



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월11일
(11) 등록번호 10-2076035
(24) 등록일자 2020년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) C01B 17/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2013.01)
C01B 17/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0001047

(22) 출원일자 2018년01월04일

심사청구일자 2018년01월04일

(65) 공개번호 10-2019-0083424

(43) 공개일자 2019년07월12일

(56) 선행기술조사문헌
KR1020110027617 A*
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 4 항

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

(72) 발명자
강병우
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 8동 1703호 (지곡동, 교수아파트)

김지은
경상북도 영주시 지천로50번길 5 (휴천동) 현대아파트 102동 907호

이정화
경북 구미시 상모동 우방신세계타운 105동 801호

(74) 대리인
특허법인아이엠

심사관 : 최준례

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 산화물을 위한 흡원소 물질을 이용한 표면 코팅 방법

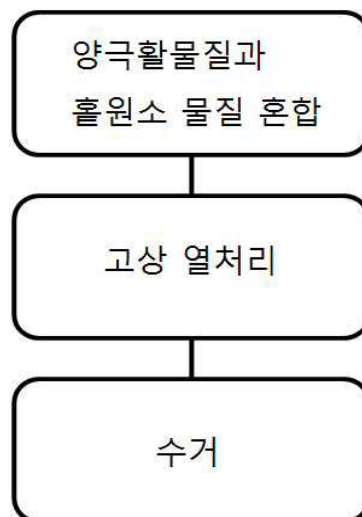
(57) 요약

본 발명은 흡원소 물질을 이용해 균일한 코팅층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 얻을 수 있고, 이를 통해 향상된 사이클 특성과 고율특성을 구현할 수 있는 표면 코팅 방법에 관한 것이다.

본 발명은, 흡원소 물질을 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계와, 상기 혼합물을 열처리하여, 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 상기 흡원소 물질의 화합물로 이루어진 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 리튬 전이금속 산화물은 층상 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

본 발명에 따라 제조된 양극 활물질은 현저히 개선된 수명 특성과 고율특성을 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2014194879 A
KR1020120129926 A
KR1020150101873 A
CN103825002 A
KR1020150047098 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

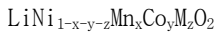
명세서

청구범위

청구항 1

황(S)으로 이루어지는 홀원소 물질을 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계와,
 상기 혼합물을 상기 황(S)이 승화되는 온도인 150 ~ 400℃에서 2시간 이상 열처리하여, 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 상기 홀원소 물질의 화합물로 이루어진 균일한 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 리튬 전이금속 산화물은 층상 구조를 갖는, 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질이고,
 상기 열처리는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 수소(H₂) 또는 이들의 혼합물인 불활성 가스 분위기 하에서 수행하는, 리튬 이차 전지용 산화물을 위한 홀원소 물질을 이용한 표면 코팅 방법.

[화학식 1]

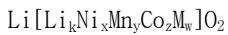


(여기서, M은 Mg, Al, Fe, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이고, 0 ≤ x < 1, 0 ≤ y < 1, 0 ≤ z < 1, 0 ≤ x + y + z ≤ 1)

청구항 2

황(S)으로 이루어지는 홀원소 물질을 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계와,
 상기 혼합물을 상기 황(S)이 승화되는 온도인 150 ~ 400℃에서 2시간 이상 열처리하여, 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 상기 홀원소 물질의 화합물로 이루어진 균일한 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고,
 상기 리튬 전이금속 산화물은 층상 구조를 갖는, 하기 [화학식 2]로 표시되는 물질이고,
 상기 열처리는 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 수소(H₂) 또는 이들의 혼합물인 불활성 가스 분위기 하에서 수행하는, 리튬 이차 전지용 산화물을 위한 홀원소 물질을 이용한 표면 코팅 방법.

[화학식 2]



(여기서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이고, 0 ≤ k < 1, 0 ≤ x < 1, 0 ≤ y < 1, 0 ≤ z < 1, 0 ≤ w < 1, 0 < k + x + y + z + w ≤ 1)

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 홀원소 물질과 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계는,

상기 홀원소 물질과 리튬 전이금속 산화물의 전체 중량에 대한 홀원소 물질의 중량비는 0% 초과 ~ 10% 이하인, 리튬 이차 전지용 산화물을 위한 홀원소 물질을 이용한 표면 코팅 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 홀원소 물질과 리튬 전이금속 산화물을 혼합은, 막자 사발을 사용해 직접 혼합하는 방법, 볼밀, 유성형 볼밀(planetary ball mill) 및 하이 에너지 볼밀(high energy ball mill) 중 적어도 하나의 방법을 통해 수행하는, 리튬 이차 전지용 산화물을 위한 홀원소 물질을 이용한 표면 코팅 방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 산화물을 위한 표면 코팅 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 홀원소 물질을 이용해 균일한 코팅층이 형성된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 얻을 수 있고, 이를 통해 향상된 사이클 특성과 고율특성을 구현할 수 있는 표면 코팅 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지는 최근까지 휴대전화, 노트북 등 소형의 전자기기에 많이 사용되었으나, 최근에는 전기자동차와 에너지 저장 시스템(ESS) 등으로의 사용량이 급격하게 증가하고 있으며, 이에 대응하여, 에너지 밀도, 안정성 등의 전지 성능이 향상된 리튬 이차 전지의 개발이 매우 중요해지고 있다.

[0004] 리튬 이차 전지의 구성요소 중 양극이 전지 성능에 가장 크게 영향을 주므로 에너지 밀도가 높은 양극 활물질의 개발이 필수적이다.

[0005] 한편, 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 널리 사용되고 있는 층상구조의 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈계 산화물은 각각 274mAh/g, 275mAh/g의 높은 이론용량을 가지고 있다.

[0006] 그러나 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈계 산화물은 고전압에서 구조적으로 불안정할 뿐 아니라 물질 표면에서 전해액과의 반응으로 인해 사이클이 진행됨에 따라 용량 유지율이 급격히 줄어드는 문제점이 있다.

[0007] 이러한 용량 유지율의 감소는 사이클이 진행에 따른 양극 활물질과 전해액과의 반응에 의한 것이므로, 양극 활물질과 전해액 사이에 발생하는 반응을 억제하는 수단이 필요하다. 리튬 니켈계 전이금속 산화물의 경우, 양극 활물질의 표면에 니켈이 노출되어 있으면 상전이가 일어나 용량 유지율이 악화되므로 이를 막을 수 있는 코팅층이 더 요구된다.

[0008] 이를 위해, 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈계 산화물의 표면에 코팅층을 형성시키는 연구가 많이 진행되어 왔고, 상기 코팅층은 대부분 원자층 증착법(ALD), 공침법과 같은 액상법으로 형성되었다.

[0009] 이중 원자층 증착법은 박막 두께를 미세하게 조절할 수 있는 장점이 있으나 박막 성장 속도가 느려 대량 생산에 적합하지 않고, 타 제조법에 비해 상대적으로 고가의 장비를 사용해야 하므로 제조비용이 높아지는 문제점도 있다.

[0010] 또한, 공침법과 같은 액상법으로 코팅층을 형성할 경우, 세정, 건조 등의 과정을 거쳐야 하므로 제조 공정이 복잡해지는 문제점이 있다.

[0011] 이에 따라, 원자층 증착법이나 공침법과 같은 액상법을 사용하지 않으면서 간단한 공정으로 리튬 코발트 산화물과 리튬 니켈계 산화물의 표면에 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 균일한 코팅층을 형성시킬 필요가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0013] (비특허문헌 0001) Chem. Mater. 2000, 12, 3788-3791

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 리튬 이차 전지의 수명 특성, 용량 및 용량 유지율을 개선할 수 있는 리튬 이차 전지용 산화물의 코팅 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은, 흡원소 물질을 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계와, 상기 혼합물을 열처리하여, 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 상기 흡원소 물질의 화합물로 이루어진 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 리튬 전이금속 산화물은 층상 구조를 갖는, 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질인 것을 특징으로 하는 표면 코팅 방법을 제공한다.

[0017] [화학식 1]



[0019] (여기서, M은 Mg, Al, Fe, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이고, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq x+y+z \leq 1$)

[0020] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 다른 측면은, 흡원소 물질을 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계와, 상기 혼합물을 열처리하여, 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 상기 흡원소 물질의 화합물로 이루어진 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 리튬 전이금속 산화물은 층상 구조를 갖는, 하기 [화학식 2]로 표시되는 물질인 것을 특징으로 하는 표면 코팅 방법을 제공한다.

[0021] [화학식 2]



[0023] (여기서, M은 Mg, Al, Fe, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이고, $0 \leq k < 1$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq w < 1$, $0 < k+x+y+z+w \leq 1$)

발명의 효과

[0025] 본 발명은, 황(S) 이나 인(P)과 같이 하나의 원소로 이루어진 흡원소 물질을 이용하여 열처리하는 방법을 사용하여 리튬 전이금속 산화물로 이루어진 양극 활물질의 표면을 흡원소 물질과 리튬 전이금속 산화물을 구성하는 원소간의 화합물로 이루어진 코팅층을 형성하는데, 이 방법에 의하면 양극 활물질의 표면에 균일한 코팅층이 형성할 수 있다.

[0026] 이와 같이 형성된 코팅층을 구비한 양극 활물질은 높은 전압에서 전해액과의 부반응이나 상전이를 억제하여, 전지의 방전용량 유지특성, 수명 특성 및 고율특성을 향상시킨다.

[0027] 또한, 본 발명에 따른 방법은 기존에 개발된 코팅 공정에 비해 낮은 온도에서 열처리를 하여 공정 비용을 저감시킬 뿐 아니라, 공정이 단순하여 대량생산에 적합한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시형태에 따른 양극 활물질의 코팅 공정도이다.

도 2는 본 발명의 비교예 1과 실시예 2에 따른 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 비교예 1과 실시예 2에 따른 양극 활물질의 XPS 그래프이다((a)Ni 2p, (b)O 1s, (c)S 2p).

도 4은 본 발명의 비교예 1과 실시예 2에 따라 황 화합물이 코팅된 양극 활물질을 적용한 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 비교예 1과 실시예 2에 따라 황 화합물이 코팅된 양극 활물질을 적용한 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 비교예 2와 실시예 4에 따라 인 화합물이 코팅된 양극 활물질을 적용한 전지의 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.(a) 비교예 2, (b) 실시예 4)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명의 실시예들을 설명하기 위해 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함하는 의미이다. 그리고 포함한다는 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 및/또는 성분을 구체화하며 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 성분 및/또는 군의 존재나 부가를 제외하는 것은 아니다.
- [0031] 다르게 정의하지는 않았지만, 여기에 사용되는 기술용어 및 과학 용어를 포함하는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자가 일반적으로 이해하는 의미와 동일한 의미이다. 또한, 보통 사용되는 사전에 정의된 용어들은 관련 기술 문헌과 현재 개시된 내용에 부합하는 의미를 갖는 것으로 추가 해석되고 정의되지 않는 한, 이상적이거나 매우 공식적인 의미로 해석되지는 않는다.
- [0032] 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조방법은, 활원소 물질을 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계와, 상기 혼합물을 열처리하여 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 상기 활원소 물질의 화합물로 이루어진 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 리튬 전이금속 산화물은 층상 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 상기 리튬 전이금속 산화물은, 바람직하게, 하기 [화학식 1]로 표시되는 물질일 수 있다.
- [0034] [화학식 1]
- [0035] $LiNi_{1-x-y-z}Mn_xCo_yM_zO_2$
- [0036] (여기서, M은 Mg, Al, Fe, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq x+y+z \leq 1$)
- [0037] 또한, 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬 리치(Li-rich or Li-excess) 전이금속 산화물일 수 있으며, 바람직하게, 하기 [화학식 2]로 표시되는 물질일 수 있다.
- [0038] [화학식 2]
- [0039] $Li[Li_kNi_xMn_yCo_zM_w]O_2$
- [0040] (여기서, M은 Mg, Al, Fe, V, Cr, Ti, W, Ta, Ma 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상이고, $0 \leq k < 1$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq z < 1$, $0 \leq w < 1$, $0 < k+x+y+z+w \leq 1$)
- [0041] 또한, 상기 활원소 물질은 바람직하게, 황(S) 또는 인(P)을 포함할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니며, 활원소 물질로 양극 활물질의 표면에 코팅이 가능하고 이를 통해 높은 전압에서 전해액과의 부반응이나 상 전이를 억제하는 기능을 할 수 있다면 특별히 제한되지 않을 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 활원소 물질은 황(S)이고, 상기 코팅층의 형성은 상기 혼합물을 상기 황(S)이 승화되는 온도로 열처리하여 기상의 황(S)이 상기 리튬 전이금속 산화물과 반응하여 화합물을 형성하도록 할 수 있다. 이때, 상기 활원소 물질의 원료로는 적린(red phosphorus), 백린(white phosphorus), 자린(violet phosphorus), 흑린(black phosphorus) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 활원소 물질과 리튬 전이금속 산화물을 혼합은, 막자 사발을 사용해 직접 혼합하는 방법, 볼밀, 유성형 볼밀(planetary ball mill) 및 하이 에너지 볼밀(high energy ball mill) 중 적어도 하나의 방법을 통해 수행할 수 있다.
- [0044] 또한 혼합 방법은 막자 사발을 사용해 직접 혼합하는 방법, 볼밀, 유성형 볼밀(planetary ball mill) 및 고에너지 볼밀(high energy ball mill) 등 균일하게 활원소 물질과 양극 활물질을 혼합할 수 있는 방법은 제한을 두지 않고 사용될 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 활원소 물질과 리튬 전이금속 산화물을 혼합시키는 단계는, 활원소물질과 양극 활물질의 무게 비율을, 상기 활원소 물질과 리튬 전이금속 산화물의 전체 중량에 대한 활원소 물질의 중량비가 10% 초과할 경우에는 반응하지 못하는 잔류물이 증가하거나 활물질의 양이 줄어서 전지의 전체 용량을 낮출 수 있어 바람직하지 않기 때문에, 0% 초과 ~ 10% 이하의 범위로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0046] 또한, 상기 열처리 온도는 150℃ 미만이면 코팅층이 균일하게 형성되지 않을 수 있어 바람직하지 못하고, 600℃ 이상이면 황(S)이나 인(P)이 양극 활물질과 반응하여 양극 활물질의 결정구조가 변화될 수 있으므로, 150℃ 이상 600℃ 이하의 온도 범위에서 열처리하는 것이 바람직하다. 한편, 활원소 물질이 인(P)인 경우에는 인(P)이

황(S)에 비해 반응성이 낮기 때문에 더 높은 온도인 250℃ 이상 600℃ 이하의 온도범위에서 열처리하는 것이 보다 바람직하다.

- [0047] 또한, 균일한 코팅층의 형성을 위해서 열처리 시간은 2시간 이상이 바람직하고, 열처리 시간을 지나치게 오래할 경우 에너지 비용이 과도하게 소요될 수 있으므로 24시간 이하로 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 열처리 분위기는 양극 활물질의 종류에 따라서 달라질 수 있다. 특히 양극 활물질에 포함되는 니켈 몰 비율이 전체 전이금속 기준으로 50% 이상일 경우 공기와의 장시간 접촉 시 표면에서 부반응이 일어나 성능이 저하될 수 있으므로, 아르곤(Ar), 질소(N₂), 헬륨(He), 수소(H₂) 또는 이들의 혼합인 불활성 가스 분위기에서 열처리하는 것이 균일한 표면 코팅층을 형성할 수 있어 바람직하다.
- [0050] 양극 활물질의 코팅
- [0051] [실시에 1]
- [0052] 도 1에 도시된 공정을 통해, 황(S)을 이용하여 니켈계 리튬 전이금속 산화물의 표면에 황화합물이 코팅된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.
- [0053] 먼저 니켈계 리튬 전이금속 산화물(NMC811 분말, LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ (유미코어) 400mg과 황(S)(시그마 알드리치) 4mg을 막자 사발에서 혼합하였다.
- [0054] 다음으로 상기 혼합물을 Ar 가스 분위기 하의 250℃에서 4시간 동안 열처리 공정을 수행하였다.
- [0055] 이러한 과정을 통해, 황 화합물이 코팅된 니켈계 리튬 전이금속 산화물로 이루어진 리튬 이차전지용 양극 활물질이 생성되었다.
- [0056] [실시에 2]
- [0057] 열처리 온도를 300℃로 달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 황화합물이 코팅된 니켈계 리튬 전이금속 산화물 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂로 이루어진 리튬 이차전지용 양극활물질을 제조하였다.
- [0058] [실시에 3]
- [0059] 열처리 온도를 350℃로 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 황화합물이 코팅된 니켈계 리튬 전이금속 산화물 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂로 이루어진 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.
- [0060] 삭제
- [0061] 삭제
- [0062] 삭제
- [0063] 삭제
- [0064] [실시에 4]
- [0065] 인(P)을 이용하여 리튬 리치 전이금속 산화물의 표면에 인 화합물이 코팅된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하였다.
- [0066] 먼저 Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂ 400mg과 인(P)(시그마 알드리치) 4mg을 막자사발에서 혼합하였다. 다음 과정으로 상기 혼합물을 공기 분위기 하의 400℃에서 4시간 동안 열처리 공정을 수행하였다. 이렇게 열처리한 물질을 회수하였다.
- [0067] 상기 과정을 마친 후에, 인 화합물이 코팅된 리튬 리치 전이금속 산화물로 이루어진 리튬 이차전지용 양극 활물질이 생성되었다.
- [0068] [비교예 1]

- [0069] 본 발명의 비교예 1에서는 별도의 코팅층을 형성시키지 않은 채, 실시예1~3에서 사용한 니켈계 리튬 전이금속 산화물 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 로 이루어진 리튬 이차전지용 양극 활물질을 준비하였다.
- [0070] 삭제
- [0071] 삭제
- [0072] [비교예 2]
- [0073] 본 발명의 비교예 2에서는 별도의 코팅층을 형성시키지 않은 채, 실시예 4에 적용된 바와 동일한 리튬 리치 전이금속 산화물로 이루어진 리튬 이차전지용 양극 활물질을 준비하였다.
- [0075] 구조 특성 평가
- [0076] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 양극활물질의 구조적인 특성을 평가하기 위하여 X-선 회절(XRD) 분석 및 X-선 광전자 분광법(XPS) 분석을 실시하였으며, 이에 따른 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다.
- [0077] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 양극 활물질 입자가 결정질의 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 임을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 코팅 공정을 수행하는 과정에 양극 활물질의 결정 구조에 변형이 발생하지 않았다.
- [0078] 또한, 도 3을 참조하면, 비교예 1의 양극활물질의 경우 NiO가 표면에 노출되어 있지만 실시예 2의 황이 표면에 코팅된 양극 활물질의 경우 그 표면에 NiO 가 거의 노출되지 않음이 확인되었다. 또한 실시예 2의 양극 활물질의 경우 그 표면에 황화 리튬 및 황산 리튬이 형성되어 있음이 확인되었다.
- [0080] 코인 셀의 제조
- [0081] 실시예 1~3과 비교예 1에 따라 준비된 양극 활물질을 사용하여 다음과 같은 방법으로 전기화학 특성 평가용 코인 셀을 제조하였다.
- [0082] 먼저, 양극 활물질 80중량%, 도전재로 Super-P 15중량%, 바인더로 N-메틸 피롤리돈(NMP)를 용매로 녹인 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF)을 5중량% 사용하여 슬러리를 제조하였다.
- [0083] 이 슬러리를 알루미늄 박(Al foil)에 도포하여 건조 후, 진공 분위기에서 130℃의 온도로 12시간 동안 건조시켜서 직경 8mm의 원형 양극을 제조하였다.
- [0084] 또한, 음극으로는 직경 10mm로 펀칭을 한 리튬 금속을 사용하고, 분리막으로는 폴리프로필렌(PP) 필름을 사용하고, 전해액으로는 1M의 LiPF_6 의 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트(EC/DEC) 1:1 v/v의 혼합 용액을 사용하여 코인 셀을 제조하였다.
- [0086] 전지 성능 평가
- [0087] 실시예 1~3과 비교예 1에 따라 준비된 양극 활물질을 사용하여 제조한 전지의 충방전 특성평가는 정전류법을 이용하여 진행되었으며, 충방전 전압 범위는 2.5V에서 4.5V로 수행하였다. 초기 용량 평가는 1C를 200 mAh/g로 계산하여 0.1C의 전류 밀도로 실시하였으며, 수명 특성은 상온에서 C/3으로 실시하였다.
- [0088] 실시예 1~3 및 비교예 1에 따른 양극 활물질로 제조된 리튬 이차전지에 대한 전기화학 성능 평가는 도 4, 도 5 및 아래 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	양극 활물질 성분			초기 방전용량 (mAh/g)	80사이클 후 방전용량 (mAh/g)
	코어 성분	코팅 전구체	코팅 온도 (℃)		
실시예 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	S	250	208.3	123.5
실시예 2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	S	300	228.1	176.8

실시예 3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	S	350	199.3	145.7
비교예 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$	-	-	213.7	68.4

[0090] 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 본 발명의 실시예 1~3에 따라 제조한 양극 활물질이 적용된 리튬 이차전지는 80 사이클 후 방전용량이 각각 123.5mAh/g, 176.8mAh/g, 145.7mAh/g이고, 코팅층을 형성하지 않은 비교예 1의 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지는 80 사이클 후 방전용량이 68.4mAh/g으로 실시예 1~3에 비해 현저하게 낮았다.

[0091] 즉, 본 발명의 실시예 1~3에 따라 코팅층을 형성한 것이 코팅층을 형성하지 않은 것에 비해 2배 이상 수명 특성이 향상되었다.

[0092] 특히, 실시예 2의 경우, 초기 방전용량과 80 사이클 후 방전용량이 실시예 1 및 2에 비해서도 향상되고 있어, 코팅 공정의 온도는 275~325℃에서 수행하는 것이 보다 양호한 코팅층이 형성될 수 있어 바람직하다.

[0093] 실시예 4와 비교예 2에 따른 양극 활물질을 적용한 전지의 충방전 특성평가는 정전류법을 이용하여 진행되었으며, 충방전 전압 범위는 2.5V에서 4.7V로 수행하였다. 첫 사이클은 1C를 300 mAh/g로 계산하여 0.05C의 전류 밀도로 실시하였으며, 두 번째 사이클 부터 0.3C로 실시하였다. 도 6에서 확인되는 바와 같이, 인 화합물 코팅층이 형성된 실시예 4가 인 화합물 코팅층이 형성되지 않은 비교예 2보다 첫 사이클의 방전용량 및 이후의 수명 특성이 우수하다.

[0094] 삭제

[0095] 삭제

[0096] 삭제

[0097] 이와 같이 상기 실시예들의 결과로부터, 본 발명에 따른 방법에 의하면, 코팅 공정 중에 양극 활물질의 결정 구조를 변화시키지 않으면서 그 표면에 사이클 특성, 고율특성 등을 향상시킬 수 있는 코팅층을 형성할 수 있다.

[0098] 또한, 특히 황(S)의 경우 승화된 기상의 황(S)을 이용하여 합성반응을 수행하기 때문에 양극 활물질의 표면에 매우 균일한 코팅층을 형성할 수 있어, 전해액과 양극 활물질 간의 부반응을 억제하고 니켈 고함량 리튬 전이금속 산화물의 경우 양극 활물질 표면에 니켈 산화물이 노출되어 있는 것을 억제하여 충/방전 동안의 양극 활물질의 결정구조 변화를 막아준다. 이에 따라, 양극 활물질의 전기 전도도 및 리튬 이온의 확산 속도를 개선시켜, 전지의 특성을 향상시킬 수 있게 된다.

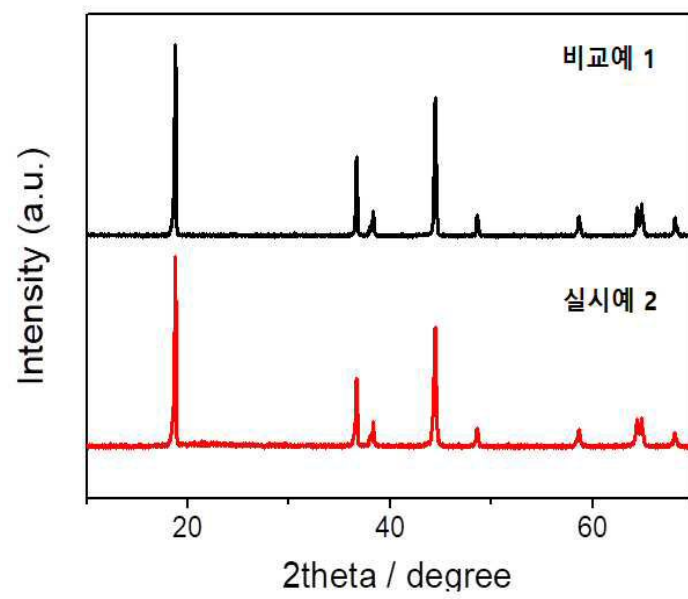
[0099] 또한, 본 발명에 따른 방법은 기존에 개발된 코팅 공정에 비해 낮은 온도에서 열처리를 할 뿐 아니라, 공정이 단순하여 대량생산에 적합한 장점이 있다.

도면

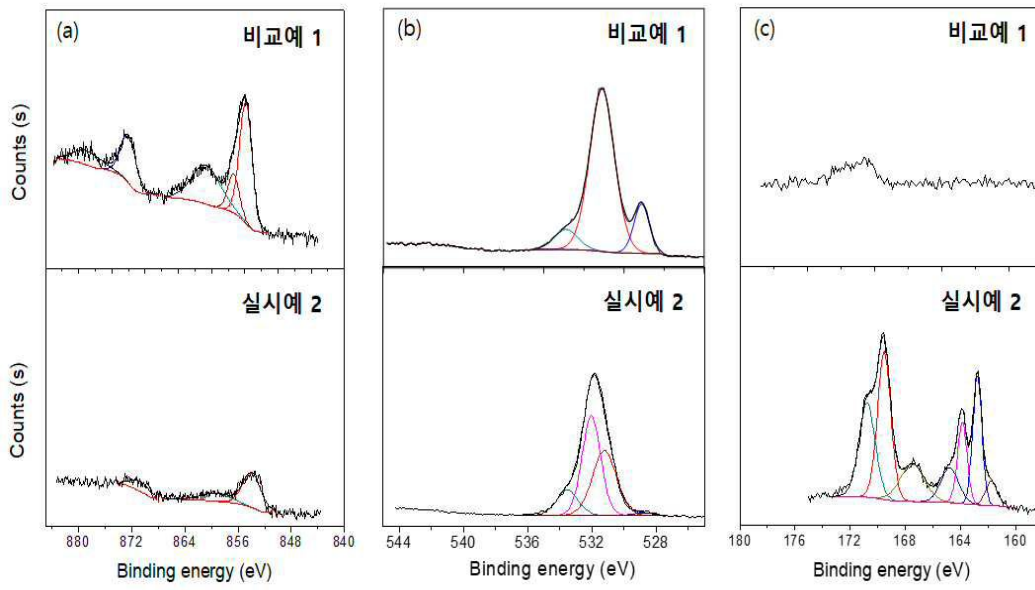
도면1



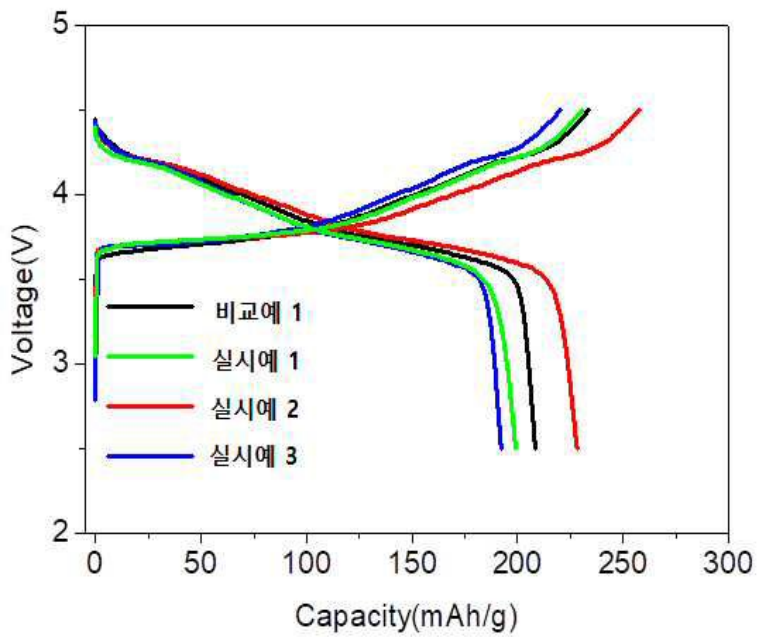
도면2



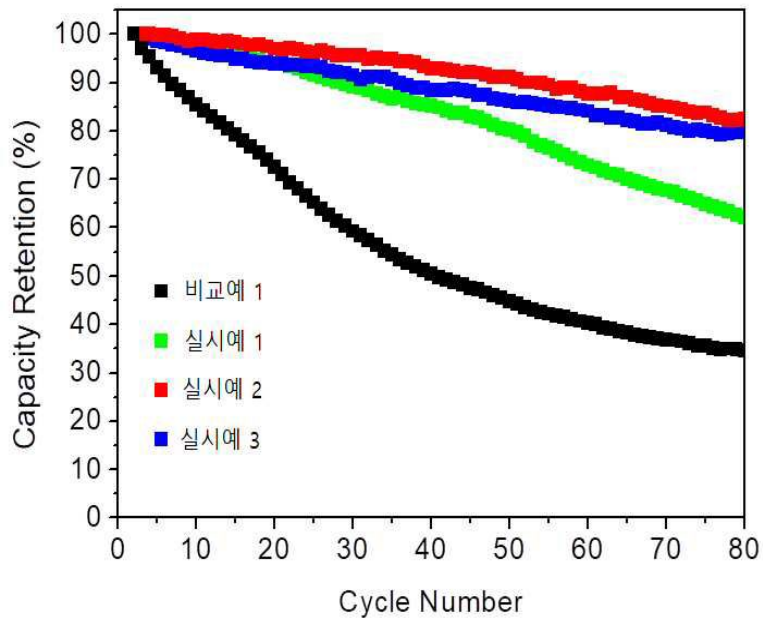
도면3



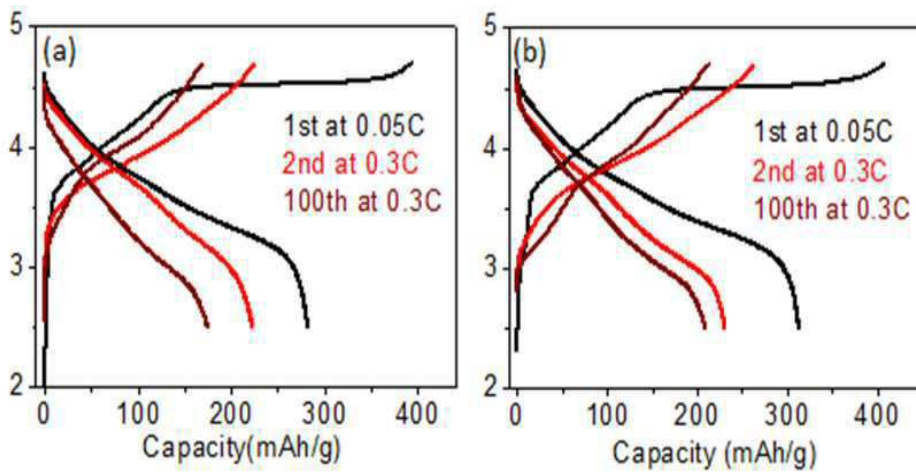
도면4



도면5



도면6



도면7

삭제