



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0041663  
(43) 공개일자 2016년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0136070  
(22) 출원일자 2014년10월08일  
심사청구일자 2014년10월08일

(71) 출원인  
울산과학기술원  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
지에스에너지 주식회사  
서울시 강남구 논현로 508(역삼동)  
(72) 발명자  
조재필  
울산 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)  
오필건  
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질, 및 이들의 제조방법

(57) 요약

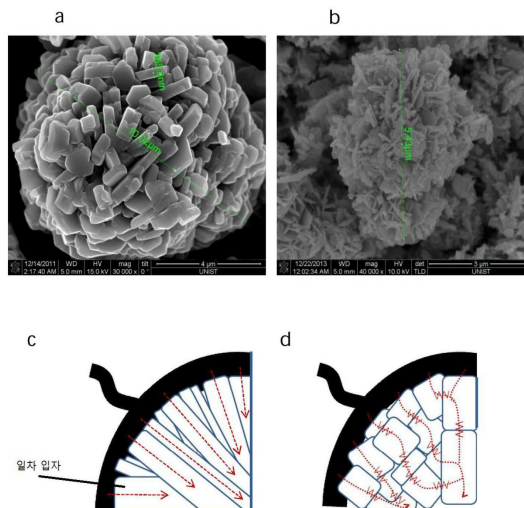
리튬 이차전지용 양극 활물질, 및 이들의 제조방법에 관한 것으로, 플레이크(flake) 형태의 일차 입자 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, NiO 상의 제1 코팅층;을 포함하는 이차 입자 형태의 양극 활물질이 되, 상기 일차 입자는 100 nm 내지 3 μm인 입경을 가지며, 상기 이차 입자 형태의 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, 0<x<1이고, 0<y<1이고, M<sup>1</sup>은 전이금속이다.)

대표도 - 도1



(72) 발명자

**한창주**

서울 강동구 성내로6길 50 (성내동)

**엄준호**

서울 강동구 성내로6길 50 (성내동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415128851

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 정보통신산업진흥원

연구사업명 2014년 대학 IT 연구센터 육성·지원 사업

연구과제명 휴대전자기기용 리튬이차전지 소재기술연구

기여율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.01.01 ~ 2014.12.31

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

플레이크(flake) 형태의 일차 입자 화합물을 포함하는 코어; 및  
 상기 코어 상에 위치하며, NiO 상을 포함하는 제1 코팅층;을 포함하는 이차 입자 형태의 양극 활물질이되,  
 상기 일차 입자는 100 nm 내지 3 μm인 입경을 가지며,  
 상기 이차 입자 형태의 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



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

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
 상기 제1 코팅층의 두께는 1 내지 15 nm 인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 더 포함하고,  
 상기 제2 코팅층은 NiO 상 및 스피넬 상이 혼합된 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 4

제3항에 있어서,  
 상기 제2 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm 인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 5

제3항에 있어서,  
 상기 제2 코팅층에 대한 상기 제1 코팅층의 두께 비율은 1/1 내지 13/100 인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
 상기 코어, 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 포함하는 전체 양극 활물질 내 리튬/(리튬을 제외한 나머지 금속) 몰비율은 1.05 내지 1.4인 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 M<sup>1</sup>은 Ni, Co, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 금속을 포함하는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 8**

플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3 μm인 리튬 복합 산화물; 및 염기성 용액;을 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 열처리하는 단계;

를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서,

상기 플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3 μm인 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계;에서,

상기 플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3 μm인 리튬 복합 산화물은,

금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합하는 단계;

상기 혼합된 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 열처리하여 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계;를 통해 준비되고,

상기 혼합된 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 열처리하여 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계는,

200 내지 600 °C 에서의 1차 열처리 단계; 및 700 내지 1000 °C에서의 2차 열처리 단계를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합하는 단계;에서,

상기 금속 복합 산화물 전구체는,

금속 원료 물질, 암모니아수 또는 암모늄 수용액, 및 수산화 나트륨 수용액을 반응기에 투입하는 단계; 및

상기 반응기의 온도를 20 내지 90 °C로 유지하며 교반하는 단계;를 통해 수득되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 리튬 이차전지용 양극 활물질, 및 이들의 제조방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [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  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2(0 < x < 1)$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.
- [0006] 상기 양극 활물질 중  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 과충전시 다른 활물질에 비하여 열적 안정성이 가장 우수하고, 환경에 대한 오염이 낮아 매력에 있는 물질이기는 하나, 용량이 적다는 단점을 가지고 있다.
- [0007] 또한  $\text{LiNiO}_2$ 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]  $\text{LiCoO}_2$ 는 현재 약  $10\mu\text{m}$  입径의 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, 플레이크(flake) 형태의 일차 입자 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, NiO 상의 제1 코팅층;을 포함하는 이차 입자 형태의 양극 활물질이되, 상기 일차 입자는 100 nm 내지 3  $\mu\text{m}$ 인 입径을 가지며, 상기 이차 입자 형태의 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0011] [화학식 1]
- [0012]  $(1-x-y)\text{Li}_2\text{MnO}_3-x\text{LiM}^1\text{O}_2$
- [0013] (상기 화학식 1에서,  $0 < x < 1$ 이고,  $0 < y < 1$ 이고,  $M^1$ 은 전이금속이다.)
- [0014] 상기 제1 코팅층의 두께는 1 내지 15 nm 일 수 있다.
- [0015] 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 더 포함하고, 상기 제2 코팅층은 NiO 상 및 스피넬 상이 혼합된 상일 수 있다.

- [0016] 상기 제2 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm 일 수 있다.
- [0017] 상기 제2 코팅층에 대한 상기 제1 코팅층의 두께 비율은 1/1 내지 13/100 일 수 있다.
- [0018] 상기 코어, 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 포함하는 전체 양극 활물질 내 리튬/(리튬을 제외한 나머지 금속) 몰비율은 1.05 내지 1.4일 수 있다.
- [0019] 상기 화학식 1의  $M^1$ 은 Ni, Co, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 금속을 포함할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3  $\mu$ m인 리튬 복합 산화물; 및 염기성 용액;을 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 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0021] 상기 플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3  $\mu$ m인 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3  $\mu$ m인 리튬 복합 산화물은, 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합하는 단계; 상기 혼합된 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 열처리하여 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계;를 통해 준비되고, 상기 혼합된 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 열처리하여 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계는, 200 내지 600  $^{\circ}$ C 에서의 1차 열처리 단계; 및 700 내지 1000  $^{\circ}$ C에서의 2차 열처리 단계를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합하는 단계;에서, 상기 금속 복합 산화물 전구체는, 금속 원료 물질, 암모니아수 또는 암모늄 수용액, 및 수산화 나트륨 수용액을 반응기에 투입하는 단계; 및 상기 반응기의 온도를 20 내지 90  $^{\circ}$ C로 유지하며 교반하는 단계;를 통해 수득될 수 있다.
- [0023] 상기 반응기의 온도를 20 내지 90  $^{\circ}$ C로 유지하며 교반하는 단계;에서 교반 속도는 700 내지 1500 rpm 일 수 있다.
- [0024] 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 $^{\circ}$ C로 가열하는 단계; 및 상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 가열된 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입 후 교반하는 단계;는, 1 내지 240 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0026] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 열처리하는 단계; 이전에, 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 건조시키는 단계는, 80 내지 160 $^{\circ}$ C에서 수행될 수 있다.
- [0028] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 열처리하는 단계;는, 150 내지 900 $^{\circ}$ C에서 수행될 수 있다.
- [0029] 상기 염기성 용액은 수소 이온을 가지고 있어 리튬 이온과 교환을 일으킬 수 있는 용액일 수 있다.
- [0030] 상기 염기성 용액은 하이dra진 용액, 암모니아 용액, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0031] 상기 제조 방법에 의한 양극 활물질은, 플레이크(flake) 형태의 일차 입자 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, NiO 상의 제1 코팅층;을 포함하는 이차 입자 형태의 양극 활물질이되, 상기 일차 입자는 100 nm 내지 3  $\mu$ m인 입경을 가지며, 상기 이차 입자 형태의 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0032] [화학식 1]
- [0033]  $(1-x-y)Li_2MnO_3-xLiM^1O_2$
- [0034] (상기 화학식 1에서,  $0 < x < 1$ 이고,  $0 < y < 1$ 이고,  $M^1$ 은 전이금속이다.)
- [0035] 상기 제1 코팅층의 두께는 1 내지 15 nm 일 수 있다.
- [0036] 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 더 포함하고, 상기 제2 코팅층은 NiO 상 및 스피넬 상이 혼합된 상일 수 있다.

- [0037] 상기 제2 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm 일 수 있다.
- [0038] 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**

- [0039] 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.
- [0040] 보다 구체적으로, 높은 부피당 에너지 밀도의 리튬 이차전지용 양극 활물질 합성 방법과 이를 구현하기 위한 화학 처리 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0041] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 활물질의 SEM 사진이다.
- 도 2은 실시예 3에 따른 활물질의 TEM 사진이다.
- 도 3은 도 2의 녹색 사각형에 해당하는 고배율 TEM 이미지이다.
- 도 4은 실시예 4 및 비교예 2에 따른 전지의 출력 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 4 및 비교예 4에 따른 전지의 출력 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 4 및 비교예 4에 따른 전지의 부피당 용량의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 실시예 4 및 비교예 4에 따른 전지의 부피당 에너지 밀도의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0042] 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.
- [0043] 본 발명의 일 구현예에서는, 높은 부피당 에너지와 함께, 높은 초기 쿨롱효율, 수명특성이 우수하고, 출력 특성이 우수한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 구현예는 보다 구체적으로, (1200 WhL<sup>-1</sup>) 이상의 부피당 에너지 밀도를 가지는 양극 활물질을 제공할 수 있다. 보다 구체적으로 (1280 WhL<sup>-1</sup>) 이상일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 수소 이온을 포함하는 수용액(예를 들어, 염기성 용액)을 이용하여 활물질 표면의 Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> 상을 화학적으로 활성화 시킨 후 열처리하여 활물질 표면에 구조적, 및 전기화학적 안정한 코팅층(또는 표면층)을 형성할 수 있다.
- [0046] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 플레이크(flake) 형태의 일차 입자 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, NiO 상의 제1 코팅층;을 포함하는 이차 입자 형태의 양극 활물질이되, 상기 일차 입자는 100 nm 내지 3 μm인 입경을 가지며, 상기 이차 입자 형태의 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048] (1-x-y)Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-xLiM<sup>1</sup>O<sub>2</sub>

- [0049] (상기 화학식 1에서,  $0 < x < 1$ 이고,  $0 < y < 1$ 이고,  $M^1$ 은 전이금속이다.)
- [0050] 본 명세서에서 일차 입자는 전구체로부터 얻어지는 최초의 리튬 복합 산화물을 의미하며, 이차 입자는 이러한 일차 입자가 뭉쳐서 형성된 입자를 의미한다. 이에 이차 입자의 입경은 일차 입자의 입경, 뭉친 개수 등에 의해 제어될 수 있다.
- [0051] 상기 제1 코팅층은 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 제1 코팅층의 두께는 1 내지 15 nm일 수 있으며, 보다 구체적으로 1 내지 10 nm 일 수 있다. 두께 범위에 따라 수명 특성과 출력 특성이 다소 변화될 수 있으며, 목적하는 두께에 따라 후술하는 교반 시간을 제어할 수 있다.
- [0052] 상기 y는 보다 구체적으로  $0 < y \leq 0.8$ , 또는  $0 < y \leq 0.5$ 일 수 있다. 상기 y 값만큼 리튬이 탈리된 코팅층이 형성된 것을 알 수 있다.
- [0053] 보다 구체적으로, 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 제2 코팅층은 NiO 상 및 스피넬 상이 혼합된 상일 수 있다.
- [0054] 보다 구체적으로 상기 제2 코팅층의 두께는 1 내지 100 nm 일 수 있다.
- [0055] 이러한 제2 코팅층은 수소를 수반한 수용액이 활물질 표면의  $Li_2MnO_3$  상을 화학적 활성화 하였다라는 증거이다.
- [0056] 구체적인 예를 들어, 상기 제2 코팅층에 대한 상기 제1 코팅층의 두께 비율은 1/1 내지 13/100 일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 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.
- [0058] 이때, 상기 M은 전체 양극 활물질 내 리튬을 제외한 나머지 금속 모두를 의미한다.
- [0059] 상기 화학식 1의  $M^1$ 은 Ni, Co, 및 Mn로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나의 금속을 포함할 수 있다. 이 미 당업계에 알려진 전이금속이면 모두 사용 가능하며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3  $\mu$ m인 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 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0061] 보다 구체적으로, 상기 플레이크(flake) 형태이고, 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3  $\mu$ m인 리튬 복합 산화물, 및 염기성 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 일차 입자의 입경이 100 nm 내지 3  $\mu$ m 인 리튬 복합 산화물은, 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합하는 단계; 상기 혼합된 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 열처리하여 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계;를 통해 준비되고, 상기 혼합된 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 열처리하여 리튬 복합 산화물을 수득하는 단계는, 200 내지 600  $^{\circ}$ C에서의 1차 열처리 단계; 및 700 내지 1000  $^{\circ}$ C에서의 2차 열처리 단계를 포함할 수 있다.
- [0062] 이러한 두 단계의 열처리를 통해 일차 입경의 크기를 제어할 수 있다. 상기 각 두 단계의 독립적으로, 승온 속도는 1 내지 10  $^{\circ}$ C일 수 있다. 다만, 이에 제한되지는 않는다.
- [0063] 상기 금속 복합 산화물 전구체 및 리튬 원료 물질을 혼합하는 단계;에서, 상기 금속 복합 산화물 전구체는, 금속 원료 물질, 암모니아수 또는 암모늄 수용액, 및 수산화 나트륨 수용액을 반응기에 투입하는 단계; 및 상기 반응기의 온도를 20 내지 90  $^{\circ}$ C로 유지하며 교반하는 단계;를 통해 수득될 수 있다.
- [0064] 상기 반응기의 온도를 20 내지 90  $^{\circ}$ C로 유지하며 교반하는 단계;에서 교반 속도는 700 내지 1500 rpm일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 염기성 용액에 상기 리튬 복합 산화물을 투입, 혼합, 및 가열하여 상기 리튬 복합 산화물의 표면을 활성화

시키는 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 열처리하는 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.

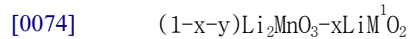
[0069] 상기 표면이 활성화된 리튬 복합 산화물을 열처리하는 단계;는, 150 내지 900℃에서 수행될 수 있으며, 보다 구체적으로 180 내지 220℃에서 수행될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[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 제조 방법에 의한 양극 활물질은, 플레이크(flake) 형태의 일차 입자 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 위치하며, NiO 상의 제1 코팅층;을 포함하는 이차 입자 형태의 양극 활물질이되, 상기 일차 입자는 100 nm 내지 3 μm인 입경을 가지며, 상기 이차 입자 형태의 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차전지용 양극 활물질일 수 있다.

[0073] [화학식 1]



[0075] (상기 화학식 1에서,  $0 < x < 1$ 이고,  $0 < y < 1$ 이고,  $M^1$ 은 전이금속이다.)

[0076] 이러한 양극 활물질의 구조에 대한 구체적인 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예와 동일하기 때문에 그 설명은 생략하도록 한다.

[0077] 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.

[0078] 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.

[0079] 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, 테칸 등을 사용한다. 이때 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준으로 사용된다.

[0080] 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.

[0081] 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.

- [0082] 상기 세퍼레이터는 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 일례로 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.
- [0083] 상기 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하며, 리튬염이 용해된 것을 사용한다.
- [0084] 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,  $\gamma$ -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.
- [0085] 또한 전해질로서, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li<sub>3</sub>N 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.
- [0086] 이때 리튬염은 LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.
- [0087] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] **실시예**
- [0089] 금속 복합 산화물 전구체의 합성
- [0090] 탈이온수 (deionized water)에 NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, MnSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 를 1:3의 비율로 첨가하여 2M의 금속 용액을 제조 하였다. 3L의 탈이온수 (deionized water)로 채워져 있는 7L 연속반응기 (CSTR) 에 2M의 금속 용액, 15.3M 암모니아수, 4M 수산화나트륨 수용액을 연속적으로 투입하였다. 투입과 동시에 반응기 내부 온도를 50 ℃ 로 유지시키면서, 교반기를 900 rpm의 속도로 내부 용액을 교반한다.
- [0091] 반응시간이 길어짐에 따라, 투입되는 금속 용액, 암모니아수, 수산화나트륨 수용액의 양이 증가하고 이에 따라 외부로 범람하는 용액을 취득하여 금속 복합 산화물 전구체 Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>(OH)<sub>2</sub> 를 합성하였다.
- [0092] 리튬 복합 산화물의 합성
- [0093] 얻어진 금속 복합 산화물 전구체 Ni<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.75</sub>(OH)<sub>2</sub>를 LiOH · H<sub>2</sub>O 와 1:0.72의 중량비로 고상 교반 한 후, 열처리 하였다.
- [0094] 열처리 조건은 2단계로 첫 단계에서 450 ℃ 까지 분당 5 ℃ 의 승온속도로 승온한 후 5시간 열처리 하였다. 열처리 2단계는 900 ℃ 까지 분당 5 ℃ 의 승온 속도로 승온 한 후 10시간 열처리 하여 리튬 복합 산화물 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.5LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>을 제조 하였다.
- [0095] 이 때 일차 입자는 판상 형태로 입경은 500nm 내지 1 μm, 높이는 100 내지 600 nm 였다. 이차 입자는 입경이 10 μm 정도 였다.
- [0096] 표면 처리된 리튬 복합 산화물의 합성
- [0097] 탈이온수(deionized water) 10mg에 하이드라진 모노하이드레이트(hydrazine monohydrate) 40μg을 첨가한 후,

수용액을 90℃으로 가열한 후 온도 유지하였다.

[0098] 이어서, 상기 얻어진 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.5LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>을 2g 넣고 혼합한 후, 3시간동안 교반하였다. 이어서, 120℃의 온도에서 12시간 동안 건조하고, 200℃의 온도에서 3시간 열처리 하였다.

[0099] 이로써, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다. 상기 제조한 리튬 이차전지용 양극 활물질의 조성은 0.45Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.5LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 이다.

[0100] 리튬 이차 전지의 제조

[0101] 상기 얻어진 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 도전재료 슈퍼-P, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 각각 8:1:1의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15 μm 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 120℃의 온도에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

[0102] 상기 제조된 양극과 리튬 호일을 상대 전극으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 그리고 디메틸카보네이트를 3:4:3의 부피비로 혼합한 용매에 LiPF<sub>6</sub>가 1.0M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조 공정에 따라 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0103] **비교예 1**

[0104] 실시예에서 얻어진 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.5LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 화합물을 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 사용하였다.

[0105] 상기 양극 활물질의 종류를 변경한 점을 제외하고는 상기 실시예와 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0106] **비교예 2**

[0107] 0.5Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-0.5LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 의 실시예와 같은 방법으로 표면 처리까지 한 양극 활물질을 사용하였다.

[0108] 다만, 실시예의 활물질과의 차이점은 일차 입자의 크기(가로세로가 비슷한 구형 일차 입자의 입경)가 20 내지 100nm 인 화합물을 리튬 이차 전지용 양극 활물로 사용하였다. 구체적으로 입경이 5 μm 급의 이차 입자를 사용 하였다.

[0109] 구체적으로, 실시예에서 암모니아 농도 3M으로 하고, 반응기 내부 온도를 60 ℃로 한 점을 제외하고는 나머지는 동일한 방법으로 수행하였다.

[0110] 상기 양극 활물질의 종류를 변경한 점을 제외하고는 상기 실시예와 동일하게 실시하여 코인 반쪽 셀을 제조 하였다.

[0111] **실험예**

[0112] **실험예 1: IPC 분석**

[0113] 하기 표 1은 실시예 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질의 성분 분석 결과이다.

**표 1**

[0114]

	Li	Mn	Ni	Li/M ratio(몰비)
비교예 1	6.01	3.01	1.00	1.5
실시예	5.56	2.99	1.00	1.4

[0115] (상기 M은 리튬을 제외한 나머지 금속을 의미한다.)

[0116] 분석 결과, 실시예의 하이드라진 처리에 의해 Li/M의 비율이 변한 것을 확인할 수 있다. 이는 Li의 화학적 탈리

로 인한 것으로 판단된다.

[0117] **실험예 2: SEM 분석**

[0118] 도 1는 실시예 및 비교예에 따른 활물질의 SEM 사진이다. 상기 실시예, 및 비교예 2의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 각각 탄소 테이프 위에 샘플링한 후, 플래티늄(Pt) 플라즈마 코팅하여 SEM 사진을 촬영하였다. 보다 구체적으로, 도 1 내의 각각의 사진에 대한 설명은 다음과 같다.

[0119] a. 실시예에서 합성된  $0.5Li_2MnO_3-0.5LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$

[0120] b. 비교예 2에서 사용된  $0.5Li_2MnO_3-0.5LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$

[0121] c. 실시예의 활물질 전자전도 개념도

[0122] d. 비교예 2의 활물질 전자전도 개념도

[0123] 본 발명의 실시예에 따른 활물질이 비교예 2와 비교하여 일차 입자의 입경이 큰 점을 확인할 수 있다.

[0124] **실험예 3: TEM 분석**

[0125] 도 2은 실시예에 따른 활물질의 TEM 사진이다. 도 2로부터 활물질 표면에 50nm 정도의 표면층이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0126] 또한, 이 표면층은 표면 2-5nm의 제1 코팅층과 10-40nm 의 제2 코팅층으로 이루어진 것을 알 수 있다.

[0127] 도 3은 도 2의 녹색 사각형에 해당하는 고배율 TEM 이미지로서 10-20nm 의 표면층의 원자 구조와 그 결정구조를 알 수 있게 해 준다.

[0128] 도 3으로부터 이 층은 NiO 상과 스피넬상이 혼합된 상임을 알 수 있다.

[0129] **실험예 4: 전지 특성 데이터**

[0130] 도 4은 실시예 및 비교예 1에 따른 전지의 출력 특성을 나타낸 그래프이다. 보다 구체적으로, 상온/첫 사이클 후 2.0-4.6V로 출력 특성을 측정(1C-rate)하였다. 또한, 초기 충방전 전압 영향을 알기 위해서 비교예 1을 초기 4.8V의 전압까지 1회 충방전 한 후 비교 실험 하였다.

[0131] 실시예의 코인-셀은 비교예 1 및 4.8 V 초기 충방전한 비교예 1의 코인-셀보다 좋은 출력 특성을 보임을 알 수 있다. 즉, 하이드라진 처리 된 활물질이 처리 전의 활물질, 그리고 4.8 V 초기 충방전 한 처리 전 활물질 보다 높은 방전 용량과 출력 특성을 보인다는 것을 알 수 있다.

[0132] 도 5는 실시예 및 비교예 2에 따른 전지의 출력 특성을 나타낸 그래프이다.

[0133] 실시예에 따른 활물질을 이용한 코인-셀이 높은 부피당 에너지 밀도 및 높은 출력 특성을 보임을 알 수 있다. 이유는, 작은 일차 입자의 경우는 비표면적의 증가로 인해 전해액과의 표면 부반응이 증가하여, 표면에 전도성이 낮은 SEI (Solid-electrolyte interface) 층을 형성하게 되어 출력 특성이 저하 된다.

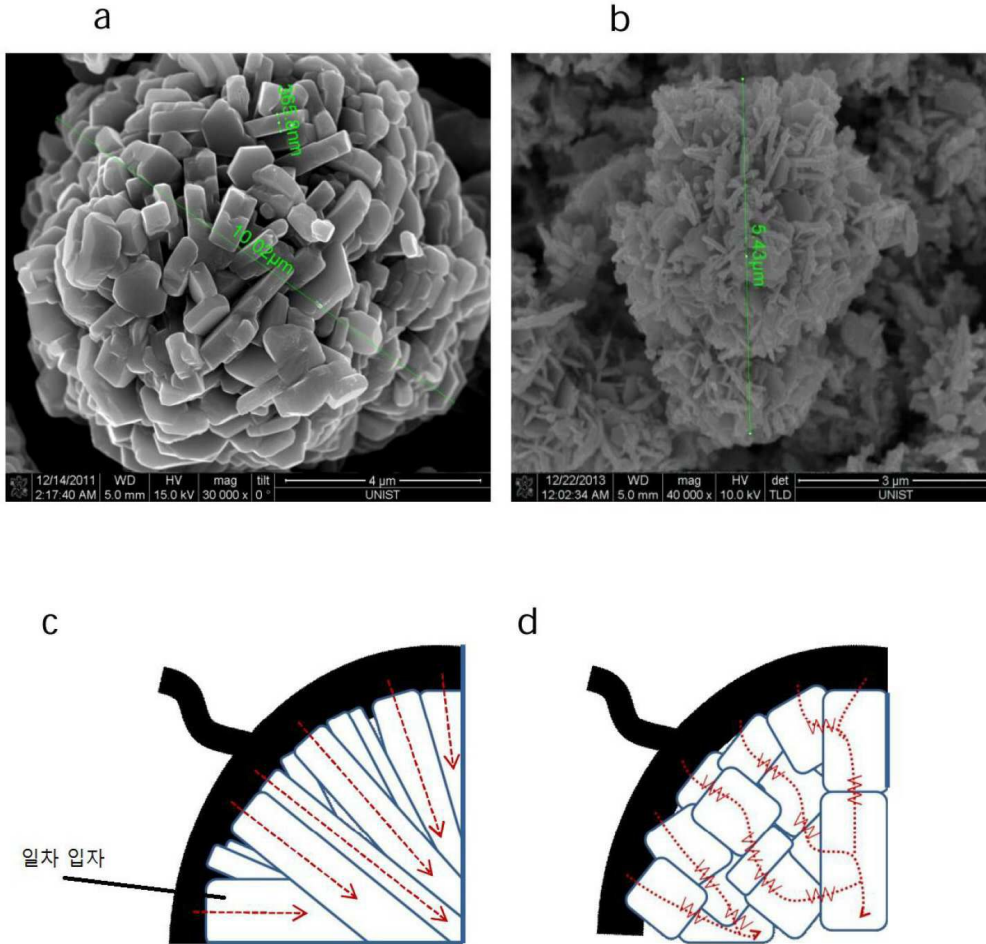
[0134] 도 6과 7은 실시예 및 비교예 2에 따른 전지의 부피당 용량 및 에너지 밀도의 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 상기 도 5와 같은 이유로 수명 특성의 열화 또한 이루어진다.

[0135] 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

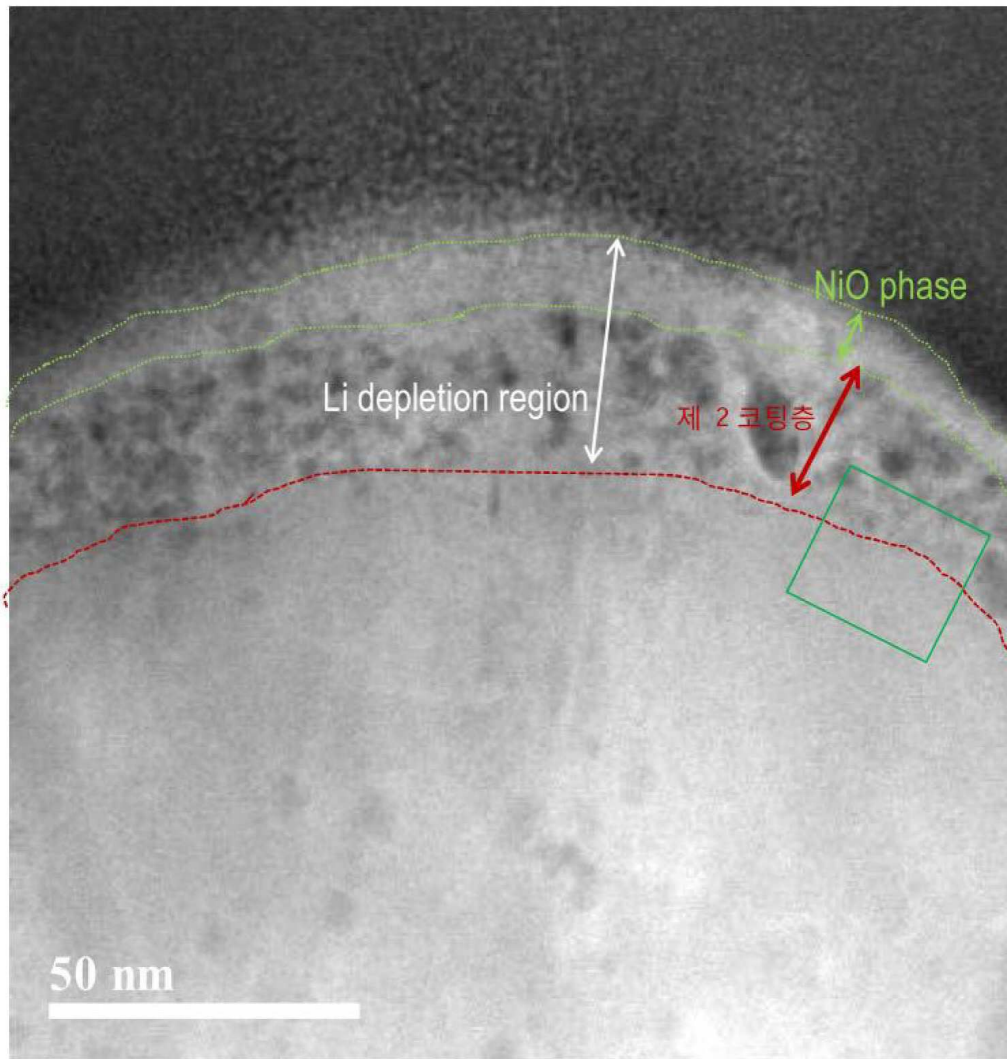
구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

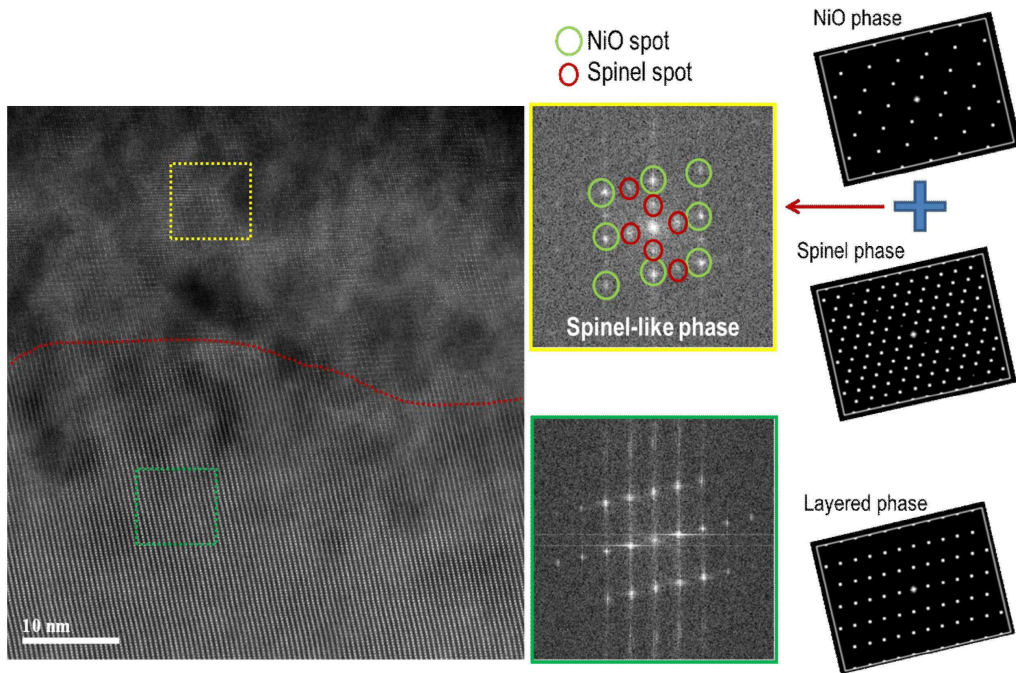
도면1



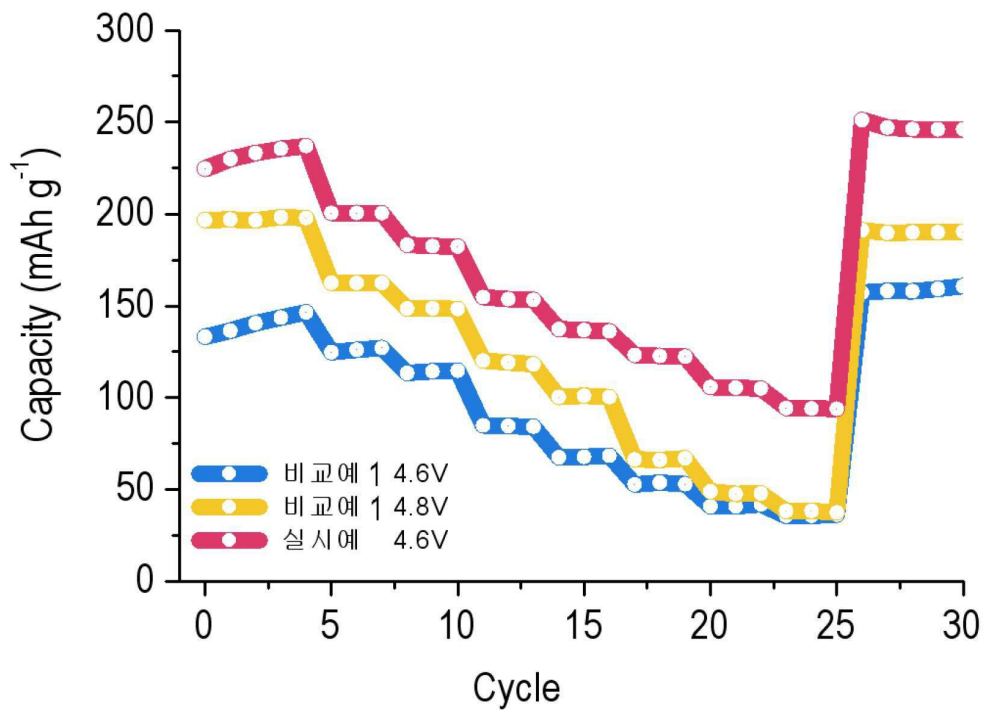
도면2



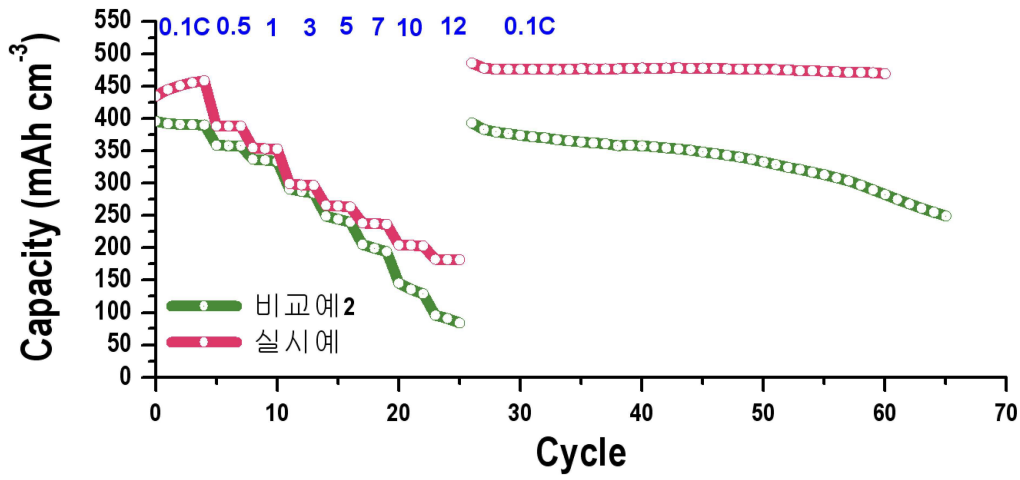
도면3



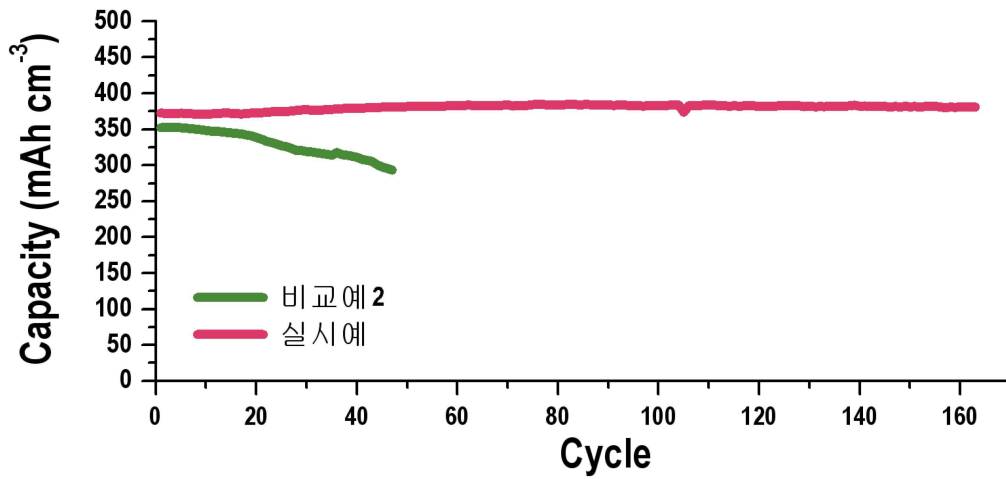
도면4



도면5



도면6



도면7

