



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년03월16일
 (11) 등록번호 10-1021991
 (24) 등록일자 2011년03월07일

(51) Int. Cl.
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2005-7005039
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2003년06월06일
 심사청구일자 2008년06월05일
 (85) 번역문제출일자 2005년03월24일
 (65) 공개번호 10-2005-0057566
 (43) 공개일자 2005년06월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2003/007223
 (87) 국제공개번호 WO 2004/030126
 국제공개일자 2004년04월08일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2002-00279198 2002년09월25일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2001273896 A*
 JP2002060225 A
 US20020061444 A1
 JP2002158010 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에이지씨 세이미 케미칼 가부시끼가이샤
 일본 가나가와켄 지가사끼시 지가사끼 3쵸메 2방
 10고
 (72) 발명자
다츠미 고지
 일본 가나가와켄 지가사끼시 지가사끼 3쵸메 2방
 10고 세이미케미칼 가부시끼가이샤 내
수하라 마나부
 일본 가나가와켄 지가사끼시 지가사끼 3쵸메 2방
 10고 세이미케미칼 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인화우

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 양경식

(54) 리튬 이차 전지용 양극 재료 및 그 제조방법

(57) 요약

일반식 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A는 Al 또는 Mg, B는 4족 천이원소, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$)로 표시되는 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이고, 또한 원소(A), 원소(B) 및 불소가 입자의 표면 근방에 균일하게 존재하고 있는 고전압 및 고용량 용도에서, 고사이클 내구성 및 고안전성을 가진 리튬이온 이차 전지용 양극 재료를 얻는다.

(72) 발명자

사이토 나오시

일본 가나가와켄 지가사키시 지가사키 3쵸메 2반
10고 세이미케미칼 가부시끼가이샤 내

호리치 가즈시게

일본 가나가와켄 지가사키시 지가사키 3쵸메 2반
10고 세이미케미칼 가부시끼가이샤 내

지츠기리 유키오

일본 가나가와켄 지가사키시 지가사키 3쵸메 2반
10고 세이미케미칼 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

일반식 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A는 Mg, B는 4족 천이원소, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$)로 표시되는 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이고, 또한 원소(A), 원소(B) 및 불소가 입자의 표면 근방에 균일하게 존재하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질에 포함되는 상기 A 또는 B로 표시되는 원소의 적어도 일부가 입자의 코발트 원자를 치환한 고용체인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 원소(A)와 상기 원소(B)의 원자비가 $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 또한 $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 원소(B)의 단독 산화물의 존재량이 20 % 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 원소(B)가 지르코늄인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

Cu-K α 선을 사용한 고감도 X선 회절 스펙트럼에 있어서, $2\theta = 28 \pm 1^\circ$ 에 있어서의 회절피크가 확인되지 않는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이, 일차 입자가 10개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 입자로 이루어지고, 상기 이차 입자의 평균 입자지름이 2 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료.

청구항 9

일반식 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A는 Mg, B는 4족 천이원소, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$)로 표시되는 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이고, 또한 원소(A), 원소(B) 및 불소가 입자의 표면 근방에 균일하게 존재하고 있는 리튬 이차 전지용 양극 재료를 제조함에 있어서,

일차 입자가 10개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 입자로 이루어지고, 적어도 옥시수산화 코발트 또는 수산

화 코발트 중 어느 하나를 포함하는 코발트 원료와, 탄산리튬과, 상기 원소(A) 및 원소(B)를 포함하는 원료를 혼합하여 소성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이온 이차 전지에 있어서, 특히 고전압에서의 사용하에서 고용량이고 또한 고사이클특성이 우수한 양극 재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 여러가지 전자기기의 포터블화, 코드레스화가 진행됨에 따라 소형, 경량이고, 또한 고에너지 밀도를 가지는 비수전해액 이차 전지에 대한 수요가 증대하여, 이전보다도 더 한층 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 비수 전해액 이차 전지의 양극 재료에는, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등이 사용되고 있고, 특히 LiCoO_2 는 그 안전성, 용량 등의 면에서 많이 사용되고 있다. 이 재료는 충전에 따라 결정격자 내의 리튬이 리튬 이온이 되어 전해액으로 벗어나고, 또 방전에 따라 리튬 이온이 전해액으로부터 결정격자에 가역적으로 삽입됨으로써 양극 활성물질로서의 기능을 발현하고 있다.

[0004] 이론상 하나의 LiCoO_2 격자에 대하여 하나의 리튬의 탈삽입이 가능하다. 그런데 실제로 대부분의 리튬을 탈삽입하면 LiCoO_2 의 열화가 심하고, 특히 사이클성에 큰 손상을 준다. 그 때문에 현 상황에서는 하나의 LiCoO_2 에 대하여 약 0.55개의 리튬 이온을 탈삽입하고 있을 뿐이고, 이 때 1 g의 LiCoO_2 에 대하여 약 150 mAh의 용량을 사용할 뿐이었다.

[0005] 보다 대량의 리튬 이온을 탈삽입함으로써 용량의 증대가 예상되나, 현 상황 이상으로 리튬 이온의 탈삽입을 행하면, LiCoO_2 결정격자의 상(相)전이나, 그에 따르는 입자, 결정격자의 손상, 또는 결정격자로부터의 코발트 이온의 용출 등에 의하여 LiCoO_2 에 심한 열화가 일어나, 충분한 사이클성을 확보할 수 없다는 문제가 있었다.

[0006] LiCoO_2 에 지르코늄을 5 중량% 도핑함으로써 4.5 V에서의 사이클 내구성을 향상시키는 시도도 있으나, 초기용량의 저하가 크고, 또 사이클 내구성도 불만족한 것이었다(Z. Chen, J. R. Dahn 11th International Meeting of Lithium Battery June 23-28, 2002, Monterey, USA 애플트랙트번호 266 참조).

[0007] 따라서 본 발명의 목적은 고전압에 대한 열화방지에 우수하고, 고용량, 고안전하며 또한 사이클 내구성이 우수한 고전압용 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질을 제공하는 것에 있다.

발명의 상세한 설명

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명자들은 예의 연구를 거듭한 결과, 리튬 이차 전지용 코발트산 리튬을 주체로 하는 입자형상 양극 활성물질에 대하여 복수의 특정량의 특정한 금속원소를 동시에 첨가함으로써, 또는 불소를 동시에 더 첨가함으로써 종래 과충전이라 한 고전압의 영역에서조차 양호한 사이클 특성을 가지는 것이 발견되었다.

[0009] 본 발명에 있어서, 고전압이란 리튬 전극 기준으로 충전전압이 4.4 V 이상의 전압을 의미한다. 더욱 구체적인 충전전압으로서는 4.5 V가 예시된다. 이 때 1 g의 LiCoO_2 에 대하여 약 185 내지 190 mAh의 용량을 사용할 수 있고, 이는 하나의 LiCoO_2 에 대하여 약 0.7개의 리튬을 탈삽입하는 것에 상당한다.

[0010] 본 발명에 있어서 어찌서 고전압의 영역에서 양호한 사이클 특성이 발현하는 것인지의 메커니즘은 반드시 분명하지는 않으나, 특정한 금속원소가 동시에 첨가되고, 그것들이 입자표면에 존재, 또는 일부가 고용(固溶)함으로써 대부분의 리튬 이온이 뿔혀진 고전압 조건하에 있어서, 이들 금속원소들이 결정격자의 지주로서 작용하여, 상전이나 팽창수축에 따른 결정격자의 왜곡을 완화하고, 열화를 억제하는 것이라 생각된다. 동시에, 코발트 원자가 전해액과 직접 접촉할 기회를 줄이고, 또 입자에 국소적으로 일어나는 과충전상태를 없애기 위하여 열화가 억제되는 것이라 생각된다.

- [0011] 이렇게 하여, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 재료는 일반식 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A는 Al 또는 Mg, B는 4족 천이원소, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$)로 표시되는 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이고, 또한 원소(A), 원소(B) 및 불소가 입자의 표면 근방에 균일하게 존재하고 있는 것에 특징을 구비하고 있다.
- [0012] 또한 본 발명에 있어서 「균일하게 존재」란, 입자 표면 근방에 상기 각 원소가 실질적으로 균일하게 존재하고 있는 경우 뿐만 아니라, 입자 사이에 있어서의 상기 각 원소의 존재량이 거의 같은 경우도 포함되고, 그 어느 한쪽이 만족되어 있으면 되며, 특히 그 양쪽이 만족되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 입자 사이에 있어서의 상기 각 원소의 존재량이 거의 같고, 또한 1개의 입자의 표면에 상기 각 원소가 균일하게 존재하고 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0013] 본 발명에 있어서, 상기 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질에 포함되는 상기 A 또는 B로 표시되는 원소의 적어도 일부가 입자의 코발트 원자를 치환한 고용체인 것이 바람직하다. 원소(A)와 원소(B)의 바람직한 원자비는 $0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 또한 $0.002 \leq c+d \leq 0.02$ 이다.
- [0014] 본 발명에 있어서, 원소(A)는 알루미늄 또는 마그네슘 중 어느 하나이고, 원소(B)는 4족 천이원소로부터 선택되나, 원소(A)는 마그네슘인 것이 바람직하다. 원소(A)가 마그네슘인 경우는, 마그네슘은 주로 리튬 사이트를 치환한다고 생각된다. 또 원소(B)는 지르코늄인 것이 바람직하다.
- [0015] 또 본 발명은 Cu-K α 선을 사용한 고감도 X선 회절 스펙트럼에 있어서 $2\theta = 28 \pm 1^\circ$ 에 있어서의 회절 피크가 확인되지 않은 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료를 제공한다.
- [0016] 또한 본 발명에 있어서, 고감도 X선 회절 스펙트럼이란, X선 관구(管球)의 가속 전압 50 KV - 가속전류 250 mA 에 있어서 얻어지는 회절 스펙트럼을 의미한다. 통상의 X선 회절 스펙트럼은 40 KV - 가속전류 40 mA 전후이고, 여기에서는 본 발명에서 주목하고 또한 전지 성능에 크게 영향을 미치는 미량의 불순물상을 분석 노이즈를 억지하면서, 고정밀도이고 또한 단시간에 검출하는 것은 어렵다.
- [0017] 예를 들면, 원소(B)가 지르코늄인 경우, 코발트 원자, 리튬 원자와 산소 원자의 결합상태는 고감도 X선 회절 스펙트럼에 의하여 정량할 수 있다. 원소(B)가 지르코늄이고 코발트 원자와 고용하고 있는 경우는, 지르코늄의 단독 산화물(ZrO_2) 유래의 회절 스펙트럼은 확인되지 않고, 일부 Li_2ZrO_3 의 스펙트럼이 관측될 뿐이다. Li_2ZrO_3 의 스펙트럼 강도는 지르코늄과 원소(A)를 넣는 몰비, 소성방법 등에 의하여 영향 받는다.
- [0018] 즉, 원소(B)가 코발트 원자와 고용하고 있지 않은 경우는, 원소(B)의 단독 산화물 유래의 회절 스펙트럼이 현저하게 관찰된다. 원소(B)의 단독 산화물의 회절 스펙트럼 강도로부터 원소(B)의 고용량을 관측할 수 있다. 원소(B)는 코발트 사이트를 치환하여 고용하나, 그 고용량은 60 % 이상, 특히 75 % 이상이 바람직하다.
- [0019] 본 발명자들은 원소(B)는 단독 산화물로서의 존재량이 적으면 전지 성능이 향상되는 것을 발견하였다. 따라서 본 발명은 원소(B)의 단독 산화물의 존재량이 20 % 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료를 제공한다.
- [0020] 원소(B)의 단독 산화물의 존재량이 20 % 초과이면, 고전압에서의 충방전 사이클 내구성의 향상효과가 저하되기 때문에 바람직하지 않다. 원소(B)의 단독 산화물의 존재량은 특히 바람직하게는 10 % 이하이다.
- [0021] 본 발명자들은 특히 원소(B)로서 지르코늄을 선택하고, 원소(A)로서 마그네슘을 선택하고, 이들을 공존시켜 특정한 방법으로 제조함으로써 얻어진 특정 구조의 양극 재료가 현격하게 고전압에서의 충방전 사이클 내구성이 향상되는 것을 발견하였다.
- [0022] 여기서 특정구조란, 구체적으로는 첨가한 지르코늄이 코발트산 리튬의 입자표면에서 단독 산화물로서 존재하지 않도록 하는 것이 긴요하고, 그를 위하여 마그네슘을 지르코늄에 대하여 상기한 특정 원자비율($0.33 \leq c/d \leq 3.00$ 또한 $0.002 \leq c+d \leq 0.02$)로 첨가하여, 지르코늄 화합물과 마그네슘 화합물의 공존하에서 코발트산 리튬을 형성하는 것이 특히 바람직한 것을 발견하였다. 즉, 마그네슘의 공존은 지르코늄의 반응성을 높이는 효과가 현저한 것을 발견하였다. 또 마그네슘의 존재는 생성 코발트산 리튬 중의 Co_3O_4 함유량을 저감하는 효과가 있는 것도 알았다.
- [0023] 지르코늄과 마그네슘의 동시 첨가에 의하여 특이한 특성향상이 얻어지는 작용기구는 분명하지 않으나, 지르코늄과 마그네슘의 동시 첨가에 의하여 코발트산 리튬입자의 표면에 균일한 불활성 피막이 형성되어, 코발트산 리튬 결정구조의 충방전에 수반하는 입자 표면으로부터의 결정붕괴를 억지할 수 있기 때문이라 추찰된다.

- [0024] 본 발명에 있어서, 지르코늄과 마그네슘의 동시 첨가에 의하여 특이한 특성향상이 확인되는 것을 분명하게 하였으나, 이러한 원소의 조합은 이 조합에 한정되는 것이 아니라, 첨가원소(B)가 단독 산화물로서 존재하지 않도록 원소(B)의 반응성을 높이는 원소(A)의 조합을 선택할 수 있다. 원소(A)로서는, 상기한 바와 같이 특히 마그네슘이 바람직하게 채용된다.
- [0025] 또 본 발명은 상기 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이 일차 입자가 10개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 입자로 이루어지고, 상기 이차 입자의 평균 입자지름이 2 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하고 있다. 이와 같은 응집체의 이차 입자구조로 함으로써 전극층의 활성물질의 충전밀도의 향상이나 대전류 충방전 특성의 향상이 도모된다.
- [0026] 또 상기한 일반식 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ (A는 Al 또는 Mg, B는 4족 천이원소, $0.90 \leq a \leq 1.10$, $0.97 \leq b \leq 1.00$, $0.0001 \leq c \leq 0.03$, $0.0001 \leq d \leq 0.03$, $1.98 \leq e \leq 2.02$, $0 \leq f \leq 0.02$, $0.0001 \leq c+d \leq 0.03$)로 표시되는 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이고, 또한 원소(A), 원소(B) 및 불소가 입자의 표면 근방에 균일하게 존재하고 있는 리튬 이차 전지용 양극 재료의 적합한 제조방법으로서, 본 발명은 일차 입자가 10개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 입자로 이루어지고, 적어도 옥시수산화 코발트 또는 수산화 코발트 중 어느 하나를 포함하는 코발트 원료와, 탄산 리튬과, 상기 원소(A) 및 원소(B)를 포함하는 원료를 혼합하여 소성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료의 제조방법을 제공한다.

실시예

- [0030] 본 발명의 리튬 이차 전지용의 입자형상 양극 활성물질은, 상기한 바와 같이 일반식 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{A}_c\text{B}_d\text{O}_e\text{F}_f$ 를 가진다. 이 일반식에 있어서, a는 0.90 내지 1.10, b는 0.97 내지 1.00, c는 0.0001 내지 0.03, d는 0.0001 내지 0.03, e는 1.98 내지 2.02, f는 0 내지 0.02이고, 또한 c+d가 0.0001 내지 0.03인 것이 바람직하다.
- [0031] 또 원소(A)로서는 Al 또는 Mg, 원소(B)로서는 주기표의 IV족에 속하는 적어도 1종의 원소인 것이 바람직하다. 주기표 IV족 원소로서는 Ti, Zr, Hf가 예시된다.
- [0032] 본 발명의 리튬 이차 전지의 양극 활성물질은, 바람직하게는 구형을 한 입자형상이고, 그 평균 입자지름이 바람직하게는 2 내지 20 μm , 특히는 3 내지 15 μm 를 가지는 것이 바람직하다.
- [0033] 평균 입자지름이 2 μm 보다 작은 경우에는 치밀한 전극층을 형성하는 것이 곤란하게 되고, 반대로 20 μm 를 초과한 경우에는 평활한 전극층 표면을 형성하는 것이 곤란하게 되므로 바람직하지 않다.
- [0034] 또 상기 양극 활성물질은 미립자의 일차 입자가 10개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 입자인 것이 바람직하고, 이에 의하면 전극층의 활성물질의 충전밀도를 향상시킬 수 있음과 동시에, 대전류 충방전특성의 개선이 도모된다.
- [0035] 본 발명의 입자형상 양극 활성물질은 그 입자 표면에 원소(A, B 또는 F)가 실질적으로 균일하게 존재하고 있는 것이 필요하다. 바꿔 말하면, 입자의 내부에 원소(A, B 또는 F)가 실질적으로 존재하고 있지 않는 것이 필요하다. 이와 같은 경우, 양극 활성물질은 그 표면에 원소(A, B 또는 F)가 존재하기 때문에, 미량의 첨가에 의하여 효과를 발현시킬 수 있다. 내부에 존재할 때는 본 발명의 효과가 얻어지지 않는다.
- [0036] 본 발명의 효과, 즉 양극 활성물질로서 고전압 사용하에 있어서 고용량, 고 사이클 특성을 발현시키기 위하여 입자 내부에 원소(A, B) 또는 불소원자를 첨가하는 경우는 다량의 첨가를 요한다.
- [0037] 그러나 다량으로 첨가하면, 오히려 초기용량의 저하, 대전류 방전특성의 저하 등을 초래하게 되어, 소량의 첨가로 표면에만 존재시키는 것이 바람직하다. 그중에서도 원소(A, B)는 입자 표면으로부터 바람직하게는 100 nm 이내, 특히 바람직하게는 30 nm 이내에 존재하는 것이 적합하다.
- [0038] 상기 양극 활성물질의 입자 표면에 존재하는 원소(A, B)의 일부는 입자 내부의 코발트 원자를 치환한 고용체인 것이 바람직하다. 또 불소원자의 일부는 입자내부의 산소원자로 치환한 고용체인 것이 바람직하다.
- [0039] 이와 같은 경우, 양극 활성물질의 입자 표면의 코발트 및 산소원자가 노출되지 않기 때문에 첨가원소의 효과가 보다 발현되므로 바람직하다. 그 결과, 고전압용도 양극 활성물질로서의 사이클성이 효과적으로 개량된다. 불소원자를 첨가하면 전지의 안전성이나 사이클 특성의 개량효과가 있기 때문에 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 입자형상 양극 활성물질에 함유되는 원소(A) 원자 및 원소(B) 원자와 코발트원자의 원자비(c/b 및 d/b)는 각각 0.0001 내지 0.02가 필요하고, 또한 이들이 동시에 첨가되는 것이 필요하며, 원소(A) 원자와 원소

(B) 원자의 함계량과 코발트원자의 원자비((c+d)/b)가 0.0001 내지 0.02가 필요한 것이 판명되었다.

- [0041] 이와 같은 원소(A) 원자비 및 원소(B) 원자비가 각각 0.0001보다도 작은 경우에는, 고사이클성에 관계되는 개량 효과가 적어지기 때문에 바람직하지 않다. 한편 원소(A) 원자와 원소(B) 원자의 함계량의 원자비가 0.02를 초과하는 경우에는, 초기용량의 저하가 현저하게 되므로 바람직하지 않다.
- [0042] 또 불소원자와 코발트원자의 원자비는 안전성이나 사이클 특성의 향상을 위하여 0.0001 내지 0.02가 바람직하고, 특히는 0.0005 내지 0.008이 적합하다. 불소원자의 원자비가 이 값을 초과하면, 방전용량의 저하가 현저하게 되므로 바람직하지 않다.
- [0043] 또한 본 발명의 입자형상 양극 활성물질은 프레스밀도로서 2.7 내지 3.3 g/cm³를 가지는 것이 바람직하다. 프레스밀도가 2.7 g/cm³보다도 작을 때는, 입자형상양극 활성물질을 사용하여 양극 시트를 형성하였을 때의 양극의 초기 체적 용량밀도가 낮아지고, 반대로 3.3 g/cm³ 보다도 클 때는, 양극의 초기 중량 용량밀도가 저하하거나, 하이레이트 방전특성이 저하하기 때문에 바람직하지 않다. 그 중에서도 입자형상 양극 활성물질의 프레스 밀도는 2.9 내지 3.2 g/cm³가 적합하다.
- [0044] 본 발명에서는 프레스 밀도를 높게 할 수 있기 때문에, 코발트원료로서 일차 입자가 다수 응집하여 이차 입자를 형성하는 거의 구형상의 옥시수산화 코발트를 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 프레스 밀도란 분체를 0.32 t/cm²의 압력으로 프레스하였을 때의 체적과 분체중량으로부터 구한 수치를 의미한다.
- [0045] 또 본 발명의 입자형상 양극 활성물질의 비표면적은 0.2 내지 1 m²/g 인 것이 바람직하다. 비표면적이 0.2 m²/g보다 작은 경우에는, 초기 단위중량당 방전용량이 저하하고, 반대로 1 m²/g를 초과하는 경우에도 초기 단위체 적당 방전용량이 저하하고, 본 발명의 목적이 우수한 양극 활성물질은 얻어지지 않는다. 비표면적은 그 중에서도 0.3 내지 0.7 m²/g가 적합하다.
- [0046] 본 발명의 입자형상 양극 활성물질의 제조법은 반드시 제한되지 않고, 기지의 방법에 의하여 제조할 수 있다. 예를 들면, 코발트 원료로서는 수산화 코발트, 사삼화 코발트, 옥시수산화 코발트, 그 중에서도 높은 전지성능을 발휘시킬 수 있기 때문에 옥시수산화 코발트 및 수산화 코발트가 바람직하다. 또 코발트 원료로서는, 일차 입자가 10개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 입자로 이루어지고, 또한 적어도 옥시수산화 코발트 또는 수산화 코발트 중 어느 하나를 포함하는 코발트 원료가 높은 전지성능이 얻어지므로 바람직하다.
- [0047] 원소(A 및 B)의 원료로서는, 산화물, 수산화물, 염화물, 질산염, 유기산염, 옥시수산화물, 불화물, 그 중에서도 높은 전지성능을 발휘시키기 쉽기 때문에 수산화물, 불화물이 바람직하다. 리튬원료로서는, 탄산리튬, 수산화 리튬이 바람직하다. 또 불소원료로서는 불화 리튬, 불화 알루미늄 또는 불화 마그네슘이 바람직하다.
- [0048] 이들 각 원료물질의 혼합물, 바람직하게는 원소(A 또는 B) 함유 산화물, 원소(A 또는 B) 함유 수산화물로부터 선택될 수 있는 적어도 1종과, 불화 리튬과, 수산화 코발트, 옥시수산화 코발트 또는 산화 코발트와, 탄산리튬과의 혼합물을 산소 함유 분위기하에 600 내지 1050℃, 바람직하게는 850 내지 1000℃에서, 바람직하게는 4 내지 48시간, 특히는 8 내지 20시간 소성하고, 복합산화물로 변화시킴으로써 제조된다. 또 원소(A 또는 B) 함유 화합물과 불화 리튬 대신에 원소(A 또는 B) 함유 불화물을 사용하면 양호한 전지성능이 얻어진다.
- [0049] 산소 함유 분위기로서는, 산소농도를 바람직하게는 10 용량% 이상, 특히 40 용량% 이상 포함하는 산소 함유 분위기의 사용이 바람직하다. 이와 같은 복합산화물은 상기 각 원료의 종류, 혼합조성 및 소성조건을 바꿈으로써 상기한 본 발명을 만족시킬 수 있다. 또 본 발명에서는, 상기 소성에 있어서는 예비소성할 수 있다. 예비소성은 산화분위기에서, 바람직하게는 450 내지 550℃에서, 바람직하게는 4 내지 20 시간으로 행하는 것이 적합하다.
- [0050] 또 본 발명의 양극 활성물질의 제조는 반드시 상기의 방법에 한정되지 않고, 예를 들면, 금속불화물, 산화물 및 /또는 수산화물을 원료로서 양극 활성물질을 합성하고, 또한 불소가스, NF₃, HF 등의 불소화제로 표면처리함으로써 제조할 수도 있다.
- [0051] 본 발명의 목적물인 상기한 일반식 Li_aCo_bA_cB_dO_eF_f(A는 Al 또는 Mg, B는 4족 천이원소, 0.90≤a≤1.10, 0.97≤b≤1.00, 0.0001≤c≤0.03, 0.0001≤d≤0.03, 1.98≤e≤2.02, 0≤f≤0.02, 0.0001≤c+d≤0.03)로 표시되는 입자형상의 리튬 이온 이차 전지용 양극 활성물질이고, 또한 원소(A), 원소(B) 및 불소가 입자의 표면 근방에 균일하게 존재하고 있는 리튬 이차 전지용 양극 재료를 제조함에 있어서, 본 발명은 일차 입자가 10개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 입자로 이루어지고, 적어도 옥시수산화 코발트 또는 수산화 코발트 중 어느 하나를 포함하는 코발트 원료와, 탄산 리튬과, 상기 원소(A) 및 원소(B)를 포함하는 원료를 혼합하여 소성하는 것을 특징으

로 하는 리튬 이차 전지용 양극 재료의 제조방법도 제공한다.

- [0052] 본 발명의 입자형상의 양극 활성물질로부터 리튬 이차 전지용의 양극을 얻는 방법은, 상법에 따라 실시할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 양극 활성물질의 분말에 아세틸렌블랙, 흑연, 케첸블랙 등의 카본계 도전제와, 결합제를 혼합함으로써 양극합제가 형성된다. 결합제에는 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴수지 등이 사용된다.
- [0053] 상기의 양극합제를 N-메틸피롤리돈 등의 분산매에 분산시킨 슬러리를 알루미늄박 등의 양극 집전체에 도공·건조 및 프레스 압연시켜 양극 활성물질층을 양극 집전체 위에 형성한다.
- [0054] 본 발명의 양극 활성물질을 양극에 사용하는 리튬전지에 있어서, 전해질 용액의 용매로서는 탄산 에스테르가 바람직하다. 탄산 에스테르는 고리형상, 사슬형상 중 어느 것이어도 사용할 수 있다. 고리형상 탄산 에스테르로서는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트(EC) 등이 예시된다. 사슬형상 탄산 에스테르로서는, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트 등이 예시된다.
- [0055] 상기 탄산 에스테르는 단독이어도 2종 이상을 혼합하여 사용하여도 좋다. 또 다른 용매와 혼합하여 사용하여도 좋다. 또 음극 활성물질의 재료에 따라서는, 사슬형상 탄산에스테르와 고리형상 탄산에스테르를 병용하면 방전 특성, 사이클 내구성, 충방전효율을 개량할 수 있는 경우가 있다.
- [0056] 또 이들 유기용매에 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌공중합체(예를 들면, 아토캠사제 카이너), 불화비닐리덴-퍼플루오로프로필비닐에테르공중합체를 첨가하여, 하기의 용질을 가함으로써 겔폴리머 전해질로서도 좋다.
- [0057] 전해질 용액의 용질로서는, ClO_4^- , CF_3SO_3^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , CF_3CO_2^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 음이온으로 하는 리튬염 중 어느 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 전해질 용액 또는 폴리머 전해질은 리튬염으로 이루어지는 전해질을 상기 용매 또는 용매 함유 폴리머에 0.2 내지 2.0 mol/L의 농도로 첨가하는 것이 바람직하다. 이 범위를 이탈하면, 이온전도도가 저하하고, 전해질의 전기전도도가 저하한다. 보다 바람직하게는 0.5 내지 1.5 mol/L이 선정된다. 세퍼레이터로는 다공질 폴리에틸렌, 다공질 폴리프로필렌필름이 사용된다.
- [0058] 본 발명의 양극 활성물질을 양극에 사용하는 리튬전지의 음극 활성물질은, 리튬 이온을 흡장, 방출 가능한 재료이다. 음극 활성물질을 형성하는 재료는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들면 리튬금속, 리튬합금, 탄소재료, 주기표 14, 15족의 금속을 주체로 한 산화물, 탄소화합물, 탄화규소화합물, 산화규소화합물, 황화티탄, 탄화붕소화합물 등을 들 수 있다.
- [0059] 탄소재료로서는, 여러가지 열분해조건에서 유기물을 열분해한 것이나 인조흑연, 천연흑연, 토양흑연, 팽창흑연, 비늘조각형상 흑연 등을 사용할 수 있다. 또 산화물로서는, 산화주석을 주체로 하는 화합물을 사용할 수 있다. 음극 집전체로서는 구리박, 니켈박 등이 사용된다.
- [0060] 본 발명에 있어서의 양극 활성물질을 사용하는 리튬 이차 전지의 형상에는 특별히 제약은 없다. 시트형상(소위 필름형상), 접는 형상, 권회형 바다가 있는 원통형, 버튼형 등이 용도에 따라 선택된다.
- [0061] 실시예
- [0062] 다음에, 본 발명의 구체적인 실시예 1 내지 11과, 그 비교예 1 내지 8에 대하여 설명한다.
- [0063] [실시예1]
- [0064] 일차 입자가 50개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 평균 입자지름(D50)이 10.2 μm 의 옥시수산화 코발트 분말과, 탄산 리튬 분말과, 수산화 알루미늄 분말과, 산화 지르코늄 분말을 소정량 혼합하였다. 이들 4종의 분말을 건식 혼합한 후, 대기중, 950℃에서 14시간 소성하였다. 소성 후의 분말을 습식 용해하고, ICP 및 원자흡광분석에 의하여 코발트, 알루미늄, 지르코늄 및 리튬의 함량을 측정된 결과, 분말의 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 이었다.
- [0065] 소성 후의 분말(양극 활성물질 분말)에 대하여, 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.37 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도분포계에서 구한 평균 입자지름(D50)은 11.8 μm 이었다. 소성 후의 분말의 표면을 XPS 분석한 결과, 알루미늄에 기인하는 Al2P의 강한 시그널과, 지르코늄에 기인하는 Zr3P의 강한 시그널이 검출되었다.
- [0066] 또 이 분말에 대하여 10분간 스펙터링한 후, XPS 분석을 한 바, XPS에 의한 알루미늄 및 지르코늄의 시그널은 스펙터링 전의 시그널의 각각 10 % 및 13 %로까지 감소하였다. 이 스펙터링은 약 30 nm 깊이의 표면 에칭에 상

당한다. 이로부터 알루미늄 및 지르코늄이 입자 표면에 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. 또 SEM(주사형 전자현미경)에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.

[0067] 이와 같이 하여 얻은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 분말과 아세틸렌블랙과 폴리테트라플루오로에틸렌분말을 80/16/4의 중량비로 혼합하고, 톨루엔을 첨가하면서 혼련, 건조하여, 두께 150 μm 의 양극판을 제작하였다.

[0068] 그리고 두께 20 μm 의 알루미늄박을 양극 집전체로 하고, 세퍼레이터로는 두께 25 μm 의 다공질 폴리프로필렌을 사용하고, 두께 500 μm 의 금속리튬박을 음극에 사용하고, 음극 집전체에 니켈박 20 μm 를 사용하고, 전해액에는 $1\text{M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$ 을 사용하여 스테인레스제 간이 밀폐 셀을 아르곤 글로브 박스 내에서 조립하였다.

[0069] 이 전지에 대하여, 먼저 25°C에서 양극 활성물질 1 g에 대하여 75 mA의 부하전류로 4.5 V까지 충전하고, 양극 활성물질 1 g에 대하여 75 mA의 부하전류로 2.75 V까지 방전하여 초기 방전용량을 구하였다. 또한 충방전 사이클 시험을 50회 행하였다.

[0070] 25°C, 2.75 내지 4.5 V, 방전을 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 186.4 mAh/g이고, 평균전압은 4.019 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량 유지율은 86.9 % 이었다.

[0071] 또 동일한 전지를 또 하나 제작하였다. 이 전지에 대해서는 4.3 V에서 10시간 충전하고, 아르곤 글로브 박스 내에서 해체하고, 충전 후의 양극체 시트를 인출하여, 그 양극체 시트를 세정 후, 지름 3 mm로 펀칭하고, EC와 함께 알루미늄캡에 밀폐하고, 주사형 차동열량계로 5°C/분의 속도로 승온시켜 발열개시온도를 측정하였다. 그 결과, 4.3 V 충전품의 발열개시온도는 166°C이었다.

[0072] [실시예 2]

[0073] 수산화 알루미늄을 사용하는 대신에, 수산화 마그네슘을 사용한 외는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 이었다.

[0074] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.32 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.5 μm 이었다. 마그네슘 및 지르코늄은 표면에 존재하고 있었다. 25°C, 2.75 내지 4.5 V, 방전을 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 192.0 mAh/g이고, 평균전압은 4.009 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 92.0 % 이었다.

[0075] 소성 후의 분말의 Cu-K α 선을 사용한 고감도 X선 회절법에 의하여 리가크사제 RINT 2500형 X선 회절장치를 사용하여, 가속전압 50 KV, 가속전류 250 mA, 주사속도 1°/분, 스텝각도 0.02°, 발산슬릿 1°, 산란슬릿 1°, 수광슬릿 0.3 mm, 모노크롬단색화 있음의 조건에서 X선 회절 스펙트럼을 얻었다. 얻어진 스펙트럼을 도 1에 나타낸다. 도 1로부터 2 θ 28 \pm 1° 에 있어서의 회절 스펙트럼은 확인되지 않고, 지르코늄은 단독 산화물로서 존재하고 있지 않은 것을 알 수 있었다.

[0076] 또 X선 회절 스펙트럼의 해석에 의하여 지르코늄은 코발트와 약 90 % 고용하고, Li_2ZrO_3 로서 약 10 % 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.

[0077] [실시예 3]

[0078] 일차 입자가 50개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 평균 입자지름(D50)이 10.7 μm 의 옥시수산화 코발트 분말과, 탄산 리튬 분말과, 수산화 알루미늄 분말과, 산화 지르코늄 분말과, 불화 리튬 분말을 소정량 혼합한 외는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 이었다.

[0079] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.34 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.8 μm 이었다. 알루미늄, 지르코늄 및 불소는 표면에 존재하고 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.

[0080] 25°C, 2.75 내지 4.5 V, 방전을 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 185.6 mAh/g이고, 평균전압은 4.02 V 이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 88.0 %이었다. 또 4.3 V 충전품의 발열개시온도는 173°C이었다.

- [0081] [실시예 4]
- [0082] 일차 입자가 50개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 평균 입자지름(D50)이 10.7 μm 의 옥시수산화 코발트 분말과, 탄산 리튬 분말과, 수산화 마그네슘 분말과, 산화 지르코늄 분말과, 불화 리튬 분말을 소정량 혼합한 외는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 이었다.
- [0083] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.35 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.7 μm 이었다. 마그네슘 및 지르코늄은 표면에 존재하고 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.
- [0084] 25 $^{\circ}\text{C}$, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 189.1 mAh/g 이고, 평균전압은 4.011 V 이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 91.6 % 이었다.
- [0085] [실시예 5]
- [0086] 산화 지르코늄을 사용하는 대신에, 산화 하프늄 분말을 사용한 외는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_2$ 이었다.
- [0087] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.39 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.2 μm 이었다. 알루미늄 및 하프늄은 표면에 존재하고 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.
- [0088] 25 $^{\circ}\text{C}$, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 190.4 mAh/g이고, 평균전압은 4.029 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 88.0 % 이었다.
- [0089] [실시예 6]
- [0090] 수산화 알루미늄을 사용하는 대신에, 수산화 마그네슘을 사용한 외는 실시예 5와 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_2$ 이었다.
- [0091] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.41 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.4 μm 이었다. 마그네슘 및 하프늄은 표면에 존재하고 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.
- [0092] 25 $^{\circ}\text{C}$, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 189 mAh/g이고, 평균전압은 4.009 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 90.5 % 이었다.
- [0093] [실시예 7]
- [0094] 산화 지르코늄을 사용하는 대신에, 산화 티탄 분말을 사용한 외는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 이었다.
- [0095] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.41 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.1 μm 이었다. 알루미늄 및 티탄은 표면에 존재하고 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.
- [0096] 25 $^{\circ}\text{C}$, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 187.6 mAh/g이고, 평균전압은 4.008 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 88.2 % 이었다.
- [0097] [실시예 8]
- [0098] 수산화 알루미늄을 사용하는 대신에, 수산화 마그네슘을 사용한 외는 실시예 7과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 이었다.
- [0099] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.43 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.0 μm 이었다. 마그네슘 및 티타늄은 표면에 존재하고 있었다. 또 SEM에 의한 관찰

결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.

- [0100] 25℃, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 187.3 mAh/g이고, 평균전압은 4.005 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 86.5 % 이었다.
- [0101] [실시에 9]
- [0102] 수산화 알루미늄과 산화 지르코늄의 양을 바꾼 외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Al}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 이었다.
- [0103] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.39 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.6 μm 이었다. 마그네슘 및 티타늄은 표면에 존재하고 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.
- [0104] 25℃, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 185.3 mAh/g이고, 평균전압은 4.022 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 86.5 % 이었다.
- [0105] [실시에 10]
- [0106] 수산화 마그네슘과 산화 지르코늄의 양을 바꾼 외는, 실시예 2와 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 이었다.
- [0107] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.35 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 12.8 μm 이었다. 마그네슘 및 지르코늄은 표면에 존재하고 있었다.
- [0108] 25℃, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 186.6 mAh/g이고, 평균전압은 4.003 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 87.1 % 이었다.
- [0109] 실시예 2와 동일하게 하여, 소성 후의 분말의 Cu-K α 선을 사용한 고감도 X선 회절법에 의하여 X선 회절 스펙트럼을 얻었다. 얻어진 스펙트럼을 도 2에 나타낸다. 도 2로부터 2θ $28\pm 1^\circ$ 에 있어서의 회절 스펙트럼은 확인되지 않고, 지르코늄은 단독 산화물로서 존재하고 있지 않은 것을 알 수 있었다.
- [0110] 또 X선 회절 스펙트럼의 해석에 의하여 지르코늄은 코발트와 약 90% 고용하여, Li_2ZrO_3 로서 약 10 % 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다.
- [0111] [실시에 11]
- [0112] 실시예 2에 있어서, 코발트 원료로서 옥시수산화 코발트 대신에, 일차 입자가 100개 이상 응집하여 이차 입자를 형성한 평균 입자지름(D50)이 12.7 μm 의 수산화 코발트를 사용한 외는, 실시예 2와 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{O}_2$ 이었다.
- [0113] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 0.43 m^2/g 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 14.8 μm 이었다. 마그네슘 및 지르코늄은 표면에 존재하고 있었다.
- [0114] 25℃, 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 190.0 mAh/g이고, 평균전압은 4.013 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 93.3 % 이었다.
- [0115] 실시예 2와 동일하게 하여, 소성 후의 분말의 Cu-K α 선을 사용한 고감도 X선 회절법에 의하여 X선 회절 스펙트럼을 얻었다. 그 결과, 2θ $28\pm 1^\circ$ 에 있어서의 회절 스펙트럼은 확인되지 않고, 지르코늄은 단독 산화물로서 존재하고 있지 않은 것을 알 수 있었다.
- [0116] 또 SEM에 의한 관찰 결과, 얻어진 양극 활성물질 분말은 일차 입자가 30개 이상 응집하여 이차 입자를 형성하고 있었다. 또 이 실시예 11에서 합성된 양극 활성물질 분말을 사용한 전극층의 충전성은 실시예 2의 그것보다 향상되어 있었다.
- [0117] [비교예 1]
- [0118] 수산화 알루미늄 및 산화 지르코늄을 사용하지 않은 외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하

여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 LiCoO_2 이었다.

- [0119] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $13.3 \mu\text{m}$ 이었다.
- [0120] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 194.5 mAh/g 이고, 평균전압은 4.008 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 74.4 % 이었다. 또 4.3 V 충전품의 발열개시온도는 163°C 이었다.
- [0121] [비교예 2]
- [0122] 산화 지르코늄을 사용하지 않은 외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성 측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ 이었다.
- [0123] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.32 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $13.4 \mu\text{m}$ 이었다. 알루미늄은 표면에 존재하고 있었다.
- [0124] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 189.0 mAh/g 이고, 평균전압은 4.016 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량 유지율은 84.2 % 이었다.
- [0125] [비교예 3]
- [0126] 산화 지르코늄을 사용하지 않은 외는, 실시예 2와 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성 측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ 이었다.
- [0127] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.29 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $13.3 \mu\text{m}$ 이었다. 마그네슘은 표면에 존재하고 있었다.
- [0128] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 190.1 mAh/g 이고, 평균전압은 3.980 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 74.7 % 이었다.
- [0129] [비교예 4]
- [0130] 수산화 알루미늄을 사용하지 않은 외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성 측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}\text{O}_2$ 이었다.
- [0131] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.41 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $13.0 \mu\text{m}$ 이었다. 지르코늄은 표면에 존재하고 있었다.
- [0132] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 186.4 mAh/g 이고, 평균전압은 4.022 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 66.4 % 이었다.
- [0133] 실시예 2와 동일하게 하여, 소성 후의 분말의 Cu-K α 선을 사용한 고감도 X선 회절법에 의하여 X선 회절 스펙트럼을 얻었다. 얻어진 스펙트럼을 도 3에 나타낸다. 도 3으로부터 2θ $28 \pm 1^\circ$ 에 있어서의 회절 스펙트럼이 현저하게 확인되고, 지르코늄의 약 40 %가 단독 산화물로서 존재하고 있는 것을 알 수 있었다. 또 X선 회절 스펙트럼의 해석에 의하여 지르코늄은 코발트와 약 50 % 고용하고, Li_2ZrO_3 로서 약 10 % 존재하고 있는 것을 알 수 있었다.
- [0134] [비교예 5]
- [0135] 수산화 알루미늄을 사용하지 않은 외는, 실시예 5와 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성 측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Hf}_{0.01}\text{O}_2$ 이었다.
- [0136] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.43 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $11.7 \mu\text{m}$ 이었다. 하프늄은 표면에 존재하고 있었다.
- [0137] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 190.4 mAh/g 이고, 평균전압은 4.027 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 82.7 % 이었다.
- [0138] [비교예 6]
- [0139] 수산화 마그네슘을 사용하지 않은 외는, 실시예 8과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물

성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 이었다.

[0140] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $12.7 \mu\text{m}$ 이었다. 티타늄은 표면에 존재하고 있었다.

[0141] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 186.4 mAh/g 이고, 평균전압은 4.020 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 78.3 % 이었다.

[0142] [비교예 7]

[0143] 수산화 알루미늄 및 산화 지르코늄을 사용하지 않은 외는, 실시예 3과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCoO}_{1.9924}\text{F}_{0.0076}$ 이었다.

[0144] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.33 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $13.2 \mu\text{m}$ 이었다. 불소는 표면에 존재하고 있었다.

[0145] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 192.6 mAh/g 이고, 평균전압은 4.012 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 78.2 % 이었다.

[0146] [비교예 8]

[0147] 수산화 알루미늄 및 산화 지르코늄의 양을 바꾼 외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활성물질을 합성하여, 조성분석과 물성측정 및 전지성능시험을 행하였다. 그 결과, 조성은 $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.02}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_2$ 이었다.

[0148] 또 소성 후의 분말의 질소흡착법에 의하여 구한 비표면적은 $0.44 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 레이저 산란식 입도 분포계로 구한 평균 입자지름(D50)은 $11.9 \mu\text{m}$ 이었다. 알루미늄과 마그네슘이 표면에 존재하고 있었다.

[0149] 25°C , 2.75 내지 4.5 V, 방전율 0.5 C에 있어서의 초기 방전용량은 181.9 mAh/g 이고, 평균전압은 4.021 V이었다. 50회 충방전 사이클 후의 용량유지율은 83.3 % 이었다.

산업상 이용 가능성

[0150] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면 리튬 이온 이차 전지에 있어서 유용한 고전압 및 고용량용도에서, 고 사이클 내구성 및 고안전성을 구비하고 있는 리튬 이온 이차 전지용 양극 재료가 제공된다.

도면의 간단한 설명

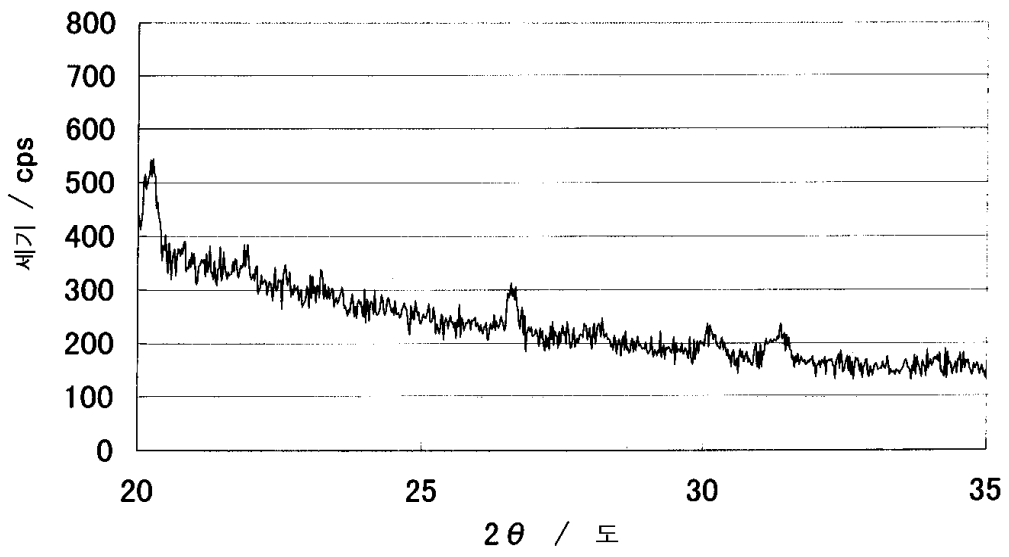
[0027] 도 1은 실시예 2에서 얻어진 양극 활성물질 분말의 X선 회절 스펙트럼을 나타내는 그래프,

[0028] 도 2는 실시예 10에서 얻어진 양극 활성물질 분말의 X선 회절 스펙트럼을 나타내는 그래프,

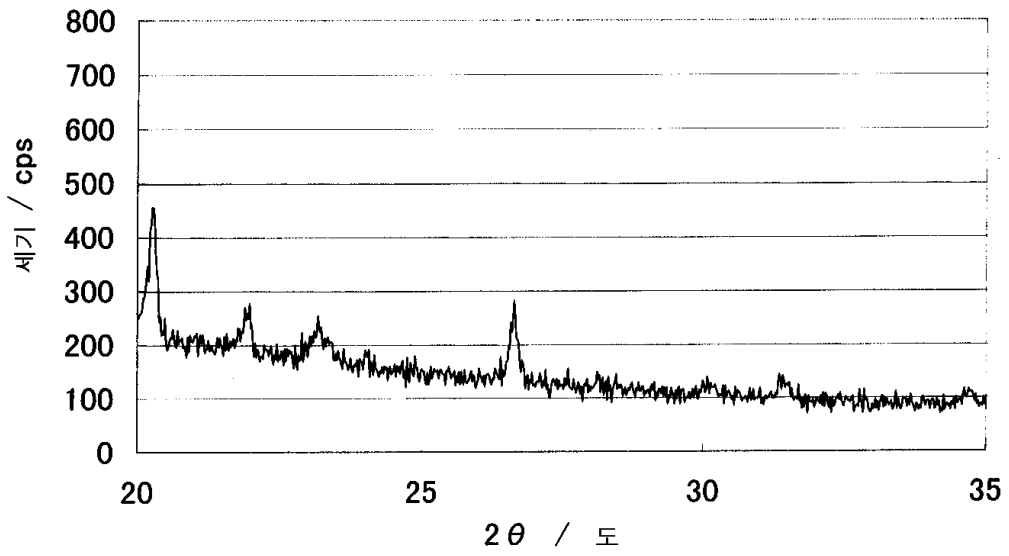
[0029] 도 3은 비교예 4에서 얻어진 양극 활성물질 분말의 X선 회절 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3

