



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2011년02월25일  
(11) 등록번호 10-1017079  
(24) 등록일자 2011년02월16일

(51) Int. Cl.  
*H01M 4/58* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-0113392  
(22) 출원일자 2007년11월07일  
심사청구일자 2007년11월07일  
(65) 공개번호 10-2009-0047301  
(43) 공개일자 2009년05월12일  
(56) 선행기술조사문헌  
Journal of Power Sources, Vol. 138,  
pp.232-239 (2004)  
KR100588292 B1  
KR100387017 B1

(73) 특허권자  
한국과학기술연구원  
서울 성북구 하월곡동 39-1  
(72) 발명자  
정경윤  
서울 성북구 상월곡동 55-56 우남아파트 102동  
903호  
조병원  
서울특별시 은평구 응암동 714번지 15/2 경남아파  
트 101동 1402호  
이증기  
서울특별시 강남구 대치동 65번지 쌍용아파트 8동  
208호  
(74) 대리인  
박장원

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박진

**(54) 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을포함하는 리튬전지**

**(57) 요약**

본 발명은 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을 포함하는 리튬전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는, 킬레이트제를 사용하지 않으며, 하나의 공정으로 양이온 치환 및 표면개질된 전구체를 제조하고, 이렇게 제조된 전구체를 활용하여 우수한 수명 특성 및 고율 특성을 나타내는 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을 포함하는 리튬전지에 관한 것이다.

본 발명에 따르는 전극활물질의 제조방법은, 양이온 치환 및 표면개질이 동시에 가능한 전구체를 물에 용해하여 수용액을 제조하는 단계와; 수용액에 전극활물질의 원재료들을 최종 얻고자 하는 전극활물질 조성의 조성비에 따라 혼합 및 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계와; 혼합용액의 용매를 제거하여 고형물 건조체를 형성하는 단계와; 고형물 건조체를 열처리하는 단계; 및 열처리된 고형물 건조체를 분쇄하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

**대표도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

지르코늄 아세테이트 하이드록사이드(Zirconium(IV) Acetate Hydroxide), 알루미늄 아세테이트 베이식(Aluminum Acetate Basic) 및 크롬 아세테이트 하이드록사이드(Chromium(III) Acetate Hydroxide) 중 1종 이상을 포함하는 전극체를 물에 용해하여 수용액을 제조하는 단계와;

상기 수용액에 전극활물질의 원재료들을 최종 얻고자 하는 전극활물질 조성의 조성비에 따라 혼합 및 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계와;

상기 혼합용액의 용매를 제거하여 고형물 건조체를 형성하는 단계와;

상기 고형물 건조체를 350℃ 내지 1300℃의 범위에서 30분 내지 24시간 동안 단일 단계로 열처리하는 단계; 및 열처리된 고형물 건조체를 분쇄하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전극활물질의 원재료는 금속화합물들 중 적어도 하나, 도펀트 및 표면개질용 금속염을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 금속화합물들은 리튬화합물, 코발트화합물, 니켈화합물, 망간화합물, 철화합물, 인산화물 및 타이타늄화합물 중 적어도 하나를 포함하며,

상기 도펀트는 Mg, Al, Co, Ni, K, Na, Ca, Si, Fe, Cu, Zn, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, P, Se, Bi, As, Zr, Mn, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y 중 적어도 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고,

상기 표면개질용 금속염은  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$ , MgO 및  $ZrO_2$  중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

최종 얻고자 하는 전극활물질 조성은  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiMnO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNiCoO_2$ ,  $LiFePO_4$ ,  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ,  $LiMnPO_4$ ,  $LiCoPO_4$ ,  $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ,  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ,  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_5$ , 및  $Li_4Ti_5O_{12}$  중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합용액의 용매는 건조공정 및 용매추출공정 중 어느 하나에 의하여 제거되는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

### 청구항 7

제3항에 있어서,

상기 금속화합물, 상기 도펀트 및 상기 표면개질용 금속염 중 어느 하나를 최종적으로 얻고자 하는 최종 화학식의 당량비보다 0% 내지 15% 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 혼합용액은 상기 전구체 및 상기 전극활물질 원재료들의 전체농도가 0.1M 내지 20M이 되도록 마련되는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

**청구항 9**

제6항에 있어서,

상기 건조공정은 진공 또는 상압의 조건에서 상온 내지 300℃의 범위에서 10분 내지 72시간 동안 진행되는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 고품질 건조체는 5nm 내지 15 $\mu$ m의 평균 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법.

**청구항 12**

제1항, 제3항 내지 제9항, 제11항 중 어느 한 항에 의하여 제조된 전극활물질을 이용하여 양극 또는 음극을 제조하고, 제조된 상기 양극 또는 상기 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬전지.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을 포함하는 리튬전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는, 킬레이트제를 사용하지 않으며, 하나의 공정으로 양이온 치환 및 표면개질된 전구체를 제조하고, 이렇게 제조된 전구체를 활용하여 우수한 수명 특성 및 고율 특성을 나타내는 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을 포함하는 리튬전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 현재 사용되는 리튬이차전지용 금속화합물 및 인산화물 양극 활물질 재료로는 LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNiCoO<sub>2</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등이 있고, 음극 활물질 재료로 사용되는 전이금속 산화물로는 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 등이 있으며, 리튬일차전지용 양극 활물질로의 재료로는 MnO<sub>2</sub> 등이 있다.

[0003] 이들은 통상 고상법을 이용하여 제조하나, 고상법에 의하여 상기의 전극활물질이 제조되는 경우에는 물리적인 혼합 및 분쇄를 하여야 하므로 혼합상태가 불균일하게 된다. 따라서, 반복적인 소결과 분쇄 과정이 필요하여 제조단가가 상승하게 되고, 제조에 필요한 시간도 크게 늘어난다는 단점이 있다. 더구나 반복된 소결, 분쇄 공정 후에도 입자 크기의 균일성(uniformity)이나 화학조성의 균질성(homogeneity)에 문제가 발생할 수 있다.

[0004] 한편, 리튬전지의 충방전 과정은 리튬이온의 확산(diffusion)에 의해 이루어지므로, 입자크기의 균일성 및 조성의 균질성이 리튬전지용 전극(양극, 음극)의 특성에 매우 큰 영향을 미친다. 따라서, 입자크기의 균일성 및 조성의 균질성을 조절하는 것이 매우 중요하다. 특히, 전극 활물질의 특성을 개선하기 위해 미량의 이종 원소를 첨가(doping)하거나 표면개질을 할 경우 화학적 균질성의 문제는 더욱 심각해진다.

[0005] 이러한 고상법에 의한 제조의 단점을 극복하기 위해 액상 제조법이 개발되었고, 그 중 대표적인 것이 솔겔(sol-gel)법 이다(A. Manthiram et al., Chemistry of Materials, 10, pp2895-2909 (1998)). 가수 분해반응과 축합 반응으로 이루어진 솔겔(sol-gel)법을 이용하여 전이금속 산화물 분말을 제조할 경우, 리튬 이온과 전이금속이

온이 나노사이즈로 혼합되므로 고상반응에 의해 제조된 분말과 비교하여 입자가 매우 작다. 따라서, 전체 표면적이 크고 입자크기의 분포가 균일할 뿐 아니라 그 조성도 매우 균질한 전극활물질을 얻을 수 있다. 또한 반복된 소결, 분쇄 과정이 필요 없으므로 제조시간을 단축할 수 있고, 고상 반응에 비해 낮은 온도에서 합성할 수 있으므로 제조비용을 줄일 수 있다는 장점이 있다. 그러므로 솔겔(sol-gel)법은 리튬전지용 전극활물질 분말의 입자를 나노사이즈의 균일한 형태로 합성하거나 이종의 원소를 도핑(doping)할 때 적당한 합성법이다.

[0006] 그러나 솔겔(sol-gel)법은 표면개질에는 효과적이지 못하며, 별도의 킬레이트제(chelating agent)를 사용해야 하고, 공정의 복잡하며 이로 인한 대량 생산의 어려운 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결 하고자하는 과제**

[0007] 따라서, 본 발명은 상술한 바와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 발명된 것으로서, 본 발명의 목적은 킬레이트제를 사용하지 않으며, 하나의 공정으로 양이온 치환 및 표면개질된 전구체를 제조하고, 제조된 전구체를 활용하여 우수한 수명 특성 및 고율 특성을 가지는 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을 포함하는 리튬전지를 제공하는 것이다.

**과제 해결수단**

[0008] 상기 목적은, 본 발명에 따라, 양이온 치환 및 표면개질이 동시에 가능한 전구체를 물에 용해하여 수용액을 제조하는 단계와; 수용액에 전극활물질의 원재료들을 최종 얻고자 하는 전극활물질 조성의 조성비에 따라 혼합 및 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계와; 혼합용액의 용매를 제거하여 고형물 건조체를 형성하는 단계와; 고형물 건조체를 열처리하는 단계; 및 열처리된 고형물 건조체를 분쇄하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 제조방법에 의하여 달성된다.

[0009] 여기서, 전구체는 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드(Zirconium(IV) Acetate Hydroxide), 알루미늄 아세테이트 베이식(Aluminum Acetate Basic) 및 크롬 아세테이트 하이드록사이드(Chromium(III) Acetate Hydroxide) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0010] 그리고, 전극활물질의 원재료는 금속화합물들 중 적어도 하나, 도펀트 및 표면개질용 금속염을 포함할 수 있다.

[0011] 또한, 금속화합물은 리튬화합물, 코발트화합물, 니켈화합물, 망간화합물, 철화합물 및 타이타늄화합물 중 적어도 하나를 포함하며, 도펀트는 Mg, Al, Co, Ni, K, Na, Ca, Si, Fe, Cu, Zn, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, P, Se, Bi, As, Zr, Mn, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y 중 적어도 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 표면개질용 금속염은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, MgO 및 ZrO<sub>2</sub> 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0012] 여기서, 얻고자 하는 전극활물질 조성은 경우 LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNiCoO<sub>2</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 및 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 중 어느 하나일 수 있다.

[0013] 그리고, 혼합용액의 용매는 건조공정 및 용매추출공정 중 어느 하나에 의하여 제거될 수 있다.

[0014] 또한, 금속화합물, 도펀트 및 표면개질용 금속염 중 어느 하나를 최종적으로 얻고자 하는 전극활물질의 조성비보다 0% 내지 15% 더 첨가할 수 있다.

[0015] 여기서, 혼합용액은 전구체 및 전극활물질 원재료들의 전체농도가 0.1M 내지 20M이 되도록 마련되는 것이 바람직하다.

[0016] 그리고, 건조공정은 진공 또는 상압의 조건에서 상온 내지 300℃의 범위에서 10분 내지 72시간 동안 진행될 수 있다.

[0017] 또한, 열처리하는 단계는 350℃ 내지 1300℃의 범위에서 30분 내지 24시간 동안 적어도 한번 이상 수행될 수 있다.

[0018] 그리고, 고형물 건조체는 5nm 내지 15μm의 평균 입자 크기를 가질 수 있다.

[0019] 본 발명의 목적은, 본 발명에 따라, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 의하여 제조된 금속활물질을 이용하여 양극 또는 음극을 제조하고, 제조된 상기 양극 또는 상기 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬전지에 의하

여 달성된다.

**효 과**

[0020] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 솔겔(sol-gel)법과 유사한 액상 제조법이면서도 별도의 킬레이트제를 사용하지 않으며, 하나의 공정으로 양이온 치환 및 표면개질된 전구체를 제조하는 방법이 제공된다. 또한, 이렇게 제조된 전구체를 활용하여 우수한 수명 특성 및 고율 특성을 나타내는 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

[0021] 본 발명에 따르는 전극활물질을 포함하는 전극(양극 또는 음극)은 우수한 용량, 싸이클 특성, 수명 특성 및 공정성 등을 나타낸다. 따라서, 본 발명에 따르는 리튬전지는 각종 소형 전자기기, 통신기기 및 전기자동차의 전원용 등 다양한 산업분야에 응용될 수 있고, 각종 기기의 국산화, 수입대체 및 수출증대 효과를 기할 수 있을 것으로 기대된다.

**발명의 실시를 위한 구체적인 내용**

[0022] 이하, 본 발명에 따르는 전극활물질의 제조방법과 이에 의하여 제조된 전극활물질을 포함하는 리튬전지에 대하여 설명하도록 한다.

[0023] 본 발명에 따르는 전극활물질의 제조방법은 다음과 같다.

[0024] 지르코늄 아세테이트 하이드록사이드(Zirconium(IV) Acetate Hydroxide,  $(CH_3CO_2)_xZr(OH)_y$ ,  $x+y=4$ ), 알루미늄 아세테이트 베이직(Aluminum Acetate Basic), 크롬 아세테이트 하이드록사이드(Chromium(III) Acetate Hydroxide) 전구체 중 하나 또는 두 가지 이상을 물에 용해하여 수용액을 제조한다. 이 때, 용해된 금속이온의 양은 정확히 정량하여 둔다. 여기서, Zirconium(IV) Acetate Hydroxide, Aluminum Acetate Basic, Chromium(III) Acetate Hydroxide 전구체는 양이온 치환 및 표면개질을 위한 시작물질이다. 물은 증류수가 사용될 수 있다.

[0025] 이 후, 합성하고자 하는 최종 금속화합물 중 적어도 하나와, 도펀트 및 표면개질용 금속염 등의 원료를 최종 얻고자 하는 전극활물질의 조성에 맞도록 각각의 성분 및 조성비대로(즉, 최종 화학식에 맞춰서 당량비로) 혼합 및 용해하여 혼합용액을 제조한다. 여기서, 특정이온의 비율은 최종 화학식의 당량비보다 0% 내지 15% 더 첨가할 수도 있다. 이는 원하는 성능과 반응결과를 얻기 위함이며, 후술하는 열처리 과정과 리튬전지 조립과정에서 일부 성분이 소모되는 현상을 보상하기 위한 것이다. 그리고, 원료 물질의 수용액 내 용해 과정에서 전체 전구체 및 전극활물질의 원재료들(최종 금속화합물들 중 적어도 하나와, 도펀트 및 표면개질용 금속염 등의 원료)의 농도(전체 원재료의 농도)는 0.1~20M로 이루어진다.

[0026] 한편, 최종적으로 얻고자 하는 최종 화학식의 예는 다음과 같다. 리튬이차전지인 경우  $LiCoO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $LiMnO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNiCoO_2$ ,  $LiFePO_4$ ,  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ ,  $LiMnPO_4$ ,  $LiCoPO_4$ ,  $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ,  $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ,  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_2O_5$ , 및  $Li_4Ti_5O_{12}$  등일 수 있고, 리튬일차전지의 경우  $MnO_2$  등 일 수 있다. 이들은 리튬금속산화물 또는/및 리튬금속인산화물의 예이다.

[0027] 여기서, 금속화합물의 예로는 리튬화합물, 코발트화합물, 니켈화합물, 망간화합물, 철화합물, 티타늄화합물, 인산화물이 있으며, 이들 중 적어도 하나가 금속화합물로써 사용될 수 있다. 리튬화합물의 예로는 리튬카보네이트, 리튬나이트레이트, 리튬아세테이트, 리튬하이드록사이드 등이 있고, 코발트화합물의 예로는 코발트카보네이트, 코발트하이드록사이드, 코발트나이트레이트, 코발트아세테이트 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 그리고, 니켈화합물의 예로는 니켈하이드록사이드, 니켈나이트레이트, 니켈아세테이트 등이 있으며, 망간화합물의 예로는 망간하이드록사이드, 망간나이트레이트, 망간아세테이트 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 철화합물과, 티타늄화합물로는 공지의 물질들이 적용될 수 있으며, 인산화물도 리튬전지에 일반적으로 사용되는 인산을 포함하는 화합물이 사용될 수 있다.

[0028] 도펀트는 전극활물질의 안정화를 유도하기 위하여 도핑되는 원소로써, 그 예로는 Mg, Al, Co, Ni, K, Na, Ca, Si, Fe, Cu, Zn, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, P, Se, Bi, As, Zr, Mn, Cr, Ge, Sr, V, Sc, Y 중 적어도 하나 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0029] 표면개질용 금속염으로는  $Al_2O_3$ ,  $SnO_2$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$  등과 같이 일반적으로 리튬전지의 표면개질용으로 사용되는 금

속염이 사용될 수 있다.

[0030] 다음, 제조된 혼합용액의 용매를 건조 또는 용매추출 방법으로 제거하여 균질한 고형물 건조체를 형성한다. 여기서, 건조공정은 상기 혼합용액을 진공하 혹은 상압하에서 상온 내지 300℃의 범위에서 10분 내지 72시간 동안 건조하며, 용매가 특정량 제거되어 목과 같은 고형물 건조체가 마련된다.

[0031] 이어, 고형물 건조체를 단일공정 또는 다공정으로 열처리하여 양이온 치환 및 표면개질된 리튬전지 전극활물질용 금속산화물, 리튬금속산화물 또는 리튬금속인산화물의 형태로 전극(양극, 음극)활물질을 합성한다. 여기서, 열처리 공정은 고형물 건조체를 350℃ 내지 1300℃ 범위에서 30분 내지 24시간 동안 1회 혹은 수회 열처리한 후, 열처리된 물질을 분쇄하여 5nm 내지 15μm 입자크기의 최종 전극활물질 분말을 얻는다.

[0032] 이와 같은 합성 과정은 종래의 솔겔(sol-gel)법과 다르게 별도의 킬레이트제를 필요로 하지 않아 합성 공정이 단순하며, 열처리 조건을 제어함으로써 입자의 크기를 자유자재로 제어 가능한 장점을 가지고 있다. 즉, 열처리 횟수, 열처리 시간, 열처리 온도를 높이면 입자의 결정성이 커져 안정성이 높아지나, 입자의 크기가 커져서 표면적 및 입자 이동도(mobility)가 저하된다. 그러므로, 이러한 원리를 바탕으로 제조하고자 하는 리튬전지의 용도에 따라 열처리 조건을 제어하여 원하는 입자크기로 전극활물질 분말을 제조할 수 있다. 상기 방법에 따라 제조한 전극 활성 물질용 금속산화물, 리튬금속산화물 또는 리튬금속인산화물을 이용하여 리튬전지용 전극(양극, 음극)을 공지 방법에 따라 제조한다. 제조된 전극을 이용하여 리튬 일차 혹은 이차전지를 제조를 제조할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따르는 전극활물질의 제조방법은, 종래와 달리 킬레이트제를 사용하지 않는 액상 제조법으로써, 양이온 치환 및 표면개질 전구체로 동시에 사용될 수 있는 전구체를 사용하며, 제조된 금속산화물(금속산화물 및 인산화물) 전극 활물질이 5nm 내지 15μm의 평균 입자 크기를 가지는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 제조법은 킬레이트제를 사용하지 않으며, 합성과정 중 양이온 치환 및 표면개질이 동시에 진행되므로 공정이 단순해져 제조 비용 및 공정시간을 절감할 수 있다. 또한, 합성 조건의 변화를 통해 입자 크기를 제어할 수 있고, 양이온 치환 시 치환 양이온의 종류 및 양을 자유자재로 제어할 수 있다. 또한, 표면개질시에는 개질표면층의 양을 자유자재로 제어함으로써 금속산화물(금속 산화물 및 인산화물) 전극 활물질의 수명 특성, 고율 특성 등을 향상시킬 수 있다. 본 발명에서 양이온 치환 및 표면개질은 사이클 특성 및 용량 특성을 개선하기 위하여 수행된다. 이 둘의 차이점은, 양이온 치환의 경우 양극 재료의 구조적인 안정화를 위한 것이고, 표면개질은 양극활물질의 표면과 전해질 사이의 접촉면에서 부반응을 억제하는 것에 의해 성능 개선을 위한 것이다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니며, 복합적인 상호 작용 및 기타 성능 개선을 위한 것이기도 하다. 양이온 치환이 많아질 경우 통상적으로 사이클 특성은 개선되나 초기 용량은 약간 낮아지는 경향이 있다(충방전 중단 전위를 일정하게 유지한 경우). 표면개질을 많이 할 경우 사이클 특성이 개선되며, 사이클 특성을 유지하면서 충전 전압을 높일 수 있어 초기 용량을 증가시킬 수 있다(예를 들어, LiCoO<sub>2</sub>의 경우 통상적으로 4.2V 까지 충전을 하나 표면개질을 통하여 이를 4.3~4.4V까지 높이면 초기 용량 증대 가능하다). 그러나, 표면개질을 지나치게 할 경우 표면개질층은 전기화학적으로 비활성이므로 오히려 초기 용량을 작게 만들 수 있으며, 또한 고율 특성을 나쁘게할 가능성이 있다. 따라서, 적절한 정도로 표면개질을 하는 것이 중요하다. 본 발명에서는 이러한 특성에 따라 양이온 치환과 표면개질을 적절히 활용하여 특성이 개선된 양이온 치환 리튬전지를 개발한 것이다. 합성된 상기 전극활물질을 이용하여 양이온 치환 및 표면 개질의 정도와 양은 합성 온도, 열처리 시간 및 금속염의 종류에 따라 결정이 되며, 이는 합성 후 전자현미경 등을 통해 확인이 가능하다.

[0034] 실시예 및 비교예

[0035] 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 실시예 1

[0037] 증류수 145.5g에 지르코늄아세테이트하이드록사이드(Zirconium(IV) Acetate Hydroxide) 4.5g을 용해시킨다. 이후 상기 용액에 리튬카보네이트, 코발트나이트레이트를 금속이온의 몰비 1:1로 각각 금속이온의 농도가 1M이 되도록 첨가하여 용해 시킨다. 이와 함께, 도펀트와 표면개질용 금속염도 최종 화학식에 따라 적정량을 첨가하여

용해 시킨다.

[0038] 상기 용액을 오븐에서 80℃로 유지하여 수분을 증발시킨다. 수분이 적정량 증발이 되어 용액의 상태가 젤형태가 되면, 이를 알루미늄 도가니로 옮겨 800℃에서 12시간 동안 열처리한 후 분쇄하여 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질의 주사전자현미경 사진을 도1에 나타내었다.

[0039] 이어서, 상기 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 9g과 아세틸렌블랙 6g을 PVDF 4g이 용해되어있는 50ml의 NMP에 혼합한 후 적당한 점도가 얻어졌을 때 알루미늄 박판 위에 캐스팅하여 건조시킨 후 압연하여 LiCoO<sub>2</sub> 양극을 제조하였다.

[0040] LiCoO<sub>2</sub> 양극, PP 분리막 및 리튬금속을 대전극으로 사용하여 리튬이차전지 반쪽전지를 구성하고 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 EC:DMC 용액을 주입한 후에 정전류 충방전법으로 C/2의 전류밀도로 3.0~4.5V 전위구간에서 충방전 거동 및 사이클 수명을 조사하여, 그 결과를 도 2, 3에 나타내었다.

[0041] 비교예 1

[0042] 본 비교예에서는 리튬카보네이트와 코발트아세테이트를 사용하여 고상법을 이용하여 리튬코발트 복합산화물을 제조하였다. 최종 리튬코발트 산화물인 LiCoO<sub>2</sub>의 리튬과 코발트의 몰비를 고려하여 전구체를 혼합한 후 800℃에서 12시간 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 분쇄하여 LiCoO<sub>2</sub>로 표시되는 리튬코발트 산화물을 얻었다.

[0043] 이어서 상기 LiCoO<sub>2</sub> 양극 활물질 9g과 아세틸렌블랙 6g을 PVDF 4g이 용해되어있는 50ml의 NMP에 혼합한 후 적당한 점도가 얻어졌을 때 알루미늄 박판 위에 캐스팅하여 건조시킨 후 압연하여 LiCoO<sub>2</sub> 양극을 제조하였다. LiCoO<sub>2</sub> 양극, PP분리막 및 리튬금속을 대전극으로 사용하여 리튬이차전지 반쪽전지를 구성하고 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 EC:DMC 용액을 주입한 후에 정전류 충방전법으로 C/2의 전류밀도로 3.0~4.5V 전위구간에서 사이클 수명을 조사하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0044] 비교예 2

[0045] 본 비교예에서는 리튬카보네이트와 코발트아세테이트, 그리고 도펀트로써 알루미늄하이드록사이드를 사용하여 고상법을 이용하여 Al이 도핑된 리튬코발트 복합산화물을 제조하였다. 최종 리튬코발트 산화물인 LiAl<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>의 리튬과 코발트의 몰비를 고려하여 전구체를 혼합한 후 800℃에서 12시간 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 분쇄하여 LiAl<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>로 표시되는 리튬코발트 산화물을 얻었으며, 나머지 조건과 방법은 비교예 1과 동일하였다. 상기 방법에 의해 제조된 LiAl<sub>0.1</sub>Co<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub> 양극 전극의 사이클 수명 특성을 도 3에 나타내었다.

[0046] 실시예 2

[0047] 지르코늄아세테이트하이드록사이드 4.5g을 용해시킨 145.5g의 용액에 리튬카보네이트, 코발트나이트레이트, 니켈나이트레이트, 망간나이트레이트를 금속이온의 몰비 1:1/3:1/3:1/3로 상기 금속이온의 농도의 농도의 합이 2M 이 되도록 첨가하여 용해시켜 LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> 양극 활물질을 제조하였으며, 나머지 조건과 방법은 소성온도 900℃에서 12시간 열처리를 실시하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하였으며, 이때의 사이클 수명시험 결과를 도 4에 나타내었다.

[0048] 비교예 3

[0049] 본 비교예에서는 리튬카보네이트, 코발트하이드록사이드, 니켈하이드록사이드, 망간하이드록사이드를 금속이온의 몰비 1:1/3:1/3:1/3로 사용하여 고상법을 이용하여 리튬코발트니켈망간 복합산화물을 제조하였다. 최종 리튬코발트니켈망간 산화물인 LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>의 리튬과 코발트, 니켈, 망간의 몰비를 고려하여 전구체를 혼합한 후 900℃에서 12시간 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 분쇄하여 LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>로 표시되는 리튬코발트니켈망간 산화물을 얻었으며, 나머지 실험조건과 방법은 소성온도를 제외하고는 실시예 1과 동일하였으며, 이때의

싸이클 수명시험 결과를 도 4에 나타내었다.

[0050] 실시예 3

[0051] 지르코늄아세테이트하이드록사이드 4.5g을 용해시킨 145.5g의 용액에 리튬카보네이트, 니켈나이트레이트, 망간 나이트레이트를 금속이온의 몰비 1:0.5:1.5로 각상기 금속이온의 농도의 합이 3M이 되도록 첨가하여 용해시켜  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  양극 활물질을 제조하였으며, 나머지 조건과 방법은 소성온도 900℃에서 12시간 열처리를 실시하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하였으며, 이때의 싸이클 수명시험 결과를 도 5에 나타내었다.

[0052] 비교예 4

[0053] 본 비교예에서는 리튬카보네이트, 니켈하이드록사이드, 망간하이드록사이드를 금속이온의 몰비 1:0.5:1.5로 사용하여 고상법을 이용하여 리튬니켈망간 복합산화물을 제조하였다. 최종 리튬니켈망간 산화물인  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 의 리튬과 니켈, 망간의 몰비를 고려하여 전구체를 혼합한 후 900℃에서 12시간 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 분쇄하여  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 로 표시되는 리튬니켈망간 산화물을 얻었으며, 나머지 실험조건과 방법은 소성온도를 제외하고는 실시예 1과 동일하였으며, 이때의 싸이클 수명시험 결과를 도 5에 나타내었다.

[0054] 실시예 4

[0055] 지르코늄아세테이트하이드록사이드 4.5g을 용해시킨 145.5g의 용액에 리튬카보네이트, 타이타늄다이옥사이드를 금속이온의 몰비 4:5로 상기 금속이온의 농도의 합이 3M이 되도록 첨가하여 용해시켜  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  양극 활물질을 제조하였으며, 나머지 조건과 방법은 소성온도800℃에서 12시간 열처리를 실시하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하였으며, 이때의 싸이클 수명시험 결과를 도 6에 나타내었다.

[0056] 비교예 5

[0057] 본 비교예에서는 리튬카보네이트, 타이타늄다이옥사이드를 금속이온의 몰비 4:5로 사용하여 고상법을 이용하여 리튬니켈망간 복합산화물을 제조하였다. 최종 리튬타이타늄 산화물인  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 리튬과 타이타늄의 몰비를 고려하여 전구체를 혼합한 후 800℃에서 12시간 열처리를 실시하였다. 얻어진 소성물을 분쇄하여  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 표시되는 리튬타이타늄 산화물을 얻었으며, 나머지 실험조건과 방법은 소성온도를 제외하고는 실시예 1과 동일하였으며, 이때의 싸이클 수명시험 결과를 도 6에 나타내었다.

[0058] 도 3, 4, 5, 6에서 확인할 수 있는 것과 같이, 본 발명의 리튬전지들은 전극용량 및 싸이클 수명 특성에 있어서 비교예 1, 2, 3, 4, 5의 리튬전지에 비하여 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 본 발명의 양극은 도펀트를 통해 금속 이온을 치환 및 표면개질됨으로써, 전극(양극)활물질을 구조적으로 안정시키며, 이에 따라 구조적인 불안전성 때문에 지속적으로 나타나는 용량 감소를 억제하였기 때문에 나타나는 결과이다.

[0059] 또한 본 발명을 통해 전극(양극)활물질 제조시 단일공정으로 열처리 실시가 가능해 짐으로써 전체적인 열처리 시간 또한 줄어들게 된다. 이렇게 합성된 입자는 수백 nm 정도 크기의 미세한 형상으로 형성되기 때문에 분쇄과정 또한 용이하게 된다.

**도면의 간단한 설명**

[0060] 도 1은 본 발명에 의하여 제조된  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질의 주사전자 현미경 사진이다.

[0061] 도 2는 본 발명에 의하여 제조된  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질을 포함하는 양극의 충방전 시험 결과를 나타낸 그래프이다.

[0062] 도 3은 본 발명의 제1실시예에 따라 제조된  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질을 포함하는 양극의 싸이클 수명과, 비교예1 및



2에 의해 제조된  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질을 포함하는 양극의 사이클 수명을 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0063] 도 4는 본 발명의 제2실시예에 따라 제조된  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  양극 활물질을 포함하는 양극의 사이클 수명과, 비교예3에 따라 제조된  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  양극 활물질을 포함하는 양극의 사이클 수명을 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0064] 도 5는 본 발명의 제3실시예에 따라 제조된  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  양극 활물질을 포함하는 양극의 사이클 수명과, 비교예 4에 따라 제조된  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  양극 활물질을 포함하는 양극의 사이클 수명을 비교하여 나타낸 그래프이다.

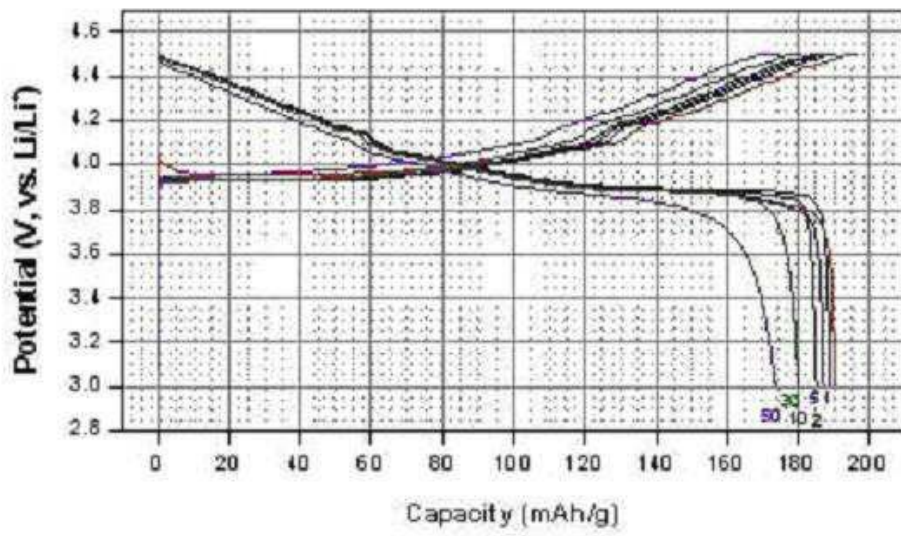
[0065] 도 6은 본 발명의 제4실시예에 따라 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  활물질을 포함하는 양극의 사이클 수명과, 비교예5에 따라 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  활물질을 포함하는 양극의 사이클 수명을 비교하여 나타낸 그래프이다.

## 도면

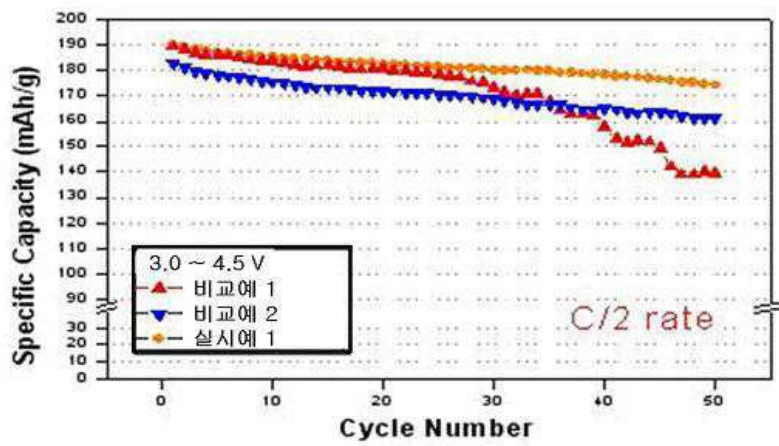
### 도면1



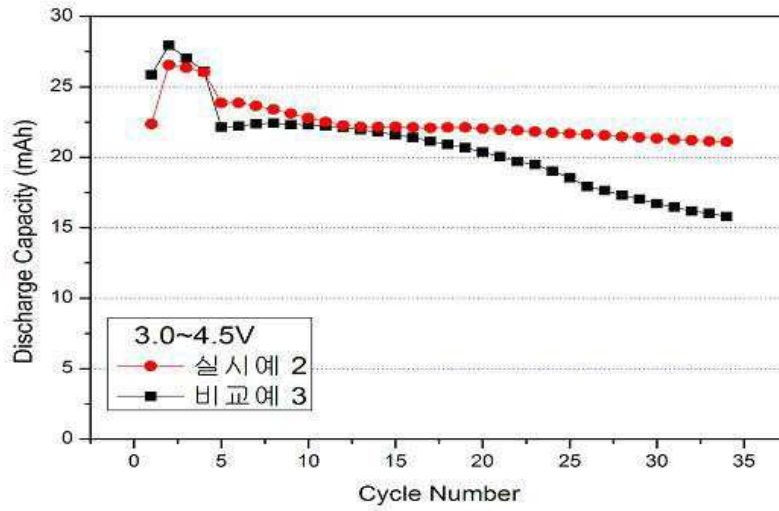
도면2



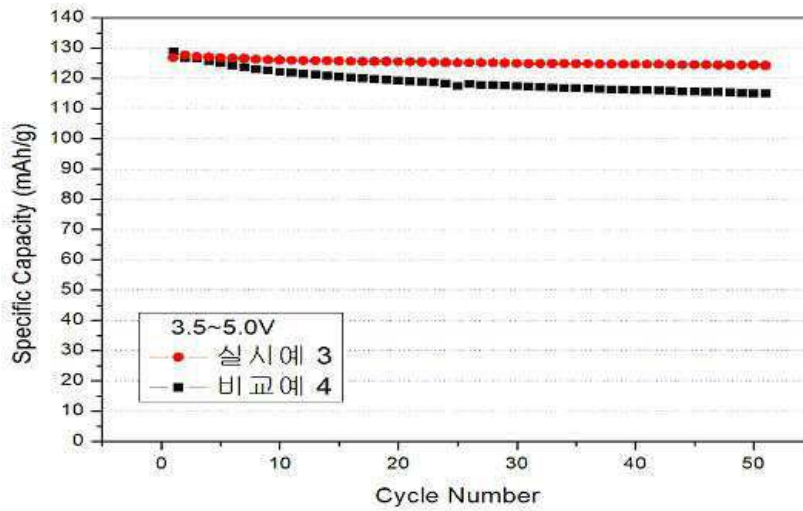
도면3



도면4



도면5



도면6

