



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0124105
(43) 공개일자 2017년11월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/04 (2006.01) *C04B 41/85* (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(52) CPC특허분류
C01G 53/04 (2013.01)
C04B 41/85 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0056000
 (22) 출원일자 2017년05월02일
 심사청구일자 2017년05월02일

(30) 우선권주장
 1020160052597 2016년04월29일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한양대학교 산학협력단
 서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)

(72) 발명자
선양국
 서울특별시 강남구 삼성로 212, 23동 1308호 (대치동, 은마아파트)

전도욱
 경기도 성남시 분당구 장미로 101 현대아파트 823동 807호 야탑동 장미마을

김운혁
 경기도 군포시 빈영로 601, 902호 (금정동, 그린트루빌)

(74) 대리인
박상열

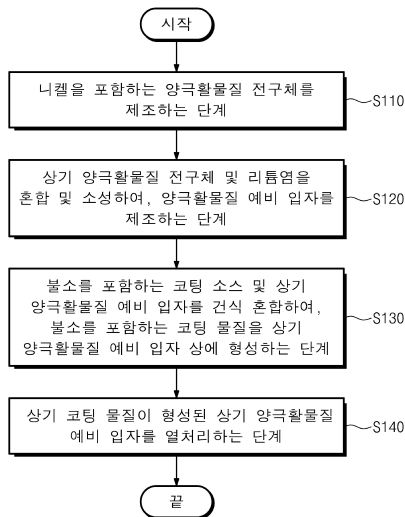
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요약

양극활물질의 제조 방법이 제공된다. 상기 양극활물질의 제조 방법은, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체를 제조하는 단계, 상기 양극활물질 전구체와 리튬염을 혼합 및 소성하여, 양극활물질 예비 입자(preliminary positive active material particle)를 제조하는 단계, 불소를 포함하는 코팅 소스(coating source) 및 상기 양극활물질 예비 입자를 건식 혼합하여, 불소를 포함하는 코팅 물질을 상기 양극활물질 예비 입자 상에 형성하는 단계, 및 상기 코팅 물질이 형성된 상기 양극활물질 예비 입자를 열처리하여, 양극활물질 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 1/00 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C04B 2235/3203 (2013.01)
C04B 2235/3279 (2013.01)
C04B 2235/75 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

니켈을 포함하는 양극활물질 전구체를 제조하는 단계;

상기 양극활물질 전구체와 리튬염을 혼합 및 소성하여, 양극활물질 예비 입자(preliminary positive active material particle)를 제조하는 단계;

불소를 포함하는 코팅 소스(coating source) 및 상기 양극활물질 예비 입자를 건식 혼합하여, 불소를 포함하는 코팅 물질을 상기 양극활물질 입자 상에 형성하는 단계; 및

상기 코팅 물질이 형성된 상기 양극활물질 예비 입자를 열처리하여, 양극활물질 입자를 제조하는 단계를 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 코팅 소스와 건식 혼합되어, 상기 양극활물질 예비 입자의 표면 잔류 리튬이 감소되는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 양극활물질 입자는, 상기 코팅 소스와 건식 혼합된 상기 양극활물질 예비 입자와 비교하여, 표면 잔류 리튬이 적은 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 열처리에 의해, 상기 코팅 물질은, 상기 양극활물질 예비 입자의 표면 잔류 리튬과 반응하여, 리튬 및 불소 화합물을 형성하는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 양극활물질 전구체는 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 더 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 코팅 소스는 NH_4F 또는 NH_4HF_2 를 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 7

제1 항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체는,
금속 농도 구배를 갖는 제1 부분; 및
상기 제1 부분의 금속 농도 구배와 다른 크기의 금속 농도 구배를 갖는 제2 부분을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 8

제1 항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체는, 입자 전체에서 금속 농도 구배를 갖는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 9

제1 항에 있어서,
상기 양극활물질 전구체는, 코어부, 및 상기 코어부를 둘러싸는 셸부를 포함하고,
상기 코어부 및 상기 셸부 중에서 적어도 어느 하나는 금속 농도 구배를 갖는 것을 포함하는 양극활물질의 제조 방법.

청구항 10

표면 잔류 리튬으로 LiOH 및 Li_2CO_3 를 포함하되, Li_2CO_3 의 양이 LiOH보다 적은 양극활물질 입자를 포함하는 양극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,
상기 양극활물질 입자의 표면에 제공되고, 불소를 포함하는 코팅 물질을 더 포함하는 양극활물질.

청구항 12

제11 항에 있어서,
상기 코팅 물질은 리튬 및 불소의 화합물을 포함하는 양극활물질.

청구항 13

제11 항에 있어서,
상기 코팅 물질은, 상기 양극활물질 입자의 상기 표면 상에 막(layer) 형태 또는 파티클(particle) 형태로 제공 되는 것을 포함하는 양극활물질.

청구항 14

제11 항에 있어서,

상기 양극활물질 입자의 상기 표면에서, 상기 양극활물질 입자의 내부로 갈수록, 불소의 함량이 점차적으로 감소되는 것을 포함하는 양극활물질.

청구항 15

제 11항에 있어서,

불소의 함량이 5mol% 미만인 것을 포함하는 양극활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관련된 것으로, 보다 상세하게는, 불소를 포함하는 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관련된 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트폰, MP3 플레이어, 태블릿 PC와 같은 휴대용 모바일 전자 기기의 발전으로, 전기 에너지를 저장할 수 있는 이차 전지에 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다. 특히, 전기 자동차, 중대형 에너지 저장 시스템, 및 고 에너지 밀도가 요구되는 휴대 기기의 등장으로, 리튬 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다.

[0003] 이러한, 리튬 이차 전지에 대한 수요의 증가로, 리튬 이차 전지에 사용되는 양극활물질에 대한 연구 개발이 진행되고 있다. 예를 들어, 대한민국 특허공개공보 10-2014-0119621(출원번호 10-2013-0150315)에는, 리튬 과량 양극활물질 제조용 전구체를 이용하여, 전구체에서 치환되는 금속의 종류 및 조성을 조절하고, 첨가되는 금속의 종류 및 첨가량을 조절하여, 고전압 용량 및 장수명 특성을 갖는 이차전지가 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 고신뢰성의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 고용량의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 장수명의 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 열적 안정성이 향상된 양극활물질, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 데 있다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 양극활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질의 제조 방법은, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체를 제조하는 단계, 상기 양극활물질 전구체와 리튬염을 혼합 및 소성하여, 양극활물질 예비 입자(preliminary positive active material particle)를 제조하는 단계, 불소를 포함하는 코팅 소스(coating source) 및 상기 양극활물질 예비 입자를 건식 혼합하여, 불소를 포함하는 코팅 물질을 상기 양극활물질 입자 상에 형성하는 단계, 및 상기 코팅 물질이 형성된 상기 양극활물질 예비 입자를 열처리하여, 양극활물질 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스와 건식 혼합되어, 상기 양극활물질 예비 입자의 표면 잔류 리튬이 감소될 수 있다.

- [0012] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 입자는, 상기 코팅 소스와 건식 혼합된 상기 양극활물질 예비 입자와 비교하여, 표면 잔류 리튬이 적을 수 있다.
- [0013] 일 실시 예에 따르면, 상기 열처리에 의해, 상기 코팅 물질은, 상기 양극활물질 예비 입자의 표면 잔류 리튬과 반응하여, 리튬 및 불소 화합물을 형성할 수 있다.
- [0014] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체는 코발트, 망간, 또는 알루미늄 중에서 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스는 NH_4F 또는 NH_4HF_2 를 포함할 수 있다.
- [0016] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체는, 금속 농도 구배를 갖는 제1 부분, 및 상기 제1 부분의 금속 농도 구배와 다른 크기의 금속 농도 구배를 갖는 제2 부분을 포함할 수 있다.
- [0017] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체는, 입자 전체에서 금속 농도 구배를 가질 수 있다.
- [0018] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체는, 코어부, 및 상기 코어부를 둘러싸는 셸부를 포함하고, 상기 코어부 및 상기 셸부 중에서 적어도 어느 하나는 금속 농도 구배를 가질 수 있다.
- [0019] 상기 기술적 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 양극활물질을 제공한다.
- [0020] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 표면 잔류 리튬으로 $LiOH$ 및 Li_2CO_3 를 포함하되, Li_2CO_3 의 양이 $LiOH$ 보다 적은 양극활물질 입자를 포함할 수 있다.
- [0021] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질은, 상기 양극활물질 입자의 표면에 제공되고, 불소를 포함하는 코팅 물질을 더 포함할 수 있다.
- [0022] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 물질은 리튬 및 불소의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 물질은, 상기 양극활물질 입자의 상기 표면 상에 막(layer) 형태 또는 파티클(particle) 형태로 제공될 수 있다.
- [0024] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 입자의 상기 표면에서, 상기 양극활물질 입자의 내부로 갈수록, 불소의 함량이 점차적으로 감소될 수 있다.
- [0025] 일 실시 예에 따르면, 불소의 함량이 5mol% 미만일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 제조 방법은, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체를 제조하는 단계, 상기 양극활물질 전구체와 리튬염을 혼합 및 소성하여, 양극활물질 예비 입자(preliminary positive active material particle)를 제조하는 단계, 불소를 포함하는 코팅 소스(coating source) 및 상기 양극활물질 예비 입자를 건식 혼합하여, 불소를 포함하는 코팅 물질을 상기 양극활물질 입자 상에 형성하는 단계, 및 상기 코팅 물질이 형성된 상기 양극활물질 예비 입자를 열처리하여, 양극활물질 입자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0027] 이로 인해, 상기 양극활물질 입자를 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 특성, 용량 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- 도 2는 비교 예 1, 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 양극활물질 입자의 XRD 그래프이다.
- 도 3은 비교 예 1에 따른 양극활물질 입자의 SEM 사진이다.
- 도 4 및 도 5는 각각 양극활물질 예비 입자를 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 코팅 소스와 1시간 불밀 공정을 수행한 양극활물질들의 SEM 사진 및 EDS mapping 데이터 사진이다.
- 도 6 및 도 7은 각각 양극활물질 예비 입자를 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 코팅 소스와 10분 핸드믹스한 양극활물질들의 SEM 사진 및 EDS mapping 데이터 사진이다.
- 도 8은 본 발명의 실시 예 1 내지 실시 예 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전

특성을 측정한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시 예 1 내지 실시 예 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

도 10은 본 발명의 실시 예 2 및 실시 예 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시 예 8 내지 10에 따른 양극활물질의 XPS 측정 데이터이다.

도 12 는 LiOH와 NH₄F의 반응 결과를 확인하기 위한 그래프이다.

도 13은 Li₂CO₃와 NH₄F의 반응 결과를 확인하기 위한 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시 예 10에 따른 양극활물질의 TEM 사진 및 EDS mapping 데이터 사진이다.

도 15는 본 발명의 실시 예 10에 따른 양극활물질의 TEM 사진이다.

도 16은 본 발명의 실시 예 6, 실시 예 7, 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

도 17는 본 발명의 실시 예 6, 실시 예 7, 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

도 18은 본 발명의 실시 예 7 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

도 19는 본 발명의 실시 예 7 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

도 20은 본 발명의 실시 예 11 및 비교 예 3에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

도 21은 본 발명의 실시 예 11 및 비교 예 3에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

도 22는 본 발명의 실시 예 12 및 비교 예 4에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이다.

도 23은 본 발명의 실시 예 12 및 비교 예 4에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

도 24는 본 발명의 실시 예 13 내지 17, 및 비교 예 5에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

도 25는 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 금속 용출을 확인하기 위한 그래프이다.

도 26은 본 발명의 비교 예 2에 따른 양극활물질의 금속 용출을 확인하기 위한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0030] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

- [0031] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다. 또한, 본 명세서에서 "연결"은 복수의 구성 요소를 간접적으로 연결하는 것, 및 직접적으로 연결하는 것을 모두 포함하는 의미로 사용된다.
- [0032] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.
- [0033] 또한, 본 출원 명세서에서 "mol%"는 양극활물질 또는 양극활물질 전구체에서 리튬과 산소를 제외한 나머지 원소의 함을 100%로 가정했을 경우, 양극활물질 또는 양극활물질 전구체에 포함된 임의의 원소의 함량을 나타내는 의미로 해석된다.
- [0035] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 니켈을 포함하는 양극활물질 전구체가 제조된다(S110). 상기 양극활물질 전구체는, 니켈을 포함할 수 있다. 또는, 상기 양극활물질 전구체는, 니켈, 코발트, 또는 망간 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극활물질 전구체는, 니켈, 산소, 및 수소의 화합물, 또는 니켈, 코발트, 망간, 산소, 및 수소의 화합물, 또는 니켈, 코발트, 알루미늄, 산소 및 수소의 화합물일 수 있다.
- [0037] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체의 일부분에서 적어도 하나의 금속이 농도 구배를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 양극활물질 전구체는, 금속 농도 구배를 갖는 제1 부분, 및 상기 제1 부분의 금속 농도 구배와 다른 크기의 금속 농도 구배를 갖는 제2 부분을 포함할 수 있다.
- [0038] 또는, 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체는 입자 전체에서 금속 농도 구배를 가질 수 있다. 또는, 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체 내에서 금속의 농도는 실질적으로(substantially) 일정할 수 있다. 또는, 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 전구체는, 코어부, 및 상기 코어부를 둘러싸는 셸부를 포함하고, 상기 코어부 및 상기 셸부 중에서 적어도 어느 하나는 금속 농도 구배를 가질 수 있다.
- [0039] 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질의 제조 방법에서, 상기 양극활물질 전구체의 금속 농도 구배는 다양하게 변화될 수 있고, 본 출원 명세서에 기재된 기술적 사상은, 특정한 조성으로 구성되거나, 특정한 금속 농도 구배를 갖는 양극활물질 전구체에 한정되지 않는 것으로 해석된다.
- [0040] 상기 양극활물질 전구체와 리튬염을 혼합 및 소성하여, 양극활물질 예비 입자(preliminary positive active material particle)가 제조될 수 있다(S120). 예를 들어, 상기 양극활물질 전구체는, 리튬, 니켈, 및 산소의 화합물, 또는 리튬, 니켈, 망간, 코발트, 및 산소의 화합물, 또는, 리튬, 니켈, 코발트, 알루미늄 및 산소의 화합물일 수 있다.
- [0041] 상기 양극활물질 예비 입자는, 표면 잔류 리튬을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 잔류 리튬은 LiOH 또는 Li₂CO₃일 수 있다. 일 실시 예에 따르면, LiOH의 양이 Li₂CO₃의 양보다 적을 수 있다.
- [0042] 불소를 포함하는 코팅 소스(coating source)이 준비된다. 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스는, 파우더 형태로 제공될 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 소스는 NH₄F 또는 NH₄HF₂일 수 있다. 또는, 다른 예를 들어, 상기 코팅 소스는 불소를 포함하는 고분자(PVDF 등)일 수 있다.
- [0043] 불소를 포함하는 상기 코팅 소스를 준비하는 단계는, 상기 코팅 소스를 열처리하는 단계, 및 상기 코팅 소스를 분쇄하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 코팅 소스는 열처리되어, 상기 코팅 소스 내의 수분이 제거될 수 있다. 이에 따라, 후술되는 바와 같이, 상기 코팅 소스와 상기 양극활물질 예비 입자가 건식 혼합되는 과정에서, 양극활물질이 수분에 의해 특성이 저하되는 것을 최소화할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅 소스는 100~200℃ 온도에서 24시간 동안 열처리될 수 있다. 또한, 상기 코팅 소스는, 나노 내지 마이크로미터 사이즈로 분쇄될 수 있다. 이에 따라, 후술되는 바와 같이, 상기 코팅 소스와 상기 양극활물질 예비 입자가 건식 혼합되는 과정에서, 코팅 물질이 상기 양극활물질 예비 입자의 표면에 실질적으로 균일하게 형성될 수 있다.
- [0044] 상기 코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자를 건식 혼합하여, 불소를 포함하는 코팅 물질이 상기 양극활물질 예비 입자 상에 형성될 수 있다(S130). 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자는 건식으로 물리적으로 혼합될 수 있다. 예를 들어, 볼밀(ball mill), 핸드 믹스(hand mix) 등의 방법으로, 상기

코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자가 건식으로 물리적으로 혼합될 수 있다.

- [0045] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자가 건식 혼합되어, 상기 코팅 물질이 형성되는 과정에서, 상기 코팅 소스의 일부가 상기 양극활물질 예비 입자의 표면 잔류 리튬과 반응하여, 리튬 및 불소의 화합물(예를 들어, LiF)이 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 코팅 소스의 불소는 상기 표면 잔류 리튬 중에서 LiOH와 주로 반응할 수 있다. 이에 따라, 상기 양극활물질 예비 입자의 표면 잔류 리튬이 감소될 수 있다. 다시 말하면, 상기 양극활물질 예비 입자와 비교하여, 상기 코팅 소스와 건식 혼합된 상기 양극활물질 예비 입자는, 상기 표면 잔류 리튬의 양이 더 적을 수 있다.
- [0046] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자가 건식 혼합되기 전, 상기 코팅 소스는, 상기 코팅 소스가 녹는점보다 낮은 온도에서, 사전 열처리될 수 있다. 이에 따라, 상기 코팅 물질이 상기 양극활물질 예비 입자에 실질적으로 균일하게 형성될 수 있다. 또한, 후술되는 바와 같이, 상기 코팅 물질의 불소와 상기 양극활물질 예비 입자의 상기 표면 잔류 리튬과 반응성이 향상되어, 상기 표면 잔류 리튬이 감소될 수 있다. 상기 코팅 소스를 사전 열처리하는 단계는 생략 가능하다.
- [0047] 상기 코팅 물질이 형성된 상기 양극활물질 예비 입자가 열처리되어, 양극활물질 입자가 제조될 수 있다(S140). 상기 열처리에 의해, 상기 양극활물질 입자의 결정성이 향상될 수 있다.
- [0048] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 입자의 상기 표면에서, 상기 양극활물질 입자의 내부로 갈수록, 불소의 함량이 점차적으로 감소될 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 코팅 물질이 형성된 상기 양극활물질 예비 입자가 열처리되는 과정에서, 상기 코팅 물질은 상기 양극활물질 예비 입자의 상기 표면 잔류 리튬과 반응하여, 리튬 및 불소 화합물(예를 들어, LiF)이 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 코팅 물질의 불소는 상기 표면 잔류 리튬 중에서, Li_2CO_3 와 주로 반응할 수 있다. 이에 따라, 상기 열처리 공정이 수행된 후, 상기 양극활물질 입자는 표면 잔류 리튬으로 LiOH 및 Li_2CO_3 를 포함하되, Li_2CO_3 의 양이 LiOH보다 적을 수 있다.
- [0050] 상술된 바와 같이, 상기 코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자가 건식 혼합되는 과정에서, 상기 코팅 소스의 일부가 상기 표면 잔류 리튬과 반응되더라도, 반응량이 적어, 상기 양극활물질 예비 입자에 상기 표면 잔류 리튬이 여전히 다량 존재할 수 있다. 이 경우, 상기 열처리에 의해, 상기 코팅 물질이 잔존된 다량의 상기 표면 잔류 리튬과 반응하여, 리튬 및 불소의 화합물을 생성할 수 있다. 이에 따라, 상기 양극활물질 입자는, 상기 코팅 소스와 건식 혼합된 상기 양극활물질 예비 입자와 비교하여, 상기 표면 잔류 리튬의 양이 감소될 수 있다. 결론적으로, 본 발명의 실시 예에 따르면, 표면 잔류 리튬이 감소된 양극활물질 입자가 제공될 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 코팅 소스의 함량(불소의 함량)이 증가할수록, 상기 양극활물질 입자의 표면 잔류 리튬이 감소할 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스의 함량(불소의 함량) 증가에 따른 Li_2CO_3 의 감소율이, LiOH의 감소율보다, 더 높을 수 있다.
- [0052] 일 실시 예에 따르면, 상기 열처리는 300℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0053] 일 실시 예에 따르면, 상기 코팅 물질 및 상기 양극활물질 입자는, NH_4F 또는 NH_4HF_2 가 녹는 온도보다 높은 온도에서 열처리될 수 있다. 또는, 다른 예를 들어, 상기 코팅 물질 및 상기 양극활물질은 NH_4F 또는 NH_4HF_2 가 녹는 제1 온도와 실질적으로 동일한 온도에서 1차 열처리되고, 상기 제1 온도보다 높은 제2 온도에서 2차 열처리될 수 있다.
- [0054] 또한, 일 실시 예에 따르면, 상기 열처리는 상기 양극활물질 입자의 결정 구조가 변경 온도(이하, 결정구조 변경 온도)보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 다시 말하면, 상기 열처리 온도가 상기 결정구조 변경 온도보다 높은 경우, 상기 코팅 소스에 포함된 불소 등이 상기 양극활물질 입자의 결정 격자(crystal lattice)로 침투하여, 상기 양극활물질 입자의 결정 구조가 변경될 수 있다. 상기 양극활물질 입자의 결정 구조가 변경되는 온도는, 상기 양극활물질 입자가 포함하는 니켈의 함량에 따라 다를 수 있다. 따라서, 상기 열처리는 300℃ 이상의 온도에서 수행되되, 상기 양극활물질 입자가 포함하는 니켈의 함량에 따라 결정되는 상기 결정구조 변경 온도보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 양극활물질 입자가 포함하는 니켈의 함량이 증가할수록, 상기 결정구조 변경 온도가 감소할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극활물질 입자의 니켈의 농도가 80mol%인 경우(예를 들어, $LiNi_{0.8}Co_xAl_y$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), 상기 결정구조 변경 온도는 700℃일 수 있고, 상기 양극활물질 입자의 니켈의 농도가 100mol%인 경우(예를 들어, LiNiO), 상기 결정구조 변경 온도는 600℃일 수 있다.

- [0055] 만약, 불소의 함량이 과도하게 높은 경우, 다시 말하면, 불소를 포함하는 코팅 물질이 과도하게 상기 양극활물질 입자의 표면에 제공되는 경우, 리튬 이온의 이동이 저해되어, 용량 특성이 저해될 수 있다. 이에 따라, 일 실시 예에 따르면, 양극활물질의 불소의 함량은 5mol% 미만일 수 있다. 또는, 불소의 함량은 2mol% 이하일 수 있다.
- [0056] 일 실시 예에 따르면, 상기 열처리는 산소 분위기에서 수행될 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리는 초고순도의 산소 분위기 또는 대기 중에서 수행될 수 있다. 이에 따라, 상기 양극활물질의 특성 저하가 최소화될 수 있다.
- [0057] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 양극활물질 입자는 리튬 및 불소의 화합물을 포함할 수 있고, 리튬 및 불소의 화합물은 전해질에 포함된 HF에 의한 특성 저하를 최소화시킬 수 있다. 이로 인해, 상기 양극활물질 입자를 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 특성, 및 용량 특성이 향상될 수 있다.
- [0058] 또한, 상술된 바와 같이, 상기 코팅 물질 및 상기 양극활물질 예비 입자가 건식 혼합 및 소성되어, 상기 양극활물질 입자가 제조될 수 있다. 이에 따라, 공정이 간소화되고, 제조 비용이 감소된, 불소를 포함하는 상기 양극활물질 입자의 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0059] 상술된 본 발명의 실시 예와 달리, 상기 코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자가 용액 공정으로 혼합하고 반응되는 경우, 상기 양극활물질 예비 입자의 표면에 잔류하는 리튬이 용액과 반응하여, 다양한 부산물(예를 들어, 리튬 카보네이트)를 생성하고, 부산물에 의해 양극활물질의 특성이 저하될 수 있다. 또한, 니켈을 포함하는 양극활물질의 경우, 수분에 취약하여, 용액 공정으로 불소 코팅 공정을 수행하는 경우, 오히려 특성이 더 저하될 수 있다.
- [0060] 하지만, 상술된 바와 같이, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 코팅 소스 및 상기 양극활물질 예비 입자는 건식 혼합 및 열처리될 수 있고, 이에 따라, 용량 특성 및 수명 특성이 향상된, 불소를 포함하는 상기 양극활물질 및 그 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0062] 이하, 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 양극활물질 제조 방법의 구체적인 실험 예가 설명된다.
- [0064] 실시 예 1 내지 5에 따른 양극활물질 제조
- [0065] 공침 반응기(용량 47L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 5 L/min의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45℃로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈 수용액을 0.561 L/hr으로, 10.5 M 농도의 암모니아 용액을 0.128 L/hr으로 반응기에 15~35시간 동안 연속적으로 투입하였다. 또한, 동시에 pH 조절을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.
- [0066] 제조된 Ni(OH)₂ 금속 복합수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110℃ 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2℃/min의 승온 속도로 가열한 후 450℃에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 650℃에서 10시간 소성시켜 LiNiO₂ 양극활물질 예비 입자를 얻었다.
- [0067] LiNiO₂ 양극활물질 예비 입자 2g과 코팅 소스인 NH₄F 1.0mol%를 20ml PP 원통형 샘플병에 넣은 후 Zirconia ball 과 100rpm, 12hr 조건에서 볼밀링하고 400에서 5 시간 열처리하여, 실시 예 1에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0068] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, 2.0mol%의 NH₄F를 이용하여, 실시 예 2에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0069] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, 2.0mol%의 NH₄HF₂를 이용하여, 실시 예 3에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0070] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, 5.0mol%의 NH₄F를 이용하여, 실시 예 4에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0071] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, 10.0mol%의 NH₄F를 이용하여, 실시 예 5에 따른 불소를 포함하는

양극활물질을 제조하였다.

[0073] 비교 예 1에 따른 양극활물질 제조

[0074] 상술된 실시 예 1과 동일한 공정을 수행하되, 불소를 포함하는 코팅 소스와 건식 혼합 및 열처리 공정을 생략하여 비교 예 1에 따른 양극활물질을 제조하였다.

[0076] 실시 예 1 내지 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질은 아래의 [표 1]과 같이 정리된다.

표 1

[0077]

구분	불소 코팅
비교 예 1	X
실시 예 1	NH ₄ F 1.0mol%
실시 예 2	NH ₄ F 2.0mol%
실시 예 3	NH ₄ HF ₂ 2.0mol%
실시 예 4	NH ₄ F 5.0mol%
실시 예 5	NH ₄ F 10.0mol%

[0079] 도 2는 비교 예 1, 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 양극활물질 입자의 XRD 그래프이다.

[0080] 도 2를 참조하면, 비교 예 1, 실시 예 2, 및 실시 예 5에 따른 양극활물질 입자의 XRD 결과 데이터를 측정하였다. 측정 결과, 도 2에서 알 수 있듯이, 불소를 코팅한 양극활물질, 다시 말하면, 불소를 포함하는 코팅 물질을 갖는 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 양극활물질과 불소가 코팅되지 않은 양극활물질의 결정 구조가 실질적으로 동일한 것을 확인할 수 있다. 결론적으로, 불소 코팅에 의해, 결정 구조가 변화되지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0082] 도 3은 비교 예 1에 따른 양극활물질 입자의 SEM 사진이고, 도 4 및 도 5는 각각 양극활물질 예비 입자를 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 코팅 소스와 1시간 불밀 공정을 수행한 양극활물질들의 SEM 사진 및 EDS mapping 데이터 사진이고, 도 6 및 도 7은 각각 양극활물질 예비 입자를 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 코팅 소스와 10분 핸드믹스한 양극활물질들의 SEM 사진 및 EDS mapping 데이터 사진이다.

[0083] 도 4 및 도 5를 참조하면, 양극활물질 예비 입자를 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 코팅 소스와 1시간 100rpm으로 불밀 공정을 수행하여 양극활물질들을 제조하고, SEM 사진 및 EDS mapping 데이터를 확인하였다. 도 4 및 도 5에서 알 수 있듯이, 불소를 포함하는 코팅 물질이 실질적으로 균일하게 양극활물질 입자의 표면에 막(layer) 형태로 제공된 것을 확인할 수 있다.

[0084] 도 6 및 도 7을 참조하면, 양극활물질 예비 입자를 실시 예 2 및 실시 예 5에 따른 코팅 소스와 10분 핸드믹스 공정을 수행하여 양극활물질들을 제조하고, SEM 사진 및 EDS mapping 데이터를 확인하였다. 도 6 및 도 7에서 알 수 있듯이, 불소를 포함하는 코팅 물질이 양극활물질 입자의 표면에 파티클(particle) 형태로 제공된 것을 확인할 수 있다.

[0085] 결론적으로, 코팅 소스와 양극활물질 예비 입자의 건식 혼합 방식, 시간, 및 강도 등 공정 조건을 조절하여, 불소를 포함하는 상기 코팅 물질을 막 형태 또는 파티클 형태로 제어할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0087] 실시 예 1, 실시 예 2, 실시 예 4, 및 실시 예 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질의 표면 잔류 리튬의 양을 아래의 [표 2]와 같이 측정하였다.

표 2

[0088]

구분	LiOH (ppm)	Li ₂ CO ₃ (ppm)	total	Average	Reduction ratio
비교 예 1	9311	12072	21384	21405.5	-
	9021	12404	21426		
실시 예 1	12972	7595	20568	20597.2	-3.8%
	12843	7783	20626		
실시 예 2	10442	4101	14544	14628.3	-31.7%
	10200	4511	14712		
실시 예 4	9171	2258	11429	11587.3	-45.8%
	8731	3013	11744		
실시 예 5	9490	0	9490	9419.9	-56%
	9348	0	9348		

[0089]

[표 2]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따라 불소 코팅되지 않은 양극활물질과 비교하여, 실시 예 1, 2, 4, 및 5에 따라서 불소 코팅된 양극활물질의 경우, 표면 잔류 리튬이 현저하게 작은 것을 확인할 수 있다. 즉, 불소를 포함하는 코팅 물질이 표면 잔류 리튬과 반응하여 표면 잔류 리튬을 현저하게 감소시킨 것으로 예상된다.

[0090]

또한, 비교 예 1에 따른 양극활물질과 비교하여, 실시 예 1, 2, 4, 및 5에 따른 양극활물질의 경우, 표면 잔류 리튬의 양이 적고, 동시에, 비교 예 1에 따른 양극활물질과 달리, LiOH와 비교하여, Li₂CO₃의 양이 더 적은 것을 확인할 수 있다.

[0091]

또한, 실시 예 1, 2, 4, 및 5에서 알 수 있듯이, 불소의 함량이 증가될수록, 표면 잔류 리튬의 양이 감소되는 것을 확인할 수 있고, LiOH의 감소량보다 Li₂CO₃의 감소량이 더 큰 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 불소를 포함하는 코팅 물질이 Li₂CO₃와 효율적으로 반응하여, Li₂CO₃의 양이 감소되는 것을 확인할 수 있다.

[0092]

다만, 불소를 포함하는 코팅 물질이 과도하게 높은 함량으로 제공되는 경우, 리튬 이온의 이동이 저해되므로, 표면 잔류 리튬을 최소화시키되, 방전 용량 및 수명 특성을 확보할 수 있는 불소 코팅 함량에 대한 제어가 필요할 것으로 예상된다.

[0094]

도 8은 실시 예 1 내지 실시 예 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 9는 실시 예 1 내지 실시 예 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

[0095]

도 8 및 도 9를 참조하면, 비교 예 1, 실시 예 1 내지 실시 예 5에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30°C 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 8, 도 9, 및 아래 [표 3]와 같다. [표 3]에서 충방전 cycle은 100회이다.

표 3

[0096]

구분	0.1C, 1st Dis-capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2/ 0.1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/ 0.1C	Cycle retention
비교 예 1	247.7	96.7%	244.7	98.8%	237.0	95.7%	78.0%
실시 예 1	248.6	97.6%	244.2	98.2%	234.2	94.2%	83.7%
실시 예 2	246.8	97.7%	240.9	97.6%	228.3	92.5%	85.1%
실시 예 3	242.6	97.7%	235.7	97.1%	222.9	91.9%	87.1%
실시 예 4	239.6	96.2%	231.6	96.7%	215.5	89.9%	84.8%
실시 예 5	220.6	94.1%	206.1	93.4%	181.9	82.5%	92.0%

[0097]

도 8 및 도 9에서, LNO_Pristine, LNO_F_1mol%, LNO_F_2mol%, LNO_NH4HF2_2mol%, LNO_F_5mol%, 및

LNO_F_10mol%는 각각 비교 예 1, 실시 예 1 내지 5에 따른 양극활물질을 의미한다.

[0098] 도 8, 도 9, 및 [표 3]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따라서 불소가 코팅되지 않은 양극활물질과 비교하여, 실시 예 1 내지 3에 따라서 5mol% 미만의 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0099] 또한, 실시 예 4 및 5에 따라 5mol% 이상의 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 불소를 포함하는 코팅 물질이 과다하게 양극활물질 입자의 표면에 제공되어, 리튬 이온의 이동이 저해되어, 오히려, 비교 예 1에 따라서 불소가 코팅되지 않은 양극활물질보다, 수명 특성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[0100] 결론적으로, 양극활물질에 포함된 불소의 함량을 5mol% 미만으로 제어하는 것이, 이차 전지의 용량 및 수명 특성을 향상시키는 효율적인 방법인 것을 확인할 수 있다.

[0102] 도 10은 본 발명의 실시 예 2 및 실시 예 5, 및 비교 예 1에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

[0103] 도 10을 참조하면, 비교 예 1, 실시 예 1 내지 실시 예 5에 따른 양극활물질 및 그래파이트를 이용하여 full cell을 제조하고, cut off 3.0~4.2V, 1.0C, 25℃ 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 10, 및 아래 [표 4]과 같다.

표 4

구분	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	1.0C Capacity (mAh/g)	1.0C /0.1C	Cycle	1.0C Cycle Retention
비교 예 1	214.4	95.1%	207.3	96.7%	1500	45.2%
실시 예 2	209.5	99.5%	199.3	95.8%	512	82.0%
실시 예 5	196.1	99.8%	178.2	92.1%	582	82.5%

[0105] 도 10에서, LNO_Pristine, LNO_F_2mol%, 및 LNO_F_10mol%는 각각 비교 예 1, 실시 예 2, 실시 예 5에 따른 양극활물질을 의미한다.

[0106] 도 10 및 [표 4]에서 알 수 있듯이, 비교 예 1에 따라서 불소가 코팅되지 않은 양극활물질과 비교하여, 실시 예 2 따라서 2mol%의 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0107] 또한, 실시 예 5에 따라 10mol%의 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 수명 특성은 향상되나, 용량 (1.0C Capacity 값)이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 다시 말하면, 양극활물질에 포함된 불소의 함량을 5mol% 미만으로 제어하는 것이, 이차 전지의 용량 저하를 최소화하면서, 수명 특성을 향상시키는 효율적인 방법인 것을 확인할 수 있다.

[0110] 실시 예 6 내지 10에 따른 양극활물질 제조

[0111] 공침 반응기(용량 47L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 5 L/min의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45℃로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2M 농도의 황산니켈, 및 황산망간의 제1 베이스 수용액(니켈:망간 = 98:2, 몰비)에, 2M 농도의 황산니켈, 황산코발트, 및 황산망간의 제2 베이스 수용액(니켈:코발트:망간 = 80:8:12, 몰비)을 0.561 L/hr으로 혼합하면서, 상기 제1 베이스 수용액을 0.561 L/hr으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128 L/hr으로 반응기에 5~15 시간 동안 연속적으로 투입하였다.

[0112] 또한, 연속해서, 상기 제2 베이스 수용액이 혼합된 상기 제1 베이스 수용액에, 2M 농도의 황산 니켈, 황산 코발트, 및 황산 망간의 제3 베이스 수용액(니켈:코발트:망간 = 72:6:22, 몰비)을 0.561 L/hr으로 혼합하면서, 상기 제1 베이스 수용액을 0.561 L/hr으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128 L/hr으로 반응기에 10~20 시간 동안 연속적으로 투입하였다. 또한, 동시에 pH 조절을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

- [0113] 제조된 $Ni_{0.80}Co_{0.05}Mn_{0.15}(OH)_2$ 금속 복합수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110℃ 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2℃/min의 승온 속도로 가열한 후 450℃에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 770℃에서 10시간 소성시켜 $LiNi_{0.80}Co_{0.05}Mn_{0.15}O_2$ 양극활물질 예비 입자를 얻었다.
- [0114] $LiNi_{0.80}Co_{0.05}Mn_{0.15}O_2$ 양극활물질 예비 입자 2g과 코팅 물질인 NH_4F 0.5mol%를 20ml PP 원통형 샘플병에 넣은 후 Zirconia ball 과 100rpm, 12hr 조건에서 볼밀링하고 400에서 5 시간 열처리하여, 불소를 포함하는 실시 예 6에 따른 양극활물질을 제조하였다.
- [0115] 상술된 실시 예 6과 동일한 공정을 수행하되, 1.0mol%의 NH_4F 를 이용하여, 실시 예 7에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0116] 상술된 실시 예 6과 동일한 공정을 수행하되, 2.0mol%의 NH_4F 를 이용하여, 실시 예 8에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0117] 상술된 실시 예 6과 동일한 공정을 수행하되, 4.0mol%의 NH_4F 를 이용하여, 실시 예 9에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0118] 상술된 실시 예 6과 동일한 공정을 수행하되, 10.0mol%의 NH_4F 를 이용하여, 실시 예 10에 따른 불소를 포함하는 양극활물질을 제조하였다.
- [0120] 비교 예 2에 따른 양극활물질 제조
- [0121] 상술된 실시 예 6과 동일한 공정을 수행하되, 불소를 포함하는 코팅 소스와 건식 혼합 및 열처리 공정을 생략하여 비교 예 2에 따른 양극활물질을 제조하였다.
- [0123] 실시 예 6, 7, 및 비교 예 2에 따른 양극활물질은 아래의 [표 5]와 같이 정리된다.

표 5

구분	불소 코팅
비교 예 2	X
실시 예 6	NH_4F 0.5mol%
실시 예 7	NH_4F 1.0mol%
실시 예 8	NH_4F 2.0mol%
실시 예 9	NH_4F 4.0mol%
실시 예 10	NH_4F 10.0mol%

- [0126] 비교 예 2 및 실시 예 7에 따른 양극활물질의 표면 잔류 리튬의 양을 [표 6]과 같이 측정하였다.

표 6

구분	LiOH (ppm)	(Li ₂ CO ₃ (ppm)	Total	Reduction ratio
비교 예 2	8837.5	2248.4	11085.9	-
실시 예 7	7635.8	1418.5	9054.3	-18.3%

- [0128] 도 11은 실시 예 8 내지 10에 따른 양극활물질의 XPS 측정 데이터이고, 도 12 는 LiOH와 NH_4F 의 반응 결과를 확인하기 위한 그래프이고, 도 13은 Li_2CO_3 와 NH_4F 의 반응 결과를 확인하기 위한 그래프이다.

- [0129] 도 11을 참조하면, 실시 예 8 내지 실시 예 10에 따른 양극활물질들의 XPS를 확인하였다. 도 11에서 알 수 있듯이, 실시 예 8 내지 실시 예 10에 따른 양극활물질에서 LiF의 binding 에너지에 대응하는 약 685eV에서 F 1s 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 불소의 코팅 함량이 높을수록, 피크의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 도 12 및 도 13을 참조하면, LiOH와 NH₄F의 반응 결과를 확인하기 위해, LiOH와 NH₄F를 1:1의 mol% 비율로 혼합하고 400℃에서 5시간 동안 열처리하고, Li₂CO₃와 NH₄F의 반응 결과를 확인하기 위해, Li₂CO₃와 NH₄F를 1:1의 mol% 비율로 혼합하고 400℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 이후 도 12 및 도 13과 같이, XRD 데이터를 확인하였다. 도 12 및 도 13에서 알 수 있듯이, LiOH와 NH₄F의 반응 결과물 및 Li₂CO₃와 NH₄F의 반응 결과물이 각각 LiF인 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 결론적으로 도 11 내지 도 13, 및 [표 6]을 참조하면, 불소를 포함하는 코팅 소스와 양극활물질 예비 입자의 건식 혼합 및 열처리 과정을 통해, 상기 코팅 소스에 포함된 불소가 상기 양극활물질 예비 입자의 표면 잔류 리튬과 반응하여 리튬 및 불소의 화합물을 형성하고, 이에 따라, 양극활물질 입자의 표면 잔류 리튬이 감소되는 것을 확인할 수 있다.
- [0133] 도 14는 실시 예 10에 따른 양극활물질의 TEM 사진 및 EDS mapping 데이터 사진이다.
- [0134] 도 14를 참조하면, 실시 예 10에 따른 양극활물질의 TEM 사진 및 EDS mapping 데이터를 확인하였다. 도 14에서 알 수 있듯이, 양극활물질 입자의 표면에 불소가 코팅된 것을 확인할 수 있다.
- [0136] 도 15는 실시 예 10에 따른 양극활물질의 TEM 사진이다.
- [0137] 도 15를 참조하면, 실시 예 10에 따른 양극활물질의 TEM 사진을 확인하고, 아래의 [표 7]과 같이, 실시 예 8 내지 실시 예 10에 따른 양극활물질의 atomic%를 확인하였다. [표 7]에서, spectrum 1 내지 3은, 각각 도 15의 (a)~(c)의 spectrum 1 내지 3 지점에서 atomic%를 측정하는 것이다.

표 7

[0138]

구분	F Atomic %	Ni Atomic %	Co Atomic %	Mn Atomic %	
실시 예 8	3.86	13.54	1.02	4.37	
실시 예 9	4.26	17.06	1.38	5.98	
실시 예 10	Spectrum 1	36.93	4.72	0.26	0.81
	Spectrum 2	21.28	12.67	0.99	4.37
	Spectrum 3	12.47	14.82	1.23	4.81

- [0139] 도 15 및 [표 7]에서 확인할 수 있듯이, 양극활물질 입자의 표면의 불소의 함량이 높고, 양극활물질 입자의 내부로 갈수록, 불소의 함량이 점차적으로 감소하는 것을 확인할 수 있다.
- [0141] 도 16은 본 발명의 실시 예 6, 실시 예 7, 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 17는 본 발명의 실시 예 6, 실시 예 7, 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.
- [0142] 도 16 및 도 17을 참조하면, 비교 예 2, 실시 예 6, 실시 예 7에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30℃ 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30℃ 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 16, 도 17, 및 아래 [표 8]과 같다. [표 8]에서 충방전 cycle은 100회이다.

표 8

구분	0.1C, 1st Dis-capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2/0.1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0.1C	Cycle retention
비교 예 2	214.2	96.7%	209.3	97.7%	201.1	93.9%	94.0%
실시 예 6	214.3	97.1%	209.8	97.9%	202.4	94.4%	95.4%
실시 예 7	215.2	96.3%	210.6	97.9%	202.4	94.1%	96.2%

[0144] 도 16 및 도 17에서, NCM 1_Pristine, NCM 1_F_0.5mol%, 및 NCM 1_F_1mol%은 각각 비교 예 2, 실시 예 6, 및 실시 예 7에 따른 양극활물질을 의미한다.

[0145] 도 16, 도 17, 및 [표 8]에서 알 수 있듯이, 비교 예 2에 따라서 불소가 코팅되지 않은 양극활물질과 비교하여, 실시 예 6 및 실시 예 7에 따라서 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0147] 도 18은 본 발명의 실시 예 7 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정하여 그래프이고, 도 19는 본 발명의 실시 예 7 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정하여 그래프이다.

[0148] 도 18 및 도 19를 참조하면, 비교 예 2, 실시 예 7에 따른 양극활물질 및 그래파이트를 이용하여 full cell을 제조하고, cut off 3.0~4.2V, 0.1C, 25°C 조건에서 방전 용량을 측정하였고, cut off 3.0~4.2V, 0.8C charge, 1.0C discharge, 25°C 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 18, 도 19, 및 아래 [표 9]과 같다.

표 9

구분	0.1C, 1st Dis-Capa (mAh/g)	1st Efficiency	1.0C Capacity (mAh/g)	1.0C /0.1C	Cycle	1.0C Cycle Retention
비교 예 2	181.7	98.8%	176.6	97.2%	2000	79.5%
실시 예 7	185.2	99.2%	179.7	97.0%	3053	89.1%

[0150] 도 18 및 도 19에서, NCM 1_Pristine 및 NCM 1_F_1mol%은 각각 비교 예 2 및 실시 예 7에 따른 양극활물질을 의미한다.

[0151] 도 18, 도 19, 및 [표 9]에서 알 수 있듯이, 비교 예 2에 따라서 불소가 코팅되지 않은 양극활물질과 비교하여, 실시 예 7에 따라서 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0153] 실시 예 11에 따른 양극활물질 제조

[0154] 공침 반응기(용량 47L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N₂ 가스를 반응기에 5 L/min의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45°C로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간 수용액 (니켈:코발트:망간 = 60:20:20, 몰비)을 0.561 L/hr으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128 L/hr으로 반응기에 15~35 시간 동안 연속적으로 투입하였다. 또한, 동시에 pH 조절을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

[0155] 제조된 Ni_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}(OH)₂ 금속 복합수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110°C 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합수산화물과 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2°C/min의 승온 속도로 가열한 후 450°C에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 840 °C에서 10시간 소성시켜 LiNi_{0.60}Co_{0.20}Mn_{0.20}O₂ 양극활물질 예비 입자를 얻었다.

[0156] $\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$ 양극활물질 예비 입자 2g과 코팅 물질인 NH_4F 1.0mol%를 20ml PP 원통형 샘플병에 넣은 후 Zirconia ball 과 100rpm, 12hr 조건에서 볼밀링하고 400에서 5 시간 열처리하여, 불소를 포함하는 실시 예 11에 따른 양극활물질을 제조하였다.

[0158] 비교 예 3에 따른 양극활물질 제조

[0159] 상술된 실시 예 11과 동일한 공정을 수행하되, 불소를 포함하는 코팅 소스와 건식 혼합 및 열처리 공정을 생략하여 비교 예 3에 따른 양극활물질을 제조하였다.

[0161] 도 20은 본 발명의 실시 예 11 및 비교 예 3에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 21은 본 발명의 실시 예 11 및 비교 예 3에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

[0162] 도 20 및 도 21을 참조하면, 비교 예 3, 및 실시 예 11에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30℃ 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30℃ 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 20, 도 21, 및 아래 [표 9]와 같다. [표 10]에서 충방전 cycle은 100회이다.

표 10

구분	0.1C, 1st Dis-capa (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2/0.1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0.1C	Cycle retention
비교 예 3	185.3	95.4%	181.3	97.8%	175.1	94.5%	96.0%
실시 예 11	185.8	95.7%	182.1	98.0%	175.8	94.6%	97.6%

[0164] 도 20 및 도 21에서, NCM 2_Pristine 및 NCM 2_F_1mol%는 각각 비교 예 3 및 실시 예 11에 따른 양극활물질을 의미한다.

[0165] 도 20, 도 21, 및 [표 10]에서 알 수 있듯이, 비교 예 3에 따라서 불소가 코팅되지 않은 양극활물질과 비교하여, 실시 예 11에 따라서 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0166] 또한, 본 발명의 실시 예에 따라서, 불소를 포함하는 코팅 소스를 양극활물질 예비 입자와 건식 혼합 및 열처리하는 경우, 실시 예 6 내지 10에서 확인된 바와 같이 니켈의 함량이 높은 양극활물질 입자는 물론, 실시 예 11과 같이 상대적으로 니켈의 함량이 낮은 양극활물질 입자의 용량 특성 및 수명 특성을 향상시키는 것을 확인할 수 있다.

[0168] 실시 예 12에 따른 양극활물질 제조

[0169] 공침 반응기(용량 47L, 회전모터의 출력 750W 이상)에 증류수 10 리터를 넣은 뒤 N_2 가스를 반응기에 5 L/min의 속도로 공급하고 반응기의 온도를 45℃로 유지시키면서 350 rpm으로 교반하였다. 2 M 농도의 황산니켈 및 황산코발트 수용액 (니켈:코발트: = 88.5:11.5 몰비)을 0.561 L/hr으로, 10.5M 농도의 암모니아 용액을 0.128 L/hr으로 반응기에 15~35 시간 동안 연속적으로 투입하였다. 또한, 동시에 pH 조절을 위해 수산화나트륨 용액을 공급하였다.

[0170] 제조된 $\text{Ni}_{0.885}\text{Co}_{0.115}(\text{OH})_2$ 금속 복합수산화물을 여과하고, 물 세척한 후에 110℃ 진공건조기에서 12시간 건조시켰다. 상기 금속 복합수산화물에 알루미늄 첨가를 위해 복합수산화물과 3 몰%에 해당하는 수산화알루미늄 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)을 혼합하고, 수산화리튬(LiOH)을 1:1의 몰비로 혼합한 후에 2℃/min의 승온 속도로 가열한 후 450℃에서 5시간 유지시켜 예비 소성을 수행하였으며, 뒤이어 700℃에서 10시간 소성시켜 $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 양극활물질 예비 입자를 얻었다.

[0171] $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 양극활물질 예비 입자 2g과 코팅 물질인 NH_4F 1.0mol%를 20ml PP 원통형 샘플병에 넣은 후 Zirconia ball 과 100rpm, 12hr 조건에서 볼밀링하고 400에서 5 시간 열처리하여, 불소를 포함하는 실시 예 12에 따른 양극활물질 입자를 제조하였다.

[0173] 비교 예 4에 따른 양극활물질 제조

[0174] 상술된 실시 예 12와 동일한 공정을 수행하되, 불소를 포함하는 코팅 소스와 건식 혼합 및 열처리 공정을 생략하여 비교 예 4에 따른 양극활물질을 제조하였다.

[0176] 도 22는 본 발명의 실시 예 12 및 비교 예 4에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 충방전 특성을 측정한 그래프이고, 도 23은 본 발명의 실시 예 12 및 비교 예 4에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

[0177] 도 22 및 도 23을 참조하면, 비교 예 4, 및 실시 예 12에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.1C, 30℃ 조건에서, 방전 용량을 측정하였고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30℃ 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 22, 도 23, 및 아래 [표 10]과 같다. [표 11]에서 충방전 cycle은 100회이다.

표 11

구분	0.1C, 1st Dis-capacity (mAh/g)	1st Efficiency	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2/0.1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0.1C	Cycle retention
비교 예 4	217.4	95.5%	212.8	97.9%	203.9	93.8%	93.2%
실시 예 12	216.2	95.3%	211.9	98.0%	202.5	93.7%	97.4%

[0179] 도 22 및 도 23에서, NCA_Pristine 및 NCA_F_1mol%는 각각 비교 예 4 및 실시 예 12에 따른 양극활물질을 의미한다.

[0180] 도 22, 도 23, 및 [표 11]에서 알 수 있듯이, 비교 예 4에 따라서 불소가 코팅되지 않은 양극활물질과 비교하여, 실시 예 12에 따라서 불소가 코팅된 양극활물질의 경우, 방전 용량 특성 및 수명 특성이 현저하게 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0181] 또한, 본 발명의 실시 예에 따라서, 불소를 포함하는 코팅 소스를 양극활물질 예비 입자와 건식 혼합 및 열처리하여 용량 특성 및 수명 특성을 개선하는 본 발명의 기술적 사상은, 실시 예 6 내지 11에서 확인된 바와 같이, 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 양극활물질 입자는 물론, 니켈, 코발트, 및 알루미늄을 포함하는 양극활물질 입자에 적용될 수 있음을 확인할 수 있다.

[0183] 양극활물질 입자 및 불소를 포함하는 코팅 소스를 건식 혼합한 후 수행되는 열처리 온도에 따른 양극활물질의 특성 변화를 확인하기 위해, 실시 예 1과 실질적으로 동일한 방법으로 양극활물질을 제조하되, 아래의 [표 12]과 같이, 열처리 온도를 달리하면서 실시 예 13 내지 17에 따른 양극활물질을 제조하고, 비교 예 5에 따른 양극활물질을 제조하였다.

표 12

구분	불소 코팅	열 처리 온도
비교 예 5	X	X
실시 예 13	NH_4F 1.0mol%	100℃
실시 예 14	NH_4F 1.0mol%	200℃
실시 예 15	NH_4F 1.0mol%	300℃
실시 예 16	NH_4F 1.0mol%	350℃
실시 예 17	NH_4F 1.0mol%	400℃

[0185] 도 24는 실시 예 13 내지 17, 및 비교 예 5에 따른 양극활물질을 포함하는 이차 전지의 수명 특성을 측정한 그래프이다.

[0186] 도 24를 참조하면, 비교 예 5, 실시 예 13 내지 실시 예 17에 따른 양극활물질을 이용하여 half cell을 제조하고, cut off 2.7~4.3V, 0.5C, 30℃ 조건에서 충방전 사이클 횟수에 따른 방전 용량을 측정하였다. 측정 결과는 도 24 및 아래 [표 13]과 같다. [표 13]에서 충방전 cycle은 40회이다.

표 13

구분	0.1C, 1st Dis-capacity (mAh/g)	1st Efficiency (%)	0.2C Capacity (mAh/g)	0.2/0.1C	0.5C Capacity (mAh/g)	0.5C/0.1C	Cycle retention (%)
비교 예 4	210.2	95.8%	204.5	97.3%	195.5	93.0%	97.7%
실시 예 13	203.5	93.0%	195.5	96.0%	181.7	89.3%	100.1%
실시 예 14	204.4	94.1%	196.4	96.1%	183.9	90.0%	100.1%
실시 예 15	211.0	95.8%	204.1	96.7%	192.8	91.4%	101.4%
실시 예 16	211.8	96.1%	205.0	96.7%	194.1	91.6%	101.4%
실시 예 17	212.0	95.9%	204.9	96.7%	194.3	91.7%	102.0%

[0188] 도 24에서, NCM 3_Pristine, NCM 3_F_1mol%_100℃, NCM 3_F_1mol%_200℃, NCM 3_F_1mol%_300℃, NCM 3_F_1mol%_350℃, 및 NCM 3_F_1mol%_400℃는 각각 비교 예 4, 실시 예 13 내지 17에 따른 양극활물질을 의미한다.

[0189] 도 24 및 [표 12]에서 알 수 있듯이, 실시 예 13 및 14에 따라서 열처리 온도를 100℃ 및 200℃에서 수행하는 것과 비교하여, 실시 예 15 내지 17에 따라서 300℃ 이상에 수행하는 경우, 수명 특성 및 용량 특성이 현저하게 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0190] 또한, 열처리 온도를 100℃ 및 200℃에서 수행하는 경우, 오히려 불소가 코팅되지 않은 비교 예 4에 따른 양극활물질보다 용량 특성 및 수명 특성이 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0191] 결론적으로, 본 발명의 실시 예에 따라서, 양극활물질 예비 입자와 코팅 소스를 건식 혼합한 후, 300℃ 이상에 열처리 공정을 수행하는 것이, 이차 전지의 용량 특성 및 수명 특성을 향상시키는 효율적인 방법인 것을 확인할 수 있다.

[0193] 도 25는 본 발명의 실시 예 7에 따른 양극활물질의 금속 용출을 확인하기 위한 그래프이고, 도 26은 본 발명의 비교 예 2에 따른 양극활물질의 금속 용출을 확인하기 위한 그래프이다.

[0194] 도 25 및 도 26을 참조하면, 불소를 포함하는 양극화물질의 금속 용출 정도를 확인하기 위해, 실시 예 7에 따른 양극활물질 및 비교 예 2에 따른 양극활물질을 포함하는 전극을 4.3V로 충전시킨 후, LiPF₆, ethylene carbonate, ethyl methyl carbonate를 포함하는 전해액에 담그고, 1주일간 금속이 전해액에 용출되는 함량을 측정하였다.

[0195] 도 25 및 도 26에서 알 수 있듯이, 불소를 포함하는 코팅 물질을 갖는 실시 예 7에 따른 양극활물질의 경우, 불소를 포함하지 않는 비교 예 2에 따른 양극활물질과 비교하여, 니켈, 코발트, 및 망간의 용출이 현저하게 적은 것을 확인할 수 있다. 특히, 양극활물질 내의 니켈의 용출 함량이, 비교 예 2에 따른 양극활물질과 비교하여, 현저하게 작은 것을 확인할 수 있다.

[0196] 또한, 도 25 및 도 26을 참조하여 설명된 실시 예 7에 따른 양극활물질 및 비교 예 2에 따른 양극활물질이 4주간 담겨진 전해액의 HF 생성을 측정하였다. 측정 결과는 [표 14]와 같고, 실시 예 7 및 비교 예 2에 따른 양극활물질이 담겨지지 않은 전해액의 경우, 55℃에서 4주간 보관된 후에, 약 250.60ppm의 HF가 생성되었다.

표 14

구분	1차 측정(ppm)	2차 측정(ppm)
비교 예 2	865.78	976.38

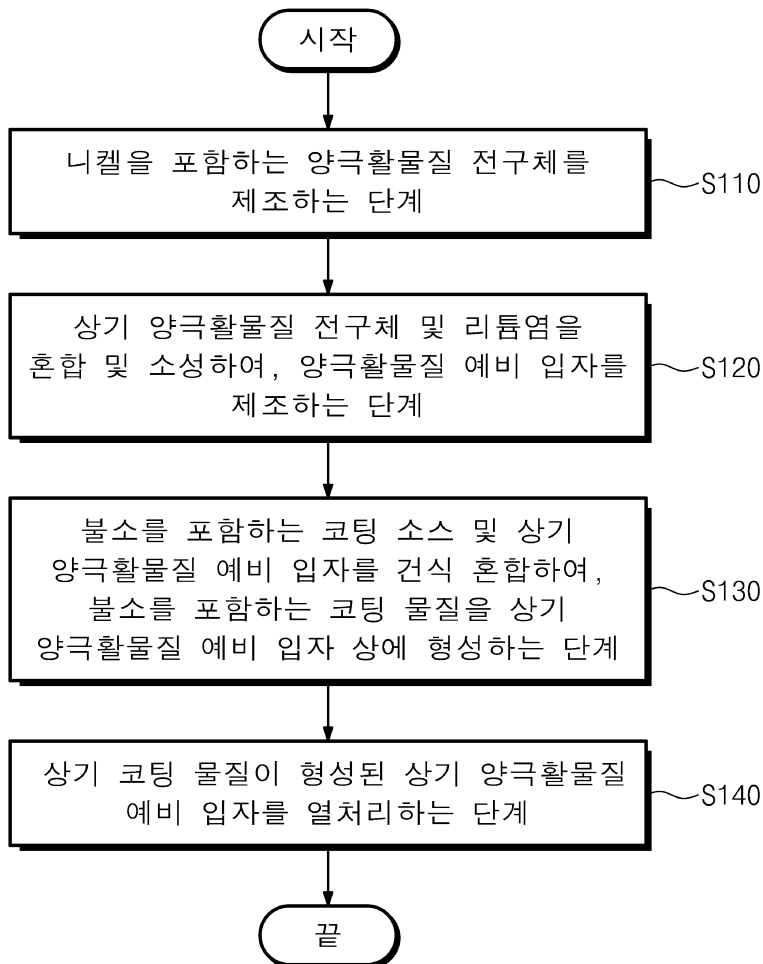
실시 예 7	264.56	280.31
--------	--------	--------

[0198] [표 14]에서 확인할 수 있듯이, 실시 예 7에 따라서 불소 코팅 물질을 포함하는 양극활물질의 경우, 비교 예 2에 따라서 불소를 포함하지 않는 양극활물질과 비교하여, HF의 생성량이 현저하게 적은 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 본 발명의 실시 예에 따라서, 불소를 포함하는 코팅 물질을 갖는 양극활물질을 제조하는 것이, HF에 의한 특성 저하를 최소화시키는 효율적인 방법인 것을 확인할 수 있다.

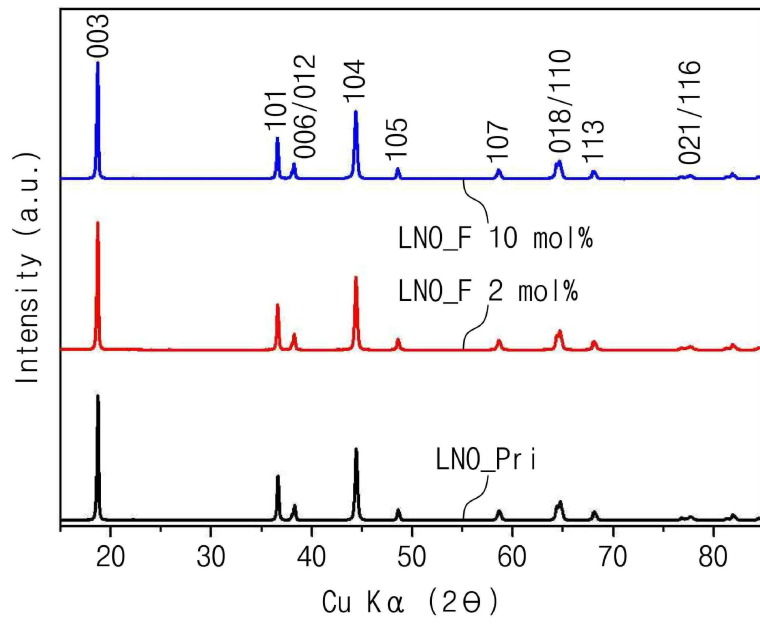
[0200] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

도면

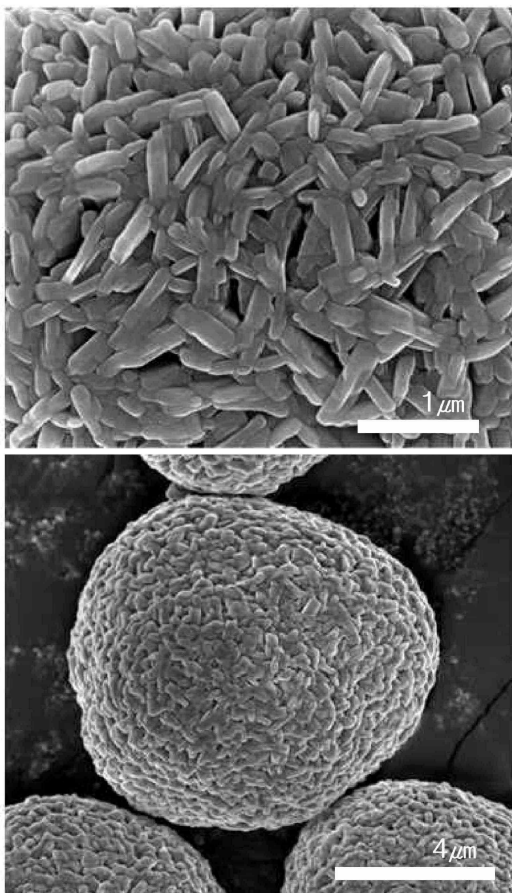
도면1



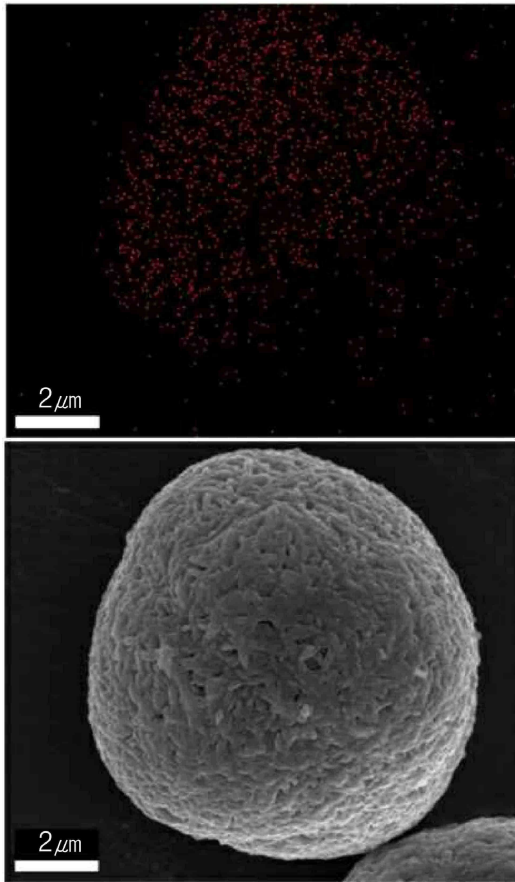
도면2



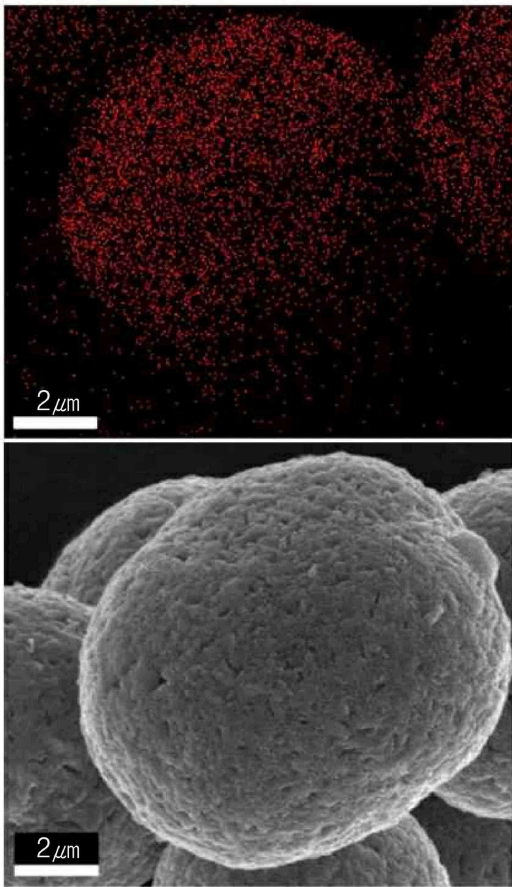
도면3



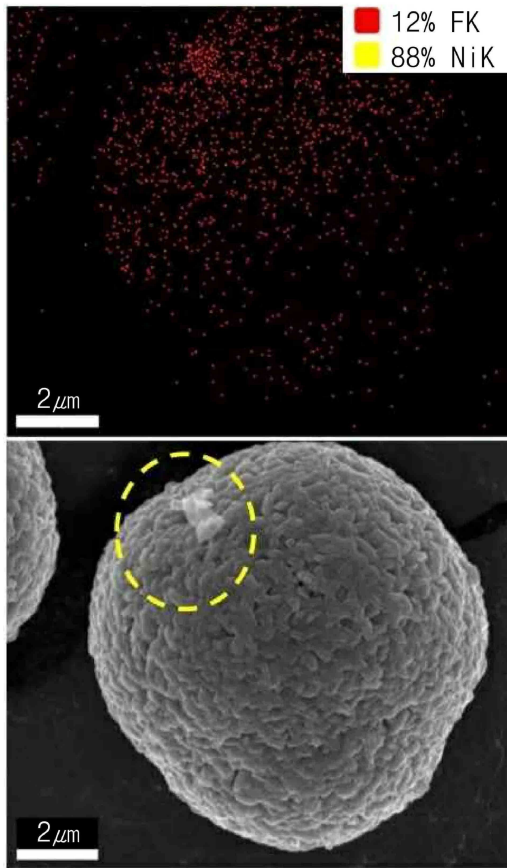
도면4



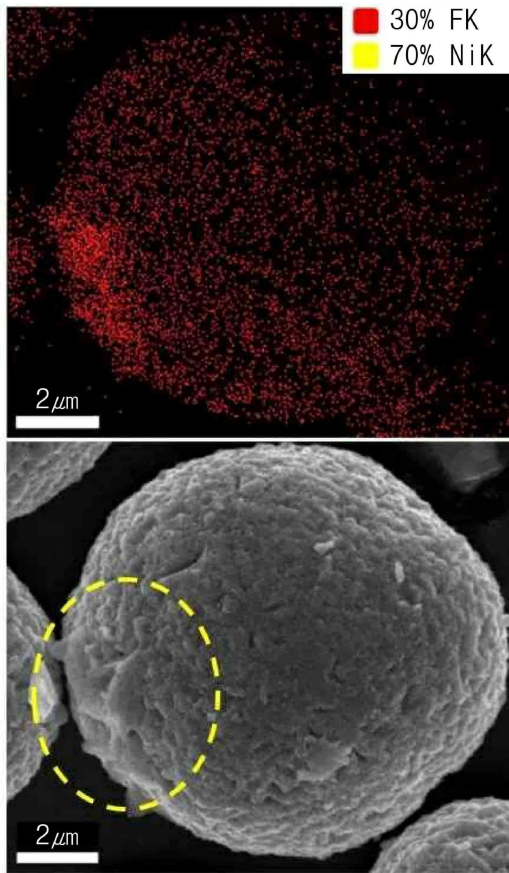
도면5



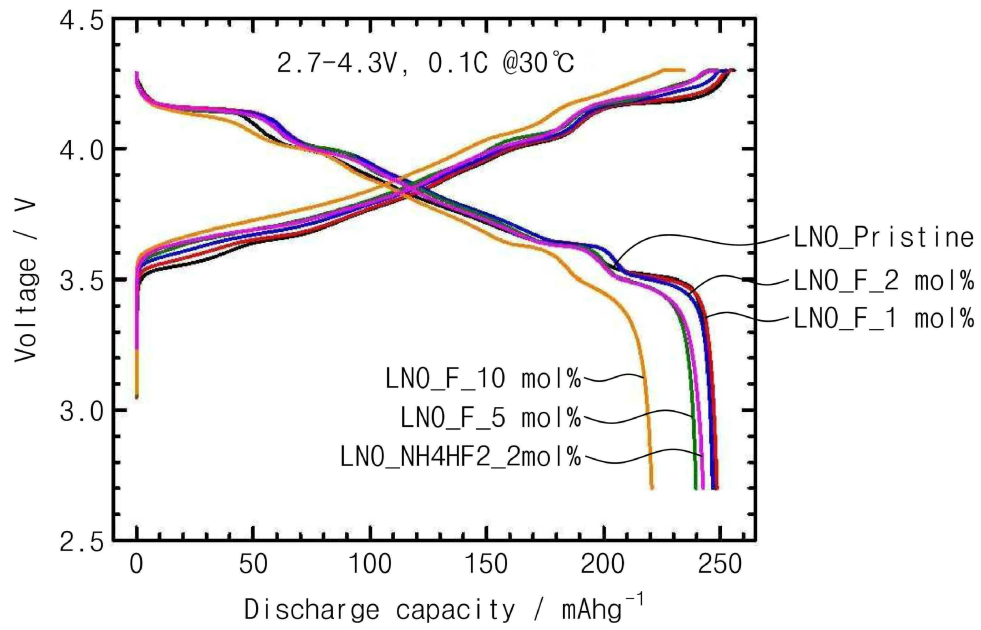
도면6



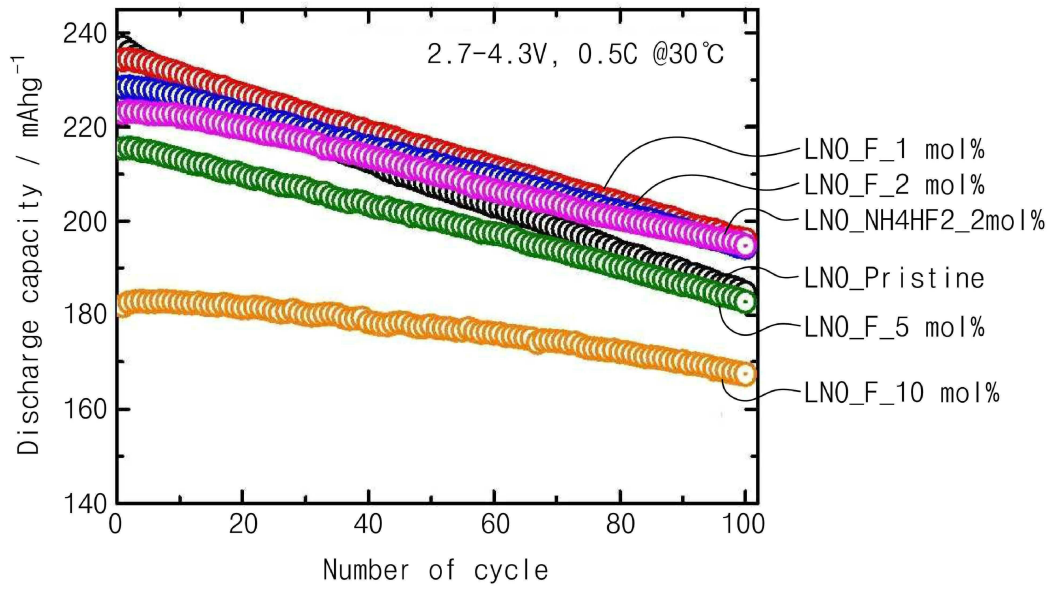
도면7



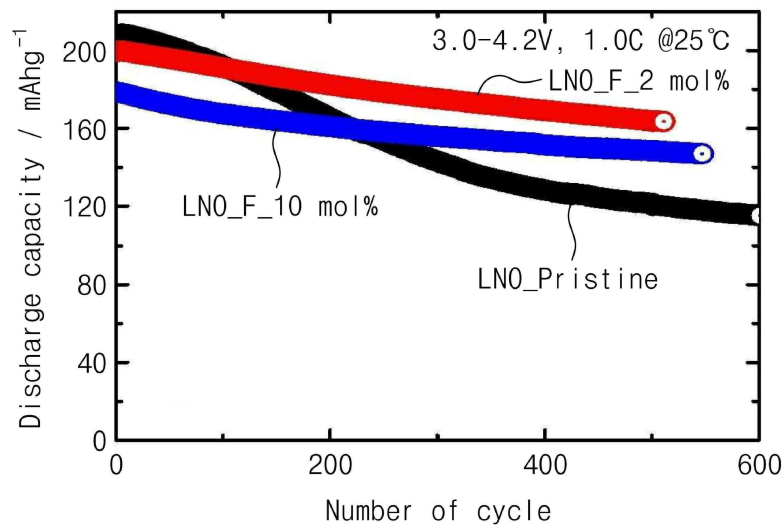
도면8



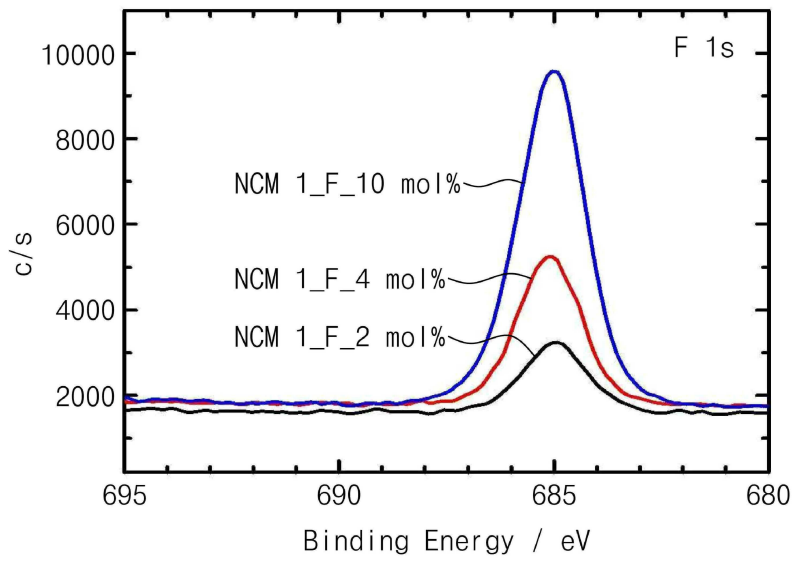
도면9



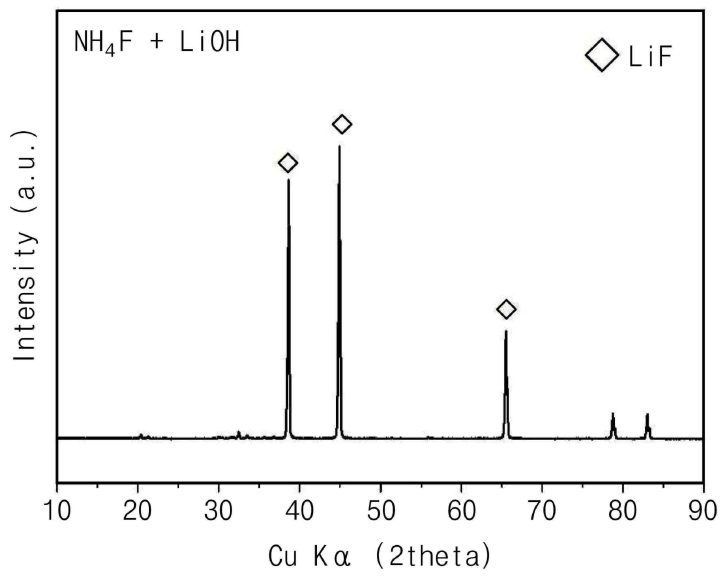
도면10



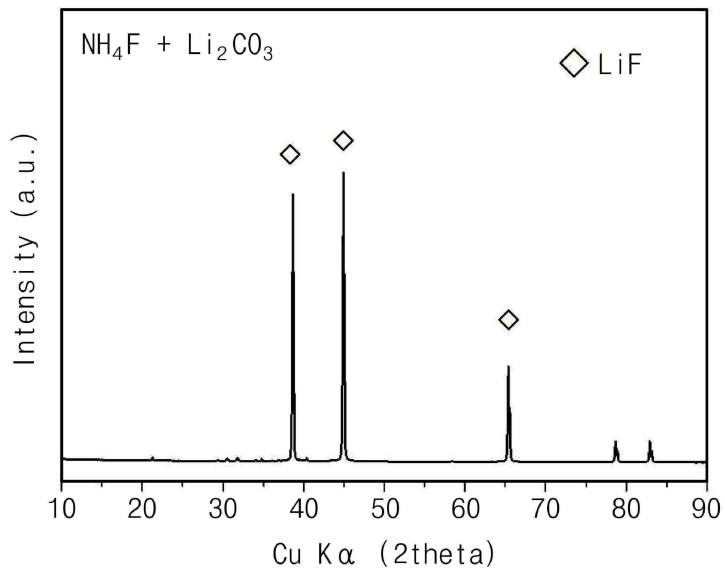
도면11



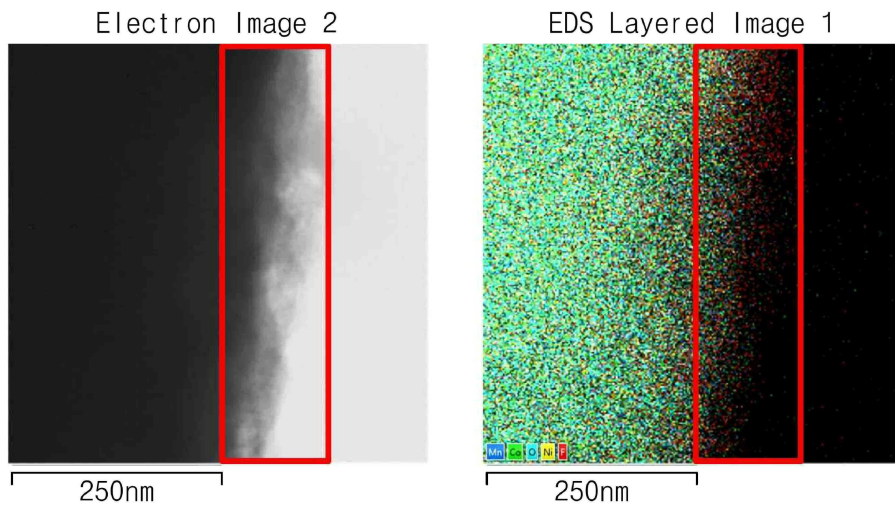
도면12



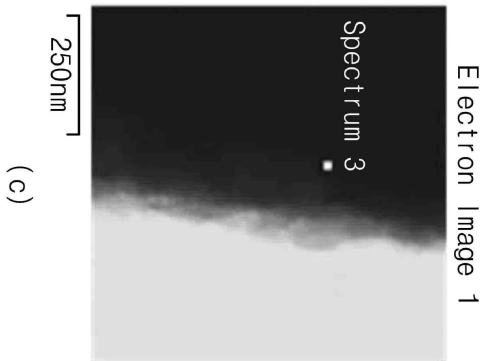
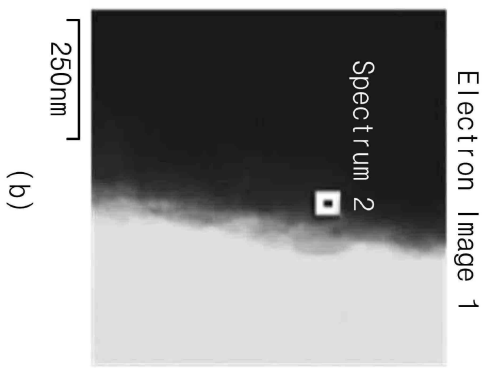
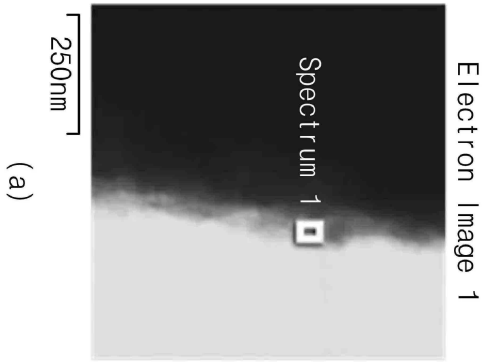
도면13



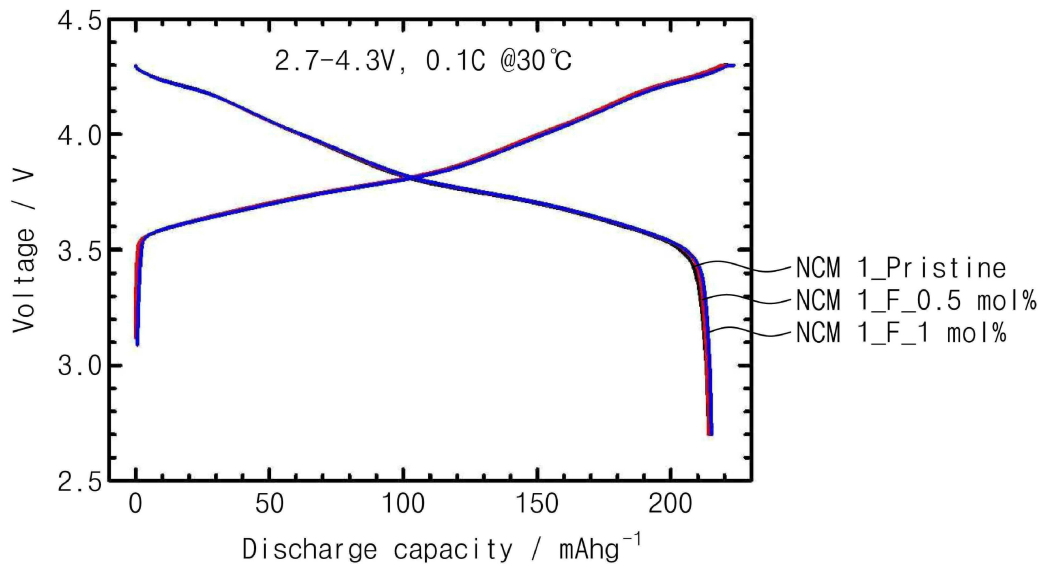
도면14



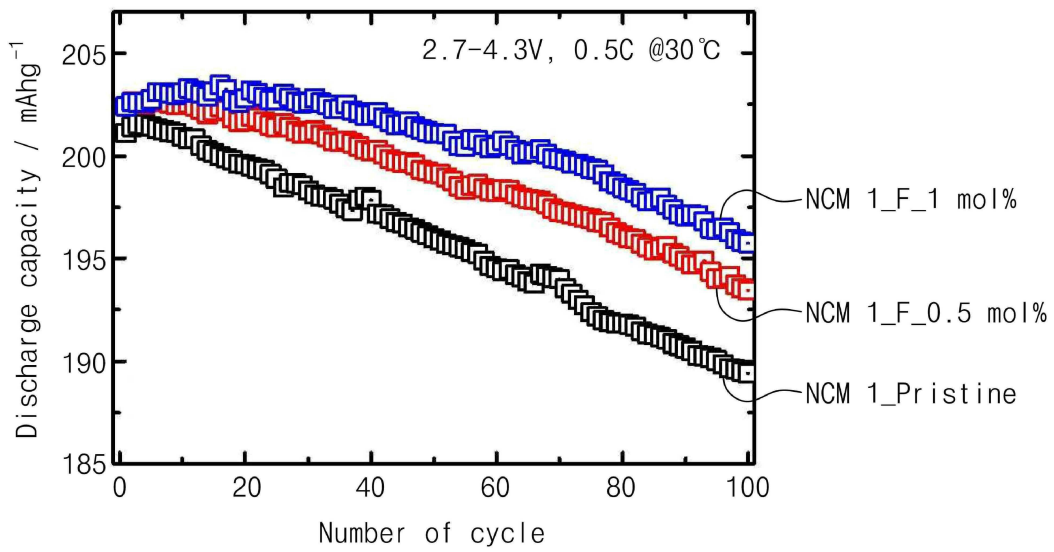
도면15



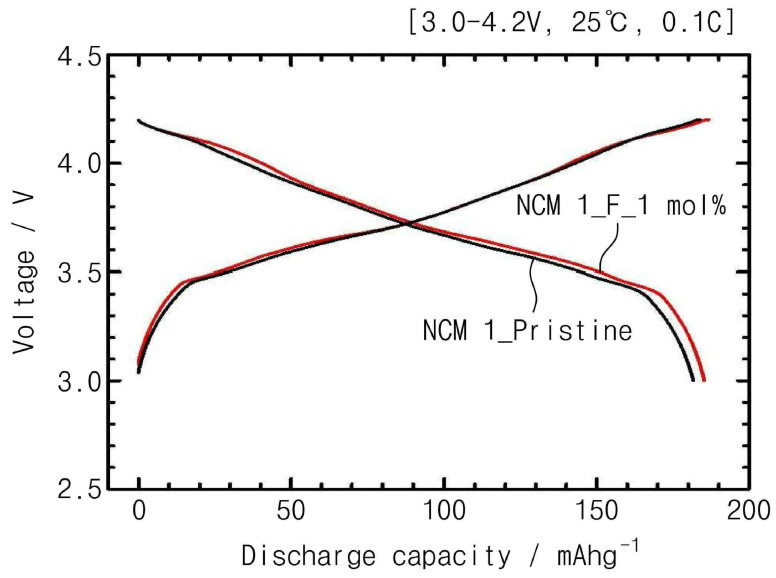
도면16



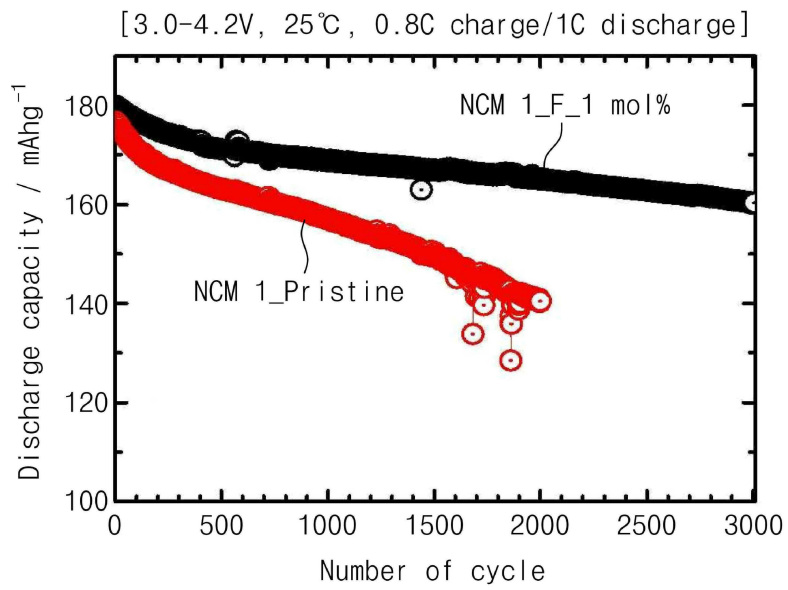
도면17



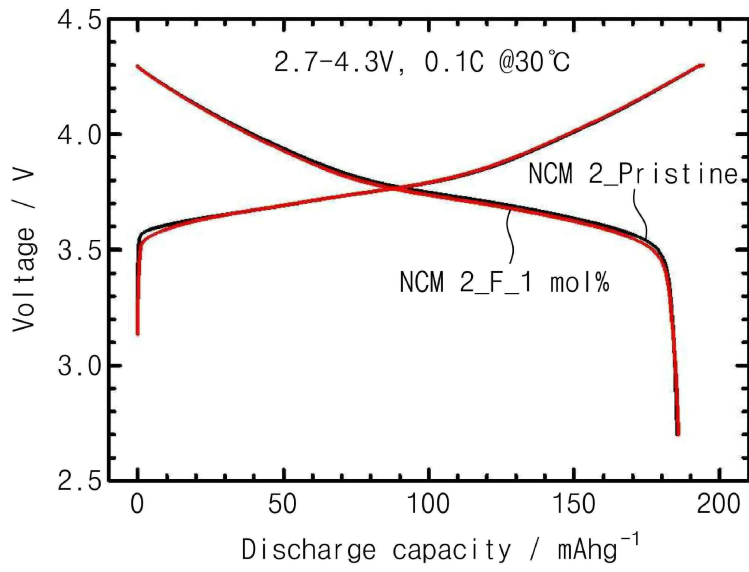
도면18



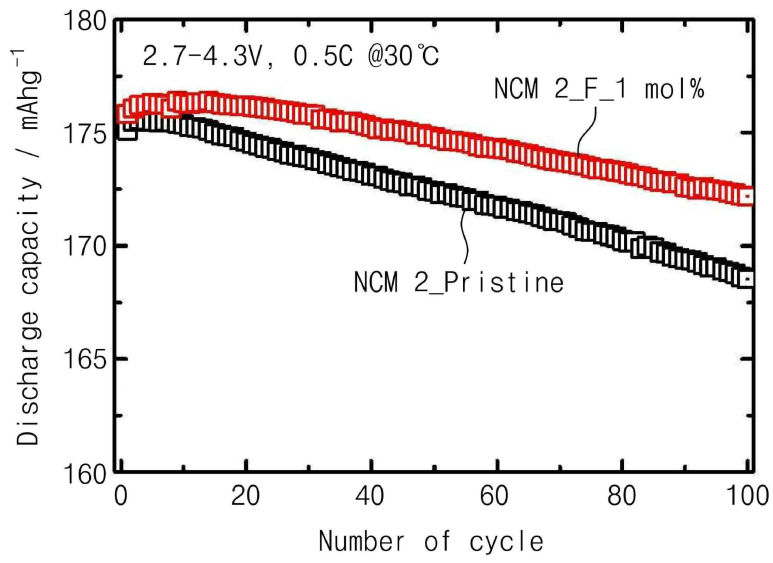
도면19



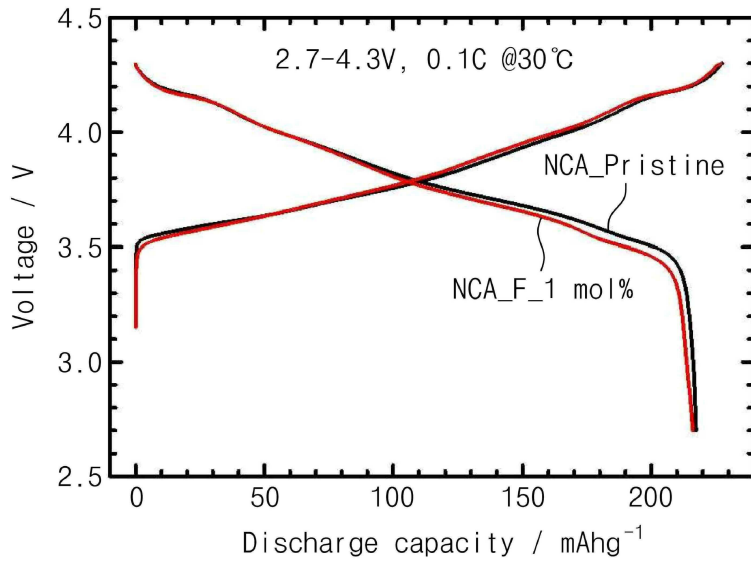
도면20



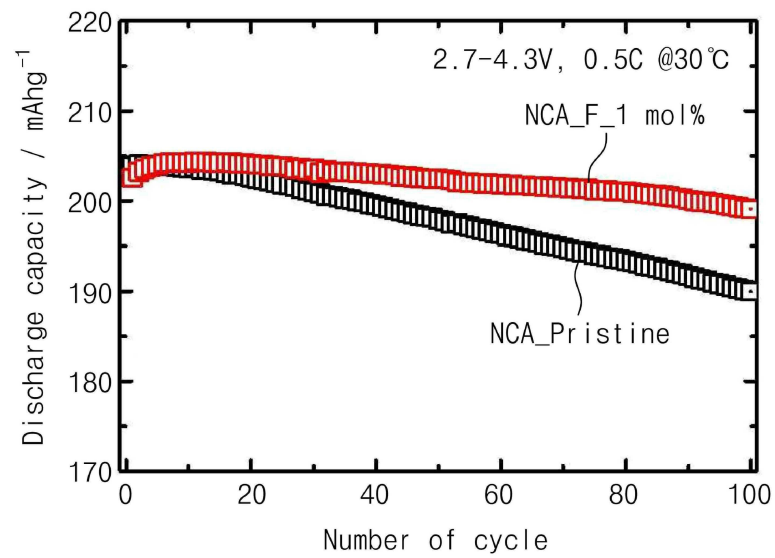
도면21



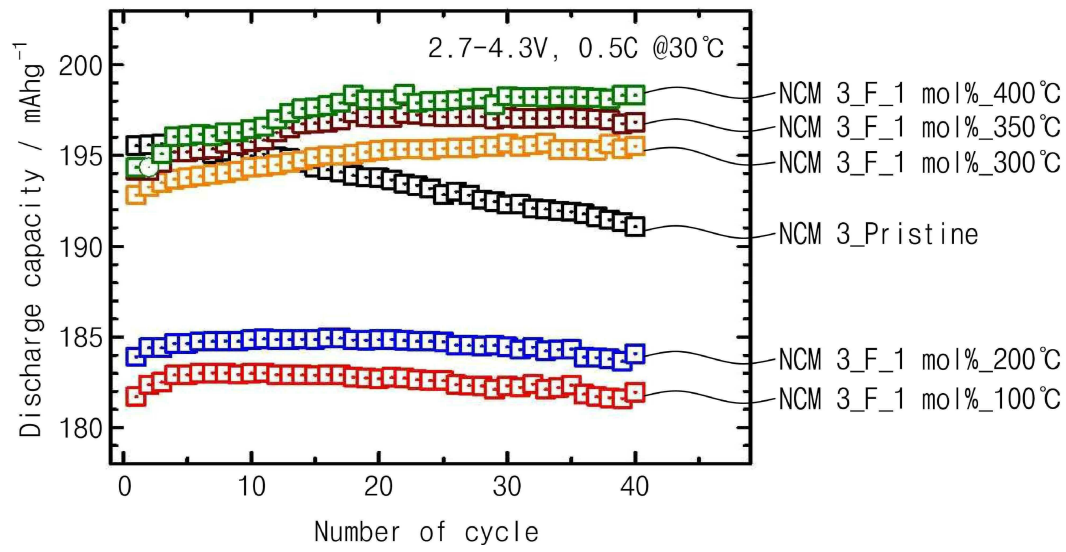
도면22



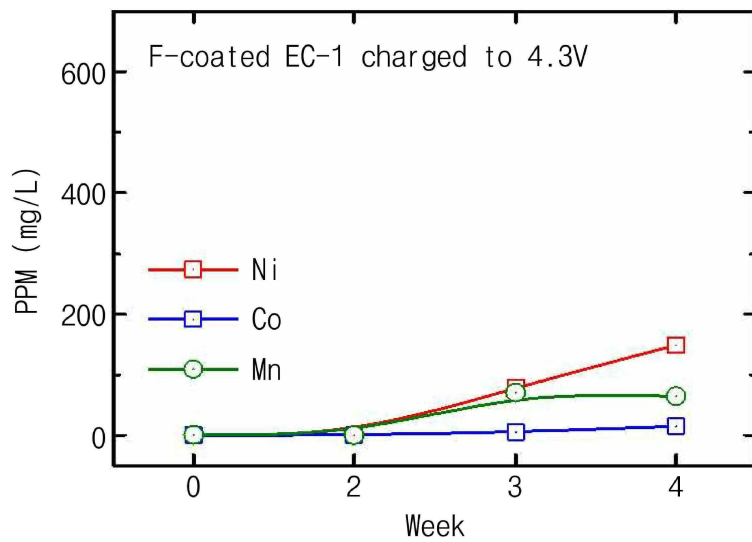
도면23



도면24



도면25



도면26

