

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2009년 12월 3일 (03.12.2009)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2009/145494 A1

- (51) 국제특허분류:
C01D 15/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/001735
- (22) 국제출원일: 2009년 4월 3일 (03.04.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0031081 2008년 4월 3일 (03.04.2008) KR

(71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).

(72) 발명자: **김**

(75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **신호석 (SHIN, Ho Suk)** [KR/KR]; 서울특별시 송파구 풍납2동 한강극동아파트 103동 203호, 138-784 Seoul (KR). **장성균 (CHANG, Sung kyun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 106동 901호, 305-729 Daejeon (KR). **박홍규 (PARK, Hong-Kyu)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 하기동 송림마을아파트 301동 1306호, 305-759 Daejeon (KR). **박신영 (PARK, Sinyoung)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 LG 화학사원아파트 7동 107호, 305-340 Daejeon (KR). **최영선 (CHOI, Youngsun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 도룡동 381-42번지 LG 화학사원아파트 7동 504호, 305-340 Daejeon (KR). **홍승태 (HONG, Seung Tae)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 205동 804호, 305-761 Daejeon (KR). **길효식 (KIL, Hyo-shik)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 가장동 삼성래미안아파트 204동 2002호, 302-182 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **손창규 (SOHN, Chang Kyu)**; 서울시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠2차빌딩 1403호, 135-910 Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: PRECURSOR FOR PRODUCTION OF LITHIUM TRANSITION-METAL OXIDE

(54) 발명의 명칭: 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체

(57) Abstract: The present invention provides a precursor for production of a lithium transition-metal oxide, which is an anode active material for rechargeable lithium batteries. The method includes a reaction with a lithium-containing compound which comprises at least two transition metals, and 0.1 to 0.7 wt.% of a transition-metal salt containing a sulphate ion (SO₄) with respect to the total amount of precursor, to produce the precursor.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 함유 화합물과의 반응을 통해 리튬 이차전지용 양극 활물질인 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 전구체로서, 2종 이상의 전이금속을 포함하고 있고, 전구체 제조용 전이금속 염으로부터 유래되는 황산화 이온 (SO₄) 함유 염 이온 (salt ion)이 전구체 전체량을 기준으로 0.1 내지 0.7 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체를 제공한다.



WO 2009/145494 A1

명세서

리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 리튬 함유 화합물과의 반응을 통해 리튬 이차전지용 양극 활물질인 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 전구체로서, 2종 이상의 전이금속을 포함하고 있고, 전구체 제조용 전이금속 염으로부터 유래되는 황산화 이온(SO_4) 함유 염 이온(salt ion)이 전구체 전체량을 기준으로 0.1 내지 0.7 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스피넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)의 사용도 고려되고 있다.
- [4] 상기 양극 활물질들 중 LiCoO_2 은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가라는 문제가 있다. LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO_2 를 대체할 수 있는 양극 활물질로서 많은 관심을 모으고 있다. 그러나, 이들 리튬 망간 산화물은 용량이 작고, 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.
- [5] 또한, LiNiO_2 등의 리튬 니켈계 산화물은 상기 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.25 V로 충전되었을 때, 높은 방전 용량을 나타내는 바, 도핑된 LiNiO_2 의 가역 용량은 LiCoO_2 의 용량(약 153 mAh/g)을 초과하는 약 200 mAh/g에 근접한다. 따라서, 약간 낮은 평균 방전 전압과 체적 밀도(volumetric density)에도 불구하고, LiNiO_2 양극 활물질을 포함하는 상용화 전지는 개선된 에너지 밀도를 가지므로, 최근 고용량 전지를 개발하기 위하여 이러한 니켈계 양극 활물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [6] 따라서, 많은 종래기술들은 LiNiO_2 계 양극 활물질의 특성과 LiNiO_2 의 제조공정을 개선하는데 초점을 맞추고 있고, 니켈의 일부를 Co, Mn 등의 다른 전이금속으로 치환한 형태의 리튬 전이금속 산화물이 제안되었다. 그러나, LiNiO_2 계 양극 활물질의 높은 생산비용, 전지에서 가스발생에 의한 스웰링,

낮은 화학적 안정성, 높은 pH 등의 문제들은 충분히 해결되지 못하고 있다.

- [7] 한편, 리튬 전이금속 산화물은 일반적으로 리튬 전구체와 전이금속 전구체를 각각 혼합한 후 고온에서 소성하여 제조된다. 이 때, 상기 전이금속 전구체로는 주로 전이금속 산화물 또는 전이금속 수산화물이 사용되고 있다. 또한, 전이금속으로서 2 종류 이상을 포함하는 경우에는, 각각의 전이금속 원료들을 첨가하거나, 또는 복합 전이금속 산화물 또는 복합 전이금속 수산화물의 형태로 사용한다.
- [8] 이러한 전이금속 전구체의 제조 과정에서, 양극 활물질로 사용시 우수한 방전 용량, 수명 특성, 레이트 특성 등을 갖는 리튬 전이금속 산화물을 제조하기 위하여, 종래에는 입자 크기 등의 조절을 통한 탭 밀도 저하의 방지나 구형화 등의 입자 형태의 최적화 등에 연구의 초점이 맞춰져 왔다.
- [9] 그러나, 이러한 다양한 시도들에도 불구하고 만족스러운 성능의 리튬 전이금속 산화물 및 이를 제조하기 위한 전이금속 전구체는 개발되지 못하고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 전구체가 그것의 원료가 되는 전이금속 염으로부터 유래되는 염 이온을 특정량 포함하고 있을 경우, 그러한 전구체로부터 제조되는 리튬 전이금속 산화물을 기반으로 한 이차전지가 우수한 성능을 발휘할 수 있고 전극 퇴화를 최소화 할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

기술적 해결방법

- [12] 따라서, 본 발명은 리튬 함유 화합물과의 반응을 통해 리튬 이차전지용 양극 활물질인 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 전구체로서, 2종 이상의 전이금속을 포함하고 있고, 전구체 제조용 전이금속 염(transition metal salt)으로부터 유래되는 황산화 이온(SO_4) 함유 염 이온(salt ion)이 전구체 전체량을 기준으로 0.1 내지 0.7 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체를 제공한다.
- [13] 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체들 중에서 2종 이상의 전이금속을 포함하는 전구체('전이금속 전구체')는 원료로서 전이금속 염(transition metal salt)을 사용하여, 졸-겔(sol-gel)법, 수열(hydrothermal)법, 분무 열분해(spray pyrolysis)법, 공침(co-precipitation)법 등에 의해 제조된다.
- [14] 본 발명에 따르면, 이러한 전이금속 염으로부터 유래된 염 이온(salt ion)이 전구체에 특정한 함량으로 포함되어 있으며, 상기 염 이온에는 황산화 이온(SO_4) 이온이 함유되어 있는 것을 특징으로 한다. 이와 관련하여, 본 출원의

발명자들은 상기 염 이온이 특정량 포함되어 있는 전구체를 사용하여 리튬 전이금속 산화물을 제조할 경우, 리튬 이차전지의 성능이 우수하고 전극의 퇴화 등의 문제가 크게 억제됨을 새롭게 확인하였다. 예를 들어, 본 발명에 따른 전구체로부터 제조된 리튬 전이금속 산화물은 Li_2CO_3 나 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 등의 반응 부산물이 현저히 적으므로, 상기 반응 부산물로 인한 슬러리의 겔화, 전지의 고온 성능 저하, 고온 스웰링 등의 문제들을 해결할 수 있다.

- [15] 황산화 이온을 함유하는 염 이온이 전구체에 포함되어 있으므로 인해 상기과 같은 특성을 발휘하는 이유는 명확하지 않다. 다만, 본 발명의 권리범위를 축소하는 것으로 해석되지 않는 범위에서, 상기 염 이온이 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 과정에서 일종의 반응 조제로 작용하여 반응성을 향상시키고 우수한 물성의 리튬 전이금속 산화물의 제조를 가능하게 하는 것으로 추측된다.
- [16] 본 발명의 전구체에서 상기 전이금속은, 예를 들어, 주기율표 상의 5족(VB족) 내지 11족(VIIIB족)에 속하는 원소들에서 선택되는 둘 또는 그 이상일 수 있다.
- [17] 바람직하게는, Ni, Mn 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 둘 또는 그 이상일 수 있는 바, 이러한 구성에 의해 상기 전이금속들 중의 조합된 물성이 리튬 복합 전이금속 산화물에서 발현될 수 있다.
- [18] 특히 바람직하게는, 상기 전이금속은 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-(x+y)}$ (여기서, $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.6$, $x+y=1$ 임)의 조성을 가지는 것으로 구성될 수 있다. 이러한 복합 전이금속의 구성은 Ni을 고함량으로 포함하고 있어서, 고용량의 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제조하는데 특히 바람직하게 사용될 수 있다. 경우에 따라서는, 상기 전이금속은 0.1 몰 이하의 범위에서 Al, Mg, Cr, Ti 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상으로 치환될 수도 있다.
- [19] 상기 염 이온이 유래되는 전이금속 염은 황산염일 수 있으며, 이러한 황산염의 예로는 황산 니켈, 황산 코발트, 황산 망간 등을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [20] 경우에 따라서는, 상기 염 이온은 질산화 이온(NO_3)을 추가로 포함할 수 있으며, 이러한 질산화 이온은 전이금속 염으로서의 질산 니켈, 질산 코발트, 질산 망간 등으로부터 유래될 수 있다.
- [21] 앞서 설명한 바와 같이, 염 이온은 전구체 전체량을 기준으로 0.1 내지 0.7 중량%로 포함되어 있는 바, 염 이온이 너무 적은 경우에는 소망하는 효과가 발휘되기 어려울 수 있으며, 반대로 너무 많은 경우에는 오히려 반응성을 저해하여 제조되는 리튬 전이금속 산화물의 전지 특성이 저하될 수 있다. 이러한 사실은 이후 설명하는 실험 내용에서도 확인할 수 있다. 더욱 바람직한 염 이온의 함량은 0.2 내지 0.6 중량%일 수 있다.
- [22] 전구체 중 염 이온의 함량을 측정하는 방법은 다양할 수 있으며, 바람직하게는 하기에서 정의하는 이온 크로마토그래피(ion chromatograph) 법에 의한 검출 방식이 사용될 수 있다.

- [23] 따라서, 본 발명은 또한 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체로서, 상기 전구체에 산을 부가하여 용해시킨 후 물로 희석한 검출 용액을 크로마토그래피에서 검량하였을 때, 황산화 이온(SO_4)이 전구체 전체량을 기준으로 0.1 내지 0.7 중량%로 검출되는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체를 제공한다.
- [24] 이러한 전구체는 염 이온으로서 실질적으로 황산화 이온 만을 포함하고 있으며, 상기 내용으로 정의되는 특정한 검출법에 의해 설정된 황산화 이온이 상기와 같은 특정한 함량 범위를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 발명에 따른 전구체의 제조방법을 공침법을 중심으로 이하에서 개략적으로 설명한다.
- [26] 공침법은 수용액 중에서 침전 반응을 이용하여 2종 이상의 원소를 동시에 침전시켜 제조하는 방법이다. 구체적인 예에서, 2종 이상의 전이금속을 포함하는 전이금속 전구체는, 전이금속 염들을 전이금속의 종류에 따라 소망하는 몰비로 혼합하여 수용액을 제조한 뒤, 염기성 물질과 경우에 따라서는 중화제를 첨가하여 pH를 염기성으로 유지하면서 공침하여 제조될 수 있다.
- [27] 상기 전이금속 염은 앞서 설명한 바와 같이 황산염 등일 수 있으며, 상기 염기성 물질은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등을 들 수 있고, 바람직하게는 수산화나트륨일 수 있지만 이로 한정하는 것은 아니다.
- [28] 하나의 바람직한 예에서, 상기 공침 과정에서 첨가제 및/또는 탄산 알칼리를 추가로 첨가할 수 있다. 상기 첨가제는 특별히 제한되지 않으며, 바람직하게는 전이금속과 착체를 형성하는 것일 수 있다. 예를 들어, 암모늄 이온 공급체, 에틸렌 디아민류 화합물, 구연산류 화합물 등이 사용될 수 있다. 상기 암모늄 이온 공급체로는, 예를 들어, 암모니아수, 황산암모늄염 수용액 또는 질산암모늄염 수용액 등을 들 수 있다. 또한, 상기 탄산 알칼리는 탄산 암모늄, 탄산나트륨, 탄산 칼륨 및 탄산 리튬으로 이루어진 군에서 선택될 수 있고, 경우에 따라서는 이들을 2 이상 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [29] 이러한 공침 과정에서, 온도, pH, 반응 시간, 슬러리의 농도, 이온 농도 등을 적절히 제어함으로써, 성분들의 함량비, 염 이온 등의 함량 등을 조절할 수 있고, 나아가 평균 입자 지름, 입자지름 분포, 입자 밀도를 조절할 수도 있다. 예를 들어, 공침 반응에서 pH 범위는 9 내지 13이고, 바람직한 pH 범위는 10 내지 12일 수 있다. 공침법에서의 반응조건의 제어에 대한 내용은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [30] 본 발명은 또한 상기 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체와 리튬 함유 물질을 소성 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물을 제공한다.
- [31] 본 출원의 발명자들이 확인한 바에 따르면, 상기 전구체를 사용하여 제조된 리튬 전이금속 산화물의 경우, 탄산리튬(Li_2CO_3) 또는 수산화리튬(LiOH) 등의 리튬 부산물의 함량이 매우 낮았다. 이러한 리튬 전이금속 산화물을 리튬 이차전지의 양극 활물질로 사용하는 경우에는 리튬 부산물이 적어 소결 및 저장

안정성이 우수하고, 가스 발생이 감소되는 등 고온 안정성이 뛰어나며, 고용량이고 사이클 특성이 우수하다는 장점이 있다.

- [32] 상기 리튬 함유 물질은 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 수산화 리튬, 탄산 리튬, 산화 리튬 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄산 리튬(Li_2CO_3) 및/또는 수산화 리튬(LiOH)일 수 있다.
- [33] 상기 리튬 전이금속 산화물의 예로는, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 등과 같이 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{N}_e$ (여기서, $-0.05 \leq z \leq 0.05$, $0.4 \leq b \leq 0.9$, $0.1 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq e \leq 0.05$, $b+c+d \leq 1$ 임, $M = \text{Al, Mg, Cr, Ti, Si}$ 또는 Y 이고, $N = \text{F, P}$ 또는 Cl 임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [34] 상기 리튬 전이금속 산화물은 바람직하게는 Ni, Mn 및 Co에서 선택되는 둘 이상의 전이금속을 동시에 함유하고 있고, 더욱 바람직하게는 이들 모두를 동시에 함유하고 있다.
- [35] 리튬 전이금속 산화물의 제조를 위한 소결 조건 등은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명은 본 명세서에서 생략한다.
- [36] 본 발명은 또한 상기 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [37] 본 발명에 따른 양극 활물질에는 상기 리튬 전이금속 산화물 이외에 당업계에 공지되어 있는 물질들이 선택적으로 더 포함될 수 있음은 물론이다.
- [38] 본 발명은 또한 상기 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [39] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있다.
- [40] 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [41] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 $500 \mu\text{m}$ 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 표면처리한 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.

- [42] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 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, 퍼네이스 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.
- [43] 상기 바인더는 활물질과 도전재 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 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [44] 상기 충진제는 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.
- [45] 음극은 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.
- [46] 상기 음극 재료는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), Li_xWO_2 ($0 < x < 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x < 1$; $1 = y = 3$; $1 = z = 8$) 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.
- [47] 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 표면처리한 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.

- [48] 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.
- [49] 리튬함유 비수계 전해질은 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [50] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 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.
- [51] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [52] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [53] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [54] 또한, 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 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.

발명의 실시를 위한 형태

[55] 이하, 본 발명에 따른 일부 실시예들을 참조하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[56]

[57] [실시예 1]

[58] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.55: 0.2: 0.25의 비율(몰비)로 혼합하여 1.5M 농도의 전이금속 수용액을 준비하고, 3M 수산화나트륨 수용액을 준비하였다. 상기 전이금속 수용액을 45 ~ 50°C로 유지되는 증류수가 포함되어 있는 습식 반응기에 넣고, 습식 반응기 내부의 증류수가 pH 11.0 ~ 11.5가 유지되도록 상기 수산화나트륨 수용액을 가하였고, 첨가물로서 30% 농도의 암모니아 용액을 0.035L ~ 0.04 L/hr의 속도로 습식 반응기에 연속적으로 공급하였다.

[59] 전이금속 수용액, 수산화나트륨 수용액, 암모니아 용액의 유량을 조절하여 용액의 습식 반응기 내의 평균 체류 시간이 약 5 시간 정도가 되도록 하였으며, 정상 상태의 도달 후, 지속 시간을 주어 좀더 밀도 높은 복합 전이금속 전구체를 합성하였다.

[60] 정상 상태의 도달 후, 20 시간 동안 지속적으로 반응하여 제조된 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 전구체를 증류수로 여러 번 세척하고, 120°C 향온 건조기에서 24 시간 건조시켜, 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 전구체를 얻었다.

[61]

[62] [실시예 2]

[63] 습식 반응기용 탱크 내부에 암모니아 용액을 0.03 ~ 0.035 L/hr로 첨가하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[64]

[65] [실시예 3]

[66] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.6: 0.2: 0.2의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[67]

[68] [실시예 4]

[69] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.6: 0.2: 0.2의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[70]

[71] [실시예 5]

[72] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.65: 0.15: 0.2의 비율(몰비)로

혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[73]

[74] [실시예 6]

[75] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.65: 0.15: 0.2의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[76]

[77] [실시예 7]

[78] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.8: 0.1: 0.1의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[79]

[80] [실시예 8]

[81] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.8: 0.1: 0.1의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[82]

[83] [실시예 9]

[84] 니켈 황산염, 코발트 황산염을 0.6: 0.4의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[85]

[86] [실시예 10]

[87] 니켈 황산염, 코발트 황산염을 0.6: 0.4의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[88]

[89] [실시예 11]

[90] 니켈 황산염, 코발트 황산염을 0.4: 0.6의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[91]

[92] [실시예 12]

[93] 니켈 황산염, 코발트 황산염을 0.4: 0.6의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 2과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.

[94]

- [95] [비교예 1]
- [96] 니켈 황산염, 코발트 황산염, 및 망간 황산염을 0.55: 0.2: 0.25의 비율(몰비)로 혼합하여 1.5M 농도의 전이금속 수용액을 준비하고, 3M 수산화나트륨 수용액을 준비하였다. 상기 전이금속 수용액을 45 ~ 50°C로 유지되는 증류수가 포함되어 있는 습식 반응기에 넣고, 습식 반응기 내부의 증류수가 pH 10.0 ~ 10.5가 유지되도록 상기 수산화나트륨 수용액을 가하였고, 첨가물로서 30% 농도의 암모니아 용액을 반응기에 연속적으로 공급하였다.
- [97] 전이금속 수용액, 수산화나트륨 수용액, 암모니아 용액을 20 시간 동안 지속적으로 반응시켜 합성된 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 전구체를 증류수로 여러 번 세척하고, 항온 건조기에서 건조시켜, 니켈-코발트-망간 복합 전이금속 전구체를 얻었다.
- [98]
- [99] [비교예 2]
- [100] 니켈 황산염, 코발트 황산염 및 망간 황산염을 0.6: 0.2: 0.2의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.
- [101]
- [102] [비교예 3]
- [103] 니켈 황산염, 코발트 황산염 및 망간 황산염을 0.65: 0.15: 0.2의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.
- [104]
- [105] [비교예 4]
- [106] 니켈 황산염, 코발트 황산염 및 망간 황산염을 0.8: 0.1: 0.1의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.
- [107]
- [108] [비교예 5]
- [109] 니켈 황산염, 코발트 황산염을 0.6: 0.4의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.
- [110]
- [111] [비교예 6]
- [112] 니켈 황산염, 코발트 황산염을 0.4: 0.6의 비율(몰비)로 혼합한 전이금속 수용액으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 전이금속 전구체를 제조하였다.
- [113]
- [114] [실험예 1]

[115] 상기 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 6에서 각각 제조된 전이금속 전구체 0.01 g을 50 mL Corning tube에 정확히 측정하여 넣고, 소량의 산을 적가한 후, 흔들어 혼합하였다. 혼합된 시료가 맑게 용해되었을 때 Ion Chromatograph(Dionex사 모델 DX500)로 시료의 SO_4 농도를 측정한다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[116] <표 1>

시료	황산화 이온 함량 (wt%)
실시예 1 [$\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}$]	0.22
실시예 2 [$\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}$]	0.35
비교예 1 [$\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}$]	0.94
실시예 3 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$]	0.27
실시예 4 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$]	0.42
비교예 2 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$]	1.02
실시예 5 [$\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}$]	0.24
실시예 6 [$\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}$]	0.34
비교예 3 [$\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}$]	0.97
실시예 7 [$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$]	0.21
실시예 8 [$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$]	0.32
비교예 4 [$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$]	0.85
실시예 9 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$]	0.28
실시예 10 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$]	0.43
비교예 5 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$]	1.21
실시예 11 [$\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$]	0.26
실시예 12 [$\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$]	0.46
비교예 6 [$\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$]	1.14

[118] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 전이금속 전구체들(실시예 1 내지 12)은 황산화 이온을 대략 0.2 내지 0.5 중량%로 포함하고 있고, 비교예 1 내지 6의 전이금속 전구체들은 황산화 이온을 대략 0.9 중량% 이상으로 포함하고 있음을 알 수 있다.

[119]

[120] [실험예 2]

[121] 상기에서 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 6에서 각각 제조된 전이금속 전구체들을 Li_2CO_3 와 1:1의 비율(중량비)로 혼합한 후에 5°C/분의 승온 속도로 가열하여 920°C에서 10 시간 동안 소성시켜 리튬 전이금속 산화물 분말(양극 활물질)을 제조하였다. 이렇게 제조된 양극 활물질 분말에 도전체로서 Denka와

바인더로서 KF1100을 95: 2.5: 2.5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하여, 20 μm 두께의 알루미늄 박(Al foil)에 균일하게 코팅하였다. 이를 130°C로 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다. 이렇게 제조된 리튬 이차전지용 양극과, 상대 전극(음극)으로서 리튬 메탈 박과, 분리막으로서 폴리에틸렌막(Celgard, 두께: 20 μm), 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.

- [122] 이들 코인 전지들에 대해 전기 화학 분석 장치(Toyo System, Toscat 3100U)를 사용하여 3.0 ~ 4.25 V 영역에서 양극 활물질 전기적 특성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 간략한 표현을 위해, 하기 표 2에서는 시료를 전구체의 화학식으로 나타내었다.

[123] <표 2>

[124]

시료	Charge (mAh/g)	Discharge (mAh/g)	Efficiency (%)
실시예 1 [$\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}$]	188.0	167.1	88.9
실시예 2 [$\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}$]	186.5	163.4	87.6
비교예 1 [$\text{Ni}_{0.55}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.25}$]	183.1	153.1	83.6
실시예 3 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$]	193.4	169.8	87.8
실시예 4 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$]	191.8	165.3	86.2
비교예 2 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$]	187.4	153.5	81.9
실시예 5 [$\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}$]	190.7	169.9	89.1
실시예 6 [$\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}$]	188.9	165.7	87.7
비교예 3 [$\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.2}$]	185.8	155.0	83.4
실시예 7 [$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$]	209.3	188.0	89.8
실시예 8 [$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$]	206.6	182.6	88.4
비교예 4 [$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$]	203.1	172.2	84.8
실시예 9 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$]	180.7	165.0	91.3
실시예 10 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$]	179.0	160.7	89.8
비교예 5 [$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$]	167.5	149.1	85.4
실시예 11 [$\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$]	167.5	152.8	91.2
실시예 12 [$\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$]	165.7	148.6	89.7
비교예 6 [$\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}$]	162.1	139.1	85.8

- [125] 상기 표 2에서 보는 바와 같이, 동일한 전이금속 조성에서, 본 발명에 따른 전이금속 전구체들(실시예 1 내지 12)로부터 제조된 리튬 전이금속 산화물을

양극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지는 비교예 1 내지 6의 전이금속 전구체에 기반한 리튬 이차전지와 비교하여 초기 충방전 및 효율에서 월등히 우수함을 알 수 있다.

[126]

[127] [실험예 3]

[128] 상기에서 실시예 1 내지 12 및 비교예 1 내지 6에서 각각 제조된 전이금속 전구체들을 Li_2CO_3 와 1: 1의 비율(중량비)로 혼합한 후에 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 의 승온 속도로 가열하여 920°C 에서 10 시간 동안 소성시켜 리튬 전이금속 산화물 분말을 제조하였고, 이러한 리튬 전이금속 분말에 대해 pH 적정하여 Li 부산물 값을 확인하였다.

[129] 구체적으로, 리튬 전이금속 산화물 분말을 각각 10 g씩 증류수 100 ml에 5 분간 믹싱한 후, 필터를 통해 리튬 전이금속 산화물은 제거하고 얻어진 용액을 0.1N HCl 용액으로 적정하여 리튬 부산물의 값을 측정하였다. 이 때, 적정은 pH 5까지 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 간략한 표현을 위해, 하기 표 3에서는 시료를 전구체의 화학식으로 나타내었다.

[130] <표 3>

[131]

시료	초기 pH	0.1N HCl 양 (ml)	Li 부산물 양 (wt%)
실시예 1 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	10.9	4.8	0.115
실시예 2 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	11.1	5.8	0.138
비교예 1 [Ni _{0.55} Co _{0.2} Mn _{0.25}]	11.6	10.9	0.261
실시예 3 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	11.0	5.3	0.127
실시예 4 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	11.2	6.1	0.146
비교예 2 [Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]	11.9	12.2	0.292
실시예 5 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	11.2	6.1	0.148
실시예 6 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	11.4	6.9	0.165
비교예 3 [Ni _{0.65} Co _{0.15} Mn _{0.2}]	11.9	12.4	0.297
실시예 7 [Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1}]	11.5	10.7	0.256
실시예 8 [Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1}]	11.7	11.4	0.273
비교예 4 [Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1}]	12.2	23.3	0.558
실시예 9 [Ni _{0.6} Co _{0.4}]	10.8	6.9	0.165
실시예 10 [Ni _{0.6} Co _{0.4}]	11.0	7.6	0.182
비교예 5 [Ni _{0.6} Co _{0.4}]	11.7	13.6	0.326
실시예 11 [Ni _{0.4} Co _{0.6}]	11.2	7.5	0.180
실시예 12 [Ni _{0.4} Co _{0.6}]	11.4	8.7	0.208
비교예 6 [Ni _{0.4} Co _{0.6}]	11.8	14.8	0.355

- [132] 상기 표 3에서는 보는 바와 같이, 동일한 전이금속 조성에서, 본 발명에 따른 전이금속 전구체들(실시예 1 내지 12)로부터 제조된 리튬 전이금속 산화물은 비교예 1 내지 6의 전이금속 전구체로부터 제조된 리튬 전이금속 산화물보다 Li 부산물이 현저히 적음을 알 수 있다. Li 부산물이 슬러리의 겔화, 전지의 고온 성능 저하, 고온 스웰링 등을 유발한다는 점을 고려할 때, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 종래의 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 전지 성능을 발휘할 수 있음을 예상할 수 있다.

산업상 이용가능성

- [133] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전구체는 그것의 원료가 되는 전이금속 염으로부터 유래되는 황산화 이온 함유 염 이온이 특정량 포함되어 있어서, 성능이 우수하고 전극 퇴화 등의 문제를 최소화할 수 있으며, 용량, 수명특성, 레이트 특성 등이 우수한 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.
- [134] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

청구범위

- [1] 리튬 함유 화합물과의 반응을 통해 리튬 이차전지용 양극 활물질인 리튬 전이금속 산화물을 제조하는 전구체로서, 2종 이상의 전이금속을 포함하고 있고, 전구체 제조용 전이금속 염(transition metal salt)으로부터 유래되는 황산화 이온(SO_4) 함유 염 이온(salt ion)이 전구체 전체량을 기준으로 0.1 내지 0.7 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [2] 제 1 항에 있어서, 상기 전이금속은 주기율표 상의 5족(VB족) 내지 11족(VIIB족)에 속하는 원소들에서 선택되는 둘 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [3] 제 1 항에 있어서, 상기 전이금속은 Ni, Mn 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 둘 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [4] 제 1 항에 있어서, 상기 전이금속은 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-(x+y)}$ (여기서, $0.3 \leq x \leq 0.9$, $0.1 \leq y \leq 0.6$, $x+y=1$ 임)의 조성을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [5] 제 4 항에 있어서, 상기 전이금속은 0.1 몰 이하의 범위에서 Al, Mg, Cr, Ti 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상으로 치환된 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [6] 제 1 항에 있어서, 상기 전이금속 염은 황산염인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [7] 제 6 항에 있어서, 상기 황산염은 황산 니켈, 황산 코발트 및 황산 망간으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [8] 제 1 항에 있어서, 상기 염 이온에는 질산화 이온(NO_3)이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [9] 제 1 항에 있어서, 상기 염 이온의 함량은 전구체 전체량을 기준으로 0.2 내지 0.6 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 전구체.
- [10] 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체로서, 상기 전구체에 산을 부가하여 용해시킨 후 크로마토그래피에서 검량하였을 때, 황산화 이온(SO_4)이 전구체 전체량을 기준으로 0.1 내지 0.7 중량%로 검출되는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체.
- [11] 제 1 항에 따른 리튬 전이금속 산화물 제조용 전구체와, 리튬 함유 물질을 소성 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물.
- [12] 제 11 항에 있어서, 상기 리튬 함유 물질은 탄산 리튬(Li_2CO_3) 및/또는 수산화 리튬(LiOH)인 것을 특징으로 하는 리튬 전이금속 산화물.
- [13] 제 11 항에 따른 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는

- 리튬 이차전지용 양극 활물질.
[14] 제 13 항의 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/001735**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C01D 15/00(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC C01D, H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published Korean Utility Model registrations since 1948

Published Korean Utility Model applications since 1983

Published Japanese Utility Model registrations and Utility Model applications since 1975

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKIPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium transition metal oxide, lithium secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-021402 A (FUJI FILM SERUTEC K.K. et al.) 21 January 2000 See abstract; claims 1-4; paragraphs [0006]-[0076]	1-14
X	JP 2005-327644 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO., LTD.) 24 November 2005 See abstract; paragraphs <23>-<38>	1, 11, 12
A	US 2005/0037263 A1 (WANG et al.) 17 February 2005 See abstract; paragraphs [25]-[48]	1-14
A	KR 10-2006-0051055 A (LG CHEM. LTD.) 19 May 2006 See abstract; claim 1	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 SEPTEMBER 2009 (28.09.2009)

Date of mailing of the international search report

28 SEPTEMBER 2009 (28.09.2009)

Name and mailing address of the ISA/


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/001735

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000-021402 A	21.01.2000	NONE	
JP 2005-327644 A	24.11.2005	NONE	
US 2005-0037263 A1	17.02.2005	EP 1636870 A4 EP 1683226 A4 EP 1636870 A1 EP 1683226 A1 JP 2006-527467 A JP 2007-510259 A KR 10-0749567 B1 KR 10-2006-0096455 A US 2005-0130042 A1 US 2004-0121236 A1 US 2004-0191161 A1 US 2004-0223906 A1 US 2004-0258986 A1 US 2005-0053545 A1 WO 2004-114452 A1 WO 2005-043667 A1	28.05.2008 16.01.2008 22.03.2006 26.07.2006 30.11.2006 19.04.2007 16.08.2007 11.09.2006 16.06.2005 24.06.2004 30.09.2004 11.11.2004 23.12.2004 10.03.2005 29.12.2004 12.05.2005
KR 10-2006-0051055	19.05.2006	KR 10-0676762 B1 EP 1805834 A1 JP 2008-514534 A US 2006-0068289 A1 WO 2006-033525 A1	01.02.2007 11.07.2007 08.05.2008 30.03.2006 30.03.2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C01D 15/00(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) IPC C01D, H01M 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 1948년 이후 한국등록실용신안공보 1983년 이후 한국공개실용신안공보 1975년 이후 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKIPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 전이금속 산화물, 리튬 이차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2000-021402 A (FUJI FILM SERUTEC K.K. et al.) 2000.01.21 요약; 청구항 1-4; 문단 [0006]-문단 [0076] 참조	1-14
X	JP 2005-327644 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO., LTD.) 2005.11.24 요약; 문단 <23>-문단 <38> 참조	1, 11, 12
A	US 2005/0037263 A1 (WANG et al.) 2005.2.17 요약; 문단 [25]-[48] 참조	1-14
A	KR 10-2006-0051055 A (주식회사 엘지화학) 2006.5.19 요약; 청구항 1 참조	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2009년 09월 28일 (28.09.2009)		국제조사보고서 발송일 2009년 09월 28일 (28.09.2009)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 이진홍 전화번호 82-42-481-8649 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2000-021402 A	2000.01.21	없음	
JP 2005-327644 A	2005.11.24	없음	
US 2005-0037263 A1	2005.02.17	EP 1636870 A4 EP 1683226 A4 EP 1636870 A1 EP 1683226 A1 JP 2006-527467 A JP 2007-510259 A KR 10-0749567 B1 KR 10-2006-0096455 A US 2005-0130042 A1 US 2004-0121236 A1 US 2004-0191161 A1 US 2004-0223906 A1 US 2004-0258986 A1 US 2005-0053545 A1 WO 2004-114452 A1 WO 2005-043667 A1	2008.05.28 2008.01.16 2006.03.22 2006.07.26 2006.11.30 2007.04.19 2007.08.16 2006.09.11 2005.06.16 2004.06.24 2004.09.30 2004.11.11 2004.12.23 2005.03.10 2004.12.29 2005.05.12
KR 10-2006-0051055	2006.05.19	KR 10-0676762 B1 EP 1805834 A1 JP 2008-514534 A US 2006-0068289 A1 WO 2006-033525 A1	2007.02.01 2007.07.11 2008.05.08 2006.03.30 2006.03.30