



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098785
 (43) 공개일자 2018년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/50 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0025329
 (22) 출원일자 2017년02월27일
 심사청구일자 2017년02월27일

(71) 출원인
한남대학교 산학협력단
 대전광역시 유성구 유성대로 1646 (전민동)

(72) 발명자
최정길
 대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트
 206-708

최의지
 서울특별시 성북구 아리랑로19가길 20 꿈에그린아
 파트 102-1404

(74) 대리인
박노춘

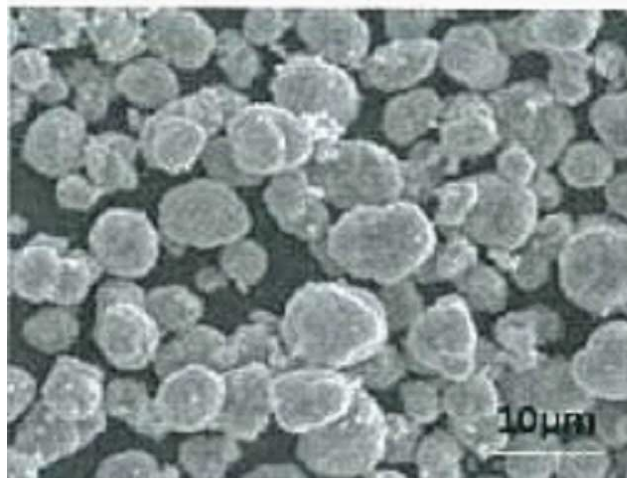
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **망간을 함유하는 전이금속 복합화합물 전구체 및 이를 포함하여 제조된 이차전지용 양극 활물질**

(57) 요약

본 발명은 이차전지의 양극 활물질의 재료로 사용할 수 있는 전이금속 복합화합물 전구체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 높은 안정성과 우수한 충방전 용량 및 수명 특성을 구현할 수 있도록 하는 전이금속 복합화합물 전구체 및 이의 제조방법과, 상기 전이금속 복합화합물 전구체로부터 수득되는 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

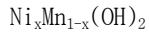
명세서

청구범위

청구항 1

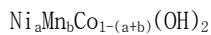
하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 전이금속 복합화합물 전구체.

[화학식 1]



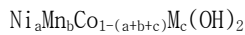
(상기 화학식 1에서, x는 $0 < x < 1$ 의 실수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, a 및 b는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 및 $0 < a+b < 1$ 을 만족하는 실수이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, a, b 및 c는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 및 $0 < a+b+c < 1$ 을 만족하는 실수이며, M는 2가 또는 3가의 금속 원소이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물은 전체 금속 함량에 대하여 Mn의 함량이 20 내지 80몰 %인 것을 특징으로 하는 전이금속 복합화합물 전구체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 3의 M은 Fe, Cu, Zn, Mg, Al, Cd, Ta, Ti, V 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 전이금속 복합화합물 전구체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전이금속 복합화합물 전구체는 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 복합화합물 전구체.

청구항 5

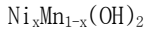
하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법에 있어서,

금속염 및 증류수를 혼합하여 금속 수용액을 제조하는 단계;

상기 금속 수용액에 알칼리성 화합물을 넣고 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및

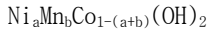
상기 혼합물에 킬레이팅제를 넣어 전구체를 침전시키는 단계를 포함하는 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법.

[화학식 1]



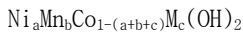
(상기 화학식 1에서, x는 $0 < x < 1$ 의 실수이다.)

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, a 및 b는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 및 $0 < a+b < 1$ 를 만족하는 실수이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, a, b 및 c는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 및 $0 < a+b+c < 1$ 를 만족하는 실수이며, M는 2가 또는 3가의 금속 원소이다.)

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알칼리성 화합물은 수산화나트륨, 수산화리튬 및 수산화칼륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상이고,

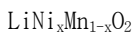
상기 킬레이팅제는 암모니아수, 황산암모늄, 질산암모늄 및 제1인산암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법.

청구항 7

제1항의 전이금속 복합화합물 전구체로부터 제조되는 리튬이차전지용 양극 활물질에 있어서,

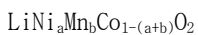
하기 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 양극 활물질 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

[화학식 4]



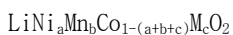
(상기 화학식 4에서, x는 $0 < x < 1$ 의 실수이다.)

[화학식 5]



(상기 화학식 5에서, a 및 b는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 및 $0 < a+b < 1$ 를 만족하는 실수이다.)

[화학식 6]



(상기 화학식 6에서, a, b 및 c는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 및 $0 < a+b+c < 1$ 를 만족하는 실수이며, M는 2가 또는 3가의 금속 원소이다.)

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 화학식 6의 M은 Fe, Cu, Zn, Mg, Al, Cd, Ta, Ti, V 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극 활물질은 LiMn_2O_4 를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 10

제7항의 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지의 양극 활물질의 재료로 사용할 수 있는 망간을 함유하는 전이금속 복합화합물 전구체 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 높은 안정성과 우수한 충방전 용량 및 수명 특성을 구현할 수 있도록 하는 망간을 함유하는 전이금속 복합화합물 전구체 및 이의 제조방법과, 상기 전이금속 복합화합물 전구체로부터 수득되는 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차전지는 휴대폰, 노트북, 태블릿 등의 휴대용 기기의 보급 확산으로 이들 기기의 전원으로 널리 사용되고 있다. 최근에는 이러한 소형 전기 전자기기 분야뿐만 아니라 전기자동차와 같은 중대형에 이르기까지 그 활용도는 갈수록 증대되고 있다.

[0004] 전기자동차의 중대형 전지에 사용하기 위하여 여러 종류의 양극 활물질이 개발되고 있지만, 보다 좋은 용량과 출력을 보여줄 수 있는 우수한 성능의 물질 개발이 필요한 상황이다.

[0005] 한국등록특허 제10-1215829호(특허문헌 1)에는 초기 상용화된 물질로서, LiCoO_2 나 LiNiO_2 등의 양극 활물질 등이 개시되어 있는데, 이들은 충전시 리튬 탈착에 의해 결정구조가 불안정한 단점이 있다. 또한, 코발트는 매장량이 적고 고가이며 인체에 독성이 있는 것으로 알려져 있다. LiCoO_2 와 같은 층상 구조를 갖는 LiNiO_2 는 LiCoO_2 에 비하여 저비용으로 4.0V 이상으로 충전되었을 때 높은 방전 용량을 나타내지만, 가스 발생으로 인한 부풀림 현상이 일어나거나 열적인 불안정성이 문제가 될 수 있다.

[0006] 리튬 망간 산화물(LiMnO_2 , LiMn_2O_4)은 비교적 풍부한 원료로, 환경 친화적인 망간을 사용하여 앞에서 언급한 LiCoO_2 나 LiNiO_2 등의 양극 활물질을 대체할 수 있는 물질로 주목받고 있다. 이 중에서 LiMn_2O_4 는 단가가 낮고 출력이 높은 장점을 가지고 있으나, 에너지 밀도가 낮은 단점이 있다. 이에, 망간의 일부를 니켈로 치환하는 연구가 진행되고 있다. 일본공개특허 제1996-171910호(특허문헌 2)에는 Mn과 Ni의 혼합 수용액에 알칼리 용액을 혼합하여 Mn과 Ni을 공침시킨 후 수산화리튬을 혼합한 후 소성하여 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.7 \leq x \leq 0.95$)의 양극 활물질을 제조하는 방법이 개시되어 있는데, 여전히 니켈의 열적 불안정성이 해소되지 않으며, 용량 및 수명특성 등 만족할만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다. 이에, 보다 우수한 성능을 구현할 수 있는 전이금속 복합화

합물 전구체에 대한 연구 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1215829호(2012.12.20.)
- (특허문헌 0002) 일본공개특허 제1996-171910호(1996.07.02)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 높은 에너지 밀도를 가지면서도 열적 불안정성을 해소할 수 있고, 리튬 이온의 탈착시에도 구조적으로 높은 안정성을 가질 수 있으며, 동시에 충방전 용량 및 수명 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 전이금속 복합화합물 전구체, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 주성분으로 망간을 포함하여 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 환경 친화적이며 보다 탁월한 성능을 구현할 수 있는 전이금속 복합화합물 전구체, 이의 제조방법 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 전이금속 복합화합물 전구체를 제공한다.
- [0013] [화학식 1]
- [0014] $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$
- [0015] (상기 화학식 1에서, x는 $0 < x < 1$ 의 실수이다.)
- [0016] [화학식 2]
- [0017] $Ni_aMn_bCo_{1-(a+b)}(OH)_2$
- [0018] (상기 화학식 2에서, a 및 b는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 및 $0 < a + b < 1$ 을 만족하는 실수이다.)
- [0019] [화학식 3]
- [0020] $Ni_aMn_bCo_{1-(a+b+c)}M_c(OH)_2$
- [0021] (상기 화학식 3에서, a, b 및 c는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 및 $0 < a + b + c < 1$ 을 만족하는 실수이며, M은 2가 또는 3가의 금속 원소이다.)
- [0022] 본 발명의 다른 양태는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법에 있어서, 금속염 및 증류수를 혼합하여 금속 수용액을 제조하는 단계; 상기 금속 수용액에 알칼리성 화합물을 넣고 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물에 킬레이팅제를 넣어 전구체를 침전시키는 단계를 포함하는 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0023] 본 발명의 다른 양태는 상술한 전이금속 복합화합물 전구체로부터 수득되는 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 양극 활물질을 이용하여 제조되는 리튬이차전지에 관한 것이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 전이금속 복합화합물 전구체로부터 수득되는 양극 활물질은 비용을 절감하여 가격 경쟁력이 뛰어나고, 환경 친화적이며, 리튬 이온 탈착 시에도 높은 안정성을 구현하고, 고온 열적 안정성이 우수한 장점이 있다.

[0027] 또한 본 발명은 충방전 용량 및 수명 특성이 뛰어나 전지 효율을 극대화할 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 내지 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 복합화합물 전구체 입자의 SEM 사진을 나타낸 것이다.

도 4는 비교예 2에 따른 LiMn_2O_4 의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 2(A) 및 실시예 3(B)에 따른 양극 활물질의 X선 회절패턴을 나타낸 것이다.

도 6은 발명의 실시예 2에 따른 양극 활물질의 Mn 2P를 가리키는 XPS 그림을 나타낸 것이다.

도 7은 발명의 실시예 3에 따른 양극 활물질의 Mn 2P를 가리키는 XPS 그림을 나타낸 것이다.

도 8은 발명의 실시예 2에 따른 양극 활물질의 Ni 2P를 가리키는 XPS 그림을 나타낸 것이다.

도 9는 발명의 실시예 3에 따른 양극 활물질의 Ni 2P를 가리키는 XPS 그림을 나타낸 것이다.

도 10은 수명특성을 확인하기 위한 50회 사이클 충방전 평가(A: 실시예 8, B: 비교예 2)를 그래프로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 전이금속 복합화합물 전구체, 이의 제조방법 및 상기 전이금속 복합화합물 전구체로부터 수득되는 리튬이차전지용 양극 활물질에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.

[0031] 본 발명에서 “전이금속 복합화합물 전구체”는 특정의 어느 하나의 전구체 화합물은 물론, 둘 이상의 특정 전구체 화합물의 조합을 가지는 것을 포함하여 의미한다.

[0032] 또한, 본 발명에서 “고밀도”는 전구체를 입자 크기에 따라 대립자($10\mu\text{m}$ 초과), 중립자($5\sim 10\mu\text{m}$) 및 소립자($5\mu\text{m}$ 미만)를 구분하여 볼 때, 이들 다양한 입자 크기를 갖는 전구체가 혼합되어 있어 동일한 부피당 전구체의 충전 밀도가 높게 채워진 것을 의미한다.

[0033] 또한, 본 발명에서 “멀티모달”은 멀티모달리티(multimodality)로, 명확하게 인식 가능한 2개 이상의 최대점을 갖는 입자 크기 분포를 의미한다.

[0035] 본 출원인은 장기간 연구를 통해 다양한 실험을 거듭한 끝에, 망간을 포함하고, 특정의 조성을 가지는 전이금속 복합화합물 전구체의 조합을 통해 이를 리튬이차전지의 양극 활물질에 적용 시 저비용으로도 보다 높은 성능을 구현할 수 있으며, 충방전 용량 및 수명 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있음을 발견하여 본 발명을 출원하기에 이르렀다.

[0037] 본 발명에 따른 전이금속 복합화합물 전구체는 하기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 전이금속 복

합화합물 중에서 선택되는 하나 이상을 포함한다.

- [0038] [화학식 1]
- [0039] $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$
- [0040] (상기 화학식 1에서, x는 $0 < x < 1$ 의 실수이다.)
- [0041] [화학식 2]
- [0042] $Ni_aMn_bCo_{1-(a+b)}(OH)_2$
- [0043] (상기 화학식 2에서, a 및 b는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 및 $0 < a+b < 1$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0044] [화학식 3]
- [0045] $Ni_aMn_bCo_{1-(a+b+c)}M_c(OH)_2$
- [0046] (상기 화학식 3에서, a, b 및 c는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 및 $0 < a+b+c < 1$ 를 만족하는 실수이며, M는 2가 또는 3가의 금속 원소이다.)
- [0047] 이때, 상기 화학식 3의 M은 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 Fe, Cu, Zn, Mg, Al, Cd, Ta, Ti, V 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 Fe, Mg, Al, Ti, Ta 및 Cr 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 각각은 Mn의 함량이 전체 금속 함량에 대하여 20 내지 80몰%, 바람직하게는 30 내지 70몰%인 것을 특징으로 한다. Mn의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 고용량 및 고출력 특성은 물론이고, 우수한 구조적 안정성 및 열적 안정성을 구현할 수 있으며, 수명 특성을 향상시킬 수 있어 좋다. 또한 상기 Mn의 함량은 화합물 내에 존재하는 Ni의 함량 이상인 것이 상술한 효과를 보다 향상시킬 수 있어 더욱 좋다.
- [0049] 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 각각에서, Ni의 함량은 전체 금속 함량에 대하여 35몰% 이하인 것이 열적 안정성의 측면에서 바람직하다.
- [0050] 또한 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물 각각에서, Mn의 함량(몰%, P) 및 Ni의 함량(몰%, Q)이 하기 관계식 1을 만족하는 것이 바람직하다. 하기 관계식 1은 망간과 니켈의 복합화합물 내의 몰비 관계를 나타내는 것으로, 망간의 함량과 니켈의 함량에 따라 전지의 성능이 변화하는 것을 고려하여 하기 관계식 1을 유도하게 된 것이다.
- [0051] (관계식 1) $-0.2 \leq \{(P - S + 30) / P\} - 1 \leq 0.2$
- [0052] 이때, 상기 식 $\{(P - S + 30) / P\} - 1$ 은 -0.2 내지 0.2 의 범위를 만족하는 것이 좋고, 바람직하게는 -0.15 내지 0.15 인 것이 더욱 좋다. 상기 범위를 만족하는 경우 전이금속 복합화합물 전구체 내 둘 이상의 성분의 조합을 가질 경우 높은 안정성을 확보할 수 있고, 수명 특성 및 용량 개선 효과가 더욱 증대될 수 있어 좋다.
- [0053] 본 발명에서 상기 전이금속 복합화합물 전구체는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 성분일 수 있으나, 바람직하게는 둘 이상의 성분의 조합을 갖는 것일 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물을 모두 포함하는 조합을 갖는 것일 수 있다.
- [0054] 본 발명에 따른 전이금속 복합화합물 전구체가 상기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 화합물의 둘 이상의 조합을 가지는 경우 망간이 전이금속 전체를 기준으로 볼 때 과량으로 포함되는 경우에도 산화를 효과적으로 방지할 수 있고, 수득되는 전구체 입자의 구형 균일성을 높일 수 있다. 또한, 상기 전구체로부터 수득되는 양극 활물질의 경우 고밀도가 가능하여 에너지 밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있으며, 구조적으로 안정성을 보다 높일 수 있어 성능 극대화를 통해 충방전 용량은 물론 우수한 초기 방전용량, 출력 특성 및 수명 특성으로 효율을 극대화하며, 장기적으로 우수한 사이클 특성을 구현할 수 있어 더욱 좋다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 복합화합물 전구체는 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 그 입경 분포가 크게 제한되는 것은 아니지만, 멀티모달 입자 크기 분포를 갖는 것이 성능 향상 측면에서 좋다. 바람직하게는 바이모달(bimodal) 또는 트리모달(trimodal) 입자 크기 분포를 갖는 것이 더욱 좋다. 이는 입자 크기 분포

상, 상대적으로 큰 입자들과 작은 입자들이 혼합되어 있는 바이모달 또는 트리모달 분포를 가짐으로써 큰 크기를 갖는 입자들 사이의 빈 공간에 작은 입자들이 위치할 수 있도록 함으로써 고밀도를 확보할 수 있고, 이는 양극 활물질로 제조되었을 경우 충전 밀도를 향상시키는 것은 물론, 높은 체적 밀도 및 방전 용량을 구현할 수 있어 더욱 좋다.

- [0056] 이때, 상기 전이금속 복합화합물 전구체는 멀티모달 입자 크기 분포를 가지되, 평균입경이 바람직하게는 0.1 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 μm 인 것이 고밀도를 확보할 수 있고, 리튬과의 반응성이 좋아 부피당 용량을 향상시킬 수 있으며, 구조적 안정성이 뛰어나 장기적으로 안정적인 성능을 구현할 수 있어 더욱 좋다.
- [0057] 도 1 내지 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 복합화합물 전구체 입자의 SEM 사진을 나타낸 것으로, 대립자, 중립자 및 소립자가 공존하는 멀티모달 입자 크기 분포를 갖는다. 이는 고밀도를 구현하여 높은 에너지 밀도를 가질 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 복합화합물 전구체는 상기 화학식 1 내지 3의 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 성분과 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 를 포함하는 것일 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 전이금속 복합화합물 전구체는 망간계 수산화물을 더 포함하는 조합을 가짐으로써 단일 망간계 화합물 사용에 따른 비용 절감의 효과를 가지며, 고효율 성능을 구현할 수 있다. 동시에 상기 화학식 1 내지 3의 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 성분과의 조합으로 단일 망간계 화합물 사용에 따른 밀도 저하를 벗어나 오히려 고밀도를 구현하는 상승효과를 나타낼 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 복합화합물 전구체는 더욱 좋게는 상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 둘 이상의 조합 또는 상기 세 가지 성분을 모두 포함하는 것일 수 있다. 이는 각각의 전구체의 물성 차이를 상호간 보완할 수 있으면서 본 발명에서 달성하고자 하는 열적 구조적 안정성, 전지 용량 및 수명 특성 측면에서 상승효과를 구현할 수 있어 더욱 좋다.
- [0061] 본 발명은 다른 양태로서,
- [0062] 금속염 및 증류수를 혼합하여 금속 수용액을 제조하는 단계;
- [0063] 상기 금속 수용액에 알칼리성 화합물을 넣고 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 및
- [0064] 상기 혼합물에 킬레이팅제를 넣어 전구체를 침전시키는 단계를 포함하는 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 전이금속 복합화합물 중에서 선택되는 어느 하나의 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법을 제공한다.
- [0065] [화학식 1]
- [0066] $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$
- [0067] (상기 화학식 1에서, x는 $0 < x < 1$ 의 실수이다.)
- [0068] [화학식 2]
- [0069] $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}(\text{OH})_2$
- [0070] (상기 화학식 2에서, a 및 b는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 및 $0 < a+b < 1$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0071] [화학식 3]
- [0072] $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b+c)}\text{M}_c(\text{OH})_2$
- [0073] (상기 화학식 3에서, a, b 및 c는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 및 $0 < a+b+c < 1$ 를 만족하는 실수이며, M는 2가 또는 3가의 금속 원소이다.)
- [0074] 이때, 상기 화학식 3의 M은 Fe, Cu, Zn, Mg, Al, Cd, Ta, Ti, V 및 Cr으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 Fe, Mg, Al, Ti, Ta 및 Cr 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기와 같은 본 발명의 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법은 구성 원소의 조성, 함량, 입자특성, 농도 및 반응시간 등을 용이하게 조절할 수 있고, 균일한 입자를 제조할 수 있어 본 발명의 목적을 달성하기에 더욱 좋

다.

- [0076] 상기 전이금속 복합화합물 전구체는 공침법으로 제조되며, 수용액 중에서 침전 반응을 이용하여 둘 이상의 전이금속 원소를 동시에 침전시켜 제조할 수 있다. 일 구체예로, 둘 이상의 전이금속을 포함하는 전이금속 복합화합물을 전이금속의 함량을 고려하여 전이금속이 함유된 염을 소정의 몰비로 혼합하여 수용액을 제조한 다음, 알칼리성 물질과 킬레이팅제 등을 부가하여 pH를 알칼리성으로 유지시키면서 공침하여 전이금속 복합화합물 전구체를 제조하는 것이다. 이때, pH 범위, 반응 온도, 반응 시간, 용액의 농도 등을 제어함으로써 전구체 입자 분포, 평균입경 등을 용이하게 조절할 수 있다. 상기 공침 반응은 다단(7단 이상)으로 실시될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 본 발명의 일 실시예에 따른 전이금속 복합화합물 전구체의 제조방법에 있어서, 상기 혼합물을 제조하는 단계에서 혼합물의 pH 범위는 8 내지 12, 바람직하게는 9 내지 11인 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 전구체 입자의 균일성을 높일 수 있고 침전이 잘 이루어져 입자 형성이 원활하여 더욱 좋다.
- [0078] 본 발명에서 상기 알칼리성 화합물은 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 수산화나트륨(NaOH), 수산화리튬(LiOH) 및 수산화칼륨(KOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 이는 pH를 조절할 수 있는 것으로, 침전제의 역할을 수행하며, 공침이 원활하게 일어날 수 있도록 적정 pH를 유지하도록 한다.
- [0079] 본 발명에서 상기 킬레이팅제는 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 크게 제한되는 것은 아니지만, 암모늄 이온을 공급할 수 있는 것일 수 있으며, 바람직하게는 암모니아수(NH₄OH), 황산암모늄((NH₄)₂SO₄), 질산암모늄(NH₄NO₃) 및 제1 인산암모늄((NH₄)₂HPO₄)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 암모니아수를 사용하는 것이 형성되는 전구체의 형상을 보다 균일하게 조절할 수 있어 더욱 좋다. 이때, 상기 킬레이팅제와 금속 수용액의 중량비는 바람직하게는 10:1 내지 1:5, 보다 바람직하게는 8:1 내지 1:3인 것이 더욱 좋다.
- [0080] 또한, 상기 금속 수용액은 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 크게 제한되는 것은 아니지만, 1M 내지 3M의 농도 범위, 바람직하게는 1M 내지 2M의 농도 범위, 보다 바람직하게는 1.5M 내지 2.0M의 농도 범위를 가지는 것이 더욱 좋다.
- [0081] 상기 금속 수용액을 제조하는 단계의 온도는 본 발명의 목적을 달성하는 범위 내에서 크게 제한되는 것은 아니지만, 20 내지 60℃, 바람직하게는 30 내지 50℃, 보다 바람직하게는 35 내지 45℃인 것이 더욱 좋다.
- [0082] 본 발명에서 상기 금속 수용액은 금속염을 함유하고 있으며, 금속염의 음이온은 황산염(SO₄²⁻), 질산염(NO₃⁻), 염산염(Cl⁻) 및 초산염(COO⁻)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 황산염을 사용하는 것이 생산성과 수득되는 전구체의 물성 측면에서 더욱 좋다.
- [0083] 상기 반응으로부터 침전물을 얻고 이를 순수를 이용하여 세정 및 건조하여 목적하는 전이금속 복합화합물 전구체를 얻을 수 있다. 이때, 건조는 크게 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 100 내지 140℃, 보다 바람직하게는 110 내지 130℃에서 실시하는 것이 좋다.
- [0085] 본 발명은 다른 양태로 상술한 바와 같은 전이금속 복합화합물 전구체로부터 제조되는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0086] 상기 리튬이차전지용 양극 활물질은 상술한 전이금속 복합화합물 전구체와 리튬 화합물을 혼합하여 리튬금속복합수산화물을 제조한 다음 이를 소성하여 얻을 수 있다. 이때, 리튬 화합물로는 수산화리튬(LiOH), 질산리튬(LiNO₃), 탄산리튬(LiCO₃) 및 플루오르화리튬(LiF) 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전이금속 복합화합물 전구체와 리튬 화합물의 중량비는 1: 0.9 내지 1.5이며, 바람직하게는 1:1 내지 1.3이다. 상기 범위를 만족하는 경우 우수한 충방전 성능을 구현할 수 있으며, 고온에서의 가스 발생으로 인한 위험을 방지할 수 있어 좋다.
- [0087] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질은 바이모달(bimodal) 또는 트리모달(trimodal) 입자 크기 분포를 갖는 것일 수 있다.

- [0088] 또한, 상기 양극 활물질은 멀티모달 입자 크기 분포를 가지되, 평균입경이 바람직하게는 0.1 내지 100 μm , 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 μm 인 것일 수 있다.
- [0089] 상기 리튬금속복합수산화물을 소성하는 공정은 800 내지 1,200 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 950 내지 1,150 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 열처리를 통해 실시될 수 있다. 이때, 열처리는 산소의 존재 하에서 실시될 수 있으며, 산소와 불활성 기체가 혼합된 혼합 기체 분위기 또는 공기 분위기 하에서 실시될 수 있다. 상기 온도 범위를 벗어나면 과도하게 응집된 응집체의 벌크 소결체가 제조되거나 소성이 잘 이루어지지 않을 수 있다.
- [0090] 본 발명에 따른 수득되는 양극 활물질은 상술한 바와 같은 전이금속 복합화합물 전구체로부터 수득되는 것으로, 입자가 균일(uniform)하고 균질(homogeneous)하게 혼합된 상태일 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질을 구형일 수 있으며, 이는 양극 활물질 층의 활물질 밀도, 예를 들어 탭 밀도 향상에 더욱 좋다.
- [0091] 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질은 하기 화학식 4, 화학식 5 및 화학식 6으로 표시되는 양극 활물질 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0092] [화학식 4]
- [0093] $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$
- [0094] (상기 화학식 4에서, x는 $0 < x < 1$ 의 실수이다.)
- [0095] [화학식 5]
- [0096] $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b)}\text{O}_2$
- [0097] (상기 화학식 5에서, a 및 b는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$ 및 $0 < a + b < 1$ 를 만족하는 실수이다.)
- [0098] [화학식 6]
- [0099] $\text{LiNi}_a\text{Mn}_b\text{Co}_{1-(a+b+c)}\text{M}_c\text{O}_2$
- [0100] (상기 화학식 6에서, a, b 및 c는 $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$ 및 $0 < a + b + c < 1$ 를 만족하는 실수이며, M는 2가 또는 3가의 금속 원소이다.)
- [0101] 또한 상기 리튬이차전지용 양극 활물질은 LiMn_2O_4 를 추가로 포함할 수 있다.
- [0102] 일례로, 리튬이차전지용 양극 활물질이 LiMn_2O_4 및 화학식 4의 화합물을 포함하는 경우, LiMn_2O_4 및 화학식 4의 화합물의 중량비는 30~60:40~70인 것이 바람직하다. 상기 수치 범위를 만족하는 경우 고용량 및 고출력 특성, 우수한 구조적 안정성 및 열적 안정성, 높은 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0103] 리튬이차전지용 양극 활물질이 LiMn_2O_4 , 화학식 4의 화합물 및 화학식 5의 화합물을 포함하는 경우, LiMn_2O_4 , 화학식 4의 화합물 및 화학식 5의 화합물의 중량비는 10~30:20~40:40~60인 것이 바람직하다. 상기 수치 범위를 만족하는 경우 고용량 및 고출력 특성, 우수한 구조적 안정성 및 열적 안정성, 높은 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0104] 리튬이차전지용 양극 활물질이 LiMn_2O_4 , 화학식 4의 화합물, 화학식 5의 화합물 및 화학식 6의 화합물을 포함하는 경우, LiMn_2O_4 , 화학식 4의 화합물, 화학식 5의 화합물 및 화학식 6의 화합물의 중량비는 10~30:10~30:20~40:20~40인 것이 바람직하다. 상기 수치 범위를 만족하는 경우 고용량 및 고출력 특성, 우수한 구조적 안정성 및 열적 안정성, 높은 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0106] 본 발명은 상술한 양극 활물질을 사용하여 전극 또는 이차전지를 제조할 수 있다. 일례로, 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극활물질을 포함하는 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 존재하는 전해질을 포함하고, 선택적으로 분리막을 포함할 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질로 바람직하게는 본 발명의 양극 활물질을 사용할 수 있다.
- [0107] 본 발명에서 리튬이차전지의 일 구체예를 들면 다음과 같다.
- [0108] 상기 양극은 본 발명에 따른 양극 활물질을 사용하고, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조한 다음, 알루미늄 집전체 상에 직접 코팅 건조하여 제조될 수 있다. 또는 상기 양극 활물질 조성물을

별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 제조할 수 있다.

- [0109] 이때, 상기 도전제는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연 및 금속 분말 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 바인더는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0110] 또한, 상기 용매는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 테트라하이드로퓨란 및 데칸 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0111] 상기 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매의 함량은 크게 제한되지 않으며, 통상적인 수준으로 사용될 수 있다.
- [0112] 상기 음극은 음극 활물질, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조할 수 있다. 이때, 음극 활물질 조성물은 도전제를 더 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 음극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질이 사용되며, 일례로, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유 등을 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 도전제, 바인더 및 용매는 상술한 양극과 동일하게 사용될 수 있다.
- [0114] 상기 리튬이차전지는 전해질로 비수성 전해질 또는 공지의 고체 전해질을 사용할 수 있으며, 통상 리튬염이 용해된 것이라면 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0115] 상기 비수성 전해질의 용매는 크게 제한되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇄상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로퓨란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로퓨란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있으며, 이들을 단독 또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합용매를 사용하는 것이 좋다. 또한, 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li₃N 등의 무기 고체 전해질이 가능하다. 이때 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCl 및 LiI로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 포함하며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 분리막은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용되며, 일례로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있다.
- [0117] 본 발명은 상술한 리튬이차전지를 단위전지로 포함하는 전지 모듈을 제공하며, 상기 전지 모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다. 상기 전지팩은 고온에서 안정성이 뛰어나며, 초기 충방전 용량은 물론 수명특성이 좋아 장기간 우수한 사이클 특성 및 높은 용량이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 전원의 일례로는 전기 모터에 의해 동력을 공급받는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 등의 전기차 또는 전력저장용 시스템 등을 들 수 있다.
- [0119] 이하 본 발명에 따른 전이금속 복합화합물 전구체 및 이를 이용하여 제조된 양극 활물질에 대한 일례를 들어 설명하는 바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0121] (평가)

[0123] 충방전 특성

- [0124] 충방전기(TOYO사, TOYO-3100)를 이용하여 평가하였다.
- [0125] 전기적 특성 평가는 0.1C 및 2.0C의 인가전류와 3.6 내지 4.8V의 전압 범위에서 충방전 용량을 측정하여 방전 용량 및 충방전 효율을 측정하였다.
- [0126] 또한, 평가를 위해 제조된 코인셀을 40℃의 정전류(1.0C) 및 정전압(4.3V, 110mA cut-off) 조건에서 10분 동안 충전시킨 후, 24시간 동안 정지(rest)하고, 이를 40℃의 정전류(0.6C) 및 정전압(3.0V, cut-off) 방전 조건에서 30분 동안 방전시켰다. 이러한 조건으로 50회 사이클을 실시하였다.
- [0128] (실시예 1)
- [0129] 전이금속 복합화합물 전구체 제조의 경우, 전이금속을 함유한 염과 염기성 물질을 이용하여 공침법으로 얻을 수 있다. 이러한 공침법은 2종 이상의 전이금속의 염을 원하는 몰비로 혼합 및 침전시켜서 제조하는 방법으로서 반응 온도, 시간, pH, 농도 등을 제어하여 평균입자의 지름, 분포, 밀도를 조절할 수 있다.
- [0130] $Ni_{0.3}Mn_{0.7}(OH)_2$ 의 복합화합물 전구체 제조를 위하여, 공침법에 의해 니켈 황산염과 망간 황산염을 0.3:0.7의 몰비로 혼합한 후 1.7M 농도의 금속 수용액을 준비하여 반응기(3L 습식반응기)에 투입한 후 질소가스를 2L/min로 주입하여 용존산소를 제거하였다. 이때, 반응기에 들어있는 금속 수용액의 온도는 40℃로 유지하였다. 반응하는 동안 pH를 10.5로 조절하기 위하여 NaOH 용액을 반응기에 주입하였다. 총 반응시간은 12시간으로 하고, 반응 시작 후 3시간 주기로 침전되어 있는 분말 형태의 전구체를 얻었다. 여기에 다시 암모니아수를 첨가하여 반응을 진행하였다. 반응 후에 얻어진 전이금속 전구체를 4번 이상 증류수로 세척하였다. 세척한 전구체를 120℃ 항온 건조기에서 24시간 동안 건조하여 전이금속 복합화합물 전구체 $Ni_{0.3}Mn_{0.7}(OH)_2$ 를 합성하였다.
- [0132] (실시예 2)
- [0133] $Ni_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}(OH)_2$ 를 제조하기 위하여, 니켈 황산염, 망간 황산염 및 코발트 황산염을 0.25:0.35:0.4의 몰비율로 혼합한 전이금속 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 복합화합물 전구체 $Ni_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}(OH)_2$ 를 합성하였다.
- [0135] (실시예 3)
- [0136] $Ni_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}(OH)_2$ 를 제조하기 위하여, 니켈 황산염, 망간 황산염, 코발트 황산염 및 마그네슘 황산염을 0.3:0.3:0.3:0.1의 몰비율로 혼합한 전이금속 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 복합화합물 전구체 $Ni_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}(OH)_2$ 를 합성하였다.
- [0138] (실시예 4)
- [0139] $Ni_{0.45}Mn_{0.55}(OH)_2$ 를 제조하기 위하여, 니켈 황산염 및 망간 황산염을 0.45:0.55의 몰비율로 혼합한 전이금속 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 복합화합물 전구체 $Ni_{0.45}Mn_{0.55}(OH)_2$ 를 합성하였다.
- [0141] (실시예 5)
- [0142] $Ni_{0.2}Mn_{0.25}Co_{0.55}(OH)_2$ 를 제조하기 위하여, 니켈 황산염, 망간 황산염 및 코발트 황산염을 0.2:0.25:0.55의 몰비율로 혼합한 전이금속 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 복합화합물 전구체 $Ni_{0.2}Mn_{0.25}Co_{0.55}(OH)_2$ 를 합성하였다.

- [0144] (실시예 6)
- [0145] $Ni_{0.15}Mn_{0.85}(OH)_2$ 를 제조하기 위하여, 니켈 황산염 및 망간 황산염을 0.15:0.85의 몰비율로 혼합한 전이금속 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 복합화합물 전구체 $Ni_{0.15}Mn_{0.85}(OH)_2$ 를 합성하였다.
- [0147] (실시예 7)
- [0148] $Ni_{0.45}Mn_{0.15}Co_{0.4}(OH)_2$ 를 제조하기 위하여, 니켈 황산염, 망간 황산염 및 코발트 황산염을 0.45:0.15:0.4의 몰비율로 혼합한 전이금속 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 복합화합물 전구체 $Ni_{0.45}Mn_{0.15}Co_{0.4}(OH)_2$ 를 합성하였다.
- [0150] (비교예 1)
- [0151] 실시예에 따른 전구체와의 비교하기 위하여 전구체로 $Mn(OH)_2$ 를 사용하였다.
- [0153] (양극 활물질의 제조)
- [0154] 상기 실시예 1 내지 7 및 비교예 1에 따른 전구체들을 각각 탄산리튬($LiCO_3$)과 혼합하여 리튬금속 복합수산화물을 제조하였다. 이때, 전이금속 복합화합물 전구체와 리튬 화합물의 중량비는 1:1.3으로 하고, 2°C/min 상승속도로 가열한 후, 1,000°C에서 15시간 동안 소성 공정을 거쳐 양극 활물질 분말을 제조하였다(표 1).
- [0156] (코인 셀의 제조)
- [0157] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1로부터 제조된 최종 양극 활물질을 사용하여 코인 셀을 제조하였다. 상기 최종 양극 활물질(괄호 안은 중량 분율을 나타낸 것임)은 실시예 8 내지 17 및 비교예 2로 구분하였다. 도 4는 비교예 2에 따른 양극 활물질의 XRD를 측정된 것이고, 도 5는 실시예 2(A) 및 실시예 3(B)로부터 각각 제조된 양극 활물질의 XRD를 측정된 것이다. 또한, 도 6 및 7은 각각 실시예 2 및 3으로부터 제조된 양극 활물질의 Mn 2P를 가리키는 XPS이고, 도 8 및 9는 각각 실시예 2 및 3으로부터 제조된 양극 활물질의 Ni 2P를 가리키는 XPS이다.
- [0158] 상기 제조된 최종 양극 활물질 92중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 2중량%, 바인더로 PVDF(Poly(vinylidene fluoride)) 2중량%, N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 4중량%에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께 20 μ m의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 진공 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다. 음극으로는 Li-금속을 사용하였으며, 전해액으로는 1M $LiPF_6$ EC:EMC(1:2 vol%)을 사용하여 코인 셀 타입의 전지를 제조하였다.
- [0159] 상기와 같은 방법으로 제조된 코인 셀 전지는 적용된 최종 양극 활물질에 따라 실시예 8 내지 17 및 비교예 2로 구분하고, 전지성능을 평가하여 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

표 1

구분	전이금속 전구체	양극 활물질
실시예 1	$Ni_{0.3}Mn_{0.7}(OH)_2$	$LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2$
실시예 2	$Ni_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}(OH)_2$	$LiNi_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}O_2$
실시예 3	$Ni_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}(OH)_2$	$LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}O_2$
실시예 4	$Ni_{0.45}Mn_{0.55}(OH)_2$	$LiNi_{0.45}Mn_{0.55}O_2$
실시예 5	$Ni_{0.2}Mn_{0.25}Co_{0.55}(OH)_2$	$LiNi_{0.2}Mn_{0.25}Co_{0.55}O_2$

실시예 6	$Ni_{0.15}Mn_{0.85}(OH)_2$	$LiNi_{0.15}Mn_{0.85}O_2$
실시예 7	$Ni_{0.45}Mn_{0.15}Co_{0.4}(OH)_2$	$LiNi_{0.45}Mn_{0.15}Co_{0.4}O_2$
비교예 1	$Mn(OH)_2$	$LiMn_2O_4$

표 2

[0165]

구분	최종 양극 활물질	초기 전지용량(mAh/g)
실시예 8	$LiMn_2O_4(0.4)+LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2(0.6)$	147.2
실시예 9	$LiMn_2O_4(0.2)+LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2(0.3)+$ $LiNi_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}O_2(0.5)$	147.8
실시예 10	$LiMn_2O_4(0.2)+LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2(0.2)+$ $LiNi_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}O_2(0.3)+$ $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}O_2(0.3)$	147.7
실시예 11	$LiMn_2O_4(0.2)+LiNi_{0.15}Mn_{0.85}O_2(0.2)+$ $LiNi_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}O_2(0.3)+$ $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}O_2(0.3)$	146.9
실시예 12	$LiMn_2O_4(0.2)+LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2(0.2)+$ $LiNi_{0.45}Mn_{0.15}Co_{0.4}O_2(0.3)+$ $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}O_2(0.3)$	147.1
실시예 13	$LiMn_2O_4(0.2)+LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2(0.2)+$ $LiNi_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}O_2(0.1)+$ $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}O_2(0.5)$	146.8
실시예 14	$LiMn_2O_4(0.2)+LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2(0.2)+$ $LiNi_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}O_2(0.5)+$ $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}O_2(0.1)$	147.2
실시예 15	$LiNi_{0.3}Mn_{0.7}O_2(1.0)$	146.6
실시예 16	$LiNi_{0.25}Mn_{0.35}Co_{0.4}O_2(1.0)$	146.3
실시예 17	$LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}Mg_{0.1}O_2(1.0)$	146.7
비교예 2	$LiMn_2O_4(1.0)$	146.9

표 3

[0168]

구분	리튬이차전지 수명특성 (50회/1회 방전용량(%))	출력 특성 (0.1C/2.0C)(%)
실시예 8	88.6	96.8
실시예 9	88.9	97.0
실시예 10	90.2	98.6
실시예 11	87.9	95.5
실시예 12	87.6	95.1
실시예 13	87.1	94.9
실시예 14	87.3	95.1

실시예 15	86.9	95.2
실시예 16	87.3	95.8
실시예 17	87.5	95.4
비교예 2	85.1	92.3

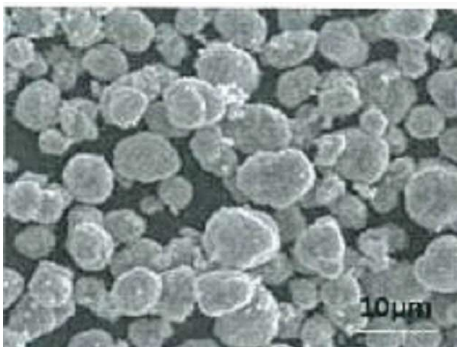
[0171] 상기 표에서 볼 수 있듯이, 본 발명에 따라 제조된 전이금속 복합화합물 전구체를 이용하여 얻은 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 경우(실시예 8~17), 망간 수산화물 전구체만을 포함하여 제조된 전지(비교예 2)보다 초기 전지용량, 충방전 용량, 효율 및 수명특성이 전반적으로 우수하게 나타났다.

[0172] 도 10은 50회 사이클 충방전 평가를 그래프로 나타낸 것으로, 비교예 2(B)에 비하여 실시예 10(A)의 경우 장기 수명 특성이 뛰어났다.

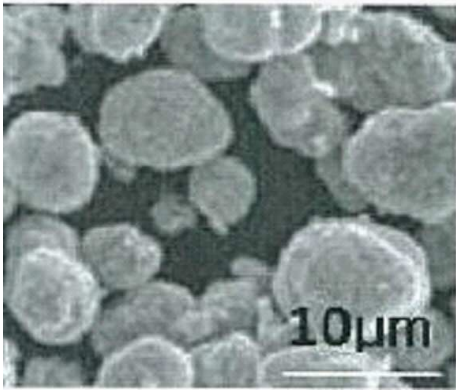
[0173] 또한, 실시예 15 내지 17의 경우는 본 발명에 따른 전이금속 복합화합물 전구체의 조합이 아닌 단독 전구체로 제조된 양극 활물질을 사용한 것으로서, 실시예 8 내지 10과 같이 전이금속 복합화합물 전구체의 조합을 통해 제조된 양극 활물질을 사용한 것과 비교하여 볼 때 초기 전지용량 및 수명특성에 있어 다소 물성이 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

도면

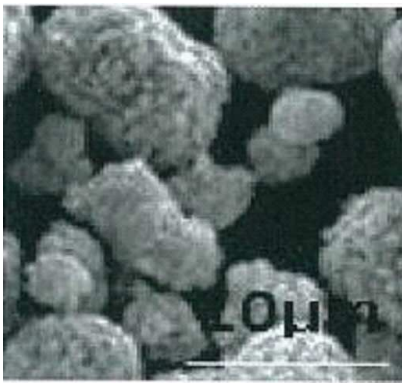
도면1



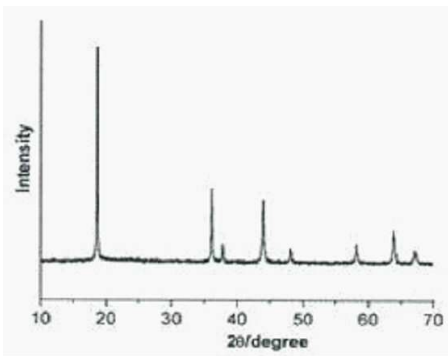
도면2



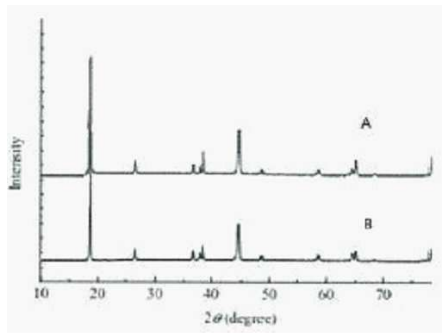
도면3



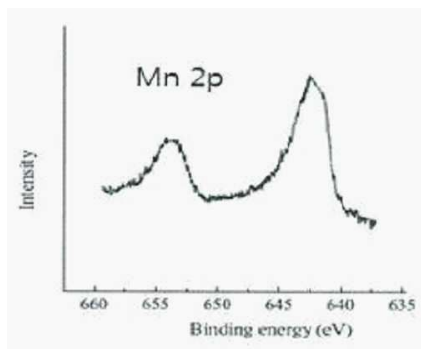
도면4



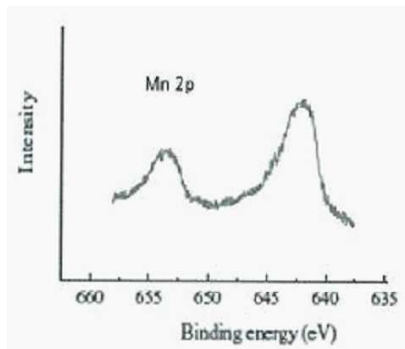
도면5



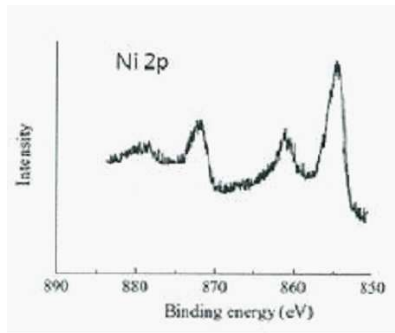
도면6



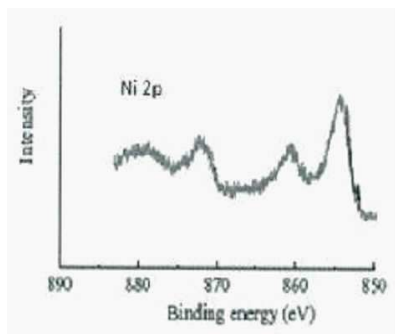
도면7



도면8



도면9



도면10

