



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월22일
(11) 등록번호 10-0796953
(24) 등록일자 2008년01월16일

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0006532

(22) 출원일자 2006년01월20일

심사청구일자 2006년01월20일

(65) 공개번호 10-2006-0084821

(43) 공개일자 2006년07월25일

(30) 우선권주장

1020050005364 2005년01월20일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003221236 A

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

주식회사 에코프로

충청북도 청원군 오창면 송대리 316-3

(72) 발명자

이영기

경상북도 구미시 구평동 부영아파트6단지 607-302

곽동학

경상북도 경주시 인왕동 736-1

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 손종태

(54) 2차 전지용 양극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 2차 전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는

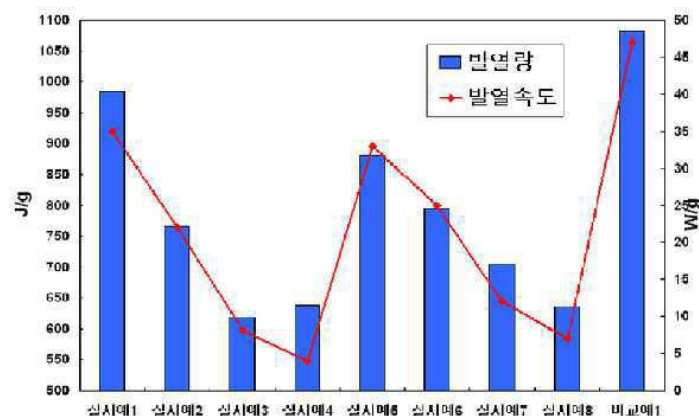
$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-v-w-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_2$ (단, M, M', M''은 각각 서로 독립적으로

Al, Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이며 이때, $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0.01 \leq v \leq 0.40$, $0.01 \leq w \leq 0.4$, $0 < x+y+z \leq 0.05$ 이다.) 및

$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_2$ (상기식에서 M, M', M''은 Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 중 하나이며 $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0 < v \leq 0.4$, $0.05 \leq w \leq 0.4$, $0 < u \leq 0.1$, $0 < x+y+z \leq 0.05$ 이다.)로 나타내어지는 리튬 니켈 복합 산화물을 포함하는 비수계 전해질의 2차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

본 발명에 따른 양극 활물질은 비수계 전해질의 2차 전지에 적용할 경우, 열안정성이 높으므로 고온에서 활물질의 발열량이 현저히 감소하게 되어, 전지의 안전성을 확보할 수 있게 된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
윤희찬	KR20040007356 A
울산광역시 중구 다운동 580-13번지	KR20050114516 A
김종섭	KR20060035547 A
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109-1208	JP11025957 A
양호석	
대전광역시 서구 만년동 상록수아파트 102-1302	

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 리튬-니켈 복합산화물로서, Mn, Co 또는 공침법으로 제조된 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 수용액 ($0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)에서 유래한 Ni-Co-Mn 복합체가 상기 리튬-니켈 복합산화물 표면에 50 내지 100% 분포하는 2차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



(단, M, M', M''은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이며 이때, $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0.01 \leq v \leq 0.40$, $0.01 \leq w \leq 0.4$, $x+y+z \leq 0.05$ 이다.)

청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 리튬-니켈 복합산화물로서, Mn, Co 또는 공침법으로 제조된 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 수용액 ($0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)에서 유래한 Ni-Co-Mn 복합체가 상기 리튬-니켈 복합산화물 표면에 50 내지 100% 분포하는 2차 전지용 양극 활물질.

[화학식 2]



(상기 식에서 M, M', M''은 Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 중 어느 하나이며 $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0 < v \leq 0.4$, $0.05 \leq w \leq 0.4$, $0 < u \leq 0.1$, $0 < x+y+z \leq 0.05$ 이다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 니켈 복합 산화물은 Al, Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 그 표면에 50 내지 100% 분포된 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 니켈 복합 산화물은 공침법을 이용하여 제조된 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 수용액(식에서 $0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)에 의한 NiCoMn이 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 표면에 50 내지 100% 분포된 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 2차 전지용 양극 활물질을 NMP를 용매로 하여 PVDF계 바인더(binder)와 탄소계 도전제를 넣은 용액에 첨가한 것을 특징으로 하는 리튬-니켈 복합 금속 산화물 전극.

청구항 6

제5항에 따른 리튬-니켈 복합 금속 산화물의 전극을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 7

- (a) $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물을 용매와 혼합하여 슬러리를 만드는 단계;
- (b) 상기 슬러리에 암모니아수를 투입하고 교반하는 단계;
- (c) Co, Mn 수용액 또는 공침법을 이용하여 제조된 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 수용액(식에서 $0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)을 투입하여 코팅하는 단계; 및
- (d)상기 코팅된 화합물을 증류수를 이용하여 세척한 다음, 수분을 건조한 후에 Li 화합물과 혼합하여 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 (a) 단계는 0℃ 내지 70℃에서 진행되는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 (c) 단계는 0.1 내지 3 몰농도의 Co 수용액, Mn 수용액 또는 공침법을 통해 제조된 NiCoMn수용액을 0.5 내지 10시간에 걸쳐서 투입하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 (c) 단계는 $Ni_{1-v-w-u-x-y-z}Mn_vCo_wAl_uM_xM'_yM''(OH)_2$ 화합물 대비 NiCoMn의 몰비가 1 내지 20 mol% 가 되도록 투입량 및 농도를 조절하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 상기 (c) 단계는 NaOH 수용액을 이용하여 pH를 9.5 내지 12로 조절하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 상기 (d) 단계는 일반공기, 건조공기(dry air) 혹은 산소 분위기 하에서, 300℃ 내지 900℃로 5시간 내지 30시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 상기 용매는 증류수와 에탄올, 메탄올, 이소프로필알코올, 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <4> 본 발명은 2차 전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 전지의 충방전 특성, 고율특성 및 안전성이 우수한 비수계 전해질의 2차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- <5> 최근 들어 휴대 전화, 노트북, PDA 등 휴대기기의 소형화, 박형화 추세에 따라 이들 휴대기기의 에너지원으로 사용되고 있는 리튬 이차 전지의 고용량화 문제가 대두되고 있다. 현재 상용화되고 있는 리튬 코발트 산화물은 합성이 비교적 용이하며, 안전성, 사이클 특성이 우수하지만 용량 한계점에 도달함에 따라 전지의 고용량화에는 한계가 있다는 문제점이 있다.
- <6> 이런 문제점 때문에 리튬 코발트 산화물을 대체할 물질로서 저가의 망간을 이용한 리튬 망간 복합 산화물(LiMnO₂ 또는 LiMn₂O₄)이나, 니켈을 이용한 리튬 니켈 산화물이 주목받고 있다. 이들 중 층상구조를 갖는 리튬 망간 산화물은 용량면에서는 리튬 코발트 산화물보다 훨씬 높은 장점이 있으나 구조가 불안정하여 사이클 특성이 좋지 않으며 스피넬 리튬 망간 산화물은 열안정성이 우수하지만 용량이 리튬 코발트 산화물보다 낮다는 단점이 있어 고용량 전지에 적용하기에는 어려움이 있다.
- <7> 한편, 리튬 니켈 산화물은 고용량의 물질이지만 사이클 특성이 좋지 않고 제조 방법이 어렵다는 문제점이 있다. 일본특개평 8-213015호에서는 이와 같은 결점을 해결하기 위해 리튬 이온 2차 전지의 자기 방전 특성, 사이클 특성, 고온 환경 하에서의 보존 및 사용에 양호한 전지성능을 유지하는 것이 가능한 양극 활물질로서, $Li_xNi_aCo_bM_cO_2$ ($0.8 \leq x \leq 1.2$, $0.01 \leq a \leq 0.99$, $0.01 \leq b \leq 0.99$, $0.01 \leq c \leq 0.3$, $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$), M은 Al, V, Mn, Fe, Cu, Zn 로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 원소)을 개시하고 있다.

<8> 상기 제조 방법에 의하여 얻어진 리튬 니켈 복합 산화물은 리튬 코발트 산화물 대비 고용량이며, 사이클 특성도 어느 정도 개선되었으나, 충전 상태에서 고온 특성은 아직도 만족스럽지 못하여, 고온에서 산소 방출을 수반한 분해가 시작되고, 방출된 산소가 전해액과 반응하거나, 니켈 이온의 전해액과의 반응 등을 통해 전지의 내부 압력이 상승하여 전지가 팽창하거나 최악의 경우에는 전지가 폭발할 위험을 갖고 있는 등의 문제점이 있다.

<9> 한편, 열 안정성 향상을 위해 니켈의 일부를 다른 금속으로 치환한 리튬-니켈 복합 산화물을 양극 활물질을 이용하는 경우에는 금속의 양이 증가할수록 용량이 현저히 저하되는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<10> 이에 본 발명은 상기 종래 기술의 제반 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 용량이 높을 뿐만 아니라 고온에서의 열 안정성이 높아 전해액과의 반응성이 억제된 본 발명의 리튬 니켈 복합 산화물을 포함한 비수계 전해질의 2차 전지용 양극 활물질을 제공함에 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

<11> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 하기 화학식 1로 나타내어지는 리튬 니켈 복합 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질이 제공된다.

<12> [화학식 1]

<13>
$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-v-w-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_2$$

<14> (단, M, M', M''은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이며 이때, $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0.01 \leq v \leq 0.40$, $0.01 \leq w \leq 0.4$, $x+y+z \leq 0.05$ 이다.)

<15> 또한, 본 발명에 의하면 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 니켈 복합 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질이 제공된다.

<16> [화학식 2]

<17>
$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_2$$

<18> (상기식에서 M, M', M''은 Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 중 어느 하나이며, $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0 < v \leq 0.4$, $0.05 \leq w \leq 0.4$, $0 < u \leq 0.1$, $0 < x+y+z \leq 0.05$ 이다.)

<19> 상기 리튬 니켈 복합 산화물은 Al, Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 그 표면에 50 내지 100% 분포된 것을 특징으로 한다.

<20> 상기 리튬 니켈 복합 산화물은 공침법을 이용하여 제조된 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 수용액(식에서 $0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)에 의한 NiCoMn이 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 표면에 50 내지 100% 분포된 것을 특징으로 한다.

<21> 또한, 본 발명에 의하면 상기 2차 전지용 양극 활물질을 NMP를 용매로 하여 PVDF계 바인더(binder)와 탄소계 도전제를 넣은 용액에 첨가한 것을 특징으로 하는 리튬-니켈 복합 금속 산화물 전극이 제공된다.

<22> 또한, 본 발명에 의하면 상기 리튬-니켈 복합 금속 산화물의 전극을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제공된다.

<23> 또한 본 발명에 의하면 2차 전지용 양극 활물질을 제조하기 위하여 (a) $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물을 용매와 혼합하여 슬러리를 만드는 단계; (b) 상기 슬러리에 암모니아수를 투입하고 교반하는 단계; (c) Co, Mn 수용액 또는 공침법을 이용하여 제조된 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 수용액(식에서 $0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)을 투입하여 코팅하는 단계; 및 (d)상기 코팅된 화합물을 증류수를 이용하여 세척한 다음, 수분을 건조한 후에 Li 화합물과 혼합하여 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질 제조방법이 제공된다.

<24> 상기 (a) 단계는 0°C 내지 70°C 에서 진행되는 것을 특징으로 한다.

<25> 상기 (c) 단계는 0.1 내지 3 몰농도의 Co 수용액, Mn 수용액 또는 공침법을 통해 제조된 NiCoMn수용액을 0.5 내

지 10시간에 걸쳐서 투입하는 것을 특징으로 한다.

- <26> 상기 (c) 단계는 $Ni_{1-v-w-u-x-y-z}Mn_vCo_wAl_uM_xM'_yM''(OH)_2$ 화합물 대비 NiCoMn의 몰비가 1 내지 20 mol% 가 되도록 투입량 및 농도를 조절하는 것을 특징으로 한다.
- <27> 상기 (c) 단계는 NaOH 수용액을 이용하여 pH를 9.5 내지 12로 조절하는 것을 특징으로 한다.
- <28> 상기 (d) 단계는 일반공기, 건조공기(dry air) 혹은 산소 분위기 하에서, 300℃ 내지 900℃로 5시간 내지 30시간 동안 가열하는 것을 특징으로 한다.
- <29> 상기 (a) 단계에서 상기 용매는 증류수와 에탄올, 메탄올, 이소프로필알코올, 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 것을 특징으로 한다.
- <30> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- <31> 본 발명에 따른 비수계 전해질의 2차 전지용 양극 활물질 및 그 제조방법을 구체적으로 설명하기에 앞서, 본 발명의 특성을 간단하게 설명하면 다음과 같다.
- <32> 특정성분의 원소를 활물질 표면에 충분하게 분포시키면 그 원소의 특성이 더욱 우세하게 발현될 뿐만 아니라, 코팅시 내지 열처리시 그 원소의 일부가 유사구형 입자의 내부 빈공간과 결정격자 구조 내부로 확산되어, 구조적 안정성도 증가 된다. 이러한 구조적인 특성 변화로 인해 도 3으로 나타내어지는 이러한 체리모델(Cherry model)의 리튬-니켈 복합산화물을 비수계 전해질 전극용 양극 활물질을 사용할 경우, 전지의 고율 특성을 상승시키면서 고온 안정성이 향상되어 고온에서 전해액과 반응성이 낮아 안전성이 우수한 비수계 전해질 2차 전지용 양극 활물질이 제조되는 것이다.
- <33> 결국 본 발명에 따른 비수계 전해질의 2차 전지용 양극 활물질은 전지 용량을 유지하거나 높게 하면서도 고율 특성을 높일 뿐만 아니라, 고온 안정성이 높기 때문에 고온에서 전해액과 반응성도 낮아 안전성이 확보될 수 있다.
- <34> 본 발명에서는 하기 화학식 1로 나타내어지는 리튬 니켈 복합 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질이 제공된다.
- <35> [화학식 1]
- <36> $Li_aNi_{1-v-w-x-y-z}Mn_vCo_wM_xM'_yM''_zO_2$
- <37> (단, M, M', M''은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이며 이때, $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0.01 \leq v \leq 0.40$, $0.01 \leq w \leq 0.4$, $0 < x+y+z \leq 0.05$ 이다.)
- <38> 또한 하기 화학식 2로 나타내어지는 리튬 니켈 복합 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차 전지용 양극 활물질이 제공된다.
- <39> [화학식 2]
- <40> $Li_aNi_{1-v-w-u-x-y-z}Mn_vCo_wAl_uM_xM'_yM''_zO_2$
- <41> (단, M, M', M''은 각각 서로 독립적으로 Al, Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상이며, $0.90 \leq a \leq 1.15$, $0 < v \leq 0.4$, $0.05 \leq w \leq 0.4$, $0 < u \leq 0.1$, $0 < x+y+z \leq 0.05$ 이다.)
- <42> 상기 리튬 니켈 복합 산화물에서 M, M', M''은 각각 서로 독립적으로 Mg, Sr, Ca, P, Pb, Y, Zr 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 것이 표면에 50 내지 100% 분포된 것을 특징으로 한다. 또한 상기 리튬 니켈 복합 산화물에서 Co, Mn, 공침법을 이용하여 제조된 $Ni_aCo_bMn_c(OH)_2$ 수용액(식에서 $0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)에 의한 NiCoMn이 상기 리튬 니켈 복합 산화물의 표면에 50 내지 100% 된 것을 특징으로 한다.
- <43> 리튬 니켈 산화물은 층상구조로서 Li의 이탈 및 삽입에 의해 충·방전이 되는데, 예를 들어, 200mAh/g 정도의 충전 용량은 리튬 니켈 복합 산화물로부터 약 70%의 Li가 이탈한 상태로서 $Li_{0.3}NiMO_2$ 로 되어 있다.
- <44> 이때 Ni는 그 일부가 Ni^{3+} 및 Ni^{4+} 로 되어 있으나, Ni^{4+} 는 상당히 불안정하고, 고온에서 용이하게 산소를 방출해 Ni^{2+} 로 되기 쉽다. 상기 리튬 니켈산화물의 경우 상기 산소 방출 분해 온도가 리튬 코발트 산화물과 비교하여 낮고, 이때 방출된 산소가 전해액과 반응하여 연소반응이 일어나거나 Ni 이온 자체가 촉매로 작용하여 전해

액의 분해 반응을 촉진하기 때문에 활물질과 전해액의 분해반응에 의하여, 많은 양의 에너지가 발생하게 되는데 이로 인하여 활물질의 안전성이 떨어지는 것이다.

- <45> 상기의 안전성은 활물질과 전해액을 일정량 넣고, DSC (Differential Scanning Calorimeter)를 측정함으로써 비교 실험을 평가할 수 있다. 표면에 코발트(Co), 망간 원소(Mn) 또는 공침법을 이용하여 제조된 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_2$ 수용액(식에서 $0.05 \leq a \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.35$, $0.05 \leq c \leq 0.5$)에 의한 NiCoMn을 50 내지 100% 로 분포시킨 리튬-니켈 산화물을 이용한 양극 활물질을 2차 전지에 사용할 경우, 양극 활물질 내의 반응성이 높은 Ni^{4+} 등의 원소를 피막을 형성시켜 둘러쌈(capsulation)으로써, 고온에서 안정성이 우수하여 전해액과의 반응성을 억제하여 전지의 안전성을 확보할 수 있다.
- <46> 한편, 본 발명에 의한 비수계 전해질의 2차 전지용 양극활물질은 $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물에 $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 공침법을 이용하여 제조된 $\text{NiCoMn}(\text{OH})_2$ 을 코팅하고 Li 화합물과 혼합하여 열처리함에 의하여 제조된다.
- <47> 여기서 $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물에 $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 공침법을 이용하여 제조된 $\text{NiCoMn}(\text{OH})_2$ 을 코팅하기 위해서는 $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물을 50중량부 내지 1000중량부의 용매와 혼합하여 슬러리를 만든다. 이때 반응기의 온도는 0°C 내지 70°C 가 바람직하다. 또한 이때 증류수의 양이 너무 많으면 $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, 공침법을 이용하여 제조된 $\text{NiCoMn}(\text{OH})_2$ 이 $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물의 표면에 코팅되지 않을 수 있고, 증류수의 양이 너무 적으면, 균일한 코팅이 어렵게 된다. 또한 상기 이 단계에서는 용매로써 증류수와 에탄올, 메탄올, 이소프로필알코올, 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 것을 혼합할 수 있다.
- <48> 상기 슬러리에 암모니아수를 0.5 내지 20중량부 투입하고 계속 교반시켜 준다. 교반시키는 반응기에 0.1 mol/L 내지 3 mol/L 의 Co 수용액, Mn 수용액을 이용하여 공침법을 통해 제조된 $\text{NiCoMn}(\text{OH})_2$ 을 0.5시간 내지 10시간에 걸쳐서 투입한다. 이때 $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물 대비 Co, Mn 공침법을 이용하여 제조된 NiCoMn의 몰비가 1 mol% 내지 20 mol% 가 되게끔 투입량 및 농도를 조절한다.
- <49> 이때 반응기의 pH 는 NaOH 수용액을 이용하여 조절하는데 pH 는 9.5 내지 12가 바람직하다.
- <50> 상기와 같이 코팅된 화합물을 증류수를 이용하여 충분히 세척한 다음, 수분을 건조한 후에 Li 소스와 혼합하여 열처리를 진행한다.
- <51> 상기 열처리 과정에서는 일반공기, 건조공기(dry air) 혹은 산소 분위기 하에서, 300도 내지 900도의 온도로 5시간 내지 30시간 동안 가열한다.
- <52> 본 발명에 따른 리튬-니켈 복합 금속 산화물의 전극을 제조하기 위해서는, (N-메틸 피롤리돈(N-methyl pyrrolidone:NMP)를 용매로 하여 폴리비닐리덴플로라이드(Polyvinylidene fluoride : PVDF) 바인더(binder)와 탄소계 도전제 및 상기 복합금속산화물을 넣어 제조된 슬러리를 사용하는 것이 바람직하나, 이에 제한되지 않는다.
- <53> Ni 금속복합산화물의 제조시 Ni의 공급원으로 사용되는 화합물은 산화니켈, 수산화 니켈, 탄산 니켈, 질산 니켈, 또는 황산 니켈 중 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- <54> Co의 공급원으로 사용되는 화합물은 산화코발트, 수산화 코발트, 탄산 코발트, 질산 코발트, 또는 황산 코발트 중 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하고, Mn 의 공급원으로 사용되는 화합물은 산화 망간, 수산화 망간, 질산 망간 또는 황산 망간 중 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하며, Li 의 공급원으로 사용되는 화합물은 탄산 리튬, 수산화 리튬, 수산화 리튬 수화물, 질산 리튬, 산화 리튬 중 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, $\text{Ni}_{1-v-w-u-x-y-z}\text{Mn}_v\text{Co}_w\text{Al}_u\text{M}_x\text{M}'_y\text{M}''_z(\text{OH})_2$ 화합물 대비 Li 의 몰비가 0.9 내지 1.1이 바람직하다.
- <55> 본 발명에 의한 리튬 니켈 복합 산화물을 리튬 이온 2차 전지의 양극 활물질로서 이용한 경우 전지의 초기 용량을 저하시키지 않고 고온 안정성을 향상시키면서 전해액과의 반응성을 억제할 수 있으며 또한 제조 안정성도 확보하는 것이 가능하다.
- <56> 본 발명에서는 상기 2차 전지용 양극 활물질을 NMP를 용매로 하여 PVDF계 바인더(binder)와 탄소계 도전제를 넣은 용액에 첨가한 것을 특징으로 하는 리튬-니켈 복합 금속 산화물 전극이 제공된다.

- <57> 본 발명에서는 상기 리튬-니켈 복합 금속 산화물의 전극을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제공된다.
- <58> 이하 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나 하기 실시예들은 단지 설명을 위한 것으로서 본 발명의 보호 범위를 제한하는 것은 아니다.
- <59> [실시예1]
- <60> $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 를 증류수와 1:1 중량부의 슬러리를 만든 다음, 28 중량% 암모니아수를 3중량부 반응기에 투입하였다. 그런 다음 반응기의 온도를 40°C , pH 를 10.8 로 유지한 후 CoSO_4 를 용해한 용액을 투입하였다. 투입하는 CoSO_4 용액의 농도는 1 M/L 로 하고, 투입속도는 총 투입시간이 4시간이 되게끔 유량을 조절하여 투입하였다. 이때, 투입된 CoSO_4 는 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 의 3 mol% 이다.
- <61> 이렇게 얻어진 표면에 Co 가 95% 분포된 $\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 을 LiOH 와 1:1.02 중량비로 잘 섞어준 다음 550°C 로 1차 열처리를 진행한 후에 700°C 내지 900°C 로 2차 열처리를 진행하였다. 이렇게 얻어진 활물질을 잘 분쇄하여, 활물질 파우더를 얻었다.
- <62> 이때 얻어진 활물질을 이용하여, 2016 타입의 코인 반전지를 제작하였는데, 충방전은 0.1C-0.2C-0.5C-1.0C 의 순서로 진행하였다.
- <63> 이에 대한 0.1C 초기방전량 (mAh/g)과 1.0C 방전량(mAh/g), 발열량(J/g), 발열속도(W/g)에 대한 실험결과를 아래 표 1에 나타내었으며, 도1에 실시예에 따른 발열량 및 발열속도의 비교 데이터를 나타내었다.
- <64> [실시예2]
- <65> CoSO_4 의 함량이 7 mol% 인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- <66> [실시예3]
- <67> CoSO_4 의 함량이 11 mol% 인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- <68> [실시예4]
- <69> CoSO_4 의 함량이 15 mol% 인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- <70> [실시예5]
- <71> MnSO_4 의 함량이 3 mol% 인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- <72> [실시예6]
- <73> MnSO_4 의 함량이 7 mol% 인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- <74> [실시예7]
- <75> MnSO_4 의 함량이 11 mol% 인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- <76> [실시예8]
- <77> MnSO_4 의 함량이 15 mol% 인 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- <78> [실시예9]
- <79> 공침법을 이용하여 특정 비율로 제조된 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 의 함량이 3 mol%인 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 진행하였다.
- <80> [실시예 10]
- <81> 공침법을 이용하여 특정 비율로 제조된 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 의 함량이 11 mol%인 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 진행하였다.
- <82> [실시예 11]
- <83> 공침법을 이용하여 특정 비율로 제조된 $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}(\text{OH})_2$ 의 함량이 3 mol%인 것을 제외하고 실시예1과 동일

하게 진행하였다.

<84> [실시예 12]

<85> 공침법을 이용하여 특정 비율로 제조된 $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}(\text{OH})_2$ 의 함량이 11 mol%인 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 진행하였다.

<86> [실시예 13]

<87> $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 에 공침법을 이용하여 특정 비율로 제조된 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 의 함량이 3 mol%인 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 진행하였다.

<88> [실시예 14]

<89> $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 에 공침법을 이용하여 특정 비율로 제조된 $\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}(\text{OH})_2$ 의 함량이 11 mol%인 것을 제외하고 실시예1과 동일하게 진행하였다.

<90> [비교예 1]

<91> CoSO_4 를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예1 과 동일하게 진행하였다.

<92> [비교예 2]

<93> CoSO_4 를 사용하지 않은 것과 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 에 코팅한 것을 제외하고는, 실시예1 과 동일하게 진행하였다.

표 1

	코팅원소	코팅원소 소함량 (wt%)	1st discharge 0.1C (mAh/g)	4th discharge 1.0C (mAh/g)	발열량 (J/g)	발열속도 (W/g)
실시예1	Co	3.0	197.3	173.8	985	35
실시예2	Co	7.0	194.7	174.4	766	22
실시예3	Co	11.0	191.0	172.0	619	8
실시예4	Co	15.0	187.6	171.9	637	4
실시예5	Mn	3.0	194.3	172.5	881	11
실시예6	Mn	7.0	188.3	167.4	795	6
실시예7	Mn	11.0	183.6	162.5	705	3
실시예8	Mn	15.0	178.1	160.7	636	2
실시예9	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.22}(\text{OH})_2$	3.0	197.7	173.6	854	25
실시예10	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.22}(\text{OH})_2$	11.0	191.5	172.9	568	10
실시예11	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.22}(\text{OH})_2$	3.0	196.5	172.4	901	15
실시예12	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.22}(\text{OH})_2$	11.0	190.5	170.0	666	5
실시예13	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.22}(\text{OH})_2$	3.0	198.7	173.9	804	20
실시예14	$\text{Ni}_{0.22}\text{Co}_{0.22}\text{Mn}_{0.22}(\text{OH})_2$	11.0	192.5	173.2	528	8
비교예1	-	-	198.0	164.7	1082	47
비교예2	-	-	197.5	168.9	1005	40

<94> 용량 : 2016 타입의 코인 반전지 , 전해액 EC/EMC/DEC=3/6/1 v/v

<95> LiPF6 1.15M , 3.0 ~ 4.3V 충방전

<96> DSC : 전해액 EC/EMC/DEC=3/6/1 v/v LiPF6 1.15M

<97> ~4.45V 충전진행, 전해액을 활물질대비 30중량부 투입후 DSC

<98> 측정 , 측정속도 10°C/min

<99> 표 1에서 보는 바와 같이 코팅원소로 Co와 Mn을 이용한 실시예는 코팅원소를 사용하지 않은 비교예에 비해 발열량이 적고, 발열속도가 감소되어 리튬 2차 전지의 고용량 특성을 유지하고, 안전성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

<101> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 2차 전지용 양극 활물질에 의하면, 충전상태에서 고온에서 활물질 자체의 발열량 및 발열속도가 현저히 감소하므로 리튬 2차 전지의 고용량 특성을 유지하면서 안전성을 향상시킬 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

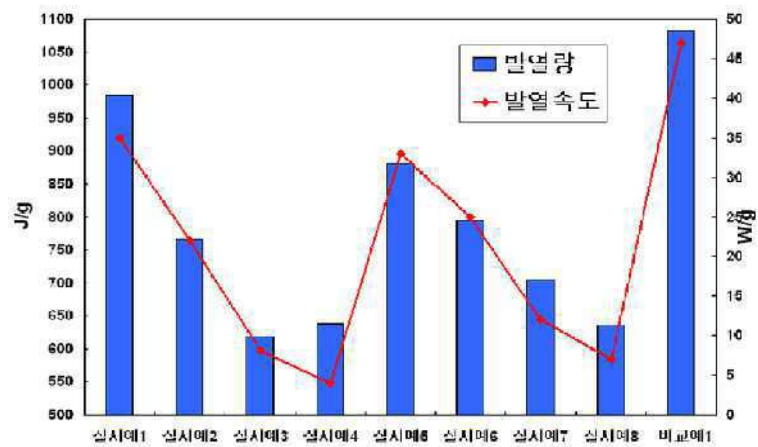
<1> 도 1은 실시예 1 내지 8 및 비교예 1에 따른 발열량 및 발열속도의 비교 데이터이다.

<2> 도 1은 실시예 9 내지 14 및 비교예 2에 따른 발열량 및 발열속도의 비교 데이터이다.

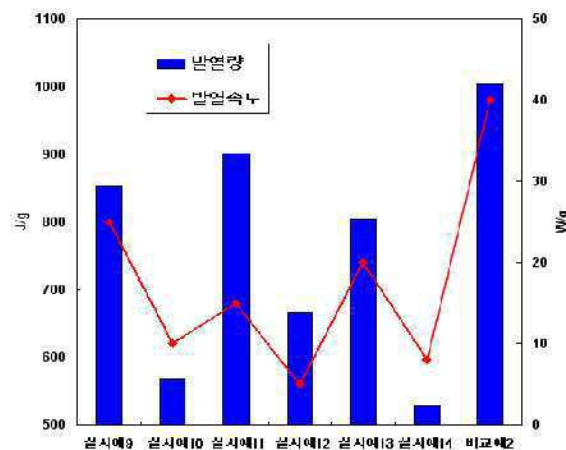
<3> 도 3는 본 발명의 양극 활물질의 구조인 체리모델(Cherry model)의 단면도이다.

도면

도면1



도면2



도면3

