



등록특허 10-2174720



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월05일
(11) 등록번호 10-2174720
(24) 등록일자 2020년10월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C01G 51/42 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0142946
(22) 출원일자 2018년11월19일
심사청구일자 2018년11월19일
(65) 공개번호 10-2019-0059846
(43) 공개일자 2019년05월31일
(30) 우선권주장
1020170157765 2017년11월23일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020150026801 A*
KR1020140108615 A*
KR1020150070853 A*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
주식회사 에코프로비엠
충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단로 100
(72) 발명자
최문호
충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청송대길 116
박종환
경기도 용인시 기흥구 흥덕2로117번길 14, 604동
1302호 (영덕동, 흥덕마을6단지자연앤스위첸아파트)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인위더퍼플

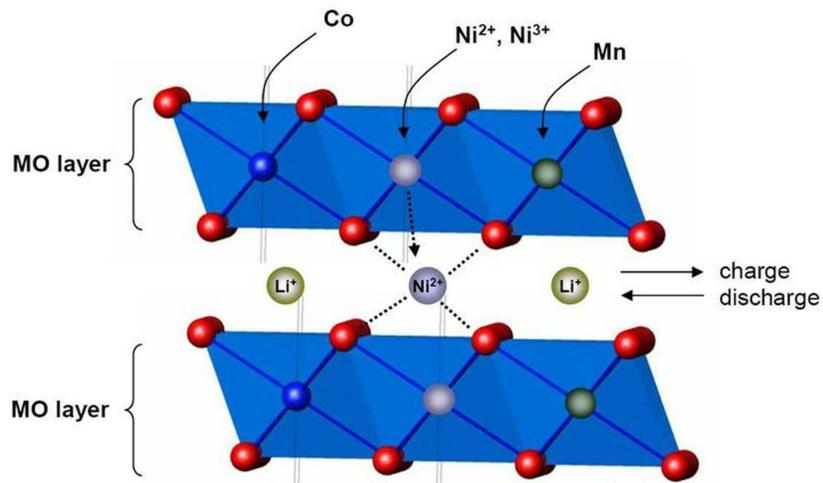
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 리튬복합산화물 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬복합산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬복합산화물을 리튬 반응용 금속화합물과 혼합하고, 교반, 열처리하여 표면에 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물이 반응하여 형성되는 생성물을 포함하고, Ni^{3+} 의 함량이 Ni^{2+} 함량보다 높고, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 비가 1.5 이상으로 잔류 리튬이 감소하면서도 수명 특성 및 용량 특성이 개선된 리튬복합산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류
C01P 2006/40 (2013.01)
(72) 발명자

허경재

경기도 용인시 수지구 성복2로 184, 206동 602호
(성복동, 성동마을 수지자이2차)

유현종

충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청택지로 12-12,
301호 (연우빌)

권용환

충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청4길 21 보석빌
302호

박영남

인천광역시 서구 장고개로309번길 29, 302동 513호
(가좌동, 진주아파트)

형은별

충북 청주시 청원구 오창읍 양청송대길 116

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|------------------------------------|
| 과제고유번호 | 1415155881 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원 |
| 연구사업명 | 소재부품기술개발 |
| 연구과제명 | 저순도 코발트 원료를 이용한 고용량 양극 활물질용 전구체 개발 |
| 기여율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 주식회사 에코프로비엠 |
| 연구기간 | 2017.09.01 ~ 2018.06.30 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|------------------------------------|
| 과제고유번호 | 1415158858 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원 |
| 연구사업명 | 소재부품기술개발 |
| 연구과제명 | 저순도 코발트 원료를 이용한 고용량 양극 활물질용 전구체 개발 |
| 기여율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 주식회사 에코프로비엠 |
| 연구기간 | 2018.07.01 ~ 2019.04.30 |

명세서

청구범위

청구항 1

표면에서 Ni^{3+} 의 함량이 Ni^{2+} 함량보다 높고, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 비가 1.5 이상이고,

아래 화학식 1로 표시되는 리튬복합산화물을 포함하고,

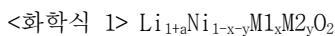
상기 리튬복합산화물 내의 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물과 반응하여 생성되는 리튬 화합물을 포함하고,

상기 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물과 반응하여 생성되는 리튬 화합물은 아래 화학식 2로 표시되고,

상기 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물과 반응하여 생성되는 리튬 화합물은 상기 리튬복합산화물과 결정구조가 상이하고,

상기 리튬 저감용 금속화합물은 MOOH 및 MO_x (상기 M은 Co, Ni, Al, Ba, B, Ti, Mn, Mg, Fe, Cu, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si 및 Zr으로 이루어진 그룹에서 선택되고, $0.001 \leq x \leq 2$ 임)로 이루어진 그룹에서 선택되는,

양극활물질:



(상기 화학식 1에서 M1은 Co, 또는 Mn이고, M2는 Al, Mn, Mg, Si, P, V, W, Zr, Ba 및 Ga로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며, $-0.2 \leq a \leq 0.5$ 이고, $0.01 \leq x \leq 0.5$, $0.01 \leq y \leq 0.2$ 임)



(상기 화학식 2에서 M'은 Al 또는 Mn이고, M''은 Co, Ba, B, Ti, Mn, Mg, Fe, Cu, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, W 및 Zr로 이루어진 군으로 선택된 하나 이상의 원소를 포함하고, $0 \leq a' \leq 3$ 이고, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 10$, $0 \leq d \leq 10$ 임)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 저감용 금속화합물은 MOH (상기 M은 Co, Ni, Al, Ba, B, Ti, Mn, Mg, Fe, Cu, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, W 및 Zr으로 이루어진 그룹에서 선택되고, $0.001 \leq x \leq 2$ 임)를 더 포함하는,

양극활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 MOOH 는 CoOOH 이고,

상기 MO_x 는 Co_3O_4 인,

양극활물질.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물과 반응하여 생성되는 리튬 화합물은 LiCoO_2 , LiAlO_2 , LiCoPO_4 , Li_3PO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$, LiTi_7O_4 , LiTi_2O_4 , $\text{Li}_6\text{Zr}_3\text{O}_9$, Li_2ZrO_3 , Li_2VO_3 , LiCoTiO_2 , Li_2NiO_3 , LiNiO_2 , $\text{Ba}_{19}\text{Li}_{44}$, BaLi_4 , Li_3VO_4 , LiVP_2O_7 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , LiMnP_2O_7 , $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_2$, Li_4WO_5 , 및 Li_2WO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인

양극활물질.

청구항 5

삭제

청구항 6

리튬 복합 산화물을 준비하는 단계;

상기 리튬 복합 산화물을 리튬 저감용 금속화합물과 혼합하는 단계; 및

상기 리튬 복합 산화물과 상기 리튬 저감용 금속화합물의 혼합물을 에너지를 인가하면서 교반하는 단계를 포함하는

제 1 항에 의한 양극활물질의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 리튬 저감용 금속화합물은 고체 상태인 것인

양극활물질의 제조 방법.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 리튬 저감용 금속화합물은 MOOH 및 MO_x (상기 M은 Co, Ni, Al, Ba, B, Ti, Mn, Mg, Fe, Cu, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si 및 Zr으로 이루어진 그룹에서 선택되고, $0.001 \leq x \leq 2$ 임)로 이루어진 그룹에서 선택되는 것인

양극활물질의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 MOOH 는 CoOOH 이고,

상기 MO_x 는 Co_3O_4 인,

양극활물질의 제조 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서,

상기 리튬 저감용 금속화합물은 MOH (상기 M은 Co, Ni, Al, Ba, B, Ti, Mn, Mg, Fe, Cu, Ag, Ca, Na, K, In,

Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si 및 Zr 으로 이루어진 그룹에서 선택되고, $0.001 \leq x \leq 2$ 임)를 더 포함하는,
양극활물질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬복합산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬복합산화물을 리튬 반응용 금속화합물과 혼합하고, 교반, 열처리하여 표면에 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물이 반응하여 형성되는 생성물을 포함하고, Ni^{3+} 의 함량이 Ni^{2+} 함량보다 높고, Ni^{3+}/Ni^{2+} 의 비가 1.5 이상으로 잔류 리튬이 감소하면서도 수명 특성 및 용량 특성이 개선된 리튬복합산화물 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0004] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합금속 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$ 등의 복합금속 산화물들이 연구되고 있다.

[0006] 상기 양극 활물질들 중에 $LiCoO_2$ 은 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 떨어지고, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.

[0007] $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등의 리튬 망간 산화물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 고온 특성이 열악하다는 문제점이 있다. 또한, $LiNiO_2$ 계 양극 활물질은 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, Li과 전이금속 간의 양이온 혼합(cation mixing) 문제로 인해 합성이 매우 어려우며, 그에 따라 레이트(rate) 특성에 큰 문제점이 있다.

[0008] 또한, 이러한 양이온 혼합의 심화 정도에 따라 다량의 Li 부산물이 발생하게 되고, 이들 Li 부산물의 대부분은 $LiOH$ 및 Li_2CO_3 의 화합물로 이루어져 있어서, 양극 페이스트 제조시 겔(gel)화 되는 문제점과, 전극 제조 후 충방전 진행에 따른 가스 발생의 원인이 된다. 잔류 Li_2CO_3 는 cell의 스웰링 현상을 증가시켜 사이클을 감소시킬 뿐만 아니라 배터리가 부풀어 오르는 원인이 된다. 따라서, 이와 같은 문제점을 해결하기 위한 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

[0009] 종래 이런 문제점을 해결하기 위하여 양극활물질을 증류수등에 수세하는 수세 공정을 실시하였으나, 이와 같이 수세 공정을 실시한 경우 잔류 리튬은 저감되나 수세에 의해 전기화학적 성능이 열화되는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 표면에서의 Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 이온 함량이 조절된 리튬복합산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명은 또한, 표면에 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물과 반응하여 형성되는 리튬 화합물을 포함하는 리튬복합산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명은 또한, 본 발명에 의한 리튬복합산화물을 제조하는 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 표면에서의 Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 이온 함량이 조절된 양극활물질을 제공한다. 본 발명에 의한 리튬복합산화물은 표면에서 Ni^{3+} 의 함량이 Ni^{2+} 함량보다 높고, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 비가 1.5 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0016] 도 1에서 보는 바와 같이 충상 구조의 양극활물질에서 Ni^{3+} 는 충상 구조 내에 위치하지만, 상기 리튬 니켈-코발트-알루미늄 산화물층에는 Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 가 공존하고 있고, 그중 일부 Ni^{2+} 는 충간에 존재하면서 가역적 리튬층에 삽입되어 있는 구조일 수 있다. 즉, 이러한 구조에서 가역적 리튬층에 삽입된 Ni 이온은 모두 Ni^{2+} 이고 충전 과정에서 가역적 리튬층에 삽입된 Ni 이온의 산화수 값이 변하지 않는다.
- [0017] 본 발명에 의한 양극활물질에 있어서, Ni^{3+} 의 함량이 Ni^{2+} 함량보다 높고, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 비가 1.5 이상이고, 상기 가역적 리튬층에 삽입되어 결합되는 Ni^{2+} 의 몰분율은 바람직하게는 상기 가역적 리튬층의 Li 결합 자리의 총량을 기준으로 0.03 ~ 0.07이고, XPS 분석시 Ni^{2+} 의 함량이 40% 미만인 것을 특징으로 한다. 상기 Ni^{2+} 몰분율이 너무 작으면 리튬층에 삽입되어 결합되는 Ni^{2+} 의 몰분율이 부족하여 결정구조의 불안정에 의해 사이클 특성이 떨어질 수 있고, 반대로 너무 크면 용량 저하 등의 문제점이 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0018] 본 발명은 또한, 양극활물질 내의 잔류 리튬과 리튬 저감용 금속화합물과 반응하여 생성되는 리튬 화합물을 표면에 포함하는 양극활물질을 제공한다.
- [0019] 본 발명에 의한 리튬복합산화물은 아래 화학식 1로 표시된다.
- [0020] <화학식 1> $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-x-y}\text{M}_{1x}\text{M}_{2y}\text{O}_2$
- [0021] (상기 화학식 1에서 M1은 Co, 또는 Mn이고, M2는 Al, Mn, Mg, Si, P, V, W, Zr, Ba 및 Ga로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 원소이며, $-0.2 \leq a \leq 0.5$ 이고, $0.01 \leq x \leq 0.5$, $0.01 \leq y \leq 0.2$ 임)
- [0022] 본 발명에 있어서, 상기 리튬복합산화물 내의 잔류 리튬과 상기 리튬 저감용 금속화합물과 반응하여 형성되는 리튬 화합물은 아래 화학식 2로 표시된다.
- [0023] <화학식 2> $\text{Li}_{a'-\text{M}'}_{\text{b}-\text{M}''}_{\text{c}-\text{O}_d}$
- [0024] (상기 화학식 2에서 M'은 Al 또는 Mn이고, M''은 Co, Ba, B, Ti, Mn, Mg, Fe, Cu, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si, W 및 Zr로 이루어진 군으로 선택된 하나 이상의 원소를 포함하고, $0 \leq a' \leq 3$ 이고, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 10$, $0 \leq d \leq 10$ 임)
- [0025] 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질 표면에 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 화합물을 포함하며, 상기 화학식 1의 양극활물질과 상기 화학식 2의 리튬 화합물은 결정 구조가 서로 상이한 것을 특징으로 한다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 잔류 리튬과 리튬 저감용 화합물과 반응한 리튬 화합물은 LiCoO_2 , LiAlO_2 , LiCoPO_4 , Li_3PO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{LiTi}_2(\text{PO})_4$, LiTi_7O_4 , LiTi_2O_4 , $\text{Li}_6\text{Zr}_3\text{O}_9$, Li_2ZrO_3 , Li_2VO_3 , LiCoTiO_2 , Li_2NiO_3 , LiNiO_2 , $\text{Ba}_{19}\text{Li}_{44}$, BaLi_4 , Li_3VO_4 , LiVP_2O_7 , LiMn_2O_4 , Li_2MnO_3 , LiMnP_2O_7 , $\text{Li}_2\text{MnP}_2\text{O}_2$, Li_4WO_5 , 및 Li_2WO_4 로 표시되는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 저감용 금속화합물은 MOH , MOOH , MO_x (상기 M은 상기 M은 Co, Ni, Al, Ba, B, Ti, Mn, Mg, Fe, Cu, Ag, Ca, Na, K, In, Ga, Ge, V, Mo, Nb, Si 및 Zr으로 이루어진 그룹에서 선택되고, $0.001 \leq x \leq 2$ 임)로 표시되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 리튬복합 산화물은 제조 과정에서 상기 리튬 저감용 금속화합물이 고체 상태로 혼합되는 것을 특징으로 한다. 즉, 상기 리튬 저감용 금속 화합물은 고체 상태에서 잔류 리튬과 반응할 수 있는 화합물인 것을 특징으로 한다.
- [0029] 본 발명은 또한,
- [0030] 리튬 복합 산화물을 준비하는 단계;

- [0031] 리튬 복합 산화물을 리튬 저감용 금속화합물과 혼합하는 단계; 및
- [0032] 상기 리튬 복합 산화물과 리튬 저감용 금속화합물의 혼합물을 에너지를 인가하면서 교반하는 단계;를 포함하는 본 발명에 의한 리튬복합 산화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0033] 본 발명에 의한 리튬복합 산화물의 제조 방법에 있어서, 상기 리튬 저감용 금속화합물은 Co_3O_4 , CoOOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ 및 CoSO_4 로 이루어진 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 본 발명에 의한 리튬복합 산화물의 제조 방법에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물과 리튬 저감용 금속화합물은 고체 상태로 혼합되는 것을 특징으로 한다. 즉, 본원 발명에 의한 리튬복합 산화물의 제조 방법은 종래 수세 공정시 발생하는 용량 저하를 방지하면서도 잔류 리튬을 저감하기 위해 고체 상태의 리튬 저감용 금속화합물과 양극활물질을 반응시키는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 본 발명에 의한 리튬복합 산화물의 제조 방법은 이와 같이 리튬 복합 산화물과 리튬 저감용 금속화합물의 혼합물을 에너지를 인가하면서 교반하여 반응시켜서 양극활물질과는 다른 결정 구조의 리튬 화합물이 생성되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명에 의한 리튬복합 산화물은 표면에 잔류 리튬과 잔류 리튬 저감용 화합물이 고체 상태에서 상호 반응하여 생성되는 상기 양극활물질과는 다른 구조의 리튬 화합물을 포함하고, 이에 따라 표면에서의 Ni^{2+} 와 Ni^{3+} 이온 함량이 조절되어 잔류리튬이 저감됨과 동시에, 종래 잔류리튬 저감을 위한 수세 공정에 의한 열화가 방지되어 용량이 크게 증가하는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 충상양극활물질에서 Ni^{2+} , Ni^{3+} 의 작용을 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 리튬복합산화물에서의 Ni^{2+} , Ni^{3+} 의 분포를 XPS를 통해 측정한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 이들에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 청구범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고 동일한 작용 효과를 이루는 것은 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

<실시예> 리튬 복합 산화물 제조

- [0043] 공침반응에 의하여 리튬복합산화물을 제조하기 위하여 $\text{NiCo}(\text{OH})_2$ 및 $\text{NiCoAl}(\text{OH})_2$ 로 표시되는 전구체를 제조하였다.
- [0044] 제조된 전구체에 리튬 화합물로서 LiOH , Li_2CO_3 를 첨가하고 열처리하여 리튬 이차 전지용 양극활물질을 제조하였다.
- [0045] 제조된 리튬 복합 산화물과 리튬 저감용 화합물로 $\text{Co}(\text{OH})_2$, CoOOH , Co_3O_4 및 CoSO_4 를 혼합하고 에너지를 인가하면서 교반하였다.
- [0046] 이와 같이 제조된 리튬복합산화물과 혼합된 리튬 저감용 화합물은 아래 표 1에서 보는 바와 같다.

표 1

| [0047] | 리튬복합산화물 | 리튬 저감용 화합물 | 수세공정 실시여부 |
|--------|---|--------------------------|-----------|
| 실시예-1 | $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ | Co_3O_4 | × |
| 실시예-2 | $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ | CoOOH | × |
| 실시예-3 | $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ | $\text{Co}(\text{OH})_2$ | × |

| | | | |
|-------|---|---|---|
| 비교예-1 | $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ | Co_3O_4 , CoSO_4 | ○ |
| 비교예-2 | $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ | × | ○ |
| 비교예-3 | $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ | × | × |

[0049] <비교예>

[0050] 활물질 제조 후 Co_3O_4 또는 CoSO_4 염이 포함된 용액으로 수세 공정을 실시하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 하여 비교예 1의 양극활물질을 제조하였다.

[0051] 리튬 저감용 화합물로 Co_3O_4 를 혼합하지 않고 활물질 제조 후 별도의 코발트가 포함되지 않은 중류수로 수세 공정을 실시하여 비교예 2의 양극활물질을 제조하였다.

[0052] 리튬 저감용 화합물을 혼합하지 않고 활물질 제조 후 수세 공정도 실시하지 않고 비교예 3의 양극활물질을 제조하였다.

[0054] <실험예> XPS 측정

[0055] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 이차전지 양극 활물질에서의 XPS를 측정하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0056] 본 발명에 의해 수세 공정없이 리튬저감용 화합물과 고상 혼합하는 경우 Ni^{3+} 의 Ni^{2+} 보다 함량이 크게 증가하며, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ 의 비율이 가장 높다는 것을 확인할 수 있다.

표 2

| 구분 | XPS 분석 | | |
|-------|------------------|------------------|---------------------------------|
| | Ni^{3+} | Ni^{2+} | $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ |
| 실시예-1 | 66.0% | 34.0% | 1.94 |
| 비교예-1 | 44.1% | 55.9% | 0.79 |
| 비교예-2 | 32.4% | 67.6% | 0.48 |
| 비교예-3 | 53.7% | 46.3% | 1.16 |

[0059] <실험예> 잔류 리튬 측정

[0060] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극활물질의 잔류 리튬을 측정하였다.

[0061] 구체적으로, 생성된 10 g의 리튬 복합 산화물을 100 g의 중류수에 침지시킨 뒤, 10분 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후, 이를 여과하여 여과물을 수득하고, 여기에 0.1 M의 HCl 용액을 첨가하여 pH 5가 되도록 적정하였다.

[0062] 이때, 첨가된 HCl 용액의 부피를 측정하여 사용된 이차전지 양극 활물질의 잔류 리튬을 분석한 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

| 구분 | 잔류리튬(ppm) | | |
|-------|---------------|--------------------------|-------|
| | LiOH | Li_2CO_3 | 자유 Li |
| 실시예-1 | 5021 | 6990 | 0.178 |
| 실시예-2 | 4948 | 7270 | 0.178 |
| 실시예-3 | 5012 | 6978 | 0.178 |
| 비교예-1 | 1311 | 1598 | 0.045 |
| 비교예-2 | 629 | 1628 | 0.026 |
| 비교예-3 | 7033 | 9914 | 0.250 |

[0065] <제조예> 전지의 제조

[0066] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극 활물질을 이용하여 전지를 제조하였다.

[0067] 먼저, 이차전지 양극 활물질, 도전재로서 수퍼-P(super-P), 및 결합제로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 95:5:3의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 15 μm 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 이를 135°C에서 진공건조하여 리튬 이차 전지용 양극을 제조하였다.

[0068] 수득된 리튬 이차 전지용 양극, 상대 전극으로서 리튬 호일, 세파레이터로서 25 μm 두께의 다공성 폴리에틸렌막 (Celguard LLC., Celgard 2300), 및 액체 전해액으로서, 1.15 M 농도의 LiPF₆가 포함된, 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸카보네이트가 3:7의 부피비로 혼합된 용매를 사용하여 코인 전지를 제조하였다.

<실험예> 전지 특성 측정 - 용량 특성

[0071] 상기 제조예에서 제조된 본 발명의 양극활물질 및 비교예의 양극활물질을 포함하는 전지의 초기 용량을 측정하고, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4

| 구분 | 1 st 충/방전(0.15 C, 3.0~4.25 V @25°C) | | |
|-------|--|-------|------|
| | 충전 | 방전 | 효율 |
| | mAh/g | mAh/g | % |
| 실시예-1 | 229.5 | 205.8 | 89.7 |
| 실시예-2 | 229.0 | 205.4 | 89.7 |
| 실시예-3 | 229.2 | 205.2 | 89.5 |
| 비교예-1 | 230.2 | 201.1 | 87.4 |
| 비교예-2 | 229.1 | 199.4 | 87.0 |
| 비교예-3 | 230.1 | 203.9 | 88.6 |

<실험예> 전지 특성 측정 - 수명 특성 및 고온 저장 특성

[0075] 상기 제조예에서 제조된 본 발명의 양극활물질 및 비교예의 양극활물질을 포함하는 전지의 수명 특성 및 고온 저장 특성을 저장 전후의 저항으로 측정하고, 그 결과를 표 5 및 표 6에 나타내었다.

표 5

| 구분 | 수명(@100 cycle) | |
|-------|-----------------------|--|
| | 상온((1 C, 3.0~4.25 V)) | |
| | % | |
| 실시예-1 | 93.1 | |
| 실시예-2 | 93.3 | |
| 실시예-3 | 93.9 | |
| 비교예-1 | 78.9 | |
| 비교예-2 | 72.3 | |
| 비교예-3 | 87.8 | |

표 6

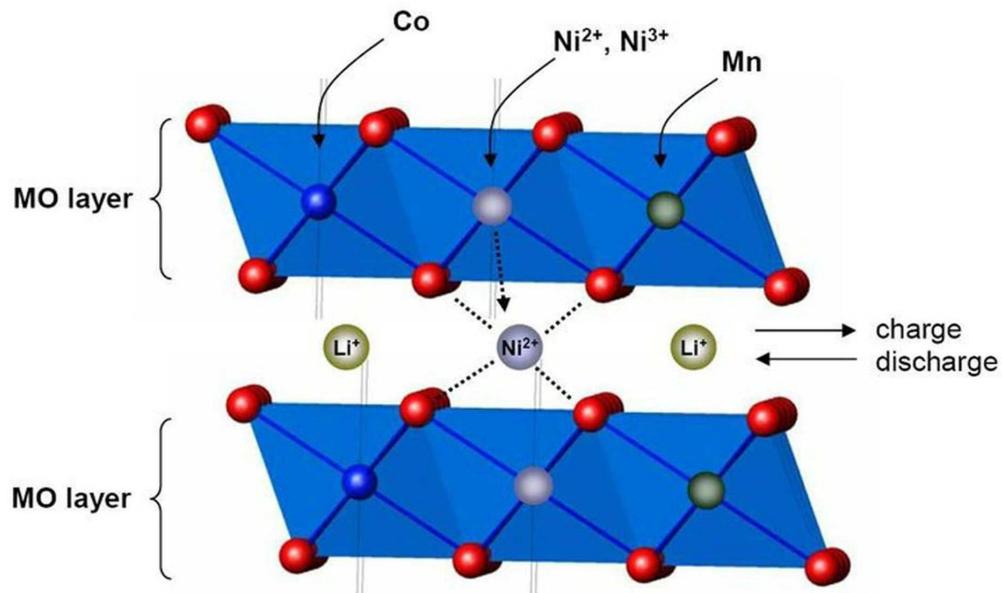
| 구분 | 수명 Imp | |
|-------|----------|----------|
| | 1st | 100th |
| | Ω | Ω |
| 실시예-1 | 2.9 | 12.3 |
| 실시예-2 | 2.0 | 11.3 |
| 실시예-3 | 1.9 | 11.5 |
| 비교예-1 | 3.6 | 19.9 |
| 비교예-2 | 22.0 | 51.5 |
| 비교예-3 | 4.7 | 37.6 |

[0079] 상기 표 5 및 표 6에서 본원 발명에 의한 실시예의 경우 수명 특성이 비교예에 비하여 크게 개선되는 것을 확인

할 수 있었다.

도면

도면1



도면2

