(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0023861
(43) 공개일자 2014년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) *H01M 4/42* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0097491
(22) 출원일자 2013년08월16일
심사청구일자 2013년08월16일
(30) 우선권주장
1020120090348 2012년08월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(주)오렌지파워
대전광역시 유성구 테크노2로 187 ,102(용산동, 미건테크노월드)
(72) 발명자
이상영
강원도 춘천시 퇴계로 220-20 현대3차아파트 307동 601호
이은호
강원도 강릉시 가작로 71 교동부영6단지아파트 604동 207호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태선

전체 청구항 수 : 총 15 항

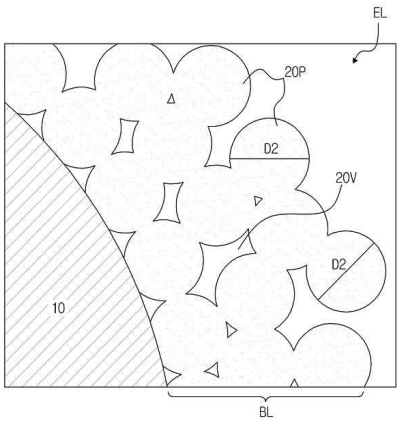
(54) 발명의 명칭 **양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양극 활물질 코어; 및 상기 양극 활물질 코어에 형성되는 안티몬 아연 산화물, 안티몬 주석 산화물 또는 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상으로 형성된 도전성 장벽층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

본 발명에 의한 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 상기 도전성 장벽층이 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 양극 활물질 코어를 연통시키는 기공을 갖는 것을 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1b



(72) 발명자

조주현

경상북도 영주시 지천로124번길 9 (휴천동) 3/5

박장훈

경기도 군포시 수리산로 102 설악아파트 855동 402호

김재규

대전 유성구 배울2로 42, 501동 702호 (관평동, 신동아파밀리에)

김철환

대전광역시 서구 문정로10번길 39, 103동 1102호 (탄방동, 개나리아파트)

홍영진

대전 유성구 구즉로 16, 101동 803호 (송강동, 한마을아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

양극 활물질 코어; 및

상기 양극 활물질 코어 상에 안티몬 아연 산화물, 안티몬 주석 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상으로 형성된 도전성 장벽층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질이며,

상기 도전성 장벽층은 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 양극 활물질 코어를 연통시키는 기공을 포함하는 양극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 안티몬 아연 산화물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[화학식 1] $(ZnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

[화학식 2] $(ZnO_2)x(Sb_2O_5)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 안티몬 주석 산화물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

[화학식 3] $(SnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

[화학식 4] $(SnO_2)x(Sb_2O_5)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 도전성 장벽층은 상기 안티몬 아연 산화물 또는 안티몬 주석 산화물의 나노 입자들의 소결체를 포함하며, 인접한 상기 나노 입자들 사이의 공간에 의해 상기 기공이 제공되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 나노 입자들은 1 nm 내지 200 nm 범위 내의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 나노 입자의 입경은 1 nm 내지 50 nm 범위 내의 표준 편차를 갖는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 도전성 장벽층의 두께는 상기 나노 입자의 2 입자층 내지 500 입자층 범위 내인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

상기 도전성 장벽층의 두께는 2 nm 내지 500 nm 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질 코어는 $Li_aA_{1-b}X_bD_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$(($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$; FeF_3; $Li_5Fe_{1-x}X_xO_{4-y}T_y$($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$); AV_2O_6; $Li_xV_3O_8$($0 \leq x \leq 1$); $Li_xV_2O_5$($0 \leq x \leq 1$); Li_xAVO_4($0 \leq x \leq 1$); JRu_2O_4; Li_2RuO_3; MoO_x($2.9 \leq x \leq 3.1$); $Mo_xRu_{1-x}O_2$($0 \leq x \leq 1$); LiG_BO_3; $LiFeSO_4F$; $Fe_2(SO_4)_3$; Li_2GSiO_4; $J_2GP_2O_7$; $LiFePO_4F$; $LiTiPO_4F$; $LiVPO_4O$; $LiVPO_4F$; $J_3V_2(PO_4)_2F_3$; $J_3V_2(PO_4)_3$; J_2XPO_4F; $Li_2FeSiPO_4$; LiX_2PO_4; $Li_xMn_{2-y}X_yO_{4-z}T_z$($0.8 \leq x \leq 1.8$, $0 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.6$); (A는 Ni, Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Ti, Zr, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; J는 Li, Na 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ru, Mo, Mn, Ti, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨)또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 10

제 1 항에 의한 양극 활물질을 포함하는 리튬 2차 전지.

청구항 11

알코올계, 에테르계 및 케톤계 용매 중 어느 하나 또는 2 이상의 분산 용매에 화학식 1 또는 2 로 표시되는 안티몬 아연 산화물 (antimony-containing zinc oxide, AZO) 나노 입자 및 화학식 3 또는 4로 표시되는 안티몬 주석 산화물 (antimony-containing tin oxide, ATO)의 나노 입자로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 입자들을 첨가하여 분산 용액을 형성하는 단계;

상기 분산 용액 내에 양극 활물질 입자들을 제공하는 단계;

상기 양극 활물질 입자를 포함하는 분산 용액을 교반하여, 상기 양극 활물질 입자들의 코어에 상기 나노 입자들이 흡착된 중간 입자를 형성하는 단계; 및

상기 수득된 중간 입자들을 열처리하여, 상기 나노 크기 입자들을 소결시킴으로써, 상기 양극 활물질 입자들의 코어 상에 기공을 갖는 도전성 장벽층을 형성하는 단계;

를 포함하는 제 1 항에 의한 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 분산 용액을 형성하는 단계에서는 상기 나노 입자들은 상기 분산 용액 100 중량%를 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량% 의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 양극 활물질 입자들을 제공하는 단계에서는 상기 나노 입자들이 첨가된 상기 분산 용액 100 중량%를 기준으로 상기 양극 활물질 입자들은 10 중량% 내지 200 중량% 의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 알코올계 용매는, 메탄올, 에틸알콜, 메틸알콜, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜, 폴리비닐알콜, 사이클로헥사놀, 옥틸알콜, 데카놀, 헥사테카놀, 에틸렌글리콜, 1.2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올 및 1,2-헥사데케인디올 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 에테르계 용매는, 아세톤, 헥산, 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르, 데실에테르, 에틸메틸에테르, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디페닐에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 1,4-다이옥산, 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리프로필렌 글리콜(PPG), 폴리테트라메틸렌 글리콜(PTMG) 및 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리테트라하이드로퓨란 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 케톤계 용매는, 메틸에틸케톤, 싸이클로헥사논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 열처리는 100 ℃ 내지 1000 ℃ 범위 내에서 수행되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 양극 활물질 코어; 및 상기 양극 활물질 코어에 형성되는 안티몬 아연 산화물, 안티몬 주석 산화물 또는 이들의 조합으로 형성된 도전성 장벽층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차 전지는 가역성이 우수한 전극 재료를 사용하여 충전 및 방전이 가능한 전지로서, 양극 및 음극 재료에 따라 니켈-수소(Ni-MH) 전지, 리튬(Li) 전지, 리튬이온(Li-ion) 전지 등으로 구분될 수 있다. 이러한 이차 전지는 스마트폰, 휴대용 컴퓨터, 및 전자 종이와 같은 IT기기, 또는 자전거 및 전기 자동차와 같은 이동 수단의 전력 공급원으로 그 적용 분야가 점차적으로 확대되고 있다.

[0003] 최근에 리튬 전지, 리튬 이온 전지, 및 리튬 이온 폴리머 전지와 같은 이차 전지의 수요가 크게 증가하고 있다. 그러나, 통상적으로 이들 이차 전지는 전지의 충·방전 회수가 증가함에 따라 양극 활물질과 전해질의 계면, 음극 활물질과 전해질의 계면, 또는 전해액 자체에서 큰 저항 성분이 생성되면서 리튬 이온의 흐름이 방해를 받기 때문에 수명이 단축된다. 특히, 양극의 경우 음극에 비해 높은 전압에서 산화 반응이 일어나기 때문에, 상기 저항 성분은 주로 양극 측에서 발생하는 전해액의 분해 부산물에 기인한다. 상기 전해액의 분해 반응은 많은 가스를 발생시켜 전지 내부의 접촉을 감소시켜 저항을 증가시키거나 전해액의 점도를 증가시켜 리튬 이온의 흐름을 방해하기도 한다.

[0004] 상기 분해 반응은 양극 활물질의 표면에 존재하는 불순물(LiOH, Li_2CO_3)의 종류나, 양극 활물질 표면의 구조적인 결함에 의해서 영향을 받을 수 있다. 이와 같이, 활물질 표면에 구조적인 결함이 존재할 경우, 충·방전시에 전해액과 활물질 사이의 부가 반응은 더욱 촉진되며, 결정 격자의 변화에 의해 양극 활물질의 구조가 붕괴되고 용출되어, 충·방전의 회수가 증가할수록 전지의 용량은 점차 감소된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 전해액과의 계면 반응이 억제되어 고용량 및 고출력 특성을 나타내는 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 본 발명에 의한 양극 활물질을 경제적이고 신속하게 대량으로 형성할 수 있는 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 전술한 이점을 갖는 양극 활물질을 이용한 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 양극 활물질 코어; 및 상기 양극 활물질 코어 상에 안티몬 아연 산화물(antimony zinc oxide), 안티몬 주석 산화물 (antimony tin oxide) 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상으로 형성된 도전성 장벽층을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질이며, 상기 도전성 장벽층은 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 양극 활물질 코어를 연통시

키는 기공을 갖는다

[0009] 일부 실시예에서, 상기 안티몬 아연 산화물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0010] [화학식 1] $(ZnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0011] [화학식 2] $(ZnO_2)x(Sb2O_5)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0012] 또한, 일부 실시예에서, 상기 안티몬 주석 산화물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화합물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0013] [화학식 3] $(SnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0014] [화학식 4] $(SnO_2)x(Sb_2O_5)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0015] 상기 도전성 장벽층은 상기 안티몬 아연 산화물, 안티몬 주석 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 나노 입자들의 소결체를 포함하며, 인접한 상기 나노 입자들 사이의 공간에 의해 기공이 제공된다. 상기 나노 입자들은 1 nm 내지 200 nm 범위 내의 평균 입경을 가질 수 있다. 상기 나노 입자 입경은 1 nm 내지 50 nm 범위 내의 표준 편차를 가질 수 있다.

[0016] 상기 도전성 장벽층의 두께는 상기 나노 입자들의 2 입자층 내지 500 입자층의 범위 내일 수 있으며, 2 nm 내지 500 nm 범위 내이다.

[0017] 상기 양극 활물질 코어는 $Li_aA_{1-b}X_bD_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$; FeF_3; $Li_5Fe_{1-x}X_xO_{4-y}T_y$($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$); AV_2O_6; $Li_xV_3O_8$($0 \leq x \leq 1$); $Li_xV_2O_5$($0 \leq x \leq 1$); Li_xAVO_4($0 \leq x \leq 1$); JRu_2O_4; Li_2RuO_3; MoO_x($2.9 \leq x \leq 3.1$); $Mo_xRu_{1-x}O_2$($0 \leq x \leq 1$); LiG_BO_3; $LiFeSO_4F$; $Fe_2(SO_4)_3$; Li_2GSiO_4; $J_2GP_2O_7$; $LiFePO_4F$; $LiTiPO_4F$; $LiVPO_4O$; $LiVPO_4F$; $J_3V_2(PO_4)_2F_3$; $J_3V_2(PO_4)_3$; J_2XPO_4F; $Li_2FeSiPO_4$; LiX_2PO_4; $Li_xMn_{2-y}X_yO_{4-z}T_z$($0.8 \leq x \leq 1.8$, $0 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.6$); (A는 Ni, Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Ti, Zr, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; J는 Li, Na 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ru, Mo, Mn, Ti, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨)또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 다른 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법은,

[0019] 알코올계, 에테르계 및 케톤계 용매 중 어느 하나 또는 2 이상의 분산 용매에 화학식 1 또는 2 로 표시되는 안티몬 아연 산화물 (antimony-containing zinc oxide, AZO) 나노 입자 및 화학식 3 또는 4로 표시되는 안티몬 주석 산화물 (antimony-containing tin oxide, ATO)의 나노 입자로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상의 입자들을 첨가하여 분산 용액을 형성하는 단계;

[0020] 상기 분산 용액 내에 양극 활물질 입자들을 제공하는 단계;

[0021] 상기 양극 활물질 입자를 포함하는 분산 용액을 교반하여, 상기 양극 활물질 입자들의 코어에 상기 나노 입자들이 흡착된 중간 입자를 형성하는 단계; 및

[0022] 상기 수득된 중간 입자들을 열처리하여, 상기 나노 크기 입자들을 소결시킴으로써, 상기 양극 활물질 입자들의 코어 상에 기공을 갖는 도전성 장벽층을 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0023] 상기 안티몬 아연 산화물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0024] [화학식 1] $(ZnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0025] [화학식 2] $(ZnO_2)x(Sb_2O_5)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0026] 또한, 상기 안티몬 주석 산화물은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 화학양론적 조성물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0027] [화학식 3] $(SnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0028] [화학식 4] $(SnO_2)x(Sb_2O_5)y$, $x+y \leq 1$, $0<y/x\leq 2$

[0029] 상기 나노 입자들은 1 nm 내지 200 nm 범위 내의 평균 입경을 가지며, 상기 나노 입자들의 산포는 1 nm 내지 50 nm 범위 내의 표준 편차를 가질 수 있다.

[0030] 본 발명에 의한 제조방법에 있어서, 상기 분산 용액을 형성하는 단계에서는, 상기 나노 입자들은 상기 분산 용액 100 중량%를 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량% 의 비율로 첨가될 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질 입자들을 제공하는 단계에서, 상기 양극 활물질 입자들은 상기 나노 입자들이 첨가된 상기 분산 용액 100 중량%를 기준으로 10 중량% 내지 200 중량% 의 비율로 첨가될 수 있다.

[0031] 상기 도전성 장벽층의 두께는 상기 나노 크기 입자들의 2 입자층 내지 500 입자층 범위 내일 수 있으며, 구체적으로는 2 nm 내지 500 nm 범위 내이다.

[0032] 상기 알코올계 용매는, 메탄올, 에틸알콜, 메틸알콜, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜, 폴리비닐알콜, 사이클로헥사놀, 옥틸알콜, 데카놀, 헥사데카놀, 에틸렌글리콜, 1.2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올 및 1,2-헥사데케인디올 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 에테르계 용매는, 아세톤, 헥산, 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르, 데실에테르, 에틸메틸에테르, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디페닐에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 1,4-다이옥산, 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리프로필렌 글리콜(PPG), 폴리테트라메틸렌 글리콜(PTMG) 및 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리테트라하이드로퓨란 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 상기 케톤계 용매는, 메틸에틸케톤, 싸이클로헥사논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0033] 상기 열처리하는 단계는 100 ℃ 내지 1000 ℃ 범위 내에서 수행될 수 있다.

[0034] 상기 또 다른 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 전지는, 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 애노드를 전기적으로 분리하는 분리막을 포함하는 전지에 있어서, 상기 캐소드는 전술한 실시예들에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 2차 전지일 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 안티몬 아연 산화물, 안티몬 주석 산화물 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹에서 선택되는 어느 하나 이상으로 형성된 도전성 장벽층이 상기 양극 활물질 코어의 표면을 패시베이션하여 상기 양극 활물질 코어가 전해액에 직접 노출되는 것을 방지함으로써, 전지의 충·방전 싸이클이 진행되는 동안 전지 내에 큰 저항 성분을 발생시키는 전해액과 양극 활물질 코어 사이의 부가 반응 및 이로 인한 상기 양극 활물질 코어의 구조적 붕괴를 억제할 수 있다.

[0036] 또한, 상기 도전성 장벽층은 그 자체가 전자 도전성을 가지면서도, 리튬 이온과 같은 금속 이온이 양극 활물질 코어에 전달될 수 있도록 우수한 이온 전달능을 가질 뿐만 아니라, 전해액에 대하여 내화학성을 가짐으로써 긴 수명을 가지면서도 낮은 내부 저항으로 인해 고속 및 고효율의 충·방전이 가능한 이차 전지용 양극 활물질이 제공될 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전구체 형태가 아닌 미리 형성되고 균일한 크기를 갖는 나노 크기 입자들을 사용하여 양극 활물질 코어 상에 상기 나노 크기 입자들을 흡착에 의해 직접 적용하고, 열처리에 의해 소결함으로써, 별도의 소성 공정이 필요없이 단순하면서도 경제적으로 상기 양극 활물질을 대량으로 제조할 수 있는 양극 활물질의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 전술한 이점을 갖는 고출력 및 장수명을 갖는 이차 전지가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 구조를 나타내는 단면도이며, 도 1b는 도 1a의 점선 사각형 A으로 나타낸 부분의 부분 확대도이다.

도 2a 및 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법을 나타내는 순서도 및 이를 위한 양극 활물질의 제조 장치를 모식적으로 나타낸다.

도 3a는 발명의 일 실시예에 의하여 분산 용액 내에 분산된 AZO의 나노 크기 입자들(AZO)을 도시하는 투과전자현미경 이미지이고, 도 3b는 $LiCoO_2$의 활물질 코어 상에 형성된 AZO 나노 크기 입자들(AZO)의 도전성 장벽층의 단면을 도시하는 투과전자현미경 이미지이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시예에 의하여 분산 용액 내에 분산된 ATO의 나노 크기 입자들(ATO)을 도시하는 투과전자현미경 이미지이고, 도 4b는 $LiCoO_2$의 활물질 코어 상에 형성된 ATO 나노 크기 입자들(ATO)의 도전성 장벽층의 단면을 도시하는 투과전자현미경 이미지이다.

도 5는 발명의 일 비교예에 의한 $LiCoO_2$ 양극 활물질을 도시하는 주사전자현미경 이미지이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 코인 전지에 대한 율속에 따른 방전 성능을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 코인 전지의 수명 특성을 측정한 그래프들이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 코인 전지의 초기 충·방전후(1 싸이클) 후 및 100 싸이클 후의 임피던스 값을 나타내는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 코인 전지의 초기 충·방전후(1 싸이클) 후 및 100 싸이클 후의 순환전압주사법에 따른 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

도 10 은 본 발명의 일 비교예 및 실시예에서 제조된 양극 활물질을 도시하는 주사전자현미경 이미지이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 코인 전지에 대한 율속에 따른 방전 성능을 나타내는 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 코인 전지의 싸이클 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0041] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하며, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0042] 또한, 이하의 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는" 는 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0043] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[0044] 본 명세서에서 사용되는 '분리막'이란 용어는 상기 분리막과 친화성이 작은 액체 전해질을 사용하는 액체 전해질 전지에서 일반적으로 통용되는 분리막을 포함한다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 '분리막'은 전해질이 분리막에 강하게 속박되어, 전해질과 분리막이 동일한 것으로 인식되는 진성 고체 폴리머 전해질 및/또는 겔 고체 폴리머 전해질을 포함한다. 따라서, 상기 분리막은 본 명세서에서 정의하는 바에 따라 그 의미가 정의되어야 한다.

[0045] 도 1a는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질(100)의 구조를 나타내는 단면도이며, 도 1b는 도 1a의 점선 사각형 A으로 나타낸 부분의 부분 확대도이다.

[0046] 도 1a를 참조하면, 양극 활물질(100)은 양극 활물질 코어(10) 및 양극 활물질 코어(10) 상에 형성된 도전성 장벽층(20)을 포함한다. 양극 활물질 코어(10)는 2차 전지에 적합한 양극 활물질 입자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질 코어(10)는, 리튬의 인터컬레이션/디인터컬레이션이 가능한 리튬 이차 전지용 양극 활물질일 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은, 리튬, 니켈, 코발트, 크롬, 마그네슘, 스트론튬, 바나듐, 란탄, 세륨, 철, 카드뮴, 납, 티타늄, 몰리브데늄 또는 망간 중 어느 하나 또는 이들의 조합을 포함하는 2 성분계 이상의 산화물(oxide), 인산염(phosphate), 황화물(sulfide), 불화물(fluoride) 또는 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질은 육방정계 층상 암명구조를 갖는 물질(예를 들면, $LiCoO_2$, $LiCo_{1/3}Mn_{1/3}Ni_{1/3}O_2$, $LiNiO_2$), 올리빈 구조를 갖는 물질(예를 들면, $LiFePO_4$), 큐빅 구조를 갖는 스피넬 물질(예를 들면, $LiMn_2O_4$), 또는 V_2O_5, TiS, MoS 또는 이들의 조합일 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 양극 활물질은 $Li_aA_{1-b}X_bD_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_a$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_a$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_a$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}T_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMnG_bO_2$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$; FeF_3; $Li_3Fe_{1-x}X_xO_{4-y}T_y$($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$); AV_2O_6; $Li_xV_3O_8$($0 \leq x \leq 1$); $Li_xV_2O_5$($0 \leq x \leq 1$); Li_xAVO_4($0 \leq x \leq 1$); JRu_2O_4; Li_2RuO_3; MoO_x($2.9 \leq x \leq 3.1$); $Mo_xRu_{1-x}O_2$($0 \leq x \leq 1$); LiG_BO_3; $LiFeSO_4F$; $Fe_2(SO_4)_3$; Li_2GSiO_4; $J_2GP_2O_7$; $LiFePO_4F$; $LiTiPO_4F$; $LiVPO_4O$; $LiVPO_4F$; $J_3V_2(PO_4)_2F_3$;

$J_3V_2(PO_4)_3$; J_2XPO_4F; $Li_2FeSiPO_4$; LiX_2PO_4; $Li_xMn_{2-y}X_yO_{4-z}T_z$($0.8 \leq x \leq 1.8$, $0 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.6$); (A는 Ni, Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Ti, Zr, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; J는 Li, Na 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ru, Mo, Mn, Ti, V 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 다른 칼코겐 화합물 또는 다른 화합물일 수도 있다.

[0047] 도 1a에 도시된 바와 같이, 양극 활물질 코어(10)는 1차 입자일 수 있지만, 이는 예시적이며, 양극 활물질 코어(10)는 복수의 입자들이 응집된 2차 입자일 수도 있다. 양극 활물질 코어(10)의 평균 직경(D1)은 0.1 ㎛ 내지 200 ㎛ 범위 내일 수 있다.

[0048] 도전성 장벽층(20)은, 안티몬 아연 산화물 (antimony zinc oxide; 이하 AZO라 함) 및 안티몬 주석 산화물 (antimony tin oxide; 이하, ATO라 함) 중 어느 하나 또는 이들의 조합을 포함한다. 종래 AZO 및 ATO는 차양 부재와 같은 광학적 소재 또는 방연재로서 널리 적용되고 있지만, 본 발명에서는 양극 활물질의 첨가재로서 적용된다. 상기 AZO 및 ATO는 투명 전극으로 널리 사용되는 인듐 주석 산화물(ITO)과 달리 희토류인 인듐(In)을 포함하고 있지 않으므로, 재료 자체에서 경제성이 높은 이점을 갖는다.

[0049] 또한, 상기 AZO 및/또는 ATO의 도전성 장벽층(20)은 이들을 구성하는 안티몬, 아연 및 주석의 산화물, 이들의 수산화염, 탄산염, 질산염, 초산염, 염화물과 같은 금속 염, 공액 화합물, 킬레이트 및 유기 분자 화합물과 같은 전구체를 이용하여 용액 내에서 합성하는 것에 의해 얻어지는 것이 아니라, 상기 AZO 및 ATO의 나노 크기 입자를 사용하여 코어 표면에 직접 형성되기 때문에, 도전성 장벽층(20)은 상기 나노 크기 입자들의 조성과 동일한 조성을 가지게 되어, AZO 및 ATO의 나노 크기 입자들의 제조시 저항값을 조절함으로써 도전성 장벽층의 저항값을 조절할 수 있게 된다.

[0050] 상기 AZO 및 ATO의 나노 크기 입자들은 전술한 제조 방법에 따라 단결정, 다결정 또는 비결정질 구조를 가질 수 있으며, 아연 산화물(ZnO) 또는 주석 산화물(SnO_2)에 대한 안티몬 산화물(Sb_2O_3 또는 Sb_2O_5)의 몰비는 그 저항값에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 예를 들면, 안티몬 산화물(Sb_2O_3 또는 Sb_2O_5)/아연 산화물(ZnO)의 몰비는 0.05 내지 1.9 일 수 있으며, 안티몬 산화물(Sb_2O_3 또는 Sb_2O_5)/ 주석 산화물(SnO_2)의 몰비도 0.05 내지 1.9 일 수 있으며, 더욱 바람직하게, 상기 몰비는 0.05 내지 1.2 사이의 범위 내일 수 있다.

[0051] 상기 AZO의 나노 크기 입자들은 하기 화학식 1 및 2로 나타낸 바와 같은 화학양론적 조성물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 상기 ATO의 나노 크기 입자들은 하기 화학식 3 및 4로 나타낸 바와 같은 화학양론적 조성물 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 이들 나노 크기 입자들은, 단결정 또는 다결정질 구조를 가질 수 있다.

[0052] [화학식 1] $(ZnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

[0053] [화학식 2] $(ZnO_2)x(Sb_2O_5)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

[0054] [화학식 3] $(SnO_2)x(Sb_2O_3)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

[0055] [화학식 4] $(SnO_2)x(Sb_2O_5)y$, $x+y = 1$, $0<y/x\leq 2$

[0056] 상기 AZO 및 ATO의 나노 크기 입자들은 1 nm 내지 200 nm 범위 내의 평균 직경을 가질 수 있다. 상기 AZO 및 ATO의 나노 입자들의 평균 직경이 1 nm 미만인 경우에는 입자들간의 응집성이 증대되어, 별도의 표면 처리 또는 PH를 조절하지 않는 한 후술하는 바와 같이 양호한 분산 용액을 얻기 어렵다. 또한, 입자들의 크기가 200 nm를 초과하는 경우, 소결 동안 나노 입자들 중 특정 입자의 불균일한 과성장이 일어나기 쉬우며, 이 경우, 양극 활물질 입자(100)의 표면과 양극 활물질 코어(10) 사이를 연통시키는 기공의 폐색이 발생할 수 있으며, 이러한 기공의 폐색은 리튬 이온의 전달 경로를 차단하여, 전지의 내부 저항을 증가시킴으로서 양극의 충·방전 효율을 저하시킬 수 있다.

[0057] 상기 나노 입자들은, 예를 들면, 젤라틴화(gelatination), 미립화(atomization), 열분해법(pyrolysis), 금속

알코올화 가수분해(metal alcoholate hydrolysis), 화학적 공침법(chemical co-precipitation) 결정 성장법, 분쇄법(pulverizing) 또는 분급 공정을 통하여 형성될 수 있다. 그러나, 이러한 나노 입자들의 형성 방법은 예시적이며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0058] 도전성 장벽층(20)은, 도 1b에 도시된 바와 같이, 양극 활물질 코어(10)가 전해질(EL)과 직접적으로 접촉하는 것을 방지함으로써, 양극 활물질 코어(10)와 전해질(EL) 사이의 부가 반응을 억제할 수 있다. 또한, 양극 활물질 코어(10)로부터 금속 이온, 예를 들면 리튬 이온의 방출에 따른 양극 활물질 코어의 구조적인 붕괴를 완화시켜서 양극 활물질의 수명이 향상될 수 있다.

[0059] 본 발명에 있어서, 상기 도전성 장벽층(20)의 두께는 전술한 나노 입자들의 2 입자층 내지 500 입자층의 범위 내이고, 도전성 장벽층의 두께는 2 nm 내지 500 nm 범위 내로 제한될 수 있다. 상기 도전성 장벽층(20)이 나노 입자들의 2 입자층 미만인 경우, 양극 활물질 코어(10)에 대한 도전성 장벽층(20)의 충분한 커버리지를 얻을 수 없으며, 500 입자층을 초과하는 경우, 양극 활물질 입자(100)의 표면으로부터 양극 활물질 코어(10)까지의 기공의 도달 경로가 증가하고 소결 과정에서 기공의 폐색이 발생할 수도 있으며, 그에 따라 전지의 충·방전 효율이 감소하며, 도전성 장벽층(20)의 양이 증가함에 따라 양극 활물질(100)의 전체의 에너지 밀도가 감소할 수 있다.

[0060] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법을 나타내는 순서도 및 이를 위한 양극 활물질의 제조 장치를 모식적으로 나타내는 도면이다.

[0061] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 분산 용매(SL)에 AZO 또는 ATO의 나노 입자들(20P')을 첨가하여 분산 용액(DL)을 형성한다(S10). 분산 용매(SL)는 알코올계, 에테르계 및 케톤계 용매 중 어느 하나 또는 2 이상의 혼합 용매일 수 있다.

[0062] 상기 알코올계 용매는, 메탄올, 에틸알콜, 메틸알콜, 글리세롤, 프로필렌 글리콜, 이소프로필알콜, 이소부틸알콜, 폴리비닐알콜, 싸이클로헥사놀, 옥틸알콜, 데카놀, 헥사테카놀, 에틸렌글리콜, 1.2-옥테인디올, 1,2-도데케인디올 및 1,2-헥사데케인디올 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 상기 알코올계 용매는 탄소수가 가장 작으면서 경제적인 메탄올일 수 있다. 그러나, 이는 예시적이며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 알코올계 용매로서 다른 1차 알코올, 2차 알코올 및 3차 알코올 또는 이들의 혼합물이 사용될 수도 있다.

[0063] 상기 에테르계 용매는, 아세톤, 헥산, 옥틸에테르, 부틸에테르, 헥실에테르, 벤질에테르, 페닐에테르, 데실에테르, 에틸메틸에테르, 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디페닐에테르, 테트라하이드로퓨란(THF), 1,4-다이옥산과 같은 사이클 에테르 및 폴리에틸렌 글리콜(PEG), 폴리프로필렌 글리콜(PPG), 폴리테트라메틸렌 글리콜(PTMG), 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리테트라하이드로퓨란과 같은 폴리에테르일 수도 있다. 전술한 폴리에테르는 예시적이며, 상기 에테르계 용매로서 다른 지방족 또는 방향족 폴리에테르가 사용될 수도 있다.

[0064] 상기 케톤계 용매는, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 싸이클로헥사논, 4-하이드록시-4-메틸-2-펜타논, 메틸-n-프로필케톤, 메틸-n-부틸케톤, 메틸-n-아밀케톤, 2-헵타논 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 다른 케톤계 용매가 사용될 수도 있다.

[0065] 상기 분산 용매(SL) 내에서 상기 AZO 및 ATO의 나노 입자들(20P')은 별도의 표면 처리 없이 분산 상태를 유지할 수 있다. 일부 실시예에서, 나노 입자들(20P')은 분산 용액(DL)의 100 중량%를 기준으로 0.1 중량% 내지 50 중량%로 제공될 수 있다.

[0066] 이후, 분산 용액(DL) 내에 양극 활물질 입자들(10P)을 제공한다(S20). 양극 활물질 입자들(10P)은 양극 활물질 입자들(10P)의 표면 상에서 나노 입자들이 2 입자층 내지 500 입자층 범위 내에서 흡착할 수 있도록, 선택된 중량비만큼 분산 용액(DL) 내에 제공될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질 입자들(10P)은 상기 나노 입자들(20P')이 첨가된 분산 용액(DL)의 100 중량%를 기준으로 10 중량% 내지 200 중량% 범위 내로 첨가될 수 있다. 양극 활물질 입자들(10P)의 중량%가 작을수록 양극 활물질 입자들(10P) 층의 표면에 흡착되는 나노 입자들(20P')의 층의 두께는 증가되고, 양극 활물질 입자들(10P)의 중량%가 증가할수록 그 반대가 될 수 있다.

[0067] 이후, 분산 용액(DL)을 교반하여, 양극 활물질 입자들(10P) 상에 나노 입자들(20P')이 흡착된 중간 입자를 형성하고 이를 수득한다(S30). 나노 입자들(20P')이 양극 활물질 입자들(10)의 표면에 물리적 및/또는 화학적으로 흡착됨으로써, 분산 용액(DL) 내에서 상기 중간 입자들이 형성될 수 있다.

[0068] 이러한 흡착 과정을 촉진하고 상기 중간 입자들의 침전을 막기 위하여 교반 공정이 20 분 내지 4 시간 범위 내

에서 수행될 수 있다. 일부 실시예에서는, 분산성의 향상을 위해 초음파 프로브와 같은 초음파 발생 장치를 이용하여 분산 용액(DL) 내에 초음파를 조사할 수 있다.

[0069] 이후, 분산 용액(DL)을 여과 및/또는 건조하여 상기 중간 입자들을 수득할 수 있다. 필요에 따라, 응집된 중간 입자들의 개별화와 흡착된 나노 입자들(20P')의 흡착량을 균일화하기 위하여, 로터 스테이터 믹서, 피스톤 호모나이저, 기어 펌프 또는 비트 밀링, 콜로이드 밀링 및 볼 밀링과 같은 습식 그라인딩법 또는 분쇄 공정이 수행될 수도 있다.

[0070] 후속하여, 상기 수득된 중간 입자들을 열처리하여, 중간 입자의 표면에 존재하는 나노 입자들(20P')을 소결한다. 상기 소결 공정은 100 ℃ 내지 1000 ℃ 범위 내에서 수행될 수 있다. 바람직하게는, 300 ℃ 내지 600 ℃ 범위 내에서 수행될 수 있다.

[0071] 상기 소결 공정을 통하여, 상기 중간 입자의 표면 상에 존재하는 나노 입자들은 인접하는 다른 나노 입자들과의 접촉점 또는 접촉면에서 국부적인 물질 이동을 통하여 서로 결합되어, 도 1b에서 보는 바와 같이 입자들간 연속적인 결합을 만들어 양극 활물질 코어(10)를 패시베이션하면서도, 양극 활물질 코어(10)의 산화 및 환원 반응을 위한 리튬 이온과 같은 금속 이온의 이동 경로를 제공하는 기공(20V)을 갖는 도전성 장벽층(BL)이 형성된다.

[0072] 용액 내에 상기 AZO 또는 ATO가 전구체 형태, 예를 들면, 안티몬 전구체와 아연 전구체/안티몬 전구체와 주석 전구체를 첨가하고, 상기 전구체들을 이용하여 수열 합성법 또는 마이크로웨이브와 같은 열에너지를 인가하여 양극 활물질 입자의 코어 상에 상기 AZO 또는 ATO를 합성하는 경우, 막 형태로 생기거나, 불균일한 크기를 갖는 입자 형상으로 이들이 생기기 쉬워, 이러한 기공을 균일하게 형성하는 것은 어려워지며, 그 결과, 전지의 충·방전시 저항이 증가되는 현상이 발생한다.

[0073] 그러나, 본 발명은 균일한 평균 직경을 갖는 AZO 또는 ATO의 나노 입자들을 사용하고, 이의 분산 상태를 유지하여 이를 양극 활물질 코어에 흡착시킨 후 열처리함으로써 상기 나노 입자들의 소결 구조로부터 유래된 기공을 갖는 도전성 장벽층(BL)을 형성할 수 있다. 그 결과, 상기 합성법에서 일어나는 오스왈드 라이프닝과 같은 입자의 성장 메커니즘이 발현되지 않아, 균일한 AZO 또는 ATO의 나노 입자들로부터 유래하는 치밀한 막과 기공들이 얻어질 수 있다. 또한, 이미 완성되어 균일한 크기를 갖는 AZO 또는 ATO 나노 입자들을 그대로 사용할 수 있으므로, 입자의 크기 제어를 위한 온도 조절 또는 계면 활성제와 같은 첨가제를 필요로 하지 않는 점에서 경제적인 양극 활물질의 제조 공정이 얻어질 수 있다.

[0074] 본 발명은 또한, 당해 기술 분야에 잘 알려진 바와 같이 전술한 양극 활물질을 이용한 캐소드, 애노드, 이들 전극을 분리하는 분리막과 선택적으로는 비수계 전해질을 이용한 2차 전지를 제공한다. 일부 실시예에서, 상기 양극 활물질은 바인더와 혼합되어 집전체 상에 제공되어, 캐소드를 형성할 수 있다. 상기 바인더와 혼합된 양극 활물질은, 예를 들면, 알루미늄과 같은 집전체에 직접 코팅되거나 별도의 지지체 상에 캐스팅된 후, 이 지지체로부터 박리하여 얻어진 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션하여 캐소드가 제공될 수도 있다. 이때 활물질 조성물에는 필요한 경우에는 카본 블랙과 같은 도전재를 더욱 함유할 수 있으며, 상기 집전체로는 알루미늄을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] 상기 바인더는, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride: PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리테트라불화에틸렌 (polytetrafluoroethylene: PTFE), 스틸렌부타디엔 고무(styrenebutadiene rubber: SBR), 및 에틸렌프로필렌디엔 공중합체(ethylene-propylene-diene copolymer: EPDM)와 같은 폴리머계 재료일 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 바인더는 도전성을 갖는 다른 폴리머계 재료, 석유 피치, 콜타르일 수도 있으며, 본 발명이 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 상기 양극 활물질의 전도성 장벽층이 도전재로서 역할을 할 수 있으므로, 서로 물리적으로 접촉하는 입자형 양극 활물질들 사이에 도전 경로가 확보될 수 있다. 선택적으로는, 상기 양극에 도전재가 더 첨가될 수도 있다. 상기 도전재는, 예를 들면, 카본 블랙 및 초미세 그라파이트 입자, 아세틸렌 블랙과 같은 파인 카본(fine carbon) 및 나노 금속 입자 페이스트일 수도 있다.

[0077] 상기 애노드는, 탄소계 재료, 예를 들면, 연화 탄소(soft carbon) 또는 경화 탄소(hard carbon)와 같은 저결정 탄소, 또는 천연 흑연, 키시 흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소 섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소 구체(meso-carbon microbeads), 액정 피치(Mesophase pitches), 석유 또는 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes)와 같은 고온 소성 탄소와 같은 고결정 탄소와 같은 음극 활물질을 이용하여 제공될 수 있다. 다른 실시예에서, 상기 음극 활물질은, 고용

량의 리튬 이온 흡장 및 방출 능력을 갖는, 실리콘, 게르마늄, 주석, 납, 안티몬, 비스무스, 아연, 알루미늄, 철 및 카드뮴과 같은 단원자계, 이들의 금속간 화합물(intermetallic compound), 또는 산화물계 재료를 포함할 수도 있다.

[0078] 상기 분리막은, 예를 들면, 폴리머계 미세다공막, 직포, 부직포, 세라믹, 진성 고체 고분자 전해질막, 겔 고체 고분자 전해질막 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 진성 고체 고분자 전해질막은, 예를 들면, 직쇄 폴리머 재료, 또는 가교 폴리머 재료를 포함할 수 있다. 상기 겔 고분자 전해질막은, 예를 들면, 염을 포함하는 가소제 함유 폴리머, 필러 함유 폴리머 또는 순 폴리머 중 어느 하나 이들의 조합일 수 있다. 상기 고체 전해질층은, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리설폰, 폴리우레탄, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리부타디엔, 셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라드와 트리플루오로에틸렌의 공중합체, 비닐리덴플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리비닐아세테이트, 및 폴리비닐알콜 중 어느 하나 또는 이들의 조합으로 이루어진 고분자 메트릭스, 첨가제 및 전해액을 포함할 수 있다. 전술한 분리막에 관하여 열거한 재료들은 예시적이며, 분리막으로서 형상 변화가 용이하고, 기계적 강도가 우수하여 전극 구조체의 변형에도 찢어지거나 균열되지 않으며, 임의의 적합한 전자 절연성을 가지면서도 우수한 이온 전도성을 갖는 재료가 선택될 수 있다. 상기 분리막은 단층막 또는 다층막일 수 있으며, 상기 다층막은 동일 단층막의 적층체이거나 다른 재료로 형성된 단층막의 적층체일 수 있다. 예를 들면, 상기 적층체는 폴리오레핀과 같은 고분자 전해질막의 표면에 세라믹 코팅막을 포함하는 구조를 가질 수도 있다. 상기 전해액은 비수계 전해질로서 유기 탄산염 용액 또는 상기 유기 탄산염 용액에 리튬 화합물이 혼합된 혼합물일 수 있다. 상기 유기 탄산염은 에틸렌 탄산염(EC), 디메틸탄산 탄산염(DMC) 또는 디에틸에테르(DEE)와 같은 유기 용매일 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 비수소이온성(aprotic)이고 높은 극성을 가지면서 유전 상수가 큰 다른 유기 용매가 적용될 수도 있다. 상기 리튬 화합물은 $Li(CR_3SO_2)_2N$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$ 또는 $LiBF_4$와 같은 양호한 용해도와 화학적 안정성을 갖는 물질 중에 선택될 수 있다.

[0079] 전술한 재료들로 이루어진 전지는 전지의 용량 조절을 위해 그 부피와 형상이 다양하게 선택될 수 있다. 예를 들면, 쌓음, 굽힘 및/또는 감음과 같은 방법으로 3 차원적으로 패키징되어 원통형 전지, 각형 전지 및 코인형 전지 또는 플렉시블 전지와 같이 다양한 부피와 형상을 갖는 전지가 제공될 수 있다.

[0080] 이하에서는, 더욱 구체적인 실험예를 들어, 본 발명에 관하여 더욱 상세하게 설명할 것이다. 하기의 개시 사항은 단지 설명을 목적으로 하는 것일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것으로 해석되어서는 아니 된다.

[0081] **<실시예 1>**

[0082] **<실시예 1-1 >AZO의 도전성 장벽층을 포함하는 양극 활물질 제조**

[0083] 도전성 장벽층을 형성하기 위한, AZO의 나노 입자로는 아연산화물과 안티몬 산화물이 1:1 의 몰비를 갖는 $ZnO \cdot Sb_2O_3$ 나노 입자를 사용하였다. 상기 AZO의 나노 입자들은 1 nm 내지 200 nm 범위 내에서 선택된 15 nm 의 평균 직경을 가지며, 표준 편차는 약 2 이다.

[0084] 상기 AZO의 나노 입자들을 메탄올에 첨가하여 분산 용액을 형성하였다. 도 3a는 분산 용액 내에 분산된 AZO의 나노 크기 입자들(AZO)를 도시하는 투과전자현미경 이미지이다. 도 3a를 참조하면, 상기 분산 용액에서, AZO의 나노 입자들이 분산 용액내에서 응집없이 고르게 분산됨을 확인할 수 있다.

[0085] 이와 같이 형성된 나노 입자 분산 용액 2 g에, 양극 활물질로서 $LiCoO_2$ 입자를 상기 나노 입자 분산 용액 100 중량%를 기준으로 100 중량%, 즉, 2g을 첨가한 후 1 시간 동안 교반하였다. 이후, 상기 분산 용액을 필터링하여 $LiCoO_2$ 입자들의 코어 상에 상기 AZO의 나노 입자들이 흡착된 중간 입자들을 얻었다. 이후, 상기 중간 입자들을 400 ℃에서 5 시간 동안 열처리하여, 상기 양극활물질 표면에 흡착된 AZO 나노 입자들을 소결함으로써, 표면에 AZO 도전성 장벽층이 형성된 $LiCoO_2$ 양극 활물질을 얻었다.

[0086] 도 3b는 $LiCoO_2$의 활물질 상에 형성된 AZO 나노 입자들(AZO)의 도전성 장벽층의 단면을 도시하는 투과전자현미

경 이미지이다. 도 3b를 참조하면, 약 30 nm 두께를 갖는 AZO 도전성 장벽층(붉은 점선으로 표시된 영역)이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0087] **<실시예 1-2 > 양극 및 전지 제조**

[0088] 상기 실시예 1-1에서 얻어진 AZO 코팅 $LiCoO_2$ 양극 활물질, 카본블랙 도전재, 및 폴리 비닐리덴플루오라이드(PVdF) 결합제를 95:2:3 의 중량비로 혼합하고, N-메틸 피롤리돈(NMP) 용매를 이용하여 양극 슬러리를 제조하였다. 제조된 상기 양극 슬러리를 알루미늄 포일에 도포하고, 130 ℃에서 2 시간 동안 건조시켜 캐소드를 제조한 후, 롤 프레스를 실시하였다.

[0089] 음극 활물질로서, 천연 흑연, 도전재로서 카본블랙 및 결합제로서 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 93:1:6 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 구리 포일에 도포하고, 110 ℃에서 2 시간 동안 건조시켜 애노드를 제조한 후, 롤 프레스를 실시하였다.

[0090] 상기 실시예 1-1 에서 제조된 양극 및 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막(도넨사에서 입수 가능함, F20BHE, 두께 = 20 ㎛)을 적용하고, 전해질 (1몰의 리튬헥사프루오로포스페이트 (LiPF6), 에틸렌 카보네이트(EC)/ 디메틸카보네이트 (DMC) = 1 / 1 부피비)를 주입하여 최종적으로 코인 전지를 제조하였다.

[0091] **<실시예 2 >**

[0092] 안티몬 산화물(Sb_2O_3 또는 Sb_2O_5)에 대한 아연 산화물(ZnO)의 몰비가 0.057인 AZO의 나노 입자를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 하여 AZO의 도전성 장벽층을 포함하는 LiCoO2의 양극 활물질을 제조하였다.

[0093] 제조된 양극활물질을 이용하여 코인 전지를 제조하였다.

[0094] **<실시예 3> ATO의 도전성 장벽층을 포함하는 양극 활물질 및 전지의 제조**

[0095] $SnO_2 \cdot Sb_2O_3$의 몰비가 1:1인 $SnO_2 \cdot Sb_2O_3$ 로 표시되는 ATO의 나노 입자를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 ATO 입자가 코팅된 $LiCoO_2$ 양극 활물질을 제조하였다.

[0096] 상기 ATO의 나노 입자들은 1 nm 내지 200 nm 범위 내에서 선택된 5 nm 의 평균 직경을 가지며, 표준 편차는 약 2 이다.

[0097] 분산 용매로서 메탄올을 사용하고, 메탄올 100 중량%에 대하여 상기 ATO 나노 입자들을 1 중량 %의 비율로 첨가하였다. 도 4a는 분산 용액 내에 분산된 ATO의 나노 크기 입자들(ATO)를 도시하는 투과전자현미경 이미지이다. 도 4a를 참조하면, 상기 분산 용액에서, ATO의 나노 입자들(ATO)은 응집없이 고르게 분산됨을 확인할 수 있다.

[0098] 이후, 상기 분산 용액 2g에, 양극 활물질로 $LiCoO_2$ 입자 2g을 첨가한 후 1 시간 동안 교반하고 400℃에서 열처리하여 ATO 나노 입자들이 코팅된 양극 활물질 입자들을 얻었다.

[0099] 도 4b는 $LiCoO_2$의 활물질 코어 상에 형성된 ATO 나노 입자들(ATO)의 도전성 장벽층의 단면을 도시하는 투과전자현미경 이미지(SEM)이다. 도 4b를 참조하면, 약 30 nm 두께의 도전성 장벽층(붉은 점선으로 표시된 영역)이 형성됨을 확인할 수 있다.

[0100] 이와 같이 제조된 상기 양극 활물질 입자를 이용하여, 실시예 1과 같이 코인 전지를 제조하였다.

[0101] **<실시예 4> ATO의 나노 입자가 코팅된 $LiCoO_2$ 의 양극 활물질 제조**

[0102] 안티몬 산화물(Sb_2O_3 또는 Sb_2O_5)/주석 산화물(SnO_2)의 몰비가 0.057인 ATO의 나노입자를 사용한 것을 제외하고 실시예 3과 동일하게 양극활물질을 제조하고, 제조된 양극활물질을 사용하여 코인 전지를 제조하였다.

[0103] **<비교예1>**

[0104] 비교예 1 로서, 상기 실시예 1 내지 4 와는 달리, 나노 입자들로 코팅되지 않은 양극 활물질 자체, 즉 $LiCoO_2$ 입자를 활용하여, 캐소드를 형성하고, 이를 이용하여 코인 전지를 제조하였다.

[0105] 도 5는 비교예 1에 따른 $LiCoO_2$ 양극 활물질을 도시하는 주사전자현미경 이미지이다. 도 5의 $LiCoO_2$ 양극 활물질은 약 5 ㎛의 평균 직경을 갖는다.

[0106] **<실험예> 충·방전 특성 평가**

[0107] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 에 따른 코인 전지에 대하여, 정전류/정전위 제어가 가능한 충방전기를 이용하여 충·방전 특성을 평가하였다. 방전(환원)종지전압은 3.0 V (vs. Li/Li+)로 고정하고, 충전 종지 전압은 4.4 V (vs. Li/Li+)로 고정하였다

[0108] 도 6a는 실시예 1에 따른 코인 전지에 대한 율속에 따른 방전 성능을 나타내는 그래프이다. 율속에 따른 방전 특성은 0.2 C-rate(0.46 $mA \cdot cm^{-2}$), 0.5 C-rate(1.15 $mA \cdot cm^{-2}$), 1.0 C-rate(2.31 $mA \cdot cm^{-2}$) 및 2.0 C-rate(4.62 $mA \cdot cm^{-2}$)로 평가되었다. 도 6a를 참조하면, 실시예 1의 전지는 0.2 C-rate 대비 2.0 C-rate의 방전 용량이 77.8 %로 고출력 방전에 적합한 특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 도시하지는 않았으나, 실시예 2의 경우에도 마찬가지의 결과가 나타나는 것으로 확인되었다.

[0109] 도 6b는 실시예 3에 따른 ATO 나노 입자가 코팅된 활물질을 포함하는 코인 전지에 대한 율속에 따른 방전 성능을 나타내는 그래프이다. 마찬가지로, 율속에 따른 방전 특성은 0.2 C-rate, 0.5 C-rate, 1.0 C-rate 및 2.0 C-rate로 평가되었다. 도 6b를 참조하면, 실시예 3의 전지는 0.2 C-rate 대비 2.0 C-rate의 방전 용량이 90.3 %에 해당되어 고출력 방전에 적합한 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 도시하지는 않았으나, 실시예 4의 경우에도 마찬가지의 결과가 나타나는 것으로 확인되었다.

[0110] 도 6c는 비교예 1에 따른 코인 전지에 대한 율속에 따른 방전 성능을 나타내는 그래프이다. 마찬가지로, 율속에 따른 방전 특성은 0.2 C-rate, 0.5 C-rate, 1.0 C-rate 및 2.0 C-rate 로 평가되었다. 도 6c를 참조하면, 율속이 증가할수록 방전 용량의 감소가 현저하며, 0.2 C-rate 대비 2.0 C-rate 의 방전 용량은 55.1 % 수준으로 저하됨을 확인할 수 있다.

[0111] 도 6a 내지 도 6c로부터, 본 발명의 실시예에 의한 활물질의 경우 AZO 및 ATO 나노 입자가 형성하는 도전성 장벽층이 방전 전류가 증가함에 따른 과전압에 대한 양극 활물질의 내구성을 향상시키는데 기여함을 확인할 수 있다. 또한, 율속에 따른 충전 성능의 경우에도 실시예 1 내지 4는 각각 0.2 C-rate 대비 2.0 C-rate 의 충전 용량이 80% 이상이 되어 고속 및 고효율의 충·방전이 가능함이 확인되었다.

[0112] **<실험예> 수명 특성 평가**

[0113] 도 7a는 실시예 1, 실시예 2 와 비교예 1에 따른 코인 전지의 싸이클 특성이고, 도 7b 및 도 7c는 실시예 3, 4 와 비교예 1에 따른 코인 전지의 싸이클 특성을 나타내는 그래프들이다. 이들 그래프에서, 붉은 선들은 실시예 1 내지 4에 대한 측정 결과이며, 검은 선들은 비교예 1에 대한 측정 결과이다.

[0114] 도 7a를 참조하면, 0.5 C-rate 에서, 비교예 1에 따른 코인 전지의 경우 100 회 충·방전시 용량이 초기 용량의 50 % 미만으로 감소된다. 이에 비해 본 발명의 실시예 1에 따른 코인 전지의 경우, 100 회 충·방전 이후에도 초기 용량의 75 % 이상을 나타내었다.

[0115] 도 7b 및 도 7c를 참조하면, 율속이 1.0 C-rate 및 2.0 C-rate로 증가할수록 비교예 1에 따른 코인 전지의 경우, 초기 용량의 감소는 현저하게 나타지만, 실시예 3에 따른 코인 전지의 경우, 100 회 충·방전 이후에도 초기 용량의 감소가 거의 없어 고출력 전지에 적합함을 확인할 수 있다. 또한 도시하지는 않았으나, 실시예 2 및 4의 경우에도 마찬가지의 결과가 나타나는 것으로 확인되었다.

[0116] 일반적으로, 충·방전의 싸이클이 진행됨에 따른 용량의 감소는 양극 활물질과 전해질의 계면에서의 저항 및 전해액의 분해 부산물로부터 초래됨을 고려하면, 비교예 1에 따른 싸이클 특성의 열화는 양극 활물질 $LiCoO_2$의 결정 격자의 변화에 의한 구조의 붕괴와 전해액과 반응함으로써 리튬 이온이 소모되기 때문인 것으로 여겨진다.

[0117] 그러나, 실시예 1 및 3의 경우에는, C-rate와 무관하게, 우수한 싸이클 특성을 나타내며, 이는 AZO 또는 ATO 나노 입자들의 도전성 장벽층이 전해액으로부터 양극 활물질 코어를 효과적으로 패시베이션하여 양극 활물질의 구조적 안정성을 향상시키기 때문이다. 또한, AZO 또는 ATO 자체는 리튬의 전달능이 없음에도 불구하고, 충·방전 싸이클이 진행되는 동안 리튬 이온의 원할한 흐름이 유지될 수 있다는 것은 상기 도전성 장벽층에 형성된 기공의 기공률 감소가 거의 없다는 것을 알 수 있다.

[0118] **<실험예> 임피던스 측정**

[0119] 도 8a 및 도 8b는 각각 실시예 1 및 3에 따른 코인 전지의 초기 충·방전후(1 싸이클) 후 및 100 싸이클 후의 임피던스 값을 나타내는 그래프이며, 도 8c는 비교예 1에 따른 코인 전지의 초기 충·방전후(1 싸이클) 후 및 100 싸이클 후의 임피던스 값을 나타내는 그래프이다.

[0120] 도 8a를 참조하면, 실시예 1에 따른 코인 전지의 경우 임피던스가 증가되지만, 상기 임피던스의 증가는 60 Ω 미만으로 제한된다. 또한, 도 8b를 참조하면, 실시예 3에 따른 코인 전지의 경우는 싸이클 변화에 따른 임피던스 변화가 거의 없는 것을 확인할 수 있다.

[0121] 이들 결과로부터, 실시예 3에서 제조된 ATO 에 의한 도전성 장벽층이 실시예 1에서 제조된 AZO 에 의한 도전성 장벽층 보다 더 최적화된 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 그러나, 도 8c를 참조하면, 비교예 1에 따른 코인 전지의 경우, 100 싸이클 이후 임피던스가 급격히 증가하여 500 Ω 이상의 값을 갖는다.

[0122] 상기 임피턴스 측정 결과로부터, 도전성 장벽층이 전지의 충·방전 싸이클에 따른 전지 내의 큰 저항 성분을 발생시키는 부가 반응을 억제하는데 효과적임을 알 수 있다. 또한, 상기 도전성 장벽층에 형성된 기공들은 충·방전 싸이클이 진행되는 동안 감소되지 않으며, 리튬 이온의 흐름이 원활히 유지될 수 있도록 한다.

[0123] **<실험예> 순환전압주사법 측정**

[0124] 도 9a는 실시예 1에 따른 코인 전지의 초기 충·방전후(1 싸이클) 후 및 100 싸이클 후의 순환전압주사법에 따른 측정 결과를 나타내는 그래프이며, 도 9b는 비교예 1에 따른 코인 전지의 초기 충·방전후(1 싸이클) 후 및 100 싸이클 후의 순환전압주사법에 따른 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

[0125] 산화 피크와 환원 피크의 차이(=ΔV)는 리튬 이온의 인터컬레이션/디인터컬레이션 과정에 의해 영향을 받는다. 따라서, 상기 차이가 클수록 전극의 분극 현상은 심하다.

[0126] 도 9a 및 도 9b를 참조하면, 실시예 1에 따른 코인 전지의 경우, 초기 충·방전후(1 싸이클) 후 및 100 싸이클 후 모두에서 비교예 1에 따른 코인 전지의 ΔV 값 보다 낮은 값을 갖는다. 따라서, 충방전 싸이클이 진행되는 과정에서 실시예 1에 따라 제조된 캐소드의 분극 현상이 비교예 1에 비해 현저하게 감소됨을 확인할 수 있으며, 도시하지는 않았으나, 실시예 2의 경우에도 실시예 1과 마찬가지의 결과가 나타나는 것으로 확인되었다.

[0127] **<실시예 5> ATO의 도전성 장벽층을 포함하는 양극 활물질 및 전지 제조**

[0128] **<실시예 5-1 > ATO의 도전성 장벽층을 포함하는 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$의 양극 활물질 제조**

[0129] $LiCoO_2$의 양극 활물질 대신 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$의 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 안티몬 산화물(Sb_2O_3 또는 Sb_2O_5)/주석 산화물(SnO_2)의 몰비가 0.057인 ATO 나노 입자가 코팅된 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$ 양극 활물질을 제조하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 전지를 제조하였다.

[0130] **<비교예 2>**

[0131] ATO 나노 입자를 코팅하지 않은 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$ 양극 활물질을 사용하여 상기 비교예 1과 동일하게 코인 전지를 제조하였다.

[0132] **<실험예> SEM 사진 측정**

[0133] 상기 비교예 2의 ATO 나노 입자를 코팅하지 않은 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$의 양극 활물질 및 상기 실시예 5의 ATO 나노 입자가 코팅된 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$ 양극 활물질에 대하여 SEM 사진을 측정하고 그 결과를 도 10a 및 도 10b에 나타내었다. 도 10a와 도 10b의 투과전자현미경 이미지를 비교하면 도 10b의 양극 활물질 표면에 ATO 나노 입자가 코팅됨을 확인할 수 있다.

[0134] **<실험예> 충·방전 특성 평가**

[0135] 상기 실시예 5 및 비교예 2에서 제조된 코인 전지에 대하여, 정전류/정전위 제어가 가능한 충방전기를 이용하여 충·방전 특성을 평가하였다. 방전(환원)종지전압은 3.0 V (vs. Li/Li+)로 고정하고, 충전 종지 전압은 4.3 V (vs. Li/Li+)로 고정하였다. 또한 수명 특성 평가는 55℃에서 측정되었다.

[0136] 도 11a는 실시예 5에 따른 코인 전지에 대한 율속에 따른 방전 성능을 나타내는 그래프이다. 율속에 따른 방전 특성은 0.1 C-rate(0.22 $mA \cdot cm^{-2}$), 1 C-rate(2.24 $mA \cdot cm^{-2}$), 5.0 C-rate(11.2 $mA \cdot cm^{-2}$)및 10 C-rate(22.4 $mA \cdot cm^{-2}$)로 평가되었다.

[0137] 도 11a와 도 11b를 참조하면, 실시예 5의 전지는 비교예 2의 전지와 비교하여 고출력 특성이 향상 되었음을 확인할 수 있다.

[0138] **<실험예> 수명 특성 평가**

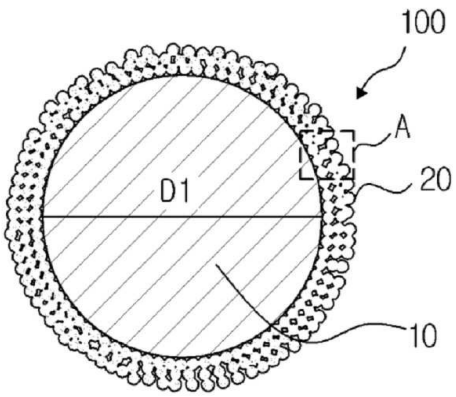
[0139] 도 12는 실시예 5와 비교예 2에 따른 코인 전지의 수명 특성을 특정한 결과이다. 도 12에서 붉은 선들은 실시예 5에 대한 측정 결과이며, 검은 선들은 비교예 2에 대한 측정 결과이다. 도 12를 참조하면, 55℃, 1.0 C-rate 에서, 비교예 2에 따른 코인 전지의 경우 16회 충·방전 이후 용량이 초기 용량의 50 % 미만으로 감소된다. 그러나, 실시예 5에 따른 코인 전지의 경우, 30 회 충·방전 이후에도 초기 용량의 60 % 이상을 얻을 수 있다.

[0140] 전술한 양극 활물질에 따르면, 도전성 장벽층에 의해 싸이클이 진행되는 동안 전해액과 양극 활물질 사이의 안정된 계면과 기공에 의한 금속 이온의 이동 경로를 확보함으로써 수명이 향상될 수 있을 뿐만 아니라, 전자 전도도의 개선으로 고효율 및 고출력의 전지를 얻을 수 있으므로, 자동차의 동력원 또는 전력 저장을 위한 중대형 전지에 적용될 수 있다.

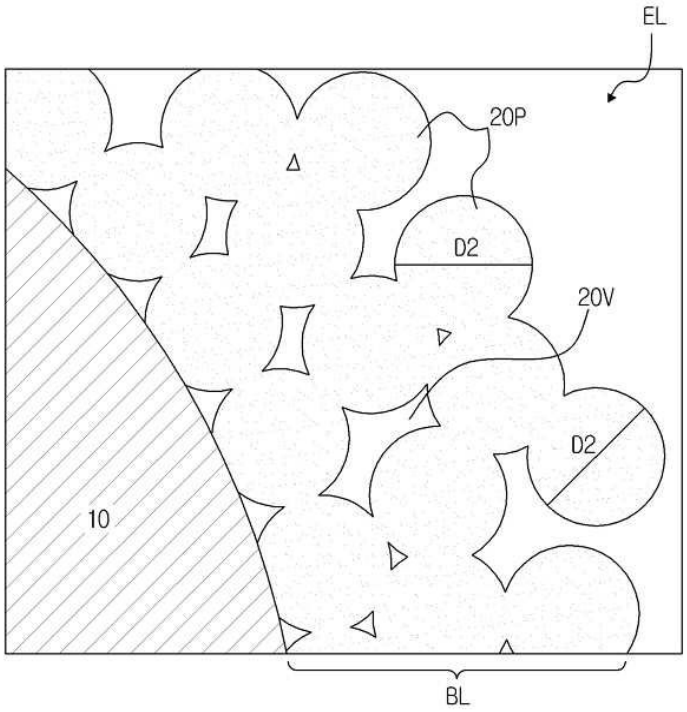
[0141] 이상에서 설명한 본 발명이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

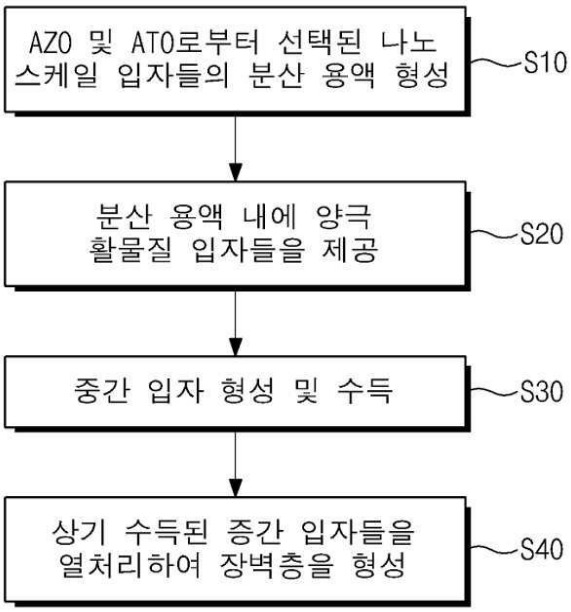
도면1a



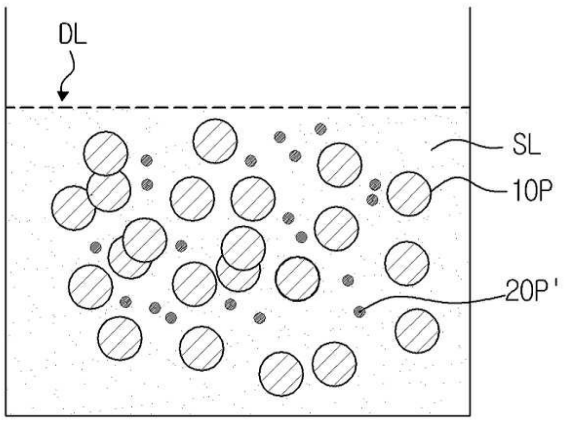
도면1b


EL
20P
D2
20V
D2
10
BL

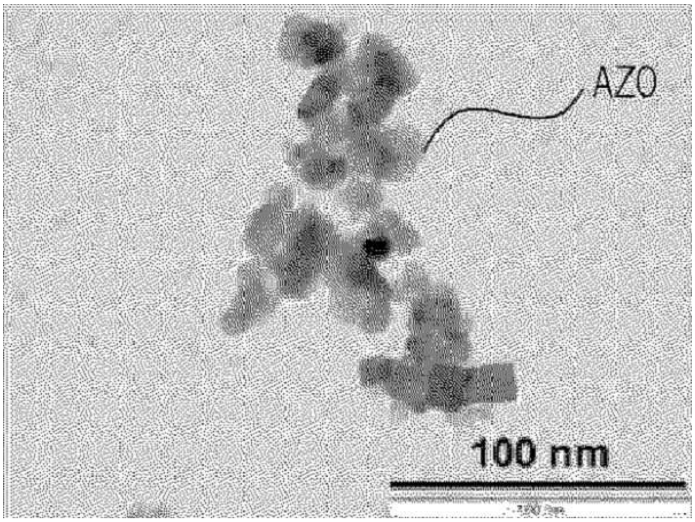
도면2a


AZO 및 ATO로부터 선택된 나노 스케일 입자들의 분산 용액 형성
S10
분산 용액 내에 양극 활물질 입자들을 제공
S20
중간 입자 형성 및 수득
S30
상기 수득된 증간 입자들을 열처리하여 장벽층을 형성
S40

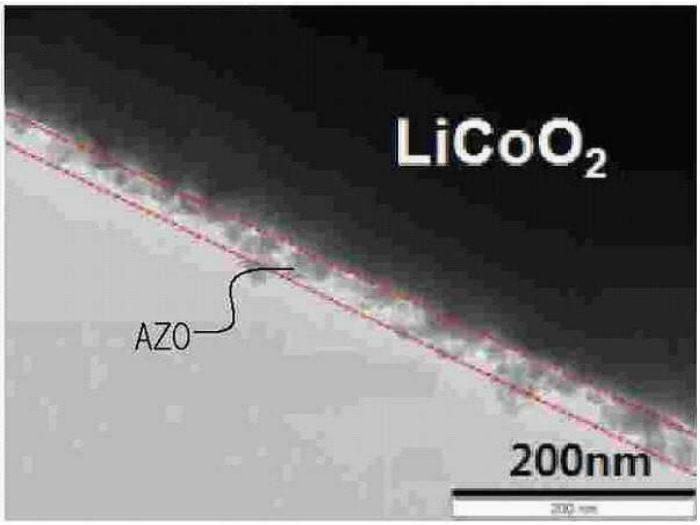
도면2b



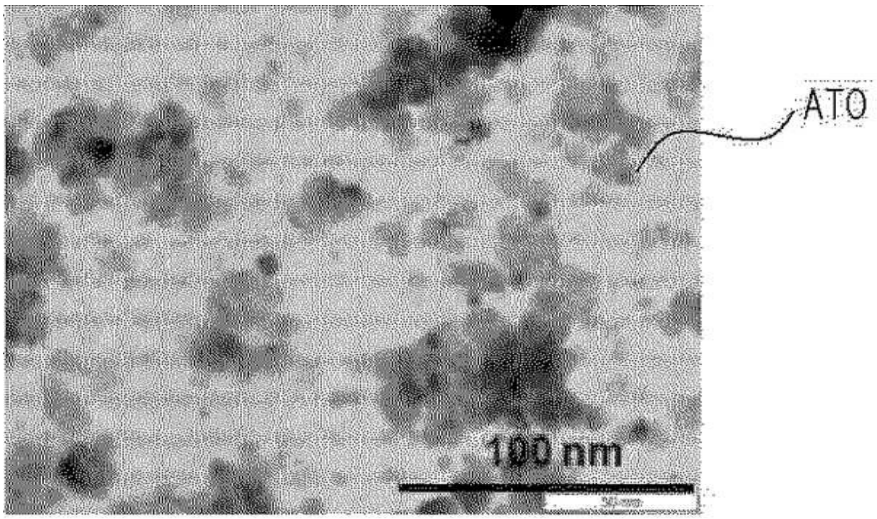
도면3a



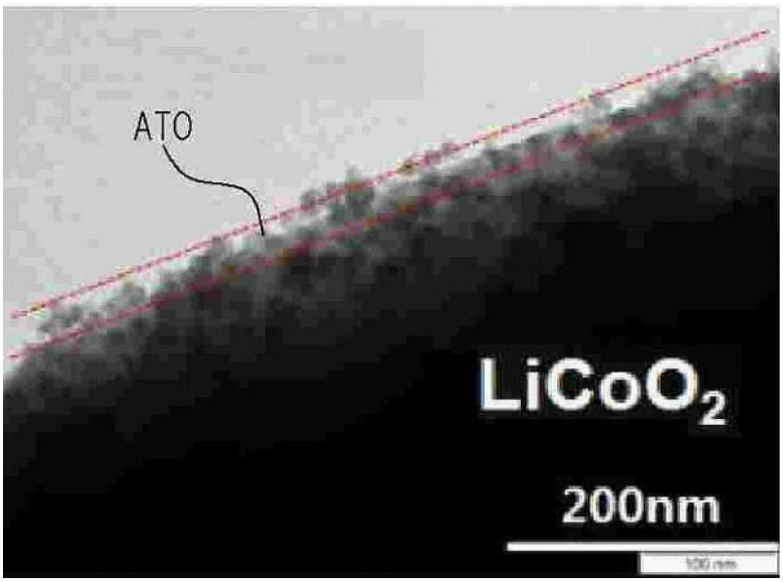
도면3b



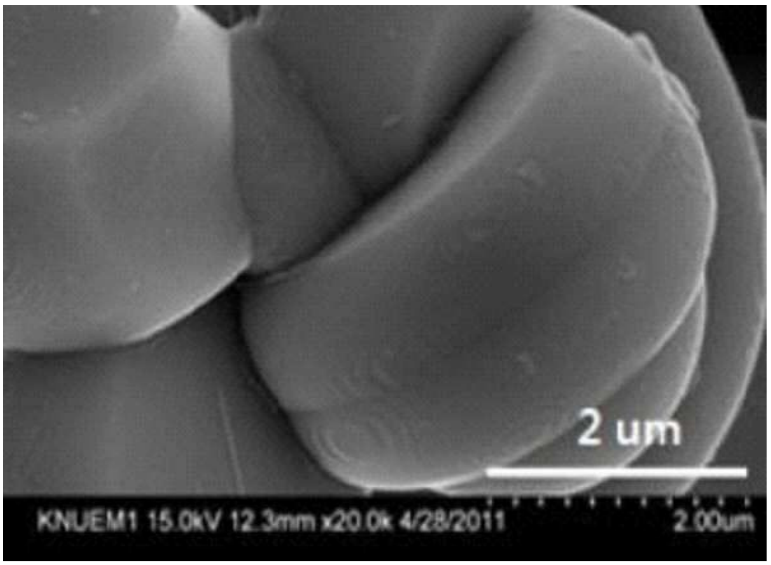
도면4a



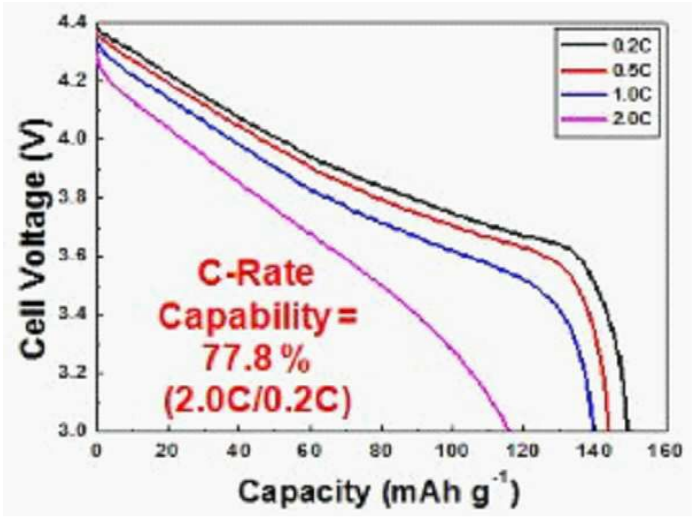
도면4b



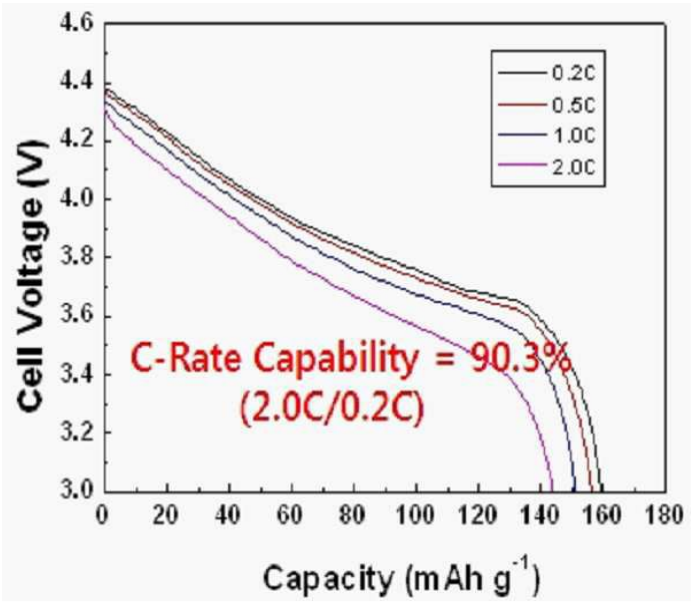
도면5


2 um
KNUEM1 15.0kV 12.3mm x20.0k 4/28/2011
2.00um

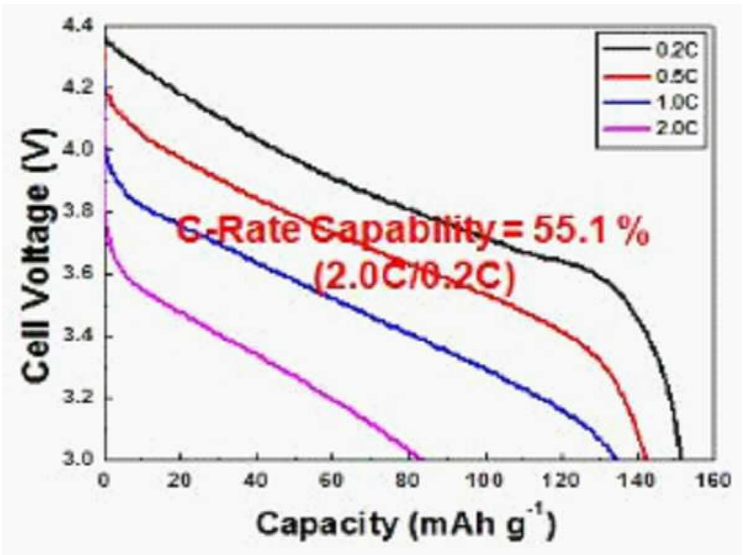
도면6a


0.2C
0.5C
1.0C
2.0C
C-Rate
Capability =
77.8 %
(2.0C/0.2C)
Cell Voltage (V)
Capacity (mAh g-1)
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
0
20
40
60
80
100
120
140
160

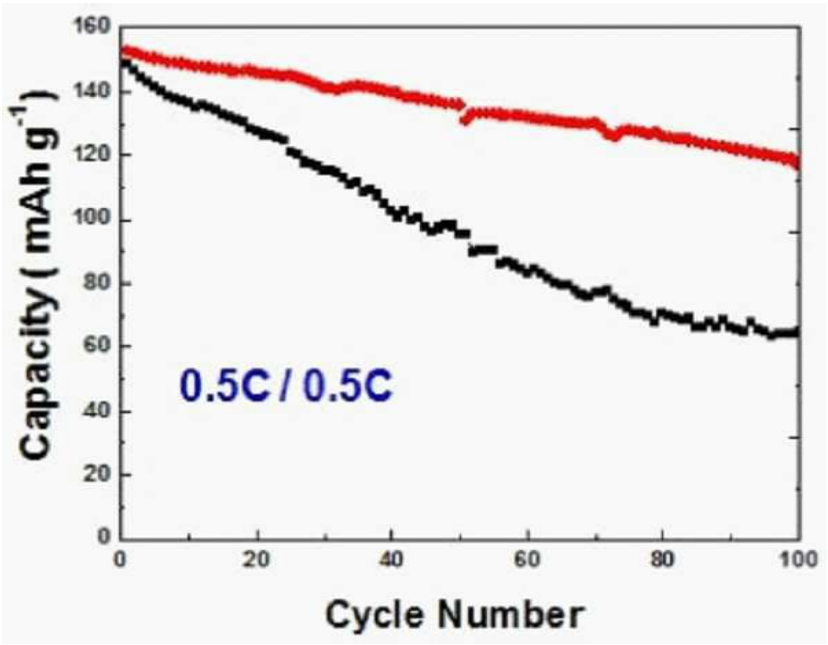
도면6b


Cell Voltage (V)
Capacity (mAh g-1)
0.2C
0.5C
1.0C
2.0C
C-Rate Capability = 90.3%
(2.0C/0.2C)

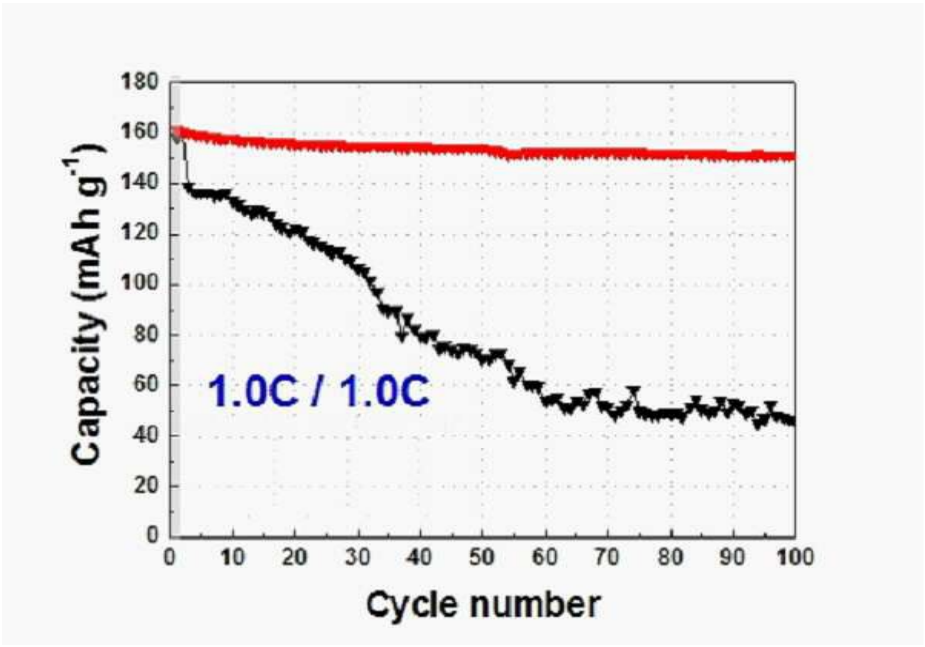
도면6c


Cell Voltage (V)
Capacity (mAh g-1)
0.2C
0.5C
1.0C
2.0C
C-Rate Capability = 55.1 %
(2.0C/0.2C)

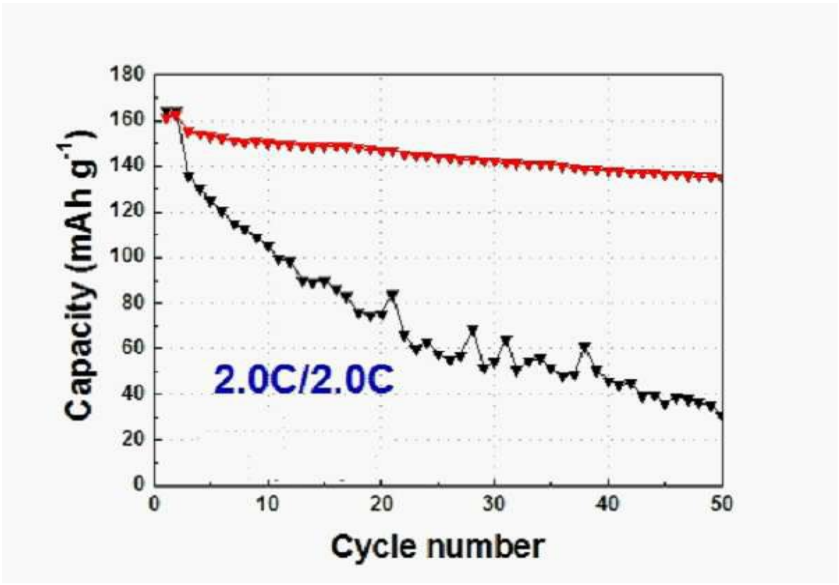
도면7a


Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
0.5C / 0.5C
0
20
40
60
80
100
120
140
160

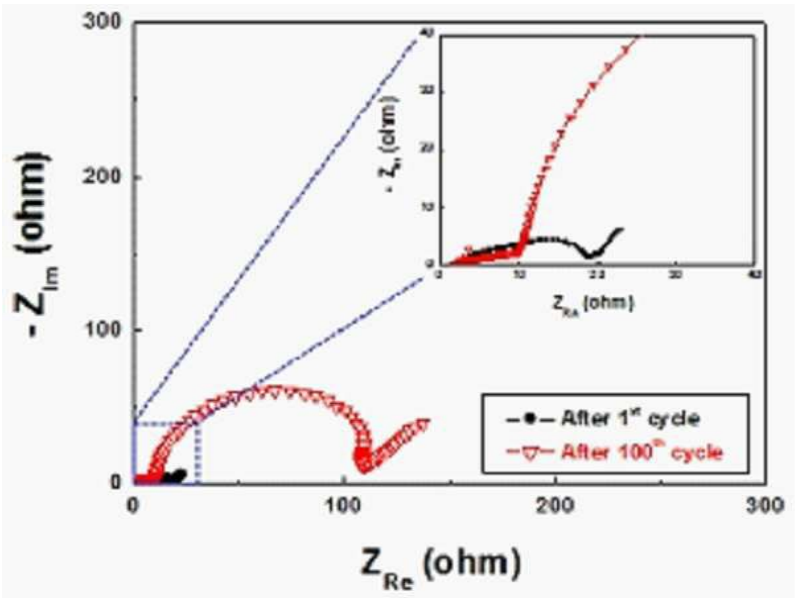
도면7b


Capacity (mAh g-1)
Cycle number
1.0C / 1.0C
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
10
30
50
70
90

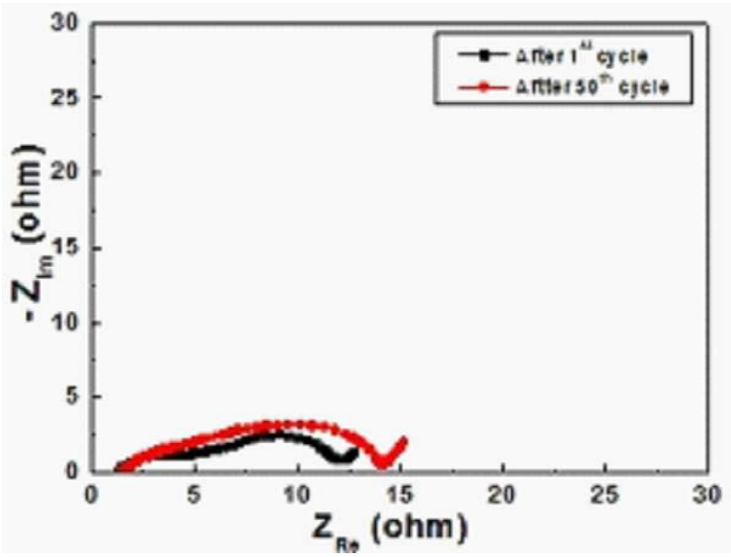
도면7c


Capacity (mAh g-1)
Cycle number
2.0C/2.0C
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
0
10
20
30
40
50

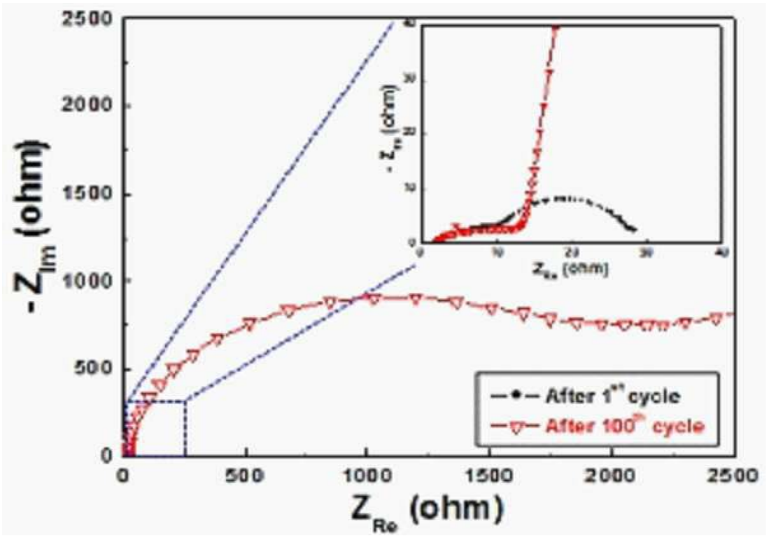
도면8a


- Z_Im (ohm)
Z_Re (ohm)
After 1st cycle
After 100th cycle
0
100
200
300

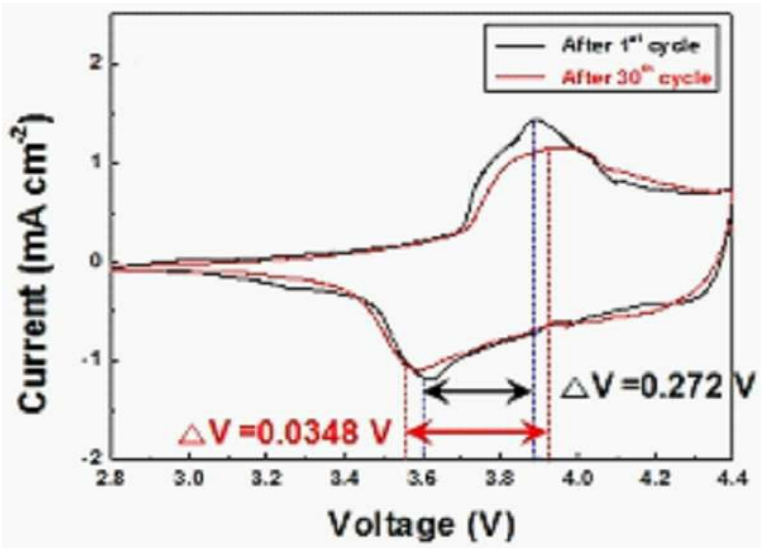
도면8b


After 1st cycle
After 50th cycle
-Z_Im (ohm)
Z_Re (ohm)
0
5
10
15
20
25
30

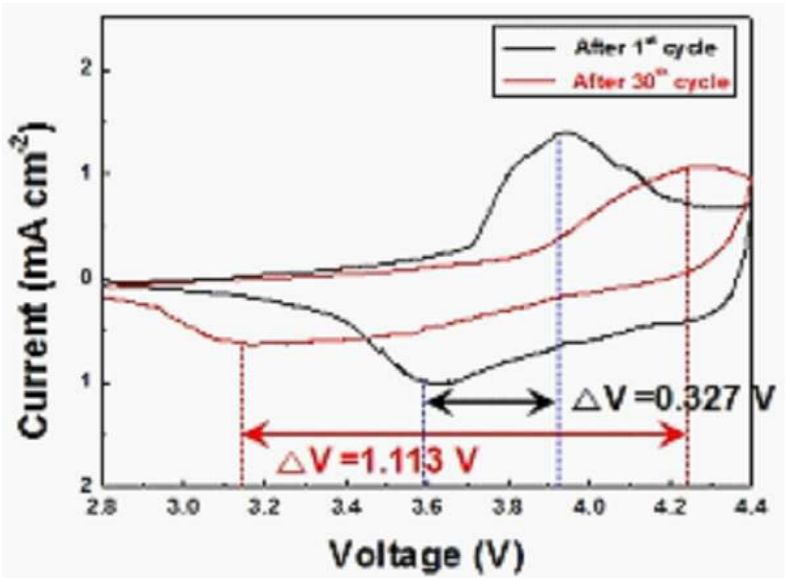
도면8c


After 1st cycle
After 100th cycle
-Z_Im (ohm)
Z_Re (ohm)
0
500
1000
1500
2000
2500

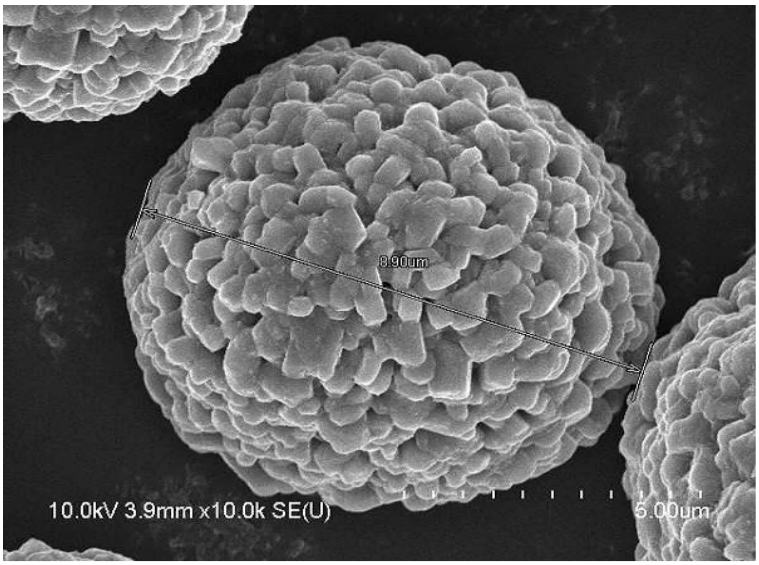
도면9a


After 1st cycle
After 30th cycle
Current (mA cm-2)
Voltage (V)
△V =0.272 V
△V =0.0348 V

도면9b


After 1st cycle
After 30th cycle
Current (mA cm-2)
Voltage (V)
△V =0.327 V
△V =1.113 V

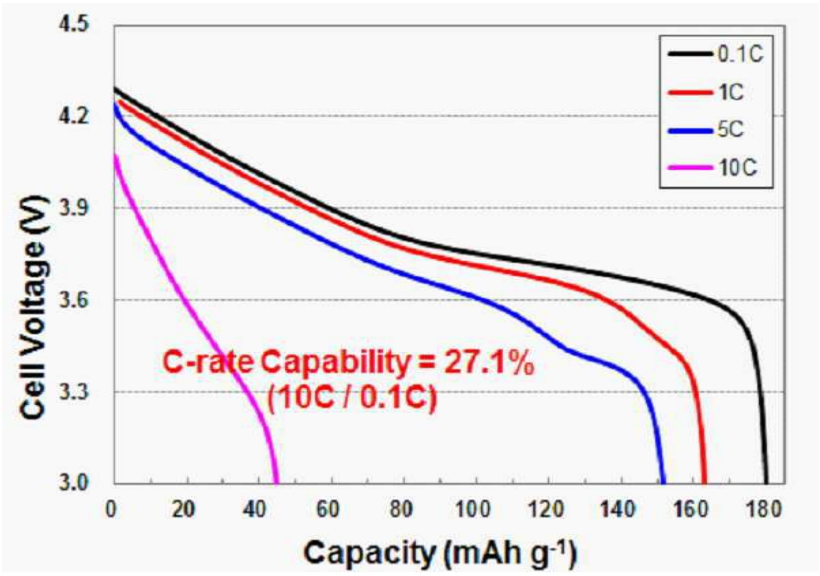
도면10a


8.90um
10.0kV 3.9mm x10.0k SE(U)
5.00um

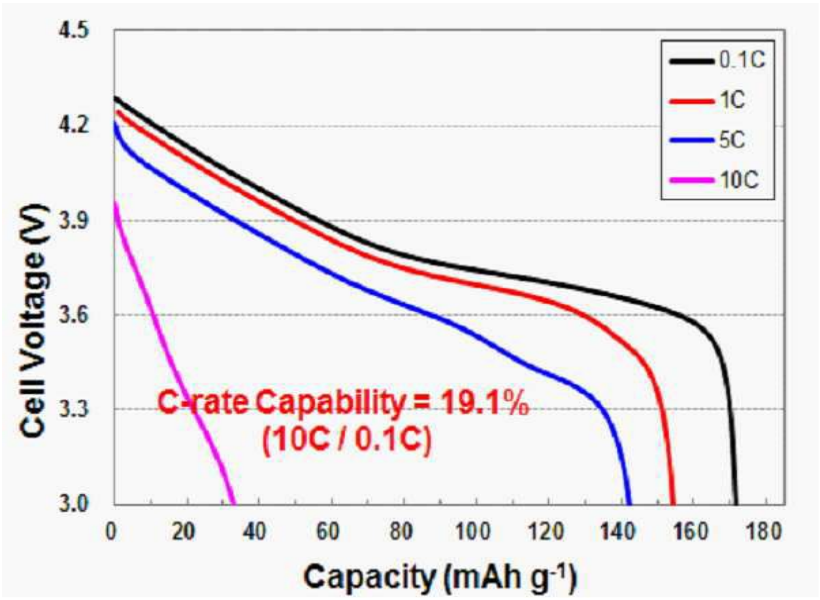
도면10b

8.27um
10.0kV 4.4mm x10.0k SE(U)
5.00um

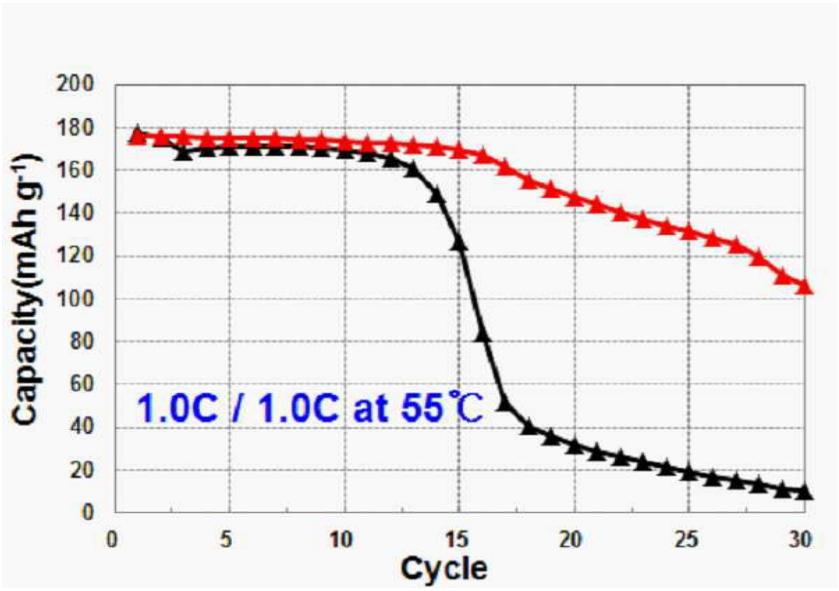
도면11a


4.5
4.2
3.9
3.6
3.3
3.0
Cell Voltage (V)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
Capacity (mAh g-1)
0.1C
1C
5C
10C
C-rate Capability = 27.1%
(10C / 0.1C)

도면11b


4.5
4.2
3.9
3.6
3.3
3.0
Cell Voltage (V)
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
Capacity (mAh g-1)
0.1C
1C
5C
10C
C-rate Capability = 19.1%
(10C / 0.1C)

도면12


Capacity(mAh g-1)
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
5
10
15
20
25
30
Cycle
1.0C / 1.0C at 55℃