에 따른 반전지들의 충방전 특성을 나타낸 그래프들이다.
- 도 5는 전지 제조예 1, 전지 비교예 1, 및 전지 비교예 2에 따른 반전지들의 율(rate) 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 전지 제조예 1, 전지 비교예 1, 및 전지 비교예 2에 따른 반전지들의 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘 염 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 양극 활물질 비교예에 따른 증류수 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 그리고 아무 처리되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진들을 나타낸다.
- 도 8은 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘 염 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 양극 활물질 비교예에 따른 증류수 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 그리고 아무 처리되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말을 촬영한 투과전자현미경(TEM)사진들을 나타낸다.

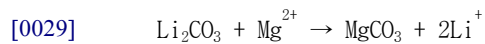
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 도면들에 있어서, 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극, 리튬이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극, 및 이들 사이에 위치하는 전해질을 구비한다.
- [0016] <양극>
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극은 양극 활물질 입자들을 구비할 수 있다. 이에 더하여, 상기 양극은 도전제 및 결합제를 더 구비할 수 있다.
- [0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자를 개략적으로 도시하는 단면도이다.
- [0019] 도 1을 참조하면, 양극 활물질 입자(10)는 리튬-전이금속 산화물 입자(11) 및 상기 리튬-전이금속 산화물 입자(11)의 표면 상에 배치된 탄산 마그네슘(12)을 구비할 수 있다.
- [0020] 상기 리튬-전이금속 산화물(11)은 예를 들어, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x})\text{O}_2$ ($0.5 \leq x < 1$), LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_5\text{O}_{12}$, 또는 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$) 일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 예로서, 리튬-전이금속 산화물은 고가이며 희속금속인 Co의 함량이 감소되면서도, 높은 열적 안정성과 용량, 우수한 가역성을 나타낼 수 있는 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$) 일 수 있다. 구체적으로는, 양극활물질인 리튬-전이금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_y(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{1-y}]_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.3 \leq y \leq 0.9$) 일 수 있다.
- [0021] 리튬-전이금속 산화물 입자(11)는 수 내지 수십 μm 구체적으로는 5 내지 20 μm 의 직경을 가질 수 있고, 수백 nm 크기의 일차 입자가 응집되어 형성된 이차 입자의 형태를 가질 수 있다. 또한, 리튬-전이금속 산화물 입자(11)는 대략적으로 구형의 형태를 가질 수 있다.
- [0022] 상기 탄산 마그네슘(12)은 상기 리튬-전이금속 산화물 입자(11) 표면의 적어도 일부 영역 상에 위치할 수 있다. 이에 더하여, 상기 탄산 마그네슘(12)은 상기 일차입자의 사이사이에도 균일하게 분포할 수 있다. 한편, 상기 리튬-전이금속 산화물 입자(11) 표면 상에는 리튬 잔류물 일 예로서, 산화 리튬(Li_2O), 수산화 리튬(LiOH), 탄산 리튬(Li_2CO_3), 또는 리튬 카바이드(Li_2C)도 함께 위치할 수 있다.
- [0023] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극을 제조하는 방법을 나타낸 플로우차트이다.
- [0024] 도 2를 참조하면, 리튬-전이금속 산화물 입자들 즉, 리튬-전이금속 산화물 파우더를 준비할 수 있다(S1). 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들의 표면 상에는 전이금속과 산화물을 형성하지 못하고 잔류하는 리튬화합물 예를 들어, 산화 리튬(Li_2O), 수산화 리튬(LiOH), 탄산 리튬(Li_2CO_3), 또는 리튬 카바이드(Li_2C)가 존재할 수 있다. 이러한 잔류 리튬화합물은 이차전지 내에서 전해질 내의 특정물질과 반응할 수 있고 그 반응물은 양극 활물질의 표면 상에 축적될 수 있는데, 이러한 반응물은 리튬이온의 이동을 방해할 수 있다. 일 예로서, 잔류 리튬화합물은 전해질 내의 HF 등과 반응하여 LiF를 생성할 수 있다.
- [0025] 마그네슘 수용액 내에 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들을 넣어 반응시킬 수 있다(S3). 상기 마그네슘 수용액은 마그네슘 양이온과 상대 음이온을 구비하는 마그네슘 염이 용매인 물 내에 용해된 것일 수 있다. 이 때, 상기 마그네슘염은 마그네슘 염 수화물일 수 있다. 상기 상대 음이온은 설페이트(sulfate), 클로라이드(chloride), 니트레이트(nitrate), 하이드록사이드(hydroxide), 또는 아세테이트(acetate)일 수 있다. 일 예로, 상기 마그네슘 염은 마그네슘 니트레이트, 나아가 마그네슘 니트레이트 o 육수화물($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.
- [0026] 상기 마그네슘 수용액 내의 마그네슘 이온의 몰농도는 0.1 mM 내지 50 mM 구체적으로는, 0.5 mM 내지 5 mM일 수 있다. 또한, 상기 마그네슘 수용액의 pH는 5.5 내지 6.5일 수 있다. 상기 반응은 20 내지 30도($^{\circ}\text{C}$) 일

예로서, 상온에서 진행될 수 있고, 반응기 내에서 교반과 함께 진행되며, 약 5 내지 20 분간 진행될 수 있다.

[0027] 상기 반응 과정에서 리튬-전이금속 산화물 입자들의 표면 상에 잔류하는 리튬화합물은 상기 마그네슘 수용액 내에 용해되어 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들의 표면으로부터 일부 제거될 수 있다. 이 때, 마그네슘 수용액 내의 마그네슘 이온은 상기 잔류 리튬산화물 중 일부 일 예로서, 탄산 리튬(Li_2CO_3)와 반응하여 탄산 마그네슘을 형성할 수 있고(하기 반응식 참조), 이 탄산 마그네슘은 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들의 표면 상에 잔류할 수 있다. 그 결과, 리튬-전이금속 산화물 입자 및 그의 표면 상에 위치하는 탄산 마그네슘을 구비하는 양극 활물질 입자를 얻을 수 있다. 상기 탄산 마그네슘은 MgCO_3 일 수 있다. 한편, 상기 리튬-전이금속 산화물 입자들의 표면 상에는, 잔류 리튬화합물 예를 들어, 산화 리튬(Li_2O), 수산화 리튬(LiOH), 탄산 리튬(Li_2CO_3), 또는 리튬 카바이드(Li_2C)가 일부 제거되어 함량이 줄어들었지만 그래도 여전히 잔류할 수는 있다.

[0028] [반응식]



[0030] 이 후, 탄산 마그네슘을 구비하는 양극 활물질 입자를 필터링을 통해 반응액으로부터 걸러낸 후 건조할 수 있다. 상기 필터링 과정에서 여과액 내에는 물과 함께 마그네슘 염에 포함되었던 상대 음이온, 리튬 양이온 등이 용해되어 있을 수 있다. 상기 건조는 약 80 내지 120 °C의 감압상태에서 수행할 수 있다. 일 예로서, 100 °C의 진공 상태에서 수행할 수 있다.

[0031] 상기 건조된 양극 활물질 입자를 열처리할 수 있다. 이 열처리는 150 내지 300 °C 에서 수행할 수 있다. 이 경우, 양극 활물질 입자의 구조적 변형이 야기되지 않을 수 있고 또한 표면 상에 형성된 탄산 마그네슘 중 마그네슘의 산화가 억제될 수 있다.

[0032] 이 후, 탄산 마그네슘을 표면 상에 구비하는 양극 활물질 입자들, 도전재, 및 결합재를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다(S5). 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합재는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0033] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다(S7). 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0034] <음극>

[0035] 음극활물질은 리튬 이온을 탈삽입하거나 전환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 및 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료를 사용하여 형성할 수도 있다.

[0036] 음극활물질, 도전재, 및 결합재를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이 때, 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 결합재는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0037] 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 Al, Ni, Cu, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형, 또는 유기 용매등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 프레스하여 고착화하는 방법을 사용할 수 있다. 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아

코팅법, 슬릿다이 코팅법, 나이프 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0038] <전해질>

[0039] 전해질은 리튬염과 비수 전해질을 함유할 수 있다.

[0040] 상기 리튬염은 상기 비수 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬 등이 사용될 수 있다.

[0041] 비수 전해질은 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 또는 무기 고체 전해질일 수 있다. 상기 비수 전해액은 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매일 수 있다. 상기 유기 고체 전해질은 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 또는 이온성 해리기를 포함하는 중합체일 수 있다. 상기 무기 고체 전해질은 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₅Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂Si₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃P₀₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 또는 황산염일 수 있다.

[0042] 이들 고체 전해질을 이용하여 이차 전지의 안전성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 세퍼레이터를 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0043] <세퍼레이터>

[0044] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 이러한 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도일 수 있고, 더 구체적으로는 5 내지 40 μm일 수 있다.

[0045] <리튬 이차 전지의 제조 방법>

[0046] 양극, 세퍼레이터, 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 전해질을 함침시킴으로써 이차 전지를 제조할 수 있다. 이와는 달리, 양극, 고체 전해질, 및 음극을 적층하여 전극군을 형성한 후 필요하다면 전극군을 말아서 전지캔에 수납하여 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0047] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0048] [실험예들; Examples]

[0049] **양극 활물질 제조예**

[0050] 증류수 100 ml에 질산 마그네슘 육수화물 (magnesium nitrate hexahydrate)을 0.001M의 농도로 넣은 후, 12시간 동안 교반하여 질산 마그네슘 수용액을 얻었다. Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ 분말과 상기 질산 마그네슘 수용액을 1:1의 질량비로 준비한 후, 이들 둘을 혼합하여 10분 동안 반응시켰다. 결과물을 필터링하여 고형분을 얻은 후 건조시켜 고형분에 존재하는 수분을 최대한 제거하였다. 이 후, 100 °C의 진공오븐에서 12 시간 동안 진공건조시켜 세척된 양극 활물질을 얻었다.

[0051] **양극 활물질 비교예**

[0052] 질산 마그네슘 수용액 대신 증류수를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 과정을 거쳐 양극 활물질을 세척하였다.

- [0053] **전지 제조예**
- [0054] 상기 양극 활물질 제조예에서 얻어진 양극활물질, 도전제인 덴카 블랙(denka black) 및 결합제(Poly vinylidene fluoride; PVdF)를 92:4:4 (무게분율)로 정량하여 유기 용매(NMP(N-Methyl-2-Pyrrolidone)) 내에서 혼합하여 양극활물질 슬러리 조성물을 형성하였다. 이 양극활물질 슬러리 조성물을 알루미늄 포일 집전체 상에 코팅한 후 건조 및 압착하여 양극을 형성하였다.
- [0055] 이 후, 상기 양극, 리튬 금속인 음극, 에틸렌 카보네이트(EC)와 다이메틸 카보네이트(DMC)의 혼합 용매(3:7 부피비)에 전해질인 1M LiPF₆가 용해된 비수전해질, 및 폴리프로필렌 세퍼레이터를 사용하여, 리튬이차전지의 통상적 제조공정에 따라 2032 규격의 코인 전지를 제조하였다. 이 후, 안정화를 위해 하룻동안 방치하였다.
- [0056] **전지 비교예 1**
- [0057] 양극활물질로서 상기 양극 활물질 비교예에서 얻어진 것을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조에 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.
- [0058] **전지 비교예 2**
- [0059] 양극활물질로서 아무런 처리하지 않은 Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ 분말을 사용한 것을 제외하고는 전지 제조에 1과 동일한 방법을 사용하여 양극 및 반전지를 제조하였다.
- [0060] 도 3은 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘 염 처리된 Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ 분말과 아무 처리되지 않은 Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ 분말의 ToF-SIMS 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0061] 도 3을 참조하면, 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘염 처리된 Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ 분말(b)은 그의 표면 상에 MgCO⁺ 파편(fragment)이 검출된 반면, 아무 처리되지 않은 Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ 분말(a)에서는 MgCO⁺ 파편이 검출되지 않음을 알 수 있다. 이에 따라, 세척액 내의 마그네슘 염은 Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ 분말 상에 잔류 리튬이었던 Li₂CO₃와 반응하여 MgCO₃를 형성한 것으로 추정할 수 있다.
- [0062] 도 4는 전지 제조예 1, 전지 비교예 1, 및 전지 비교예 2에 따른 반전지들의 충방전 특성을 나타낸 그래프들이다. 이 때, 충전은 4.3V까지 19 mA/g (0.1C)으로 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 3.0V까지 행하였다.
- [0063] 도 4를 참조하면, 아무 처리하지 않은 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 2)의 경우 182.48 mAh/g의 방전 용량과 89.09 %의 초기 효율을, 증류수를 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 1)의 경우 184.03 mAh/g의 방전 용량과 85.59 %의 초기 효율을, 그리고 마그네슘 수용액을 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 제조예 1)의 경우 181.88 mAh/g의 방전 용량과 89.26 %의 초기 효율을 나타내었다.
- [0064] 이로부터 마그네슘 염을 사용하여 세척한 양극활물질을 사용한 전지의 경우, 전혀 처리되지 않은 양극활물질을 사용한 전지와 거의 유사한 초기 용량 및 초기 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0065] 도 5는 전지 제조예 1, 전지 비교예 1, 및 전지 비교예 2에 따른 반전지들의 율(rate) 특성을 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전은 4.3V까지 정전류 충전을 행하였고, 방전은 상기 충전 속도와 동일한 속도로 정전류 방전을 3.0V까지 행하였다. 충전 및 방전 속도는 제1 사이클에서 0.1C, 제2 사이클에서 0.2C, 제3 사이클에서 0.5C, 제4 사이클에서 1C, 제5 사이클에서 1.5C, 제6 사이클에서 2C, 그리고 제7 사이클에서는 5C였다.
- [0066] 도 5을 참조하면, C-rate를 높여가면서 실험한 결과, 아무 처리하지 않은 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 2) 대비 증류수를 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 1)와 마그네슘 수용액을 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 제조예 1)의 경우 높은 C-rate (5C)에서 더 우수한 특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0067] 이에 더하여, 제2 사이클 (0.2C)에서의 방전용량 대비 제7 사이클 (5C)에서의 방전용량의 비율은 아무 처리하지 않은 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 2)가 62.85 %, 증류수를 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 1)가 67.89 %, 그리고 마그네슘 수용액을 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 제조예 1)가 72.66 %를 나타낸 바, 마그네슘 수용액을 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 제조예 1)가 가장 우수한 율속 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0068] 도 6은 전지 제조예 1, 전지 비교예 1, 및 전지 비교예 2에 따른 반전지들의 사이클 횟수에 따른 방전용량 변화를 나타낸 그래프이다. 이 때, 충전과 방전은 3.0 내지 4.3V의 전위영역에서 190 mA/g (1C)의 전류밀도로 행하였고, 총 100 사이클 진행하였다.

[0069] 도 6을 참조하면, 첫 번째 사이클에서의 방전 용량 대비 100 번째 사이클에서의 방전 용량의 비율을 살펴보면, 증류수를 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 1)가 84.84 %, 아무 처리되지 않은 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 비교예 2)가 90.73%, 그리고 마그네슘 수용액을 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 제조예 1)가 95.05 %를 나타내어, 마그네슘 수용액을 사용하여 세척한 양극 활물질을 사용한 반전지 (전지 제조예 1)가 가장 우수한 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

[0070] 하기 표 1은 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘 염 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 양극 활물질 비교예에 따른 증류수 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 그리고 아무 처리되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말 표면의 잔류리튬의 양을 나타낸다. 표 1에 기재된 잔류리튬의 양은 와더 방법(Warder method)을 사용하여 5g을 기준으로 3회 측정된 후의 평균값이다.

표 1

	잔류리튬 량 (unit: ppm)		
	LiOH	Li_2CO_3	총 잔류리튬
마그네슘 염 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말 (양극 활물질 제조예)	1251	2529	3780
증류수 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말 (양극 활물질 비교예)	948	2488	3436
아무 처리되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말	4008	7243	11251

[0072] 표 1을 참조하면, 마그네슘 염 처리된 경우의 총 표면 잔류리튬 양은 3780 ppm으로 아무 처리되지 않은 경우의 총 표면 잔류리튬의 양인 11251 ppm 대비 크게 감소한 것을 알 수 있다. 그러나, 마그네슘 염 처리된 경우의 총 표면 잔류리튬의 양은 증류수 처리된 경우의 총 표면 잔류리튬의 양 3436 ppm 대비 다소 높은 것으로 나타났다.

[0073] 도 7 및 도 8은 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘 염 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 양극 활물질 비교예에 따른 증류수 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말, 그리고 아무 처리되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말을 촬영한 주사전자현미경(SEM) 사진들과 투과전자현미경(TEM)사진들을 나타낸다.

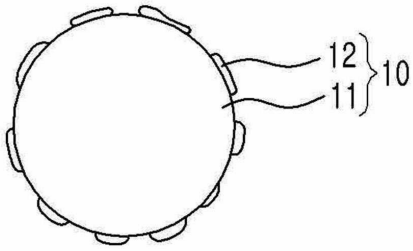
[0074] 도 7 및 도 8을 참조하면, 양극 활물질 제조예에 따른 마그네슘 염 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말과 양극 활물질 비교예에 따른 증류수 처리된 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말은 표면이 매우 깨끗한 반면, 아무 처리되지 않은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말은 이물질들(F)이 확인되는 등 저저분함을 알 수 있다.

[0075] 앞서 살펴본 바와 같이, 마그네슘 염 수용액 처리된 리튬-전이금속 산화물 입자는 표면 잔류리튬이 세척되어 일부 제거되지만 증류수 처리된 경우 대비 표면 잔류리튬의 양이 높은 것을 알 수 있다 (표 1). 한편, 마그네슘 염 처리된 리튬-전이금속 산화물 입자를 양극 활물질로 사용한 전지는 증류수 처리된 리튬-전이금속 산화물 입자를 양극 활물질로 사용한 전지 대비 율 특성 (도 5) 및 수명 특성 (도 6)이 우수한 데, 이는 증류수 처리된 경우 대비 마그네슘 염 수용액 처리된 경우 리튬 이온의 손실이 적은 것에 기인하는 것으로 판단되었다. 따라서, 마그네슘 염 수용액 처리된 리튬-금속 산화물 입자는 리튬 이온의 손실이 크지 않으면서도 표면 잔류리튬의 저감이 가능하여 율 특성 및 수명 특성이 우수하는 등 전지 특성의 향상을 나타낼 수 있다.

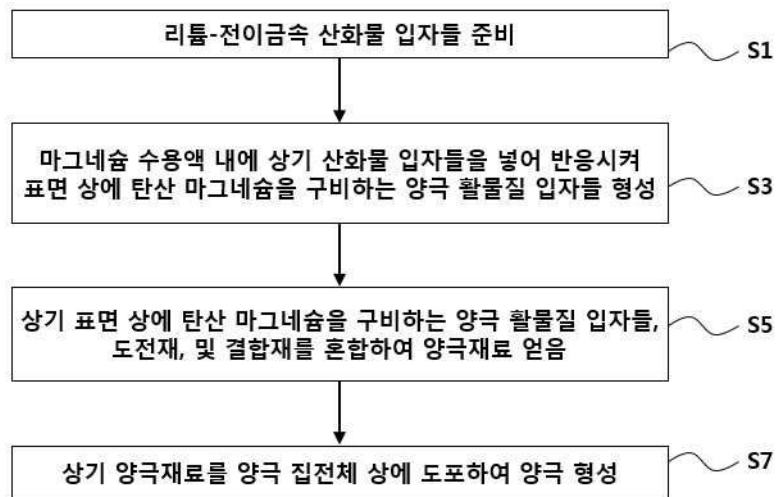
[0076] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

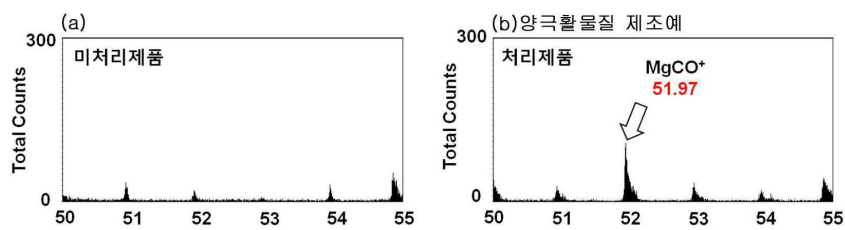
도면1



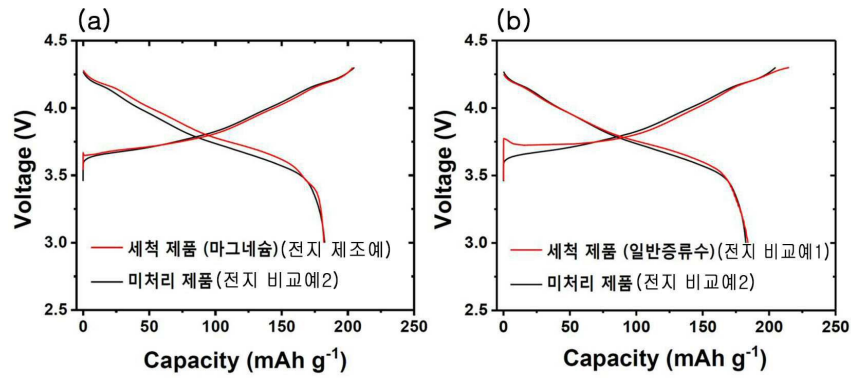
도면2



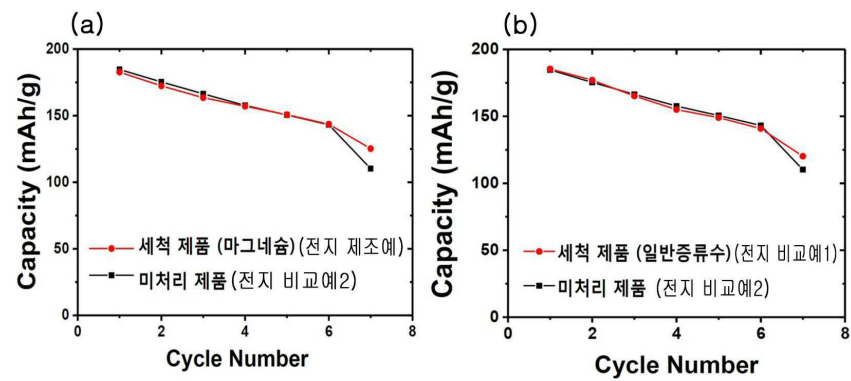
도면3



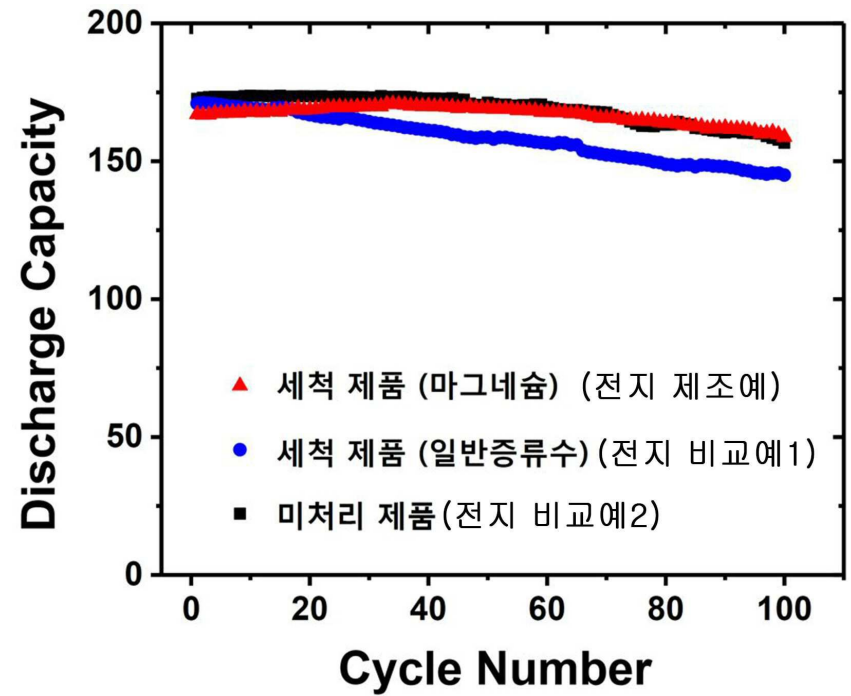
도면4



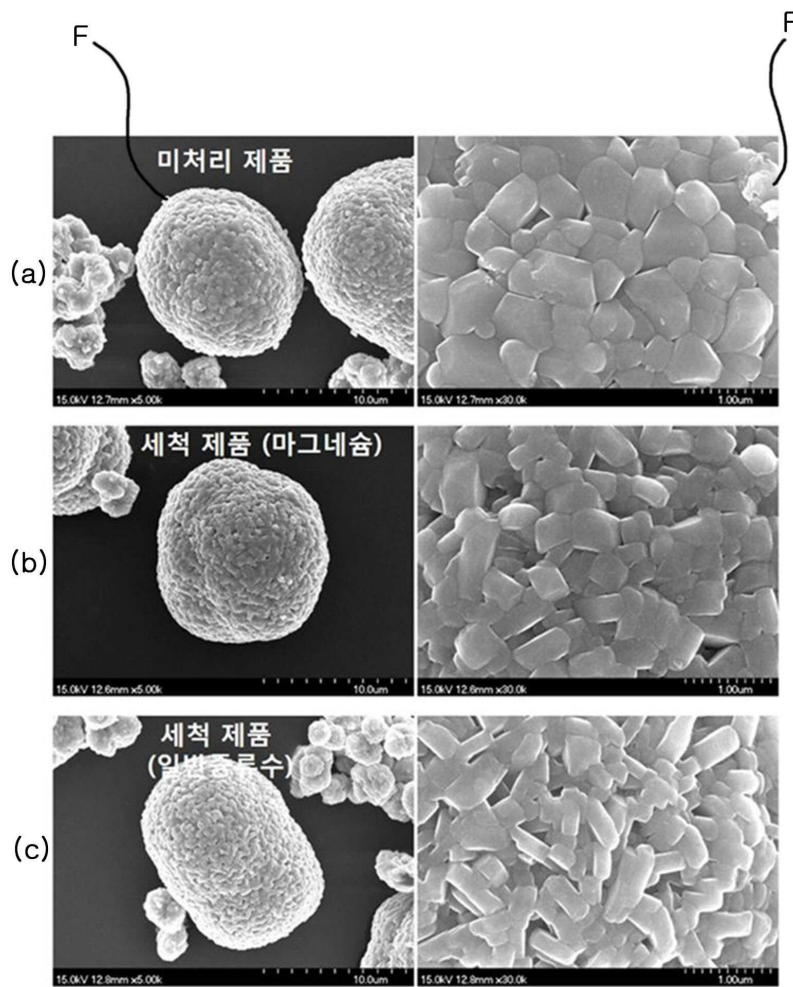
도면5



도면6



도면7



도면8

