



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0100406
(43) 공개일자 2015년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0022182
(22) 출원일자 2014년02월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
조상우
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
유용찬
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(74) 대리인
리엔목특허법인

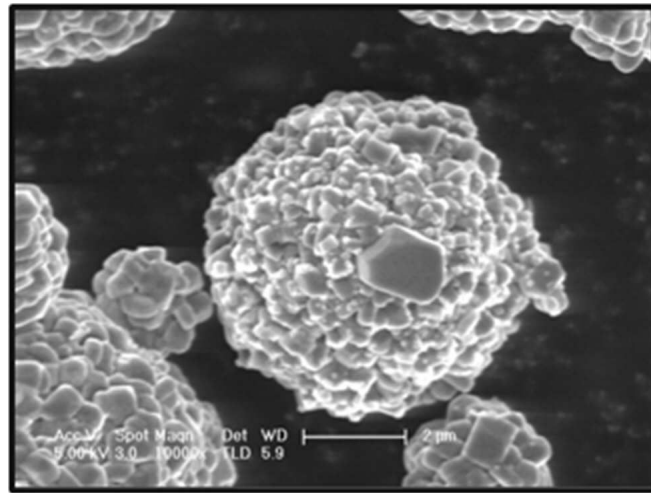
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 채용한 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li 함유 불순물의 함량을 감소시켜 가스 발생이 적고, 수명 특성이 개선된 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 채용한 리튬 이차 전지가 제공된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김창욱

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

박상인

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 전이금속 복합 산화물 코어; 및

상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층;을 포함하고,

상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량이 상기 코어 100중량부에 대해 0.25중량부 이하인 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 Li함유 불순물은 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 수산화리튬(LiOH)을 포함하는 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 코팅층은 NH₄F, NH₄HF₂, HF, CF₃COOH 및 무수불산(anhydrous hydrogen fluoride) 중 적어도 하나에 의해 상기 코어 표면을 표면 처리하여 형성된 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 코팅층은 상기 LiF가 상기 코어 표면에 입자 형태로 점재하는 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 LiF의 함량은 상기 코어 100중량부에 대해 0.001중량부 내지 0.2중량부인 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 10nm 내지 500nm인 양극 활물질.

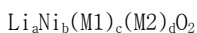
청구항 7

제1항에 있어서, 상기 코어에 포함된 전체 전이금속의 함량에 대한 니켈의 함량은 40중량% 이상인 양극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 복합 산화물인 양극 활물질:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,

0.9 < a ≤ 1.1, 0.5 ≤ b < 0.9, 0.1 ≤ c < 0.45 및 0 ≤ d < 0.15 이고, 0.1 ≤ c+d < 0.6이며, M1은 Co 및 Mn 중 적어도 1종이고, M2 는 Al, Ti, Mg, Sc, V, Cr, Fe, Co, Mn, Zn, B, Si, Ga, Ge, N, P, As, Zr, Mo, W, Ru, Rh, Pt, Ag 및 Sn 중 적어도 1종이다.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 코어는 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자인 양극 활물질.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 3μm 내지 20μm인 양극 활물질.

청구항 11

제1항 내지 제10항에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 12

제11항에 따른 양극;
음극; 및
상기 양극 및 음극 사이에 개재된 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 13

리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 준비하는 단계;
상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 불소계 화합물 용액에 첨가하여 공침 화합물을 수득하는 단계; 및
상기 공침 화합물을 열처리하여 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 불소계 화합물은 NH_4F , NH_4HF_2 , HF , CF_3COOH 및 무수불산(anhydrous hydrogen fluoride) 중 적어도 하나인 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 불소계 화합물 용액은 물, 에테르, 알코올, 또는 이들 조합의 용매를 사용하는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 불소계 화합물 용액의 농도는 0.005M 내지 5M인 양극 활물질의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 형성하는 단계에서 열처리하는 300? 내지 800?에서 수행되는 양극 활물질의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 채용한 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 전이금속 복합 산화물 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량을 감소시켜 가스 발생이 적고, 수명 특성이 개선된 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 채용한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] PDA, 이동전화, 노트북 컴퓨터 등 정보통신을 위한 휴대용 전자 기기나 전기 자전거, 전기 자동차 등에 사용되는 리튬 이차 전지는 기존의 전지에 비해 방전 전압이 2배 이상 높고, 그 결과 에너지 밀도가 크다.

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 유기 전해질 또는 폴리머 전해질을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0004] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 예를 들면, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 또는 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(예를 들어, $Li[NiCoMn]O_2$, $Li[Ni_{1-x-y}Co_xM_y]O_2$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이금속으로 이루어진 산화물의 리튬 전이금속 복합 산화물을 사용할 수 있다.

[0005] 그러나, 리튬 전이금속 복합 산화물은 그 산화물 내에 니켈의 함량이 증가함에 따라 소성 온도가 낮아져 양극 활물질 표면에 Li_2CO_3 , $LiOH$ 등의 Li함유 불순물의 함량이 높아지게 되고, 충전시에 분해되거나 전해질과 반응하

여 CO₂ 와 같은 가스를 발생시키게 되어 수명 특성이 저하되는 문제가 있다.

[0006] 따라서, 양극 활물질 표면에 잔류하는 Li₂CO₃, LiOH 등의 Li함유 불순물의 함량을 줄여 수명 특성을 개선할 것이 요구되며, 또한 생산비용을 절감하는 측면에서 간단한 방법으로 이러한 문제를 해결하는 것이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일 구현예는 리튬 전이금속 복합 산화물 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량을 감소시켜 가스 발생이 적고, 수명 특성이 개선된 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0008] 다른 구현예는 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극을 제공하는 것이다.

[0009] 또다른 구현예는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 또다른 구현예는 리튬 전이금속 복합 산화물 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량을 감소시켜 가스 발생이 적고, 수명 특성이 개선되고, 간단한 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 측면에 따라,

[0012] 리튬 전이금속 복합 산화물 코어; 및

[0013] 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층;을 포함하고,

[0014] 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량이 상기 코어 100중량부에 대해 0.25중량부 이하인 양극 활물질이 제공된다.

[0015] 상기 Li함유 불순물은 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 수산화리튬(LiOH)을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 코팅층은 NH₄F, NH₄HF₂, HF, CF₃COOH 및 무수불산(anhydrous hydrogen fluoride) 중 적어도 하나에 의해 상기 코어 표면을 표면 처리하여 형성될 수 있다.

[0017] 상기 코팅층은 상기 LiF가 상기 코어 표면에 입자 형태로 접재할 수 있다.

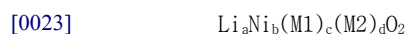
[0018] 상기 LiF의 함량은 상기 코어 100중량부에 대해 0.001중량부 내지 0.2중량부일 수 있다.

[0019] 상기 코팅층의 두께는 10nm 내지 500nm일 수 있다.

[0020] 상기 코어에 포함된 전체 전이금속의 함량에 대한 니켈의 함량은 40중량% 이상일 수 있다.

[0021] 상기 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 복합 산화물일 수 있다:

[0022] <화학식 1>



[0024] 상기 화학식 1에서,

[0025] $0.9 < a \leq 1.1$, $0.5 \leq b < 0.9$, $0.1 \leq c < 0.45$ 및 $0 \leq d < 0.15$ 이고, $0.1 \leq c+d < 0.6$ 이며, M1은 Co 및 Mn 중 적어도 1종이고, M2 는 Al, Ti, Mg, Sc, V, Cr, Fe, Co, Mn, Zn, B, Si, Ga, Ge, N, P, As, Zr, Mo, W, Ru, Rh, Pt, Ag 및 Sn 중 적어도 1종일 수 있다.

[0026] 상기 코어는 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자일 수 있다.

[0027] 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 3 μ m 내지 20 μ m일 수 있다.

[0028] 다른 측면에 따라, 전술한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극이 제공된다.

[0029] 또다른 측면에 따라,

[0030] 전술한 양극;

- [0031] 음극; 및
- [0032] 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [0033] 또다른 측면에 따라,
- [0034] 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 준비하는 단계;
- [0035] 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 불소계 화합물 용액에 첨가하여 공침 화합물을 수득하는 단계; 및
- [0036] 상기 공침 화합물을 열처리하여 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 활물질의 제조방법이 제공된다.
- [0037] 상기 불소계 화합물은 NH_4F , NH_4HF_2 , HF , CF_3COOH 및 무수불산(anhydrous hydrogen fluoride) 중 적어도 하나일 수 있다.
- [0038] 상기 불소계 화합물 용액은 물, 에테르, 알코올, 또는 이들 조합의 용매를 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 불소계 화합물 용액의 농도는 0.005M 내지 5M일 수 있다.
- [0040] 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 형성하는 단계에서 열처리하는 300? 내지 800?에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0041] 리튬 전이금속 복합 산화물 코어; 및 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층;을 포함하고, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량이 상기 코어 100중량부에 대해 0.25중량부 이하인 양극 활물질 및 그 제조방법은 리튬 전이금속 복합 산화물 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량이 감소되어 가스 발생이 적고, 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 채용한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 실시예 1에서 제조된 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 LiF 코팅층을 포함하는 양극 활물질의 SEM 사진을 나타낸 것이다.
- 도 2는 비교예 1에서 제조된 리튬 전이금속 복합 산화물 코어만을 포함하는 양극 활물질의 SEM사진을 나타낸 것이다.
- 도 3은 비교예 2에서 제조된 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 AlF_3 코팅층을 포함하는 양극 활물질의 SEM사진을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.
- 도 5는 실시예 1의 양극 활물질 표면에 대한 XPS 그래프를 나타낸 것이다.
- 도 6은 실시예 5 및 비교예 3~4에 따른 리튬 이차 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 채용한 리튬 이차 전지에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0044] 일 측면으로, 리튬 전이금속 복합 산화물 코어; 및 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층;을 포함하고, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량이 상기 코어 100중량부에 대해 0.25중량부 이하인 양극 활물질이 제공된다.
- [0045] 상기 양극 활물질은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 포함하여 Li함유 불순물의 자가 분해 반응 또는 전해질 분해반응과 같은 반응을 방지함으로써 CO_2 와 같은 가스의 발생을 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량을 상기 코어 100중량부에 대해

0.25중량부 이하로 하여 가스 발생의 감소와 더불어 고용량화를 유지할 수 있어 수명 특성이 개선될 수 있다.

- [0046] 상기 Li함유 불순물은 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 수산화리튬(LiOH)을 포함할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 리튬 전이금속 복합 산화물 코어의 제조시 잔류하는 미반응물 또는 부반응 생성물 등을 모두 포함할 수 있다.
- [0047] 상기 코팅층은 NH₄F, NH₄HF₂, HF, CF₃COOH 및 무수불산(anhydrous hydrogen fluoride) 중 적어도 하나에 의해 상기 코어 표면을 표면 처리하여 형성될 수 있다. 상기 코팅층은 상기 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물, 즉, 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 수산화리튬(LiOH)에 함유된 리튬 이온과 불소계 화합물인 NH₄F, NH₄HF₂, HF, CF₃COOH 및 무수불산(anhydrous hydrogen fluoride) 중 적어도 하나에 포함된 불소 음이온이 반응하여 형성될 수 있다.
- [0048] 그러나, 상기과 같은 불소계 화합물, 예를 들어 NH₄F이 소결 첨가제로 사용되는 경우, NH₄F의 비점이 약 65℃로 100℃ 이하에서 모두 휘발하기 때문에 NH₄F와 상기 코어 표면에 잔류하는 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 수산화리튬(LiOH)에 함유된 리튬 이온이 반응하여 LiF를 함유하는 코팅층을 형성하기 어렵다.
- [0049] 상기 코팅층은 상기 LiF가 상기 코어 표면에 입자 형태로 점재할 수 있다. 상기 코팅층은 상기 LiF가 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 입자 형태로 점재하여 고용량 특성을 유지할 수 있으며, 가스 발생을 감소시킬 수 있다.
- [0050] 상기 LiF의 함량은 상기 코어 100중량부에 대해 0.001중량부 내지 0.2중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 LiF의 함량은 상기 코어 100중량부에 대해 0.01중량부 내지 0.15중량부일 수 있다.
- [0051] 상기 코팅층의 두께는 10nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층의 두께는 10nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 범위 내의 두께를 갖는 코팅층을 포함하는 양극 활물질이 포함된 리튬 이차 전지의 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0052] 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량에 대한 코팅층에 함유된 LiF의 함량의 비는 1:0.002 내지 1:0.5의 중량비(wt%)일 수 있다. 예를 들어 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량에 대한 코팅층에 함유된 LiF의 함량의 비는 1:0.005 내지 1:0.4의 중량비(wt%)일 수 있다. 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량에 대한 코팅층에 함유된 LiF의 함량의 비가 상기 범위인 경우에, 화학적 안정성을 확보하면서 고용량의 양극 활물질을 얻을 수 있어 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 수명 특성이 개선될 수 있다.
- [0053] 상기 코어에 포함된 전체 전이금속의 함량에 대한 니켈의 함량은 40중량% 이상일 수 있다.
- [0054] 상기 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 복합 산화물일 수 있다:
- [0055] <화학식 1>
- [0056] Li_aNi_b(M1)_c(M2)_dO₂
- [0057] 상기 화학식 1에서,
- [0058] 0.9 < a ≤ 1.1, 0.5 ≤ b < 0.9, 0.1 ≤ c < 0.45 및 0 ≤ d < 0.15 이고, 0.1 ≤ c+d < 0.6이며, M1은 Co 및 Mn 중 적어도 1종이고, M2는 Al, Ti, Mg, Sc, V, Cr, Fe, Co, Mn, Zn, B, Si, Ga, Ge, N, P, As, Zr, Mo, W, Ru, Rh, Pt, Ag 및 Sn 중 적어도 1종이다.
- [0059] 전체 전이금속 중 40중량% 이상의 고함량의 니켈을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 포함하는 양극 활물질의 경우, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 고용량을 유지할 수 있고, 가스 발생을 감소시켜 화학적 안정성을 가질 수 있으므로 더욱 효과적이다.
- [0060] 상기 코어는 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자일 수 있다.
- [0061] 상기 코어는 복수의 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자로 이루어져 있으므로 리튬 이온이 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면으로 이동하면서 공기 중의 수분 또는 CO₂ 등과 반응하여 탄산리튬(Li₂CO₃) 및 수산화리튬(LiOH) 등과 같은 Li함유 불순물을 형성하게 된다. 그러나, 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 포함하여 CO₂와 같은 가스의 발생을 감소시킬 수 있다.
- [0062] 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 3μm 내지 20μm일 수 있다. 예를 들어, 5μm 내지 15μm일 수 있다. 상기 코어

의 2차 입자의 평균 입경(D50)이 상기 범위 내인 경우, 단위 질량당 에너지 밀도가 높아 고용량의 양극 활물질을 얻을 수 있다.

[0063] 여기서, 평균 입경(D50)이란 전체 부피를 100%로 한 입도의 누적분포 곡선에서 50부피%, 75부피%에 해당하는 누적 평균 입경을 의미한다. 평균 입경 D50은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, TEM 또는 SEM 사진으로부터 측정할 수도 있다. 다른 방법의 예를 들면, 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정한 후, 데이터 분석을 실시하여 각각의 사이즈 범위에 대하여 입자수가 카운팅되며, 이로부터 계산을 통하여 D50을 쉽게 얻을 수 있다.

[0064] 다른 측면으로, 전술한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극이 제공된다.

[0065] 또다른 측면으로, 전술한 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

[0066] 도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 4에 도시된 바와 같이 상기 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 음극(112) 및 상기 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해액(미도시), 전지 용기(120), 및 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 포함한다.

[0067] 상기 도 4에 도시된 리튬 이차 전지(100)는, 양극(114), 세퍼레이터(113), 및 음극(112)을 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(140)에 수납하여 구성된 것이다.

[0068] 상기 양극(114)은 집전체 및 이 집전체상에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층을 형성하기 위한 양극 활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물 코어; 및 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층;을 포함하고, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량이 상기 코어 100중량부에 대해 0.25중량부 이하일 수 있다.

[0069] 상기 양극 활물질은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 포함하여 Li함유 불순물의 자가 분해 반응 또는 전해질 분해반응과 같은 반응을 방지함으로써 CO₂와 같은 가스의 발생을 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 코어 표면에 잔류하는 Li함유 불순물의 함량을 상기 코어 100중량부에 대해 0.25중량부 이하로 하여 가스 발생의 감소와 더불어 고용량화를 유지할 수 있어 수명 특성이 개선될 수 있다.

[0070] 한편, 상기 양극(114)으로서 리튬 전극을 사용할 수도 있다.

[0071] 상기 양극 활물질층은 또한 바인더를 포함할 수 있다.

[0072] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리아미드 이미드, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 상기 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 상기 양극(114)은 양극 활물질 및 바인더(선택적으로, 도전재도 포함됨)를 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이와 같은 양극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 상기 양극 활물질층은 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 카본 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 인조 흑연, 천연 흑연, 구리 분말, 니켈 분말, 알루미늄 분말, 은 분말 및 폴리페닐렌으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 상기 바인더 및 도전재의 함량은 예를 들어, 각각 양극 활물질 100중량부에 대해 2 내지 5중량부일 수 있고, 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100중량부에 대해 1 내지 10중량부일 수 있다. 바인더, 도전재 및 용매가 상기 범위 내에서 양극 활물질층에 포함될 경우, 양극 활물질층의 형성이 용이하다.

- [0077] 상기 음극(112)은 집전체 및 이 집전체상에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층을 형성하기 위한 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속, 전이금속 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리가 가능한 물질 등이 사용될 수 있다.
- [0078] 상기 전이금속 산화물의 비제한적인 예로는 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 티탄 산화물, 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0079] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 예를 들어 Si, SiO_x(0<x≤2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있으며, 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0080] 상기 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 탄소계 물질로서, 리튬전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물이다. 상기 결정질 탄소의 비제한적인 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연; 또는 인조 흑연을 포함한다. 상기 비정질 탄소의 비제한적인 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 포함한다.
- [0081] 상기 음극 활물질층은 또한 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극과 동일한 종류의 바인더를 사용할 수 있다.
- [0082] 상기 음극 집전체로는 Cu를 사용할 수 있으나 이에 제한되지 않고, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0083] 상기 음극 활물질층은 선택적으로 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 상기 양극과 동일한 종류의 도전재를 사용할 수 있다.
- [0084] 상기 음극(114)은 음극 활물질 및 바인더(선택적으로, 도전재도 포함됨)를 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이와 같은 양극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 상기 바인더 및 도전재의 함량은 예를 들어, 각각 음극 활물질 100중량부에 대해 2 내지 5중량부일 수 있고, 상기 용매의 함량은 음극 활물질 100중량부에 대해 1 내지 10중량부일 수 있다. 바인더, 도전재 및 용매가 상기 범위 내에서 음극 활물질층에 포함될 경우, 음극 활물질층의 형성이 용이하다.
- [0086] 경우에 따라서는 상기 양극 활물질층 형성용 조성물 및 상기 음극 활물질층 형성용 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성할 수 있다.
- [0087] 상기 전해액은 비수계 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 비수계 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있다.
- [0089] 이와 같은 비수계 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸

에테르, 테트라글라이머, 디글라이머, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로푸란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0090] 상기 비수계 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0091] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함할 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로, 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0092] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극(114)과 음극(112) 사이에 세퍼레이터(113)가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터(113)로는 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.

[0093] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해액의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0094] 또다른 측면으로, 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 준비하는 단계; 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 불소계 화합물 용액에 첨가하여 공침 화합물을 수득하는 단계; 및 상기 공침 화합물을 열처리하여 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF 를 함유하는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 양극 활물질의 제조방법이 제공된다.

[0095] 전술한 양극 활물질의 제조방법으로, 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 준비한다. 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어는 공침법(co-precipitation), 졸-겔법(sol-gel reaction), 수열합성법(hydrothermal reaction), 고상법(solid state reaction), 단순 연소합성법(simple-combustion reaction) 등 당해 분야에서 공지된 방법에 의해 제조하여 준비한다. 예를 들어, 공침법 또는 고상법을 이용하여 제조된 리튬 전이금속 복합 산화물을 준비한다.

[0096] 다음으로, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어를 불소계 화합물 용액에 첨가하여 공침 화합물을 수득한다.

[0097] 상기 불소계 화합물은 NH_4F , NH_4HF_2 , HF , CF_3COOH 및 무수불산(anhydrous hydrogen fluoride) 중 적어도 하나일 수 있다. 예를 들어, NH_4F 일 수 있다.

[0098] 상기 불소계 화합물 용액은 물, 에테르, 알코올, 또는 이들의 조합의 용매를 사용할 수 있다. 상기 에테르는 예를 들어, 에틸렌 글라이콜 또는 부틸렌 글라이콜 등이 사용될 수 있다. 상기 알코올은 탄소수 1 내지 4의 알코올이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등이 사용될 수 있다.

[0099] 상기 불소계 화합물 용액의 농도는 0.005M 내지 5M일 수 있다. 예를 들어, 상기 불소계 화합물 용액의 농도는 0.01M 내지 5M일 수 있다. 상기 범위 내 농도의 불소계 화합물 용액을 사용할 경우, 상기 불소계 화합물에 포함된 F^- 은 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 수산화리튬(LiOH)의 리튬 이온과 반응하여 공침 화합물을 얻을 수 있다. 이러한 공침 화합물은 코어와 함께 고분산성 미세 분말을 형성할 수 있다. 그러나, 고분산성 미세분말은 서로간의 뭉침 현상으로 인해 평균 입경(D50)이 커지는 경향이 있고, 이로 인한 양극 활물질 특성이 저하될 수 있으므로 이를 방지하기 위해 반응물의 농도, 교반 속도 등의 제어가 필요하다.

다.

[0100] 상기 리튬 전이금속 복합 산화물 코어에 불소계 화합물 용액을 첨가한 후 200rpm 내지 1000rpm의 일정 속도로 교반하여 표면에 있는 잔류 리튬과 불소계 화합물을 반응시켜 공침 화합물을 수득할 수 있다.

[0101] 다음으로, 상기 공침 화합물을 열처리하여 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 형성한다.

[0102] 상기 코어 표면의 적어도 일부에 LiF를 함유하는 코팅층을 형성하는 단계에서 열처리는 공기 중에서 300℃ 내지 800℃로 3시간 내지 8시간 동안 수행될 수 있다. 이러한 열처리는 상기 코어 표면과 코팅층과의 결합력을 향상시킬 수 있다.

[0103] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0104] [실시예]

[0105] (양극 활물질의 제조)

[0106] **실시예 1: 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 LiF로 코팅된 코팅층을 포함하는 양극 활물질**

[0107] NiSO₄, CoSO₄, 및 MnSO₄를 각각 0.66몰, 0.22몰, 및 0.12몰의 몰비로 증류수에 용해하여 2.5M의 NiSO₄·xH₂O(x=6-7)용액, 2.5M의 CoSO₄·xH₂O(x=7)용액, 및 2.5M의 MnSO₄·H₂O용액을 각각 준비하였다. 반응기에서 상기 NiSO₄·xH₂O(x=6-7)용액, CoSO₄·xH₂O(x=7)용액, 및 MnSO₄·H₂O용액을 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 45℃의 항온조에서 상기 혼합액에 6M의 수산화 나트륨 수용액 및 적정량의 암모니아수를 첨가한 후 600rpm의 속도로 교반하였고, pH 11.2에서 8시간 동안 교반을 계속하여 공침물을 얻었다. 상기 공침물을 세척하고 건조하였다. 건조한 공침물에 Li₂CO₃를 1:1의 몰비로 혼합하고 공기 분위기 하에서 3℃/min의 승온 속도로 800℃에서 1000℃까지 가열한 후 1000℃에서 10시간 동안 열처리하여 LiNi_{0.66}Co_{0.22}Mn_{0.12}O₂코어를 준비하였다.

[0108] 상기 LiNi_{0.66}Co_{0.22}Mn_{0.12}O₂ 코어 100g을 상기 0.5M NH₄F 수용액 0.1L에 첨가하고 0.5시간 동안 교반하여 미반응물을 모두 침전시킨 후 공침 화합물을 수득하였다.

[0109] 상기 수득된 공침 화합물을 여과하고, 120℃에서 12시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 공침 화합물을 공기 중에서 500℃로 열처리하여, LiF의 코팅층을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 이 때, 상기 LiF의 함량은 LiNi_{0.66}Co_{0.22}Mn_{0.12}O₂ 코어 100중량부에 대해 0.11중량부이었다.

[0110] **실시예 2: 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 LiF로 코팅된 코팅층을 포함하는 양극 활물질**

[0111] NiSO₄, CoSO₄, 및 MnSO₄를 각각 0.66몰, 0.22몰, 및 0.12몰의 몰비로 증류수에 용해하여 2.5M의 NiSO₄·xH₂O(x=6-7)용액, 2.5M의 CoSO₄·xH₂O(x=7)용액, 및 2.5M의 MnSO₄·H₂O용액을 각각 준비하였다. 반응기에서 상기 NiSO₄·xH₂O(x=6-7)용액, CoSO₄·xH₂O(x=7)용액, 및 MnSO₄·H₂O용액을 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 45℃의 항온조에서 상기 혼합액에 6M의 수산화 나트륨 수용액 및 적정량의 암모니아수를 첨가한 후 600rpm의 속도로 교반하였고, pH 11.2에서 8시간 동안 교반을 계속하여 공침물을 얻었다. 상기 공침물을 세척하고 건조하였다. 건조한 공침물에 Li₂CO₃를 1:1의 몰비로 혼합하고 공기 분위기 하에서 3℃/min의 승온 속도로 800℃에서 1000℃까지 가열한 후 1000℃에서 10시간 동안 열처리하여 LiNi_{0.66}Co_{0.22}Mn_{0.12}O₂코어를 준비하였다.

[0112] 상기 LiNi_{0.66}Co_{0.22}Mn_{0.12}O₂ 코어 100g을 상기 1.0M NH₄F 수용액 0.1L에 첨가하고 0.5시간 동안 교반하여 미반응물을 모두 침전시킨 후 공침 화합물을 수득하였다.

[0113] 상기 수득된 공침 화합물을 여과하고, 120℃에서 12시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 공침 화합물을 공기 중에서 500℃로 열처리하여, LiF의 코팅층을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 이 때, 상기 LiF의 함량은 LiNi_{0.66}Co_{0.22}Mn_{0.12}O₂ 코어 100중량부에 대해 0.13중량부이었다.

[0114] **실시예 3: 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 LiF로 코팅된 코팅층을 포함하는 양극 활물질**

[0115] NiSO₄, CoSO₄, 및 MnSO₄를 각각 0.66몰, 0.22몰, 및 0.12몰의 몰비로 증류수에 용해하여 2.5M의 NiSO₄·xH₂O(x=6-7)용액, 2.5M의 CoSO₄·xH₂O(x=7)용액, 및 2.5M의 MnSO₄·H₂O용액을 각각 준비하였다. 반응기에서

상기 $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$) 용액, $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7$) 용액, 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 45 °C의 항온조에서 상기 혼합액에 6M의 수산화 나트륨 수용액 및 적정량의 암모니아수를 첨가한 후 600rpm의 속도로 교반하였고, pH 11.2에서 8시간 동안 교반을 계속하여 공침물을 얻었다. 상기 공침물을 세척하고 건조하였다. 건조한 공침물에 Li_2CO_3 를 1:1의 몰비로 혼합하고 공기 분위기 하에서 3°C/min의 승온 속도로 800°C에서 1000°C까지 가열한 후 1000°C에서 10시간 동안 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어를 준비하였다.

[0116] 상기 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 100g을 상기 2.0M NH_4F 수용액 0.1L에 첨가하고 0.5시간 동안 교반하여 미반응물을 모두 침전시킨 후 공침 화합물을 수득하였다.

[0117] 상기 수득된 공침 화합물을 여과하고, 120°C에서 12시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 공침 화합물을 공기 중에서 500°C로 열처리하여, LiF의 코팅층을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 이 때, 상기 LiF의 함량은 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 100중량부에 대해 0.15중량부이었다.

[0118] **실시예 4: 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 LiF로 코팅된 코팅층을 포함하는 양극 활물질**

[0119] NiSO_4 , CoSO_4 , 및 MnSO_4 을 각각 0.66몰, 0.22몰, 및 0.12몰의 몰비로 증류수에 용해하여 2.5M의 $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$) 용액, 2.5M의 $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7$) 용액, 및 2.5M의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 각각 준비하였다. 반응기에서 상기 $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$) 용액, $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7$) 용액, 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 45 °C의 항온조에서 상기 혼합액에 6M의 수산화 나트륨 수용액 및 적정량의 암모니아수를 첨가한 후 600rpm의 속도로 교반하였고, pH 11.2에서 8시간 동안 교반을 계속하여 공침물을 얻었다. 상기 공침물을 세척하고 건조하였다. 건조한 공침물에 Li_2CO_3 를 1:1의 몰비로 혼합하고 공기 분위기 하에서 3°C/min의 승온 속도로 800°C에서 1000°C까지 가열한 후 1000°C에서 10시간 동안 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어를 준비하였다.

[0120] 상기 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 100g을 상기 0.25M NH_4F 수용액 0.1L에 첨가하고 0.5시간 동안 교반하여 미반응물을 모두 침전시킨 후 공침 화합물을 수득하였다.

[0121] 상기 수득된 공침 화합물을 여과하고, 120°C에서 12시간 동안 건조하였다. 이후 건조된 공침 화합물을 공기 중에서 500°C로 열처리하여, LiF의 코팅층을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 이 때, 상기 LiF의 함량은 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 100중량부에 대해 0.05중량부이었다.

[0122] **비교예 1: 리튬 전이금속 복합 산화물 코어만을 포함하는 양극 활물질**

[0123] NiSO_4 , CoSO_4 , 및 MnSO_4 을 각각 0.66몰, 0.22몰, 및 0.12몰의 몰비로 증류수에 용해하여 2.5M의 $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$) 용액, 2.5M의 $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7$) 용액, 및 2.5M의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 각각 준비하였다. 반응기에서 상기 $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$) 용액, $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7$) 용액, 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 45 °C의 항온조에서 상기 혼합액에 6M의 수산화 나트륨 수용액 및 적정량의 암모니아수를 첨가한 후 600rpm의 속도로 교반하였고, pH 11.2에서 8시간 동안 교반을 계속하여 공침물을 얻었다. 상기 공침물을 세척하고 건조하였다. 건조한 공침물에 Li_2CO_3 를 1:1의 몰비로 혼합하고 공기 분위기 하에서 3°C/min의 승온 속도로 800°C에서 1000°C까지 가열한 후 1000°C에서 10시간 동안 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 의 양극 활물질을 준비하였다.

[0124] **비교예 2: 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 AlF_3 로 코팅된 코팅층을 포함하는 양극 활물질**

[0125] 반응기에 2M의 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액 100mL을 준비하였다. 상기 수용액의 온도를 80°C로 유지시키고, 200rpm으로 교반하면서, 6M의 NH_4F 수용액 100mL를 10ml/min의 속도로 반응기에 투입하였다. 이후, 0.5시간 동안 교반하여 미반응물을 모두 침전시켜 공침 화합물을 수득하였다. 수득된 공침 화합물을 여과하고 120°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 상기 건조된 공침 화합물을 공기 중에서 500°C로 열처리하여 AlF_3 로 코팅된 코팅층을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다. 이 때, 상기 AlF_3 의 함량은 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 100중량부에 대해 0.018중량부이었다.

[0126] (리튬 이차 전지의 제조)

[0127]

실시예 5

[0128]

실시예 1의 양극 활물질, 폴리비닐리덴플루오라이드, 및 도전제로서 카본 블랙(Ketjen black)분말을 92:4:4의 비율로 N-메틸피롤리돈에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 닥터 블레이드법으로 12 μ m 두께의 알루미늄 호일 위에 코팅한 후 건조하여 양극 극판을 만들고, 추가로 진공 건조시켜 지름 14mm의 코인 타입의 반전지를 제조하였다.

[0129]

셀 제조시 대극(counter electrode)으로는 금속 리튬을 사용하였으며, 세퍼레이터로 미세다공성 폴리프로필렌 세퍼레이터(Celgard 3501)를 사용하고, 전해질로는 에틸렌 카보네이트:디에틸렌 카보네이트(EC:DEC)를 (3:7의 부피비)의 혼합용매에 1.3M LiPF₆가 용해된 것을 사용하였다.

[0130]

실시예 6~8

[0131]

실시예 1의 양극 활물질 대신 실시예 2~4의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 코인 타입의 반전지를 제조하였다.

[0132]

비교예 3~4

[0133]

상기 실시예 1의 양극 활물질 대신 비교예 1~2의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 코인 타입의 반전지를 제조하였다.

[0134]

(양극 활물질의 표면 특성 분석)

[0135]

분석예 1: SEM 사진

[0136]

실시예 1 및 비교예 1~2에서 제조된 양극 활물질의 표면을 주사전자현미경(SEM, Sirion200, FEI사 제조)으로 관찰하여, 그 결과를 도 1 내지 도 3에 나타내었다.

[0137]

도 1을 참조하면, 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 주사전자현미경 사진으로, 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 LiF 입자가 점재하는 형태의 코팅층이 형성되어 있음을 알 수 있다.

[0138]

도 2 및 도 3을 참조하면, 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면 및 AlF₃ 코팅층은 비교적 매끄러운 표면을 가지고 있음을 알 수 있다.

[0139]

분석예 2: XPS 분석

[0140]

실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 약 0.2mm² 면적의 표면에 대해 Thermo Electron Corporation ESCA Lab 250을 이용하여 챔버 압력(chamber pressure)을 8 \times 10⁻¹⁰ mbar로 유지하면서 단색 Al-K α X-ray(1486.9eV)의 XPS로 분석하였다. 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0141]

도 5를 참조하면, 685.1eV의 결합에너지(binding energy)에서 F1s의 피크가 형성됨을 알 수 있으며, 이로써 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 표면에 LiF의 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0142]

분석예 3: 리튬 전이금속 복합 산화물 코어 표면에 잔류하는 Li 함유 불순물의 함량 분석

[0143]

실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 양극 활물질 30g과 증류수 100g을 마그네틱바가 담긴 용기에 넣고 30분간 교반하여 용액을 얻었다. 상기 용액에 0.1N HCl용액을 가하면서, pH 적정을 수행하여 pH가 3 이하의 값에 도달할 때 종료하였고, 유속은 적정이 약 20~30분이 소요되도록 조절하였다.

[0144]

이 때, 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 제조된 양극 활물질로, LiNi_{0.66}Co_{0.22}Mn_{0.12}O₂ 코어 표면에 잔류하는 Li 함유 불순물, 즉 Li₂CO₃ 및 LiOH의 함량을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0145]

구분	LiNi _{0.66} Co _{0.22} Mn _{0.12} O ₂ 코어 100중량부에 대한 Li ₂ CO ₃ 의 함량(중량부)	LiNi _{0.66} Co _{0.22} Mn _{0.12} O ₂ 코어 100중량부에 대한 LiOH의 함량(중량부)
실시예 1	0.18	0.07
실시예 2	0.16	0.06
실시예 3	0.14	0.05
비교예 1	0.24	0.16

비교예 2	0.27	< 0.0000001
-------	------	-------------

[0146] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1~3에서 제조된 양극 활물질에 포함된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 표면에 잔류하는 Li 함유 불순물의 함량이 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 100중량부에 대해 각각 0.25중량부, 0.22중량부, 및 0.19중량부임을 확인할 수 있다.

[0147] 이로써, 실시예 1~3에서 제조된 양극 활물질에 포함된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 표면에 잔류하는 Li 함유 불순물의 함량은 비교예 1~2에서 제조된 양극 활물질에 포함된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 표면에 잔류하는 Li 함유 불순물의 함량에 비해 낮음을 알 수 있다.

[0148] 또한, 실시예 1~3에서 제조된 양극 활물질에 포함된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 표면에 잔류하는 Li 함유 불순물의 함량은 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.12}\text{O}_2$ 코어 100중량부에 대해 0.25중량부 이하임을 알 수 있다.

[0149] (리튬 이차 전지의 성능 평가)

[0150] **평가예 1: 수명 특성 평가**

[0151] 실시예 5 및 비교예 3~4의 코인 타입의 반전지 두 개를 조립한 코인 타입의 전(全)전지에 대하여 상온에서 화성(formation) 충방전을 1번 수행하였다. 화성 단계에서는 상기 리튬 이차 전지에 대하여 0.1C로 4.3V에 도달할 때까지 충전을 실시하였다. 그런 다음 0.1C로 3.0V에 도달할 때까지 정전류 방전을 수행하였다.

[0152] 이어서, 1C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 1C로 3.0V에 도달할 때까지 방전을 실시하여 방전 용량을 측정하였다. 이와 같은 충전 및 방전을 반복하여 수명 특성을 평가하였다.

[0153] 상기 전지에 대해서 각 사이클에서의 방전 용량 및 100th 사이클에서의 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 6 및 하기 표 2에 나타내었다.

[0154] 상기 측정결과로부터 '정규화된 용량', 즉, '용량유지율'을 계산하였다. 상기 용량유지율(% , capacity retention)은 각각 하기 수학적 1)에서와 같이 얻어진다.

[0155] [수학적 1]

[0156]
$$\text{용량유지율}(\%) = 100^{\text{th}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}$$

표 2

구분	1 st 사이클에서의 방전용량(mAh)	100 th 사이클에서의 방전용량(mAh)	용량유지율(%)
실시예 5	170	160.26	94.27
비교예 3	176	161.88	91.98
비교예 4	171	158.29	92.57

[0158] 도 6 및 상기 표 2를 참조하면, 실시예 5의 코인 타입의 반전지 두 개를 조립한 코인 타입의 전(全)전지가 비교예 3~4의 코인 타입의 반전지 두 개를 조립한 코인 타입의 전(全)전지에 비해 용량 유지율이 향상되었다. 이로부터, 실시예 5의 리튬 이차 전지의 수명 특성이 비교예 3~4의 리튬 이차 전지의 수명 특성에 비해 우수함을 알 수 있다.

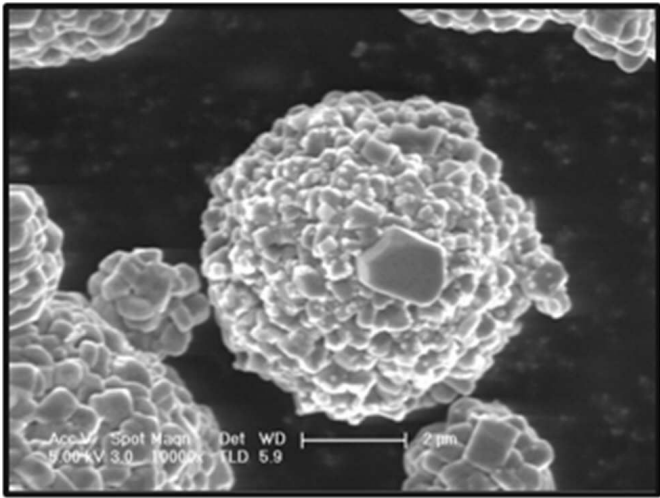
[0159] 이상을 통해 본 발명의 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

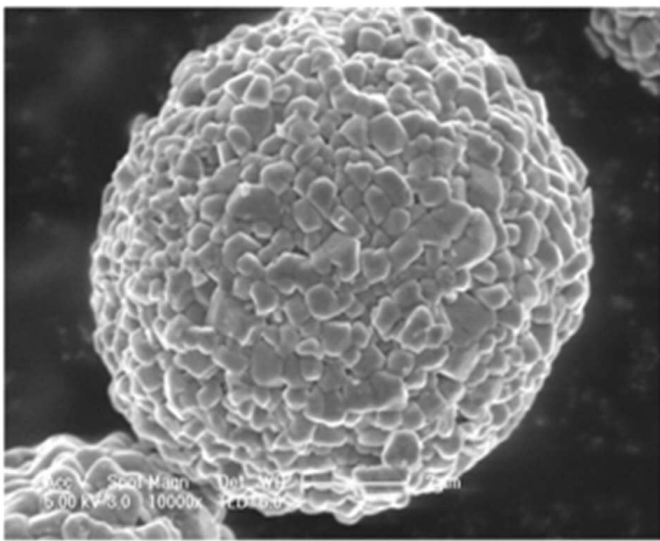
- [0160] 100: 리튬전지, 112: 음극, 113: 세퍼레이터,
 114: 양극, 120: 전지 용기, 140: 봉입 부재

도면

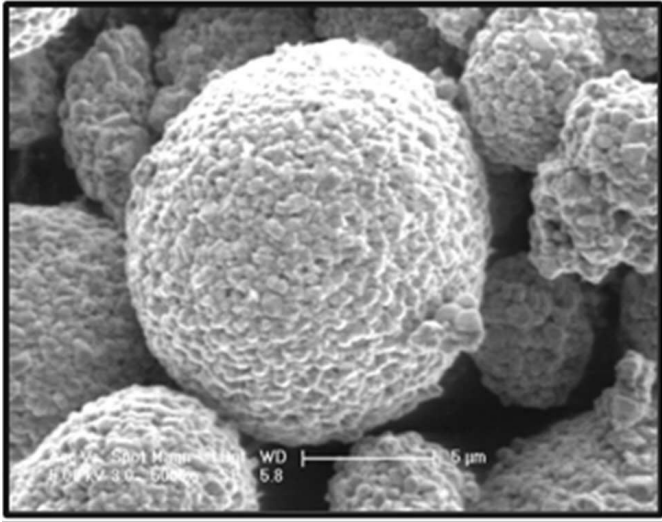
도면1



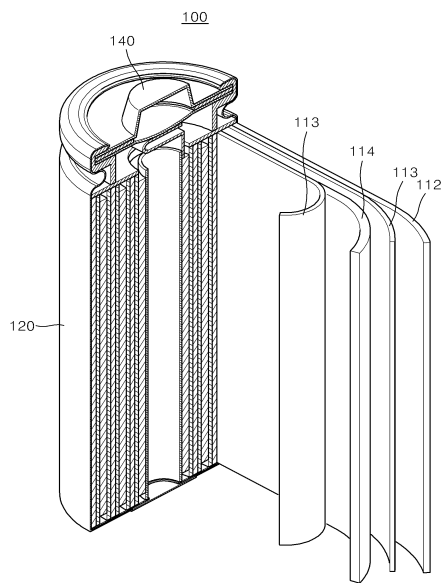
도면2



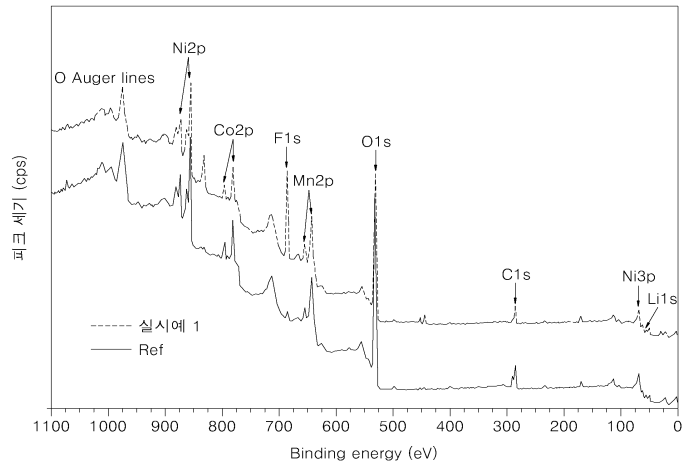
도면3



도면4



도면5



도면6

