



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0130376
 (43) 공개일자 2014년11월10일

- | | |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
<i>CO1G 53/00</i> (2006.01) <i>CO1G 45/00</i> (2006.01)
<i>CO1G 23/00</i> (2006.01) <i>HO1M 4/505</i> (2010.01)
<i>HO1M 4/525</i> (2010.01) <i>HO1M 10/052</i> (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0122747(분할)
(22) 출원일자 2014년09월16일
심사청구일자 2014년09월16일
(62) 원출원 특허 10-2013-0077800
원출원일자 2013년07월03일
심사청구일자 2013년07월03일
(30) 우선권주장
1020120074278 2012년07월09일 대한민국(KR) | (71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
박병천
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
강민석
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손창규 |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 31 항

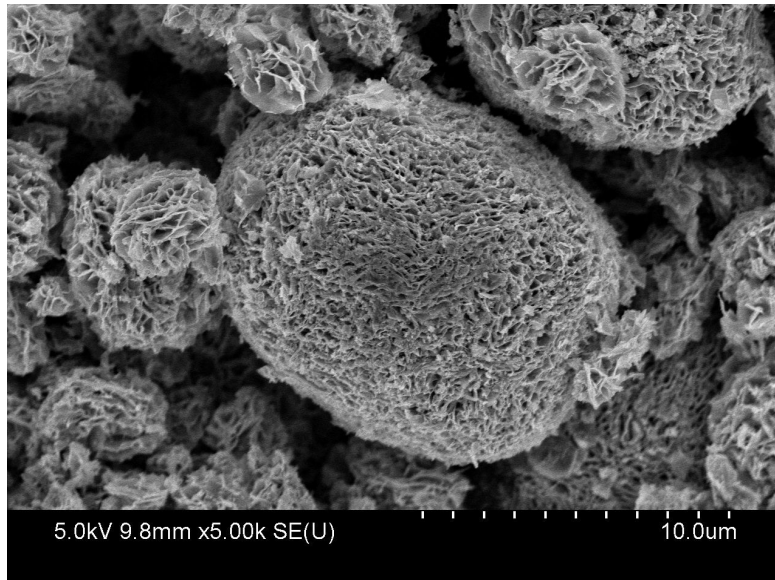
(54) 발명의 명칭 리튬 복합 전이금속 산화물 제조용 전구체, 그 제조방법, 및 리튬 복합 전이금속 산화물

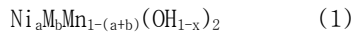
(57) 요약

본 발명은 리튬 복합 전이금속 산화물 제조용 전구체, 그 제조방법, 및 리튬 복합 전이금속 산화물에 관한 것으로, 상세하게는, 하기 화학식 1로 표현되는 조성을 가지며, Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 복합 전이금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체 및 그 제조방법을 제공한다.:

(뒷면에 계속)

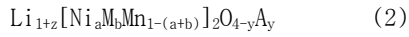
대표도 - 도1





상기 식에서, M은 Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고; $0.15 \leq a \leq 0.3$; $0 \leq b \leq 0.1$; $0 < x < 0.5$ 이다.

본 발명은 또한, 하기 화학식 2로 표현되는 조성을 가지며, Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 것을 특징으로 하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 제공한다.



상기 식에서,

M은 Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;

$$0.15 \leq a \leq 0.3;$$

$$0.005 \leq b \leq 0.1;$$

$$-0.1 \leq z \leq 0.1;$$

$$0 \leq y \leq 0.1 \text{이다.}$$

(72) 발명자

강성훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

민근기

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

박상민

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

신호석

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

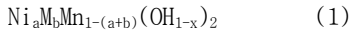
정왕모

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 조성을 가지며, Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 복합 전이금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체:



상기 식에서,

M은 Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

$$0.15 \leq a \leq 0.3;$$

$$0 \leq b \leq 0.1;$$

$$0 < x < 0.5 \text{이다.}$$

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 M은 Ti 또는 Al 인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 a는 0.2 이상 내지 0.25 이하인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 Mn의 함량은 70 내지 80 몰%인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 x는 0.2 이상 내지 0.5 미만인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 x는 0.3 이상 내지 0.5 미만인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 복합 전이금속 화합물의 평균 입경은 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 복합 전이금속 화합물의 탭밀도는 0.8 g/cm^3 내지 2.5 g/cm^3 의 밀도를 갖는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 복합 전이금속 화합물은 전이금속 함유 염이 혼합된 전이금속 수용액에 염기성 물질 및 Mn의 산화를 방지하기 위한 환원제를 첨가한 상태에서 공침법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 환원제는 상기 전이금속 수용액의 몰량 대비 0.01 내지 10 몰%인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 환원제는 히드라진(hydrazine), 옥살산, 아스코르브 산, 기타 당류 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 당류 물질은 프락토스(fructose), 슈크로오스(sucrose), 글루코오스(glucose), 갈락토스(galactose), 락토스(lactose), 말토오스(maltose), 녹말(starch), 및 텍스트린(dextrin)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 당류 물질은 슈크로오스(sucrose)인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 14

제 9 항에 있어서, 상기 환원제는 당류 물질이며 전이금속 전구체의 내부 및/또는 전이금속 전구체의 표면에 존재하는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 15

제 9 항에 있어서, 상기 환원제는 당류 물질이며, 상기 당류 물질의 적어도 일부가 전이금속 전구체에 존재하는 폐기공(closed pore)내에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 16

제 9 항에 있어서, 상기 전이금속 함유 염은 황산염이고, 염기성 물질은 수산화 나트륨인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 황산염은 황산 니켈, 황산 티타늄 및 황산 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 상기 전이금속 전구체의 전체량을 기준으로 상기 복합 전이금속 화합물이 30 중량%이상으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 복합 전이금속 화합물이 50 중량% 이상으로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체.

청구항 20

제 1 항에 따른 전이금속 전구체에서 복합 전이금속 화합물을 제조하는 방법으로서,

- (i) 전구체 제조용 전이금속 염을 포함하는 전이금속 수용액을 준비하는 과정;
 - (ii) 상기 전이금속 수용액에 전이금속 수용액의 물 대비 0.01 내지 10 몰%의 환원제를 혼합하는 과정; 및
 - (iii) 과정(ii)의 혼합 후 강염기를 첨가하여 공침시키는 과정;
- 을 포함하는 것을 특징으로 하는 전이금속 전구체의 제조 방법.

청구항 21

제 1 항에 따른 전이금속 전구체를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 리튬 복합 전이금속 산화물.

청구항 22

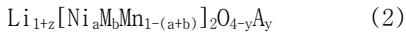
제 21 항에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 탄소로 표면처리되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 복합 전이금속 산화물.

청구항 23

제 22 항에 있어서, 상기 탄소는 당류 물질의 환원제로부터 유래된 것을 특징으로 하는 리튬 복합 전이금속 산화물.

청구항 24

하기 화학식 2로 표현되는 조성을 가지며, Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 것을 특징으로 하는 리튬 복합 전이금속 산화물:



상기 식에서,

M은 Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;

$$0.15 \leq a \leq 0.3;$$

$$0.005 \leq b \leq 0.1;$$

$$-0.1 \leq z \leq 0.1;$$

$$0 \leq y \leq 0.1 \text{이다.}$$

청구항 25

제 24 항에 있어서, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 탄소로 표면처리되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 복합 전이금속 산화물.

청구항 26

제 24 항에 따른 리튬 복합 전이금속 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 것을 특징으로 하는 양극.

청구항 27

제 26 항에 따른 양극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 28

제 27 항에 따른 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

청구항 29

제 28 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

청구항 30

제 29 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

청구항 31

제 30 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

명세서

기술분야

본 발명은 리튬 복합 전이금속 산화물 제조용 전구체, 그 제조방법, 및 리튬 복합 전이금속 산화물에 관한 것이

[0001]

다.

배경 기술

- [0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해졌고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다. 그 중, 리튬 이차전지는 우수한 전극 수명과 높은 고속 충전 효율로 인해 가장 많이 사용되고 있는 전지이다.
- [0003] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO₂, 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용도 고려되고 있다.
- [0004] 상기 양극 활물질들 중 LiCoO₂은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가라는 문제가 있다. LiNiO₂ 등의 리튬 니켈계 산화물은 상기 LiCoO₂보다 비용이 저렴하면서도 4.25 V로 충전되었을 때, 높은 방전 용량을 나타내지만 높은 생산비용, 전지에서 가스발생에 의한 스웰링, 낮은 화학적 안정성, 높은 pH 등의 문제들을 가지고 있다.
- [0005] 또한, LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO₂를 대체할 수 있는 양극 활물질로서 많은 관심을 모으고 있고, 특히, 그 중에서도 LiMn₂O₄는 상대적으로 저렴한 가격 및 고출력 등의 장점을 가지고 있지만, 에너지밀도가 LiCoO₂ 및 삼성분계 활물질에 비해 낮은 단점이 있다.
- [0006] 이러한 단점을 극복하기 위하여 LiMn₂O₄에서 Mn의 일부를 Ni로 치환하게 되면 원래 가지던 작동전위(약 4V)에 비하여 높은 전위(약 4.7V)를 가지게 된다. 높은 전위를 가지게 됨에 따라 Li_{1+a}Ni_xMn_{2-x}O_{4-z}(0 ≤ a ≤ 0.1, 0.4 ≤ x ≤ 0.5, 0 ≤ z ≤ 0.1)의 조성을 가지는 스피넬 물질은 고에너지 및 고출력 성능이 요구되는 EV를 비롯한 중대형용 리튬 이온 전지의 양극 활물질로 이용될 가능성이 높은 재료이다.
- [0007] 한편, 상기와 같은 Ni, Mn 등 2 가지 이상의 물질을 함유하는 리튬 전이금속 활물질의 경우, 단순한 고상반응으로는 합성이 용이하지 않은 바, 이를 제조하기 위한 전구체로서 공침법 등을 이용하여 제조된 전이금속 전구체를 사용하는 기술이 알려져 있다.
- [0008] 그러나, 상기 스피넬 물질은 높은 Mn의 함량으로 인해 공침법에 의한 전이금속 전구체 합성시 전이금속 수용액 내부의 용존 산소에 의해 산화가 쉽게 일어나 합성이 용이하지 않은 문제가 있다
- [0009] 이처럼, 만족스러운 성능의 리튬 복합 전이금속 산화물 제조용 전구체 및 리튬 복합 전이금속 산화물은 아직 개발되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 특정한 조성을 가지고, Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 복합 전이금속 화합물이 환원제를 첨가한 상태에서 공침법으로 제조되는 경우, Mn의 산화를 방지하고, 상기 복합 전이금속 화합물의 구형화도가 증가하며, 보다 균일한 입도를 갖는 전구체의 합성이 가능함을 확인하였고, 이를 기반으로 하는 리튬 복합 전이금속 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 이차전지는 초기 방전용량 및 효율이 증대되고, 출력 특성 및 수명 특성이 향상되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

- [0012] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬 복합 전이금속 산화물 제조용 전구체는 하기 화학식 1로 표현되는 조성을 가지며, Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 복합 전이금속 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0013] $Ni_aM_bMn_{1-(a+b)}(OH_{1-x})_2$ (1)
- [0014] 상기 식에서,
- [0015] M은 Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;
- [0016] $0.15 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 < x < 0.5$ 이다.
- [0017] 하나의 구체적인 예에서, 상기 M은 Ti 또는 Al 일 수 있다.
- [0018] 하나의 구체적인 예에서, 상기 a는 0.2 이상 내지 0.25 이하일 수 있고, x는 상세하게는, 0.2 이상 내지 0.5 미만일 수 있으며, 더욱 상세하게는, 0.3 이상 내지 0.5 미만일 수 있다.
- [0019] 상기 화학식 1의 복합 전이금속 화합물은 Mn을 고함량으로 포함하고 일부를 Ni로 치환한 형태 또는 여기에 Ti 또는 Al을 더 포함한 형태의 스피넬의 복합 전이금속 화합물이므로, 이를 포함하는 전구체는 우수한 고속충전 특성을 갖는 리튬 이차전지의 양극 활물질을 제조하는데 특히 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0020] 따라서, 하나의 구체적인 예에서, 상기 복합 전이금속 화합물의 Mn의 함량은 상세하게는, 70 내지 80 몰%일 수 있다.
- [0021] 하나의 구체적인 예에서, 본 발명에 따른 전이금속 전구체는 상기 복합 전이금속 화합물이 상기 전이금속 전구체의 전체량을 기준으로 상세하게는, 30 중량% 이상, 더욱 상세하게는 50 중량% 이상의 함량으로 포함되는 것으로 구성될 수 있다.
- [0022] 한편, 상기 화학식 1로 표현되는 복합 전이금속 화합물은 구체적으로, 전이금속 함유 염이 혼합된 전이금속 수용액에 염기성 물질 및 Mn의 산화를 방지하기 위한 환원제를 첨가한 상태에서 공침법으로 제조될 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 전이금속 전구체를 제조하는 방법으로써, 상기 공침법은 수용액 중에서 침전 반응을 이용하여 2종 이상의 전이금속 원소를 동시에 침전시켜 제조하는 방법이다. 구체적인 예에서, 2종 이상의 전이금속을 포함하는 복합 전이금속 화합물은, 전이금속의 함량을 고려하여 전이금속 함유 염들을 소망하는 몰비로 혼합하여 수용액을 제조한 뒤, 수산화나트륨 등의 강염기와, 경우에 따라서는 암모니아 공급원 등의 첨가제 등을 부가하여, pH를 염기성으로 유지하면서 공침하여 제조될 수 있다.
- [0024] 이 때, 온도, pH, 반응 시간, 슬러리의 농도, 이온 농도 등을 적절히 제어함으로써, 소망하는 평균 입자 지름, 입자지름 분포, 입자 밀도를 조절할 수 있다. pH 범위는 9 내지 13이고 바람직하게는 9 내지 12이며, 경우에 따라서는, 반응은 다단으로 수행될 수도 있다.
- [0025] 하나의 구체적인 예에서, 상기 복합 전이금속 화합물의 평균 입경은 4 마이크로미터 내지 20 마이크로미터일 수 있고, 상세하게는 4 마이크로미터 내지 15 마이크로미터일 수 있으며, 탭밀도는 0.8 g/cm^3 내지 2.5 g/cm^3 일 수 있고, 상세하게는 1.2 g/cm^3 내지 2.5 g/cm^3 일 수 있다.
- [0026] 복합 전이금속 화합물의 평균 입경이 상기 범위를 벗어나 20 마이크로미터 보다 큰 경우에는, 리튬과의 반응성이 떨어져 전기화학 성능을 구현하기 어렵고 반응시간이 현저하게 증가하여 생산력이 저하되는 문제가 있고, 4 마이크로미터보다 작은 경우에는, 입자를 다루기가 어렵고 소망하는 크기의 활물질을 제조하는데 한계가 있어 바람직하지 않다.
- [0027] 한편, 복합 전이금속 화합물이 상기의 탭밀도를 가지는 경우, 전해액과의 부반응은 줄어들면서도, 부피당 용량을 증가시킬 수 있어 바람직하다.
- [0028] 다만, 상기와 같이 복합 전이금속 화합물을 제조하는 경우, 상기 전이금속 함유 염 중 Mn의 함량이 전이금속 전구체를 기준으로 본 발명과 같이 과량으로 포함되게 되면 전구체 제조 과정에서 전이금속 수용액 내부의 용존 산소에 의해 산화가 쉽게 일어나 전이금속 원소의 균일한 침전이 어렵다는 문제점이 있다.
- [0029] 이에 본 출원의 발명자들은 이러한 문제점들을 새롭게 인식하고, 수많은 실험들을 바탕으로 심도 있는 연구를 거듭한 끝에, 고함량의 망간을 함유하는 복합 전이금속 화합물을 제조시 환원제를 첨가하는 경우, Mn의 산화를 방지하고, 상기 복합 전이금속 화합물의 구형화도가 증가하며, 보다 균일한 입도를 갖는 전구체의 합성이 가능함을 확인하였으며, 이를 기반으로 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조할 경우, 초기 방전용량 및 효율이 우수하고, 출력 특성 및 수명 특성이 향상된다는 것을 새롭게 발견하였다.

- [0030] 하나의 구체적인 예에서, 상기 환원제는 상기 전이금속 수용액의 몰량 대비 0.01 내지 10 몰%로 포함될 수 있고, 상세하게는, 0.05 내지 3 몰%로 포함될 수 있으며, 0.01 몰% 미만일 경우 지나치게 양이 적으므로 그 효과를 발휘하기 어렵고, 10 몰% 초과일 경우 지나치게 양이 많으므로 전구체의 전이금속 함유량을 줄일 수 있어, 소성 후 전기화학 특성의 저하를 가져올 수 있어 바람직하지 않다.
- [0031] 하나의 구체적인 예에서, 상기 환원제는 히드라진(hydrazine), 옥살산, 아스코르브 산, 기타 당류 물질로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 상세하게는, 당류 물질일 수 있다.
- [0032] 상기 당류 물질은, 예를 들면, 프락토스(fructose), 슈크로오스(sucrose), 글루코오스(glucose), 갈락토스(galactose), 락토스(lactose), 말토오스(maltose), 녹말(starch), 및 덱스트린(dextrin)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 상세하게는, 슈크로오스(sucrose)일 수 있다.
- [0033] 상기 환원제 중 당류 물질을 사용하는 경우, 상기 당류 물질이 상세하게는, 전이금속 전구체의 내부 및/또는 표면에 존재할 수 있으며, 더욱 상세하게는, 상기 전이금속 전구체에는 폐기공(closed pore)이 존재하고, 당류 물질의 적어도 일부는 상기 폐기공 내에 포함되어 있을 수 있다.
- [0034] 상기와 같이 전이금속 전구체 입자 내부의 폐기공(closed pore)에 갇힌 환원제는 탄화되어 일부 잔존하므로 전이금속 전구체의 탄소 표면처리 효과를 나타낼 수 있고, 따라서 본 발명에 따른 전이금속 전구체는 구형화도가 증가할 뿐만 아니라, 보다 균일한 입도를 가질 수 있으며 소성 후 전기화학 특성의 향상 역시 가져올 수 있다.
- [0035] 하나의 구체적인 예에서, 상기 전이금속 함유 염은 소성시 용이하게 분해되고 휘발되기 쉬운 음이온을 갖는 것이 바람직한 바, 황산염 또는 질산염일 수 있다. 예를 들어, 황산 니켈, 황산 티타늄, 황산 망간, 질산 니켈, 질산 티타늄, 질산 망간 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0036] 또한, 상기 염기성 물질은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등을 들 수 있고, 바람직하게는 수산화나트륨이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0037] 본 발명은 또한, 상기 복합 전이금속 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명에 따른 전이금속 전구체는 (i) 전구체 제조용 전이금속 함유 염들을 혼합하여 전이금속 수용액을 준비하는 과정; (ii) 상기 전이금속 수용액에 전이금속 수용액의 몰 대비 0.01 내지 10 몰%의 환원제를 첨가하여 혼합하는 과정; 및 (iii) 과정(ii)의 혼합 후 강염기를 첨가하여 공침시키는 과정;을 포함하여 제조될 수 있다.
- [0039] 하나의 구체적인 예에서, 상기 공침 과정에서 전이금속과 착체를 형성할 수 있는 첨가제 및/또는 탄산 알칼리를 추가로 첨가할 수 있다. 상기 첨가제는, 예를 들어, 암모늄 이온 공급체, 에틸렌 디아민류 화합물, 구연산류 화합물 등이 사용될 수 있다. 상기 암모늄 이온 공급체는, 예를 들어, 암모니아수, 황산암모늄염 수용액, 질산암모늄염 수용액 등을 들 수 있다. 상기 탄산 알칼리는 탄산 암모늄, 탄산나트륨, 탄산 칼륨 및 탄산 리튬으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 경우에 따라서는, 이들을 2 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [0040] 상기 첨가제와 탄산 알칼리의 첨가량은 전이금속 함유 염의 양, pH 등을 고려하여 적절히 결정할 수 있다.
- [0041] 본 발명은 또한, 일실시예로 상기 전이금속 전구체로부터 제조될 수 있는 리튬 복합 전이금속 산화물을 제공한다. 구체적으로, 상기 전이금속 전구체와 리튬 전구체를 혼합하고, 산화 분위기에서 소성 반응시켜, 리튬 이차 전지용 양극 활물질인 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조할 수 있다.
- [0042] 이 때, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은, 환원제를 사용하여 제조되는 복합 전이금속 화합물을 전구체로서 사용하므로, 탄소로 표면 처리되어 있을 수 있다.
- [0043] 이는 상기에서 언급한 바와 같이, 환원제로서 당류 물질을 사용하는 경우, 전이금속 전구체 입자 내부의 폐기공(closed pore)에 갇힌 당류 물질의 환원제가 탄화되어 전이금속 전구체에 일부 잔존하므로, 이를 사용하여 제조되는 리튬 복합 전이금속 산화물이 탄소 처리 효과를 나타낼 수 있는 것이다. 따라서, 상기 탄소는 당류 물질의 환원제로부터 유래될 수 있다.
- [0044] 상기 리튬 전구체는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 수산화리튬, 탄산리튬, 산화리튬 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄산 리튬(Li₂CO₃) 및 또는 수산화 리튬(LiOH)일 수 있다.
- [0045] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물의 제조를 위한 전이금속 전구체와 리튬 함유 물질의 반응 조건은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명은 본 명세서에서 생략한다.

- [0046] 한편, 본 발명은, 하기 화학식 2로 표현되는 조성을 가지며, Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 리튬 복합 전이금속 산화물을 제공한다.
- [0047] $Li_{1+z}[Ni_aM_bMn_{1-(a+b)}]_2O_{4-y}A_y$ (2)
- [0048] 상기 식에서,
- [0049] M은 Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;
- [0050] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;
- [0051] $0.15 \leq a \leq 0.3$;
- [0052] $0.005 \leq b \leq 0.1$;
- [0053] $-0.1 \leq z \leq 0.1$;
- [0054] $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.
- [0055] 즉, Mn의 일부가 Ni과 M이 특정 범위로 소정량 치환되어 있는 형태의 리튬 복합 전이금속 산화물을 제공한다.
- [0056] 이 때, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 하나의 구체적인 예에서, 탄소로 표면처리되어 있을 수 있다.
- [0057] 상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 리튬 이차전지용 전극 활물질로서 바람직하게 사용될 수 있으며, 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 다른 공지의 리튬 이차전지용 전극 활물질과 혼합되어 사용될 수도 있다.
- [0058] 본 출원의 발명자들이 확인한 바에 따르면, 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 리튬 이차전지의 전극 활물질로 사용하는 경우에는 고속 충전 성능이 높을 뿐 아니라, 초기 방전용량 및 효율이 우수하고, 출력 특성 및 수명 특성이 향상된다는 장점이 있다.
- [0059] 따라서, 본 발명은 상기 리튬 복합 전이금속 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0060] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 본 발명에 따른 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [0061] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0062] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0063] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머 (EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0065] 상기 리튬 이차전지는 일반적으로 상기 양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있으며, 본

발명에 따른 리튬 이차전지의 기타 성분들에 대해 이하에서 설명한다.

- [0066] 음극은 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.
- [0067] 상기 음극 재료는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$, $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$, $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me' : Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0069] 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0070] 리튬함유 비수계 전해질은 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0071] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸 포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0073] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI, Li_5NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0074] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 또한, 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이م(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N, N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.
- [0076] 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공하고, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.
- [0077] 상기 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로

사용될 수 있다.

[0078] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기 자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0079] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 복합 전이금속 산화물 제조용 전이금속 전구체는 Mn의 산화를 방지하기 위해 환원제를 첨가한 상태에서 공침법으로 제조되므로, 구형화도가 증가되고, 보다 균일한 입도를 갖는, 특정한 조성의 Mn의 함량이 60 내지 85 몰%인 복합 전이금속 화합물의 합성이 가능하다. 특히, 당류 물질의 환원제를 사용할 경우에는 전이금속 전구체의 폐기공에 잔존하여 탄소 표면처리의 효과를 가질 수 있어 소성 후 양극 활물질의 전기화학 특성 역시 향상시킬 수 있다.

[0080] 또한, 이를 기반으로 리튬 복합 전이금속 산화물을 제조할 경우, 이를 포함하는 이차전지는 우수한 초기 방전용량 및 효율, 향상된 출력 특성 및 수명 특성을 발휘할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0081] 도 1은 실시예 1에서 제조한 전구체의 SEM 이미지를 FE-SEM(Hitachi사 S-4800 모델)으로 촬영한 사진이다; 도 2는 비교예 1에서 제조한 전구체의 SEM 이미지를 FE-SEM(Hitachi사 S-4800 모델)으로 촬영한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0083] <실시예 1>

[0084] 4L 습식 반응기용 탱크에 증류수 3L를 채운 뒤 질소가스를 탱크에 2 L/min의 속도로 연속적으로 투입하여 용존 산소를 제거하였다. 이때, 탱크 안의 증류수 온도를 온도 유지장치를 이용하여 45 ~ 50℃로 유지하였다. 또한, 탱크 외부에 설치되어 있는 모터와 연결되어 있는 임펠러를 이용하여, 탱크 내부의 증류수를 1000 ~ 1200 rpm의 속도로 교반하였다.

[0085] 니켈 황산염, 티타늄 황산염 및 망간 황산염을 0.25: 0.04: 0.71의 비율(몰비)로 혼합하여 2M 농도의 전이금속 수용액을 준비하였고, 여기에 수크로오스(sucrose) 0.2 몰%를 같이 혼합하였다. 그와 별도로 4M 수산화나트륨 수용액을 준비하였다. 상기 전이금속 수용액은 0.18 L/hr으로 습식 반응기용 탱크에 정량 펌프로 연속적으로 펌핑 하였다. 상기 수산화나트륨 수용액은 탱크 내부의 증류수 pH 조절을 위해 컨트롤 장비와 연동시켜, 습식 반응기 탱크 내부의 증류수를 pH 11.0 ~ 11.5가 유지되도록, 가변식 펌핑 하였다. 이때, 첨가물로서 30% 농도의 암모니아 용액을 0.035L ~ 0.04 L/hr의 속도로 반응기에 연속적으로 함께 펌핑 하였다.

[0086] 전이금속 수용액, 수산화나트륨 수용액, 암모니아 용액의 유량을 조절하여 용액의 습식 반응기 탱크 내의 평균 체류 시간은 5 ~ 6 시간 정도가 되도록 하였으며, 탱크 내의 반응이 정상 상태(steady state)에 도달한 후, 지속 시간을 주어 좀더 밀도 높은 복합 전이금속 전구체를 합성하였다.

[0087] 정상 상태의 도달 후, 전이금속 수용액의 전이금속 이온, 수산화나트륨의 수산화 이온, 및 암모니아 용액의 암모니아 이온이 20 시간 동안 지속적으로 반응하여 제조된 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체를, 탱크 옆 상단에 설치되어 있는 오버플로 파이프를 통해 연속적으로 얻는다.

[0088] 이렇게 얻어진 복합 전이금속 전구체를 증류수로 여러 번 세척하고, 120℃ 항온 건조기에서 24 시간 건조시켜, 평균 입경이 7 마이크로미터이고, 탭밀도가 2.0 g/cm³인 Ni_{0.25}Ti_{0.04}Mn_{0.71}(OH_{1-x})₂의 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체를 얻었다.

- [0089] <비교예 1>
- [0090] 전이금속 수용액에 수크로오스(sucrose)를 혼합하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 $Ni_{0.25}Ti_{0.04}Mn_{0.71}(OH_{1-x})_2$ 의 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체를 제조하였다. 제조된 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체의 평균 입경은 8 마이크로미터이고, 탭밀도는 0.6 g/cm^3 이었다.
- [0091] <비교예 2>
- [0092] 전이금속 수용액에 수크로오스(Sucrose) 20 몰%를 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 $Ni_{0.25}Ti_{0.04}Mn_{0.71}(OH_{1-x})_2$ 의 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체를 제조하였다. 제조된 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체의 평균 입경은 28 마이크로미터이고, 탭밀도는 0.75 g/cm^3 이었다.
- [0093] <실험예 1>
- [0094] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조한 전구체의 SEM 이미지를 FE-SEM(Hitachi사 S-4800 모델)으로 촬영하여 하기도 1 및 도 2에 나타내었다.
- [0095] 도 1 및 도 2를 살펴보면, 수크로오스(Sucrose) 0.2 몰%를 사용한 실시예 1의 전구체의 경우, 수크로오스(Sucrose)를 혼합하지 않은 비교예 1의 전구체에 비하여, 1차 입자의 응집력이 좋아져, 입자의 형상이 보다 구형을 띠는 것을 확인할 수 있다.
- [0096] <실시예 3, 비교예 3 및 4>
- [0097] 코인 전지의 제조
- [0098] 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 각각 제조된 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체들을 각 조성의 몰비에 맞게 Li_2CO_3 와 혼합한 후에 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도로 가열하여 950°C 에서 10 시간 동안 소성시켜 $Li[Ni_{0.25}Ti_{0.04}Mn_{0.71}]_2O_4$ 의 양극 활물질 분말을 제조하였다.
- [0099] 이렇게 제조된 양극 활물질 분말에 도전재로서 Denka와 바인더로서 KF1100을 95: 2.5: 2.5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하여, $20 \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 박(Al foil)에 균일하게 코팅하였다. 이를 130°C 로 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.
- [0100] 상기에서 제조된 리튬 이차전지용 양극과, 상대 전극(음극)으로서 리튬 메탈 박과, 분리막으로서 폴리 에틸렌막(Celgard, 두께: $20 \mu\text{m}$), 및 에틸렌 카보네이트, 디메틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트가 1: 2: 1로 혼합된 용매에 $LiPF_6$ 가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여, 2016 코인 전지를 제조하였다.
- [0101] <실시예 4>
- [0102] 코인 전지의 제조
- [0103] 실시예 1에서 제조된 니켈-티타늄-망간 복합 전이금속 전구체들을 각 조성의 몰비에 맞게 전구체 대비 110 몰%의 Li_2CO_3 및 5 몰%의 NH_4F 와 혼합한 후에 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도로 가열하여 950°C 에서 10 시간 동안 소성시켜 $Li_{1.1}[Ni_{0.25}Ti_{0.04}Mn_{0.71}]_2O_{3.95}F_{0.05}$ 의 양극 활물질 분말을 제조하였다.
- [0104] 이렇게 제조된 양극 활물질 분말에 도전재로서 Denka와 바인더로서 KF1100을 95: 2.5: 2.5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하여, $20 \mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 박(Al foil)에 균일하게 코팅하였다. 이를 130°C 로 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.
- [0105] 상기에서 제조된 리튬 이차전지용 양극과, 상대 전극(음극)으로서 리튬 메탈 박과, 분리막으로서 폴리 에틸렌막(Celgard, 두께: $20 \mu\text{m}$), 및 에틸렌 카보네이트, 디메틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트가 1: 2: 1로 혼합된

용매에 LiPF_6 가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여, 2016 코인 전지를 제조하였다.

[0106] <실험예 2> 초기 충방전 특성

[0107] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 3, 4에서 각각 제조된 코인 전지들에 대해 전기 화학 분석 장치(Toyo System, Toscat 3100U)를 사용하여 3.5 ~ 4.9 V 영역에서 양극 활물질 전기적 특성을 평가하였다.

[0108] 전지 평가는 0.1C의 인가전류와 3.5 에서 4.9 V의 전압 범위에서 충방전 용량을 측정하여 방전 용량 및 충방전 효율 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

시료	초기 충전 용량 (mAh/g)	초기 방전 용량 (mAh/g)	초기 충방전 효율 (%)
실시예 3	147.5	143.2	97.1
비교예 3	147.2	141.8	96.3
비교예 4	125.1	110.6	88.4
실시예 4	147.3	143.8	97.6

[0110] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 전구체에 0.2 mol%의 수크로오스를 처리한 실시예 3, 4의 전지의 경우, 유사한 값으로 환원제를 처리하지 않은 비교예 3 및 수크로오스를 과량 첨가한 비교예 4에 비하여 초기 충방전 용량 및 효율이 우수한 것을 확인할 수 있다. 특히 수크로오스를 과량 첨가한 비교예 4는 첨가하지 않은 비교예 3보다도 더욱 초기 충방전 용량 및 효율이 떨어짐을 알 수 있다. 이는 환원제가 과량 첨가되면서 전구체의 전이금속 함유량을 줄이기 때문인 것으로 보인다.

[0111] <실험예 3>

[0112] 수명 특성

[0113] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 3, 4에서 각각 제조된 코인 전지들에 대해, 1.0C의 전류로 50회 충방전 하여 수명 특성을 평가 하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	수명 특성 50 th /1 st 방전용량(%)
실시예 3	99.5
비교예 3	97.2
비교예 4	91.7
실시예 4	99.8

[0115] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 전구체에 0.2 mol%의 수크로오스를 처리한 실시예 3, 4의 전지의 경우, 유사한 값으로 거의 100% 가까운 방전용량을 나타내는 바, 환원제를 처리하지 않은 비교예 3 및 수크로오스를 과량 첨가한 비교예 4에 비하여 우수한 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다. 특히 수크로오스를 과량 첨가한 비교예 4는 첨가하지 않은 비교예 3보다도 더욱 초기 충방전 용량 및 효율이 떨어짐을 알 수 있다. 이는 환원제가 과량 첨가되면서 전구체의 전이금속 함유량을 줄이기 때문인 것으로 보인다.

[0116] <실험예 4>

[0117] 출력 특성

[0118] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 3, 4에서 각각 제조된 코인 전지들에 대해, 0.1C의 전류로 충방전 후 2.0C의 전류로 방전하여 조건으로 출력 특성을 평가 하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0119]

	0.1C 방전 용량 (mAh/g)	2C 방전 용량 (mAh/g)	출력 특성 0.1C/2.0C (%)
실시예 3	143.2	140.6	98.2
비교예 3	141.8	135.7	95.7
비교예 4	110.6	100.2	90.6
실시예 4	143.8	142.5	99.1

[0120]

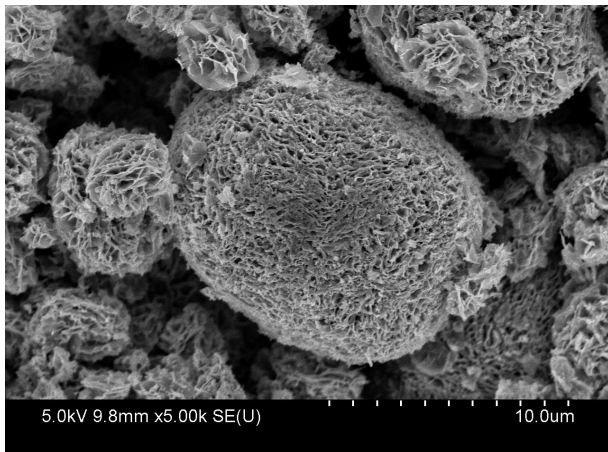
상기 표 3에서 보는 바와 같이, 전구체에 0.2 mol%의 수크로오스를 처리한 실시예 3, 4의 전지의 경우, 유사한 값으로 환원제를 처리하지 않은 비교예 3 및 수크로오스를 과량 첨가한 비교예 4에 비하여 월등한 출력특성을 나타냄을 알 수 있다. 특히 수크로오스를 과량 첨가한 비교예 4는 첨가하지 않은 비교예 3보다도 더욱 초기 충전 용량 및 효율이 떨어짐을 알 수 있다. 이는 환원제가 과량 첨가되면서 전구체의 전이금속 함유량을 줄이기 때문인 것으로 보인다.

[0121]

본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1



도면2

