

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.	(45) 공고일자	2006년10월17일
HO1M 4/58 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0635741
HO1M 4/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2006년10월11일

(21) 출원번호	10-2004-0098870	(65) 공개번호	10-2006-0059715
(22) 출원일자	2004년11월29일	(43) 공개일자	2006년06월02일

(73) 특허권자            삼성에스디아이 주식회사  
                              경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자                임태식  
                              서울특별시 강남구 도곡2동 대림아크로텔 1717호

박상목  
경기 용인시 기흥읍 신갈리 435-42 상미동지아파트 1-413

김유미  
충청남도 천안시 두정동 극동늘푸른아파트 111동 401호

이형복  
서울특별시 송파구 가락본동 금호아파트 107-1204

김광섭  
충청남도 천안시 성성동 신방동향촌현대아파트 304동 1502호

(74) 대리인                서만규  
                              서경민

(56) 선행기술조사문헌	
JP10236826 A	JP2003221234 A
KR1020040058667 A	KR1020050114516 A
* 심사관에 의하여 인용된 문헌	

심사관 : 손중태

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 복수의 미세 입자가 응집된 리튬 코발트 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 형성되는 리튬 니켈계 화합물 층을 포함한다.

대표도

도 2

색인어

리튬 이차 전지, 양극 활물질, 다중층

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 일 실시예로서 나타낸 리튬 이차 전지의 단면도.

도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 X-선 회절 피크를 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 용량이 크고, 고율 충방전 특성이 우수하며, 충방전 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그 제조방법, 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화가 급속하게 진전됨에 따라서 이들의 구동 전원으로 사용되는 전지의 소형화 및 고용량화에 대한 필요성이 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 작동 전압이 3.6V 이상으로서, 휴대용 전자 기기의 전원으로 많이 사용되고 있는 니켈-카드뮴 전지나, 니켈-수소 전지보다 3배나 높고, 단위 중량당 에너지 밀도가 높다는 측면에서 급속하게 신장되고 있는 추세이다.

리튬 이차 전지는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입(intercalation)/탈리(deintercalation)될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다. 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 삽입/탈리 가능한 물질을 양극과 음극의 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다.

양극 활물질로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{LiMnO}_2$  등의 복합 금속 산화물 또는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등의 Mn계 양극 활물질은 합성하기도 쉽고, 값이 비교적 싸며, 환경에 대한 오염도 적어 매력에 있는 물질이기는 하지만, 용량이 작다는 단점을 가지고 있다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 양호한 전기 전도도와 높은 전지 전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이며, 현재 Sony 등에서 상업화되어 시판되고 있는 대표적인 양극 활물질이나, 가격이 비싸다는 단점이 있다.  $\text{LiNiO}_2$ 는 위에서 언급한 양극 활물질 중 가장 값이 싸며, 가장 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 합성하기 어려우며 고온에서 불안정하다는 단점이 있다.

이러한 양극 소재의 개선 중의 하나로 미국특허 제5,292,601호에는  $\text{LiCoO}_2$ 의 성능을 개선시킨 활물질로서  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (M은 Co, Ni 및 Mn 중 하나 이상의 원소이고, x는 0.5 내지 1임)가 기재되어 있다. 미국특허 제5,705,291호에는 보론 옥사이드, 보론산, 리튬 하이드록사이드, 알루미늄 옥사이드, 리튬 알루미늄네이트, 리튬 메타보레이트, 실리콘 디옥사이드, 리튬 실리케이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는 조성물과 리티에이티드 인터칼레이션 화합물(lithiated intercalation compound)을 혼합하고, 이를 400°C 이상의 온도로 소성하여 상기 리티에이티드 인터칼레이션 화합물 표면을 산화물로 코팅하는 내용이 기술되어 있다.

최근 전자 기기가 소형화 및 경량화됨에 따라 점점 고용량, 전력량 특성 및 사이클 수명 특성이 우수한 전지에 대한 요구가 증대되고 있다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 고용량이며, 고율 충방전 특성과 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 복수의 미세 입자가 응집된 리튬 코발트 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 리튬 코발트 화합물 코어의 표면에 형성되는 리튬 니켈계 화합물 층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

본 발명은 또한 코발트계 전구체의 미세 입자를 용매에 첨가하여 코발트계 전구체 용액을 형성하는 단계; 상기 코발트계 전구체 용액에 니켈계 전구체를 첨가하여 복수의 미세 입자가 응집된 코발트계 전구체 표면에 니켈계 전구체를 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 전구체 분말을 리튬염과 혼합하여 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

최근 각종 전자기기의 소용량화 및 경량화 추세에 따라 리튬 이차 전지에 사용되는 활물질의 용량을 높이기 위한 여러 가지 물질이 개발되고 있으나, 활물질 입자의 대부분이 동일한 성분 및 구조를 가지고 있으며, 특수한 목적으로 피막을 형성시키는 경우에도 활물질로서 역할을 하지 못하는 물질을 사용하는 경우가 많았다.

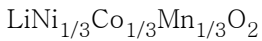
종래에 고용량 활물질로 개발된 리튬 니켈계 활물질, 예를 들면  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 의 경우 열적 안정성이 뛰어나고, 단위 무게당 용량도 기존의 활물질보다 월등하게 높으나, 첫 번째 충방전 시 비가역용량이 크고, 고율 특성이 나쁘며, 물질 자체의 밀도가 낮아 단위 부피당 에너지 밀도를 높이는 데 어려움이 있어 대량생산에 적용되지 못하였다.

현재 상용화되어 있는  $\text{LiCoO}_2$ 를 사용한 리튬 이차 전지는,  $\text{LiCoO}_2$ 결정의 층상구조 중으로의 리튬 삽입에 의해 방전되고, 층상 구조로부터의 리튬 탈리에 의해 충전된다. 이 때문에, 전지의 방전용량은 탈삽입되는 리튬의 양에 의해 결정된다. 그리고,  $\text{LiCoO}_2$ 의 층상 구조는  $\text{CoO}_2$ 의 층간에 리튬이 기둥이 되어 받치고 있는 것으로 간주할 수 있지만,  $\text{LiCoO}_2$ 를 사용한 리튬 이차 전지는, 충전 시에 기둥인 리튬이 탈리되어 층상 구조가 변형되기 쉬운 불안정한 상태를 취하기 때문에, 그 후에 방전해서 리튬을 삽입해도 층상구조로 복원 불가능한 결함이 생기기 쉽다. 이 때문에,  $\text{LiCoO}_2$ 를 사용한 리튬 이차 전지는 충방전 사이클을 거치면서 방전용량이 서서히 저하되기 쉬우며, 그 결과 사이클 특성이 낮아지기 쉽다. 또한, 리튬의 탈삽입은  $\text{LiCoO}_2$  결정 표면에서 행해지기 때문에, 층상구조 중의 리튬의 결정표면으로의 확산 속도가 레이트 특성을 결정하는 하나의 요인으로 되고 있다.  $\text{LiCoO}_2$ 를 사용한 리튬 이차 전지는, 층상구조에 붕괴가 생겨 외관상의 리튬의 확산속도가 저하되어 레이트 특성이 저하되기 쉽다. 또한, 고전압에서 충전하면 저전압의 경우보다 리튬이 더 누출되어  $\text{LiCoO}_2$ 의 층상구조가 더 붕괴되기 쉬워지기 때문에,  $\text{LiCoO}_2$ 를 사용한 리튬 이차 전지는 고전압에서 가역적으로 충방전을 반복하는 것이 어렵다. 따라서  $\text{LiCoO}_2$ 는 고용량을 얻기 위해 사용 전압을 높였을 경우, 구조의 불안정으로 전해액과 반응하여 전지의 안정성에 문제가 발생할 수 있고, 표면 특성으로 인하여 전지의 수명 특성이 열화될 수 있다.

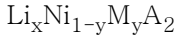
복수의 미세 입자가 응집된 리튬 코발트 화합물을 포함하는 코어; 및 상기 리튬 코발트 화합물 코어의 표면에 형성되는 리튬 니켈계 화합물 층을 포함하는 본 발명의 양극 활물질은 고전압 영역에서 발생하는 리튬 코발트 화합물의 문제점을 해결할 수 있으며, 고용량이며 양호한 고율 충방전 특성과 사이클 수명 특성을 나타내며, 여러 활물질의 조합을 통하여 1가지 활물질로는 얻을 수 없는 특성을 얻을 수 있다.

상기 코어의 표면에 형성되는 리튬 니켈계 화합물은 하기 화학식 1 내지 8로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 것이 바람직하다.

[화학식 1]



[화학식 2]



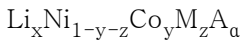
[화학식 3]



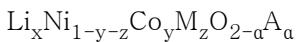
[화학식 4]



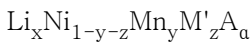
[화학식 5]



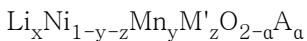
[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 식에서,  $0.90 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 \leq a \leq 2$ 이고, 여기서 y와 z는 동시에 0.5일 수 없으며, M은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.)

본 발명의 양극 활물질의 코어를 이루는 리튬 코발트 화합물로는  $\text{LiCoO}_2$ 가 사용될 수 있다.

본 발명의 양극 활물질의 코어는 복수의 미세 입자가 응집된 리튬 코발트 화합물로 구성되며, 상기 미세 입자의 평균 입도는 0.1 내지  $2\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

상기 코어의 평균 입도는 1 내지  $100\mu\text{m}$ 이며, 바람직하게는 1 내지  $50\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 1 내지  $20\mu\text{m}$ 이다. 평균 입도가 너무 작으면 전지의 사이클 수명 특성이 저하되고 안정성에 문제가 생길 수 있으며, 평균 입도가 너무 크면 전지의 내부 저항이 커져 방전 특성이 저하될 우려가 있다.

상기 리튬 니켈 화합물 층의 두께는 1 내지  $100\text{nm}$ 인 것이 바람직하며, 1 내지  $50\text{nm}$ 인 것이 더욱 바람직하다. 표면에 형성된 리튬 니켈 화합물 층의 두께가  $1\text{nm}$  미만이면, 리튬 니켈 화합물로 코팅함에 따른 효과가 미비하며, 두께가  $100\text{nm}$ 를 초과하면, 코팅 층의 두께가 너무 두꺼워 바람직하지 않다.

본 발명의 양극 활물질의 제조방법은 코발트계 전구체의 미세 입자를 용매에 첨가하여 코발트계 전구체 용액을 형성하는 단계; 상기 코발트계 전구체 용액에 니켈계 전구체를 첨가하여 복수의 미세 입자가 응집된 코발트계 전구체 표면에 니켈계 전구체를 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 전구체 분말을 리튬염과 혼합하여 열처리하는 단계를 포함한다.

본 발명에서 코발트계 전구체 용액은 본 발명의 양극 활물질의 코어를 형성하는 코발트계 전구체의 미세 입자를 유기 용매 또는 물에 첨가하여 사용한다. 상기 코발트계 전구체로는 코발트 옥사이드( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), 코발트 카보네이트( $\text{CoCO}_3$ ) 등이 사용될 수 있다. 상기 유기 용매로는 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올, 헥산, 클로로포름, 테트라히드로푸란, 에테르, 메틸렌 클로라이드, 아세톤 등이 있다.

상기 코발트계 전구체 용액을 교반하면서 니켈계 전구체를 첨가하면, 니켈계 전구체의 침전물이 복수의 미세 입자가 응집된 코발트계 전구체 표면에 코팅된다.

상기 니켈계 전구체로는 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속염 또는 상기 금속들의 공침염, 예컨대 상기 금속의 수산화물, 산화물, 질산염 및 유기산염을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 금속염 또는 금속들의 공침염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수도 있다. 이들의 혼합비는 얻고자 하는 니켈계 화합물에 따라 소정 당량비로 혼합한다. 상기 금속염 또는 상기 금속들의 공침염으로는 니켈염, 망간염, 알루미늄염, 니켈망간염, 니켈코발트염, 망간코발트염, 니켈코발트망간염 등을 사용할 수 있다. 니켈망간염은 니켈염과 망간염을 공침 방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트, 니켈 아세테이트 등이 사용될 수 있고, 망간염으로는 망간 아세테이트, 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있으며, 니켈코발트망간염으로는 니켈코발트망간 카보네이트, 니켈코발트망간 옥사이드 등을 사용할 수 있다. 불소염으로는 망간 플루오라이드, 리튬 플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 황염으로는 망간 설펜아이드, 리튬 설펜아이드 등을 사용할 수 있고, 인염으로는  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 사용할 수 있다. 상기 금속염, 금속들의 공침염, 불소염, 황염, 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

상기 복수의 미세 입자가 응집된 코발트계 전구체 표면에 니켈계 전구체가 코팅된 분말을 리튬염과 혼합하여 산소 또는 공기 분위기 하에서 200 내지 800°C의 온도에서 1 내지 20시간 열처리하여 본 발명의 양극 활물질을 제조한다.

상기 리튬염으로는 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트, 또는 리튬 아세테이트를 사용할 수 있다.

본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극, 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극, 및 비수성 전해액을 포함한다.

상기 양극은 양극 활물질 층과 양극 집전체로 구성된다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더 및 도전재 등을 용매 중에 혼합, 분산시켜 얻은 양극 활물질 슬러리를 양극 집전체에 도포하고, 그것을 건조 및 롤러 프레스기 등으로 압연하여 형성된다.

상기 음극도 음극 활물질 층과 음극 집전체를 포함한다. 음극 활물질 층은 음극 활물질과 바인더를 용매에 혼합, 분산시켜 얻은 음극 활물질 슬러리를 음극 집전체에 도포하고, 그것을 건조 및 압연하여 형성된다. 상기 음극 활물질에도 도전재가 포함될 수 있다.

음극 활물질로는 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 물질이 사용될 수 있으며, 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등의 탄소 재료, 리튬 금속, 리튬 합금 등이 사용될 수 있다. 예를 들면, 결정질 탄소로는 하드카본, 코크스, 1500°C 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비즈(MCMB), 메조페이스피치계 탄소섬유(MPCF) 등이 있다. 결정질 탄소로는 흑연계 재료가 있으며, 구체적으로는 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MCF 등이 있다. 리튬 합금으로는 리튬과 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐과의 합금이 사용될 수 있다.

양극 또는 음극에 사용되는 도전재로는 특히 한정되지 않으나, 인조 흑연, 천연 흑연 등의 흑연계, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 씨멀 블랙, 채널 블랙 등의 카본 블랙계, 탄소섬유, 금속섬유 등의 도전성 섬유류, 동, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속분말, 산화티탄 등의 도전성 금속산화물, 또는 폴리 아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 등의 전도성 고분자를 단독 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 도전재의 첨가량은 전극 활물질에 대하여 0.1 내지 10중량%가 바람직하고, 1 내지 5중량%인 것이 더 바람직하다. 도전재의 함량이 0.1중량% 보다 적으면 전기화학적 특성이 저하되고, 10중량%를 초과하면 중량 당 에너지 밀도가 저하된다.

양극 또는 음극에 사용되는 바인더는 활물질의 페이스트화, 활물질의 상호 접촉, 집전체와의 접촉, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충효과 등의 역할을 하는 물질로서, 예를 들면 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(P(VdF/HFP)), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등이 사용될 수 있다. 상기 바인더의 함량은 전극 활물질에 대하여 1 내지 10중량%인 것이 바람직하다. 상기 바인더의 함량이 1중량% 미만이면 바인더의 함량이 너무 적어서 전극 활물질과 집전체와의 접착력이 불충분하고 10중량%를 초과하면 접착력은 좋아지지만 전극 활물질의 함량이 그만큼 감소하여 전지용량을 고용량화 하는데 불리하다.

양극 활물질 또는 음극 활물질과 바인더 등을 혼합 분산시킬 때 사용되는 용매로는 비수용매 또는 수계용매를 사용할 수 있다. 비수용매로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N,N-디메틸아미노프로필아민, 에틸렌옥사이드, 테트라히드로푸란 등을 들 수 있다.

양극 집전체로는 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄 또는 이들의 합금, 알루미늄 또는 스테인레스강의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은을 표면 처리시킨 것 등을 사용할 수 있고, 이들 중 알루미늄 또는 알루미늄 합금이 바람직하다.

음극 집전체로는 스테인레스강, 니켈, 구리, 티탄 또는 이들의 합금, 구리 또는 스테인레스강의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은을 표면 처리시킨 것 등을 사용할 수 있고, 이들 중 구리 또는 구리 합금이 바람직하다.

상기 양극 및 음극 집전체의 형태로는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등을 들 수 있다.

상기 비수성 전해액은 리튬염과 비수성 유기 용매를 포함하며, 충방전 특성 개량, 과충전방지 등을 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

상기 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임),  $\text{LiCl}$ , 및  $\text{LiI}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.

상기 비수성 유기 용매는 카보네이트, 에스테르, 또는 에테르를 포함할 수 있다. 유기용매는 이온의 해리도를 높여 이온의 전도도를 원활하게 하기 위해 유전율(극성)이 크고 저점도를 갖는 것을 사용해야 하는데, 일반적으로는 고유전율, 고점도를 갖는 용매와 저유전율, 저점도를 갖는 용매로 구성된 두 가지 이상의 혼합용매를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 비수성 유기용매 중 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 선형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타날 수 있다.

상기 환형 카보네이트로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐리덴 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있다. 유전율이 높은 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트가 바람직하며, 음극 활물질로 인조 흑연이 사용되는 경우에는 에틸렌 카보네이트가 바람직하다.

상기 선형 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸프로필 카보네이트(EPC) 등이 사용될 수 있다. 점도가 낮은 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트가 바람직하다.

상기 에스테르는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 또는  $\gamma$ -부티로락톤(GBL),  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\delta$ -발레로락톤, 및  $\epsilon$ -카프로락톤 등이 사용될 수 있고, 상기 에테르는 테트라히드로푸란 또는 2-메틸테트라히드로푸란 등이 사용될 수 있다.

상기 비수성 유기 용매는 또한 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌(mesitylene) 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다. 방향족 탄화수소계 유기 용매를 포함하는 전해액에서 카보네이트 용매/방향족 탄화수소계 유기 용매의 부피비가 1:1 내지 30:1 인 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해액의 성능이 바람직하게 나타날 수 있다.

리튬 이차 전지는 양극 및 음극 사이에 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공하는 세퍼레이터를 포함할 수 있으며, 이러한 세퍼레이터로는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것을 사용할 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름을 사용할 수도 있다.

도 1은 본 발명의 일 실시예로서 나타낸 각형 타입의 리튬 이차 전지의 단면도이다.

도 1을 참조하면, 리튬 이차 전지는 양극(13), 음극(15) 및 세퍼레이터(14)로 구성되는 전극조립체(12)를 전해액과 함께 캔(10)에 수납하고, 이 캔(10)의 상단부를 캡조립체(20)로 밀봉함으로써 형성된다. 상기 캡조립체(20)는 캡플레이트(40)와 절연플레이트(50)와 터미널플레이트(60) 및 전극단자(30)를 포함하여 구성된다. 상기 캡조립체(20)는 절연케이스(70)와 결합되어 캔(10)을 밀봉하게 된다.

상기 캡플레이트(40)의 중앙에 형성되어 있는 단자통공에는 전극단자(30)가 삽입된다. 상기 전극단자(30)가 단자통공에 삽입될 때는 전극단자(30)와 캡플레이트(40)의 절연을 위하여 전극단자(30)의 외면에 튜브형 개스킷(46)이 결합되어 함께 삽입된다. 상기 캡조립체(20)가 상기 캔(10)의 상단부에 조립된 후 전해액주입공(42)을 통하여 전해액이 주입되고 전해액주입공(42)은 마개(43)에 의하여 밀폐된다.

상기 전극단자(30)는 상기 음극(15)의 음극탭(17) 또는 상기 양극(13)의 양극탭(16)에 연결되어 음극단자 또는 양극단자로 작용하게 된다.

본 발명의 리튬 이차 전지가 상기 형상으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 양극 활물질을 포함하며 전지로서 작동할 수 있는 원통형, 파우치 등 어떠한 형상도 가능한 당연하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

### 실시예 1

200ml의 에탄올에 평균 입도가 0.1 내지 2 $\mu$ m인 CoCO<sub>3</sub> 100g을 첨가하여 코발트계 전구체 용액을 제조하였다. 침전 방법에 의하여 화학양론비로 니켈 하이드록사이드와 망간 하이드록사이드와 코발트 하이드록사이드를 침전시켜 [Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O를 제조한 후, 상기 에탄올 용액에 첨가하고 교반하여, CoCO<sub>3</sub> 분말 표면에 [Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O가 골고루 코팅되도록 하였다. 용매를 제거한 후, CoCO<sub>3</sub> 표면에 [Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O가 코팅된 분말을 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 1:1의 몰비로 혼합하고, 산소 분위기하 800 $^{\circ}$ C에서 5시간 소성한 후 냉각시켜, 0.1 내지 2 $\mu$ m의 미세 입자가 응집된 LiCoO<sub>2</sub> 표면에 Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> 층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

상기 양극 활물질, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 및 카본 도전제(슈퍼 P)를 92:4:4의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈 용매 중에서 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께 15 $\mu$ m의 알루미늄 포일에 코팅하고 건조, 압연하여 양극을 제조하였다.

인조흑연을 카르복시메틸 셀룰로오스 수용액에 현탁시키고, 스티렌-부타디엔 고무 바인더를 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 10 $\mu$ m의 구리 포일에 코팅하고, 건조, 압연하여 음극을 제조하였다.

위와 같이 제조된 양극 및 음극과 두께 16 $\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 권취 및 압축하여 각형 캔에 삽입하였다. 상기 캔에 전해질을 첨가하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해질로는 1M LiPF<sub>6</sub>이 용해된 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 및 플루오로벤젠 혼합용액(3:5:1:1 부피비)을 사용하였다.

실시예 2

0.1 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 미세 입자가 응집된 LiCoO<sub>2</sub> 표면에 LiNi<sub>0.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 층이 형성된 양극 활물질을 제조하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

실시예 3

0.1 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 미세 입자가 응집된 LiCoO<sub>2</sub> 표면에 LiNi<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.002</sub>O<sub>2</sub> 층이 형성된 양극 활물질을 제조하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

실시예 4

0.1 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 미세 입자가 응집된 LiCoO<sub>2</sub> 표면에 LiNi<sub>0.66</sub>Mn<sub>0.25</sub>Al<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 층이 형성된 양극 활물질을 제조하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

실시예 5

0.1 내지 2 $\mu\text{m}$ 의 미세 입자가 응집된 LiCoO<sub>2</sub> 표면에 LiNi<sub>0.66</sub>Mn<sub>0.25</sub>Al<sub>0.05</sub>Mg<sub>0.05</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> 층이 형성된 양극 활물질을 제조하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

비교예 1

양극 활물질로 LiCoO<sub>2</sub>를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

비교예 2

양극 활물질로 LiNiO<sub>2</sub>를 사용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

- XRD(X-Ray Diffractometer) 분석

실시예 1에 따라 제조된 양극 활물질의 X-선 회절 피크를 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1에 의하여 제조된 양극 활물질에는 Ni에 기인하는 회절 피크의 존재를 확인할 수 있었다.

- 전지의 성능 평가

전지의 방전특성을 평가하기 위하여, 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 리튬 이차 전지에 대하여 정전류-정전압 조건하에서 0.5C(82mA)에서 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후, 방전을 0.2C, 0.5C, 및 1C에서 2.7V까지 방전을 행하고, 방전 용량을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

수명특성을 평가하기 위하여, 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 리튬 이차 전지에 대하여 정전류-정전압 조건하에서 1C에서 4.2V의 충전 전압으로 충전한 후 정전류 조건하에서 1C에서 2.7V까지 방전하였다. 상기 충방전을 300사이클 행하고 용량 유지율(%)[(300사이클째의 방전용량)/(1사이클째의 방전용량)\*100]을 산출하여 하기 표 1에 기재하였다.

**[표 1]**



	방전용량 (mAh/g)			300사이클째 용량 유지율 (%)
	0.2C	0.5C	1C	
실시예 1	147.5	145.3	144.8	92.3
실시예 2	175.3	170.8	168.7	88.6
비교예 1	145.6	142.5	140.8	88.6
비교예 2	175.3	165.2	160.4	80.4

상기 표 1에 나타난 것과 같이, 실시예 1 내지 2의 양극 활물질을 이용한 전지는 방전 용량 특성이 저율과 고율에서 모두 우수한 것으로 나타났으며, 사이클 수명 특성도 우수하게 나타나는 것을 알 수 있다.

**발명의 효과**

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 코발트 화합물 코어 표면에 리튬 니켈계 화합물 층이 형성되어 있어 우수한 고율 충방전 특성과 사이클 수명 특성을 나타낸다. 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 이용한 전지는 충방전 사이클 진행에 따른 우수한 전력 특성을 발휘할 수 있다.

본 발명에 대해 상기 실시예를 참고하여 설명하였으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명에 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1.**

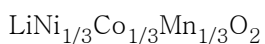
복수의 미세 입자가 응집된 리튬 코발트 화합물을 포함하는 코어; 및

상기 코어의 표면에 형성되는 리튬 니켈계 화합물 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 2.**

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈계 화합물은 하기 화학식 1 내지 8의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

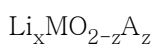
[화학식 1]



[화학식 2]



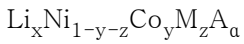
[화학식 3]



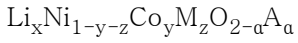
[화학식 4]



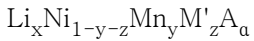
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



[화학식 8]



(상기 식에서,  $0.90 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 \leq a \leq 2$ 이고, 여기서  $y$ 와  $z$ 는 동시에 0.5일 수 없으며, M은 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, Sr, V, Sc, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, M'은 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소임.)

### 청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 코발트 화합물은  $\text{LiCoO}_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 미세 입자는 평균 입도가 0.1 내지  $2\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 5.

제 1 항에 있어서, 상기 코어의 평균 입도가 1 내지  $100\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 6.

제 5 항에 있어서, 상기 코어의 평균 입도가 1 내지  $50\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 7.

제 5 항에 있어서, 상기 코어의 평균 입도가 1 내지  $20\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 니켈 화합물 층의 두께는 1 내지 100nm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 9.

제 8 항에 있어서, 상기 리튬 니켈 화합물 층의 두께는 1 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

### 청구항 10.

코발트계 전구체의 미세 입자를 용매에 첨가하여 코발트계 전구체 용액을 형성하는 단계;

상기 코발트계 전구체 용액에 니켈계 전구체를 첨가하여 복수의 미세 입자가 응집된 코발트계 전구체 표면에 니켈계 전구체를 코팅하는 단계; 및

상기 코팅된 전구체 분말을 리튬염과 혼합하여 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 11.

제 10 항에 있어서, 상기 코발트계 전구체는 코발트 옥사이드 또는 코발트 카보네이트임을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 12.

제 10 항에 있어서, 상기 니켈계 전구체는 Al, Ni, Co, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속염 또는 상기 금속들의 공침염을 단독 또는 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 13.

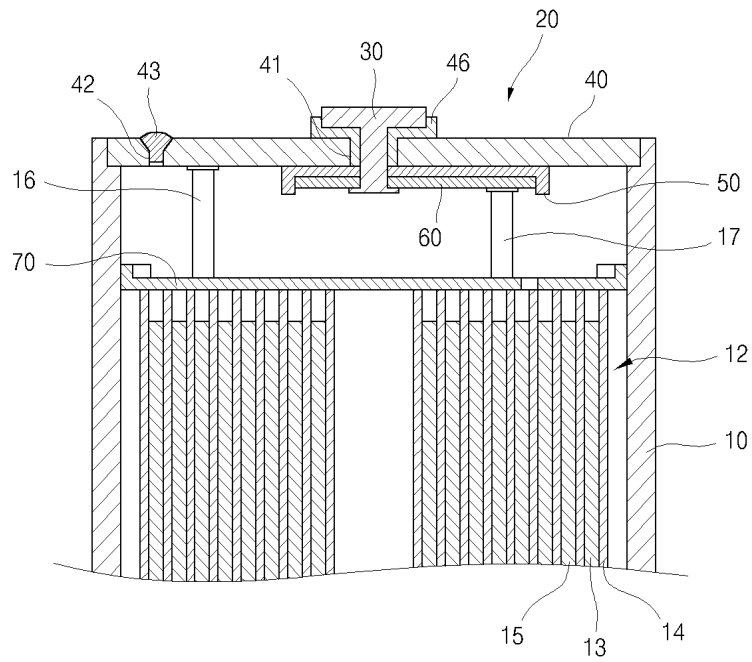
제 12 항에 있어서, 불소염, 황염 또는 인염을 함께 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 14.

제 10 항에 있어서, 상기 열처리 공정은 산소 또는 공기 분위기 하에서 200 내지 800℃의 온도에서 실시하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

도면

도면1



도면2

