(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년09월04일
(11) 등록번호 10-2152366
(24) 등록일자 2020년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0167340
(22) 출원일자 2013년12월30일
심사청구일자 2018년10월11일
(65) 공개번호 10-2015-0078177
(43) 공개일자 2015년07월08일
(56) 선행기술조사문헌
WO2012057289 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
김세원
서울 노원구 상계로26길 20, 101동 2802호 (상계동, 대동청솔아파트)
문종석
충남 아산시 탕정면 만전당길 30, 삼성코닝정밀소재
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 임홍철

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 본 발명의 양극 활물질은 $Li_{1+(c-a)/2}Ni_aCo_bMn_cO_{2-x}F_x$ ($0.1 \leq c-a \leq 0.4$, $0.13<a<0.3$, $0.03 \leq b<0.2$, $0.4<c<0.6$, $(a+b+c)+(1+(c-a)/2)=2$, $0<x<0.15$, $1 \leq a/b<6$, $1.9 \leq c/a \leq 4.0$, $0.04 \leq b/(a+b+c)<0.25$)의 조성식으로 표시되는 리튬 복합전이금속 산화물, 및 층상구조의 Li_2MnO_3를 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 양극 활물질을 적용한 리튬 이차전지는 용량이 크고 가스 발생이 적어 수명 특성 및 고율 특성을 크게 개선할 수 있으며, 특히 충방전 중 전압의 변화가 작다.

(72) 발명자

심재하

경기 안산시 단원구 광덕1로 80, 풍림아이원 108동 1801호 (초지동, 호수마을아파트)

유태환

서울특별시 서초구 반포대로 122 A동 603호

명 세 서

청구범위

청구항 1

$Li_{1+(c-a)/2}Ni_aCo_bMn_cO_{2-x}F_x$ ($0.1 \leq c-a \leq 0.4$, $0.13 \leq a \leq 0.3$, $0.03 \leq b \leq 0.2$, $0.4 \leq c \leq 0.6$, $(a+b+c)+(1+(c-a)/2)=2$, $0<x \leq 0.15$, $1 \leq a/b \leq 6$, $1.9 \leq c/a \leq 4.0$, $0.04 \leq b/(a+b+c) \leq 0.25$)로 표시되는 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질로서,

상기 리튬 복합전이금속 산화물은 층상구조의 Li_2MnO_3를 포함하고,

상기 리튬 복합전이금속 산화물의 2차 입자의 평균 입경은 2~5㎛ 이고, 1차 입자의 평균 입경은 50~500nm인 양극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

비표면적이 3~10 m^2/g 인 양극 활물질.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

능면정(rhombohedral) 구조의 물질과 단사정(monoclinic) 구조의 물질의 혼합물인 양극 활물질.

청구항 5

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항의 양극 활물질의 제조 방법으로서,

$Ni_{a'}Co_{b'}Mn_{c'}(OH)_2$ ($0.15 \leq a' < 0.354$, $0.036 \leq b' < 0.24$, $0.48 \leq c' < 0.72$, $a'+b'+c'=1$)의 조성식으로 표시되는 복합전이금속 수산화물을 마련하는 단계; 및

상기 복합전이금속 수산화물과 리튬 공급원 및 불소 공급원을 혼합한 후 600~800℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 리튬 공급원으로는 Li_2CO_3, LiOH, $LiNO_3$, $LiCH_3COO$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 불소 공급원으로는 LiF, NH_4F, NaF, KF, CsF, RbF, TiF, AgF, AgF_2 , BaF_2, CaF_2, CuF_2, CdF_2, FeF_2, HgF_2, Hg_2F_2, MnF_2, MgF_2, NiF_2, PbF_2, SnF_2, SrF_2, XeF_2, ZnF_2, AlF_3, BF_3, BiF_3, CeF_3, CrF_3, DyF_3, EuF_3, GaF_3, GdF_3, FeF_3, HoF_3, InF_3, LaF_3, LuF_3, MnF_3, NdF_3, VOF_3, PrF_3, SbF_3, ScF_3, SmF_3, TbF_3, TiF_3, TmF_3, YF_3, YbF_3, TIF_3, CeF_4, GeF_4, HfF_4, SiF_4, SnF_4, TiF_4, VF_4, ZrF_4, NbF_5, SbF_5, TaF_5, BiF_5, MoF_6, ReF_6, SF_6, WF_6 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제1항, 제2항 및 제4항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 불소로 도핑된 리튬-과잉 망간-리치인 층상구조의 리튬 복합전이금속 산화물에서, 리튬과 전이금속들간의 조성비를 최적화하여 전지의 전압 강하를 줄일 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 점차 IT 기술이 발달하면서 리튬 이온 이차전지의 배터리 용량과 수명 또한 함께 발달하고 있으나, 이는 기존 소재인 $LiCoO_2$를 기반으로 한 셀 설계의 발전이라 할 수 있다. 하지만 셀 설계를 기반으로 발전해 온 고용량 배터리도 최근의 스마트 기기와 전기 자동차 등에 사용하기에는 용량 한계에 도달하여, 새로운 리튬 이차전지 소재의 필요성이 대두되고 있다. 리튬 이차전지의 용량은 양극 활물질에 의존하는 바가 크며, 이에 최근 리튬을 과량으로 함유한 층상 구조의 리튬 복합전이금속 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 양극 활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물($LiCoO_2$)이 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정 구조의 $LiMnO_2$, 스피넬 결정구조의 $LiMn_2O_4$등의 리튬 함유 망간 산화물과 리튬 함유 니켈 산화물($LiNiO_2$)의 사용이 고려되어 왔다.

[0004] 상기와 같은 양극 활물질들 중 $LiCoO_2$는 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 양극 활물질로 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 떨어지고, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점이 있어 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용함에는 한계가 있다.

[0005] $LiNiO_2$계 양극 활물질은 비교적 값이 싸고 높은 방전 용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 충방전 사이클에 동반 하는 체적 변화에 따라 결정 구조의 급격한 상전이가 나타나고, 공기와 습기에 노출되었을 때 안전성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.

[0006] 또한, $LiMnO_2$등의 리튬 함유 망간 산화물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하다는 장점이 있으나, 용량이 작고 사이클 특성이 나쁘며 고온 특성이 열악하다는 문제점이 있다.

[0007] 이러한 리튬 망간 산화물 중에서 스피넬계 리튬망간산화물의 경우, 4V 영역(3.7V 내지 4.3V)과 3V 영역(2.7V 내지 3.1V)에서 비교적 평탄한 전위를 나타내며 두 영역이 모두 사용될 경우 약 260mAh/g 이상의 큰 이론적 용량(이론 용량은 3V 영역과 4V 영역에서 모두 약 130mAh/g임)을 얻을 수 있다. 그러나 상기 3V 영역에서는 사이클 및 저장 특성이 매우 떨어져서 그 활용이 어려운 것으로 알려져 있고 스피넬계 리튬망간산화물만을 양극 활물질로써 사용할 경우, 리튬 소스를 양극 활물질에 의존하는 현재의 리튬 이차 전지의 시스템 하에서는 3V 영역에서의 충방전에 사용할 수 있는 리튬 소스가 없어 가용 용량의 절반 밖에 사용할 수 없다는 한계가 있다. 또한 상기 스피넬계 리튬 망간 산화물은 4V 영역과 3V 영역 사이에서 급격한 전압 강하가 발생하여 불연속적인 전압 프로파일(profile)을 나타내는바 이 영역에서 출력 부족의 문제가 발생할 수 있으므로 전기자동차 등과 같은 분야의 중대형 디바이스의 동력원으로 이용하기는 어려운 것이 현실이다.

[0008] 이러한 스피넬계 리튬망간산화물의 단점을 보완하고 망간계 활물질의 우수한 열적 안전성을 확보하기 위하여 층상의 리튬망간산화물이 제안되었다.

[0009] 특히, 망간(Mn)의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많은 층상의 $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMO_2$(0<x<1, M=Co, Ni, Mn 등)은 고전압에서 과충전 시 매우 큰 용량을 나타내지만 초기 비가역 용량이 크다는 단점이 있다.

[0010] 복합전이금속(Ni, Mn, Co로 이루어진 군에서 선택된 2성분 이상) 대비 리튬 당량이 1 인 층상 구조의 리튬 복합전이금속 산화물은 각각의 원소가 규칙적인 구조로 $LiMO_2$ (M: 3+, 4+의 산화수를 갖는 전이 금속 중의 2종 이상)를 형성한다. 하지만, 리튬과 복합전이금속의 당량비가 1보다 큰 이상인 리튬 복합전이금속 산화물은 리튬층, 산소층, 전이금속층, 산소층, 리튬층과 같이 반복적인 결정 구조를 형성한다. 리튬이 전이금속층 일부의 자리를 차지하여 $Li_2M'O_3$ (M' : Mn, Ti와 같은 +4의 산화수를 갖는 전이금속)를 형성한다. $Li_2M'O_3$ 는 $LiMO_2$

와 비교하여 Li 함량이 높기 때문에 고 용량을 구현할 수 있으나, $Li_2M'O_3$는 4.4V 이하에서 활성화되지 않으므로 4.4V 이상의 전압에서 충방전을 하는 것이 필요하며 이 경우 $LiMO_2$에서 Li이 50% 이상 탈리됨과 동시에 전이 금속도 용출되기 때문에 리튬 이차전지의 전압 강하가 지속적으로 발생하는 문제가 있다.

[0011] 따라서, 중대형 디바이스의 전원으로 사용하기 위해서는 고용량을 가지면서 급격한 전압 강하 영역이 없는 즉, 전 SOC(State Of Charge) 영역에서 고른 프로파일을 나타냄으로써 안전성이 개선된 리튬 이차 전지에 대한 필요성이 높아지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국공개특허공보 제10-2011-0076955호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 4.4V 이상의 전압에서 충방전을 반복하더라도 리튬 이차전지의 전압 강하를 억제할 수 있는 하는 불소로 도핑된 리튬-과잉 망간-리치 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 4.4V 이상의 전압에서 충방전을 반복하더라도 전압 강하가 현저하게 감소된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 측면은, $Li_{1+(c-a)/2}Ni_aCo_bMn_cO_{2-x}F_x$ ($0.1 \leq c-a \leq 0.4$, $0.13 \leq a \leq 0.3$, $0.03 \leq b \leq 0.2$, $0.4 \leq c \leq 0.6$, $(a+b+c)+(1+(c-a)/2)=2$, $0<x \leq 0.15$, $1 \leq a/b \leq 6$, $1.9 \leq c/a \leq 4.0$, $0.04 \leq b/(a+b+c) \leq 0.25$)로 표시되는 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 층상구조의 Li_2MnO_3를 포함하는 양극 활물질일 수 있다.

[0016] 본 측면의 양극 활물질은 비표면적이 3~10 m^2/g 임이 바람직하고, 2차 입자의 평균 입경은 2~5㎛ 임이 바람직하고, 1차 입자의 평균 입경은 50~500nm임이 바람직하다.

[0017] 본 발명의 다른 측면은, 앞 측면의 양극 활물질을 제조하는 방법으로서, $Ni_{a'}Co_{b'}Mn_{c'}(OH)_2$ ($0.15 \leq a' < 0.354$, $0.036 \leq b' < 0.24$, $0.48 \leq c' < 0.72$, $a'+b'+c'=1$)의 조성식으로 표시되는 복합전이금속 수산화물을 마련하는 단계 및 복합전이금속 수산화물과 리튬 공급원 및 불소 공급원을 혼합한 후 600~800℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 양극 활물질의 제조 방법일 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 불소로 도핑된 리튬-과잉 망간-리치 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 사용하면, 4.4V 이상의 전압에서 충방전을 반복하더라도 리튬 이차전지의 전압 강하를 억제할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시 형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.

[0021] 본 발명은 불소로 도핑된 리튬-과잉 망간-리치 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질에 있어서, 코발트의 몰 조성 비율을 0.2 이하로 제한하고, 리튬 조성을 망간 및 니켈 조성과 일정한 관련을 갖도록 조절함으로써, 2.5~4.7V의 범위에서 충방전을 반복하더라도 전압 강하가 발생하지 않는 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 일 측면은 $Li_{1+(c-a)/2}Ni_aCo_bMn_cO_{2-x}F_x$ ($0.1 \leq c-a \leq 0.4$, $0.13 \leq a \leq 0.3$, $0.03 \leq b \leq 0.2$, $0.4 \leq c \leq 0.6$, $(a+b+c)+(1+(c-a)/2)=2$, $0 \leq x \leq 0.15$, $1 \leq a/b \leq 6$, $1.9 \leq c/a \leq 4.0$, $0.04 \leq b/(a+b+c) \leq 0.25$)로 표현되는 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질이며, 상기 리튬 복합전이금속 산화물은 층상구조의 Li_2MnO_3를 포함할 수 있다.

[0023] 본 측면에서는 코발트의 몰 조성 비율은 0.03~0.2가 바람직하다. 코발트의 몰 조성 비율이 0.03 보다 작은 경우에는 고율에서의 용량이 적기 때문에 코발트는 최소한 0.03만큼 포함되어야 한다. 코발트의 몰 조성 비율이 0.2 보다 큰 경우에는 고율에서의 용량 및 율 특성 등은 향상되지만, Li_2MnO_3를 통한 고 용량 구현을 위하여 2.5~4.7V의 범위에서 충방전을 반복하는 경우 코발트가 용출된 후 분리막에 석출되면서 분리막의 기공을 막아 지속적인 충방전이 어렵고, 또한 충방전 중 전압이 지속적으로 감소하여 안정성 및 신뢰성이 저하될 수 있다. 상기 조성식에 나타낸 바와 같이 니켈, 코발트, 망간의 비율을 한정하고, 이들 전이금속과 리튬의 비율을 한정함으로써 고율에서 안정적인 용량 및 전압을 유지할 수 있다.

[0024] 리튬-과잉 망간-리치 리튬 복합전이금속 산화물의 형성 메커니즘을 살펴보면, 망간과 니켈이 1:1의 몰 비율로 먼저 반응하고, 나머지 망간이 과잉의 리튬과 반응하여 Li_2MnO_3를 형성한다. 따라서 니켈과 망간의 조성비를 조절하여 Li_2MnO_3의 생성량(함량)을 조절할 수 있다. 또한 산소와의 전하 균형(charge balance) 등을 고려하여 (c-a)/2만큼의 과잉 리튬을 더 투입하면, 니켈과 반응하지 않고 남아 있는 망간과 과잉 리튬이 반응하여 Li_2MnO_3를 형성한다. 즉 망간과 니켈의 조성이 결정되면 그에 따라 리튬의 과잉량도 결정되고 결국 그에 따라 Li_2MnO_3의 생성량(함량)도 결정된다.

[0025] 본 측면의 리튬 복합전이금속 산화물에는 불소가 도핑될 수 있다. 불소가 도핑된 경우 이로 인하여 양극 활물질 입자의 표면이 안정화되어 양극 활물질의 구조 변이를 방지할 수 있으며, 또한 저온에서 소성하더라도 양극 활물질의 결정성을 확보할 수 있어 리튬 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 불소의 도핑량은 몰비로 0 초과 0.15 이하인 것이 바람직하다. 불소를 도핑하지 않는 경우에는 수명 특성을 확보하기 어렵고, 불소의 도핑량이 몰비로 0.15를 초과하는 경우 용량이 감소하는 경향을 보이기 때문이다.

[0026] 본 측면의 양극 활물질은 Li_2MnO_3를 포함하기 때문에 리튬 복합전이금속 산화물($LiMO_2$) 단독으로 존재하는 경우와 비교하여 전기 전도도가 낮은데, 본 발명에서는 양극 활물질 입자와 전해액이 접촉하는 면적(양극 활물질의 비표면적)을 증가시켜 전자와 Li이온의 이동 경로를 단축시킴으로써 이를 해결하고자 하였다. 양극 활물질 입자와 전해액의 접촉 면적을 증가시키기 위하여 양극 활물질 입자의 크기를 작게 할 수 있는데, 본 측면의 양극 활물질은 평균 입경이 2~5 ㎛ 인 것이 바람직하다. 입자 크기 분석기(particle size analyzer)로 측정되는 입자의 크기는 수 만개의 작은 입자들이 구형으로 응집 2차 입자에 관한 것이다. 이러한 2차 입자를 이루는 미세 입자를 1차 입자라 한다. 양극 활물질 2차 입자의 평균 입경이 2㎛ 미만인 경우 양극 활물질의 비표면적은 크게 확보할 수 있으나, 양극 활물질 입자 표면과 전해액과의 부반응이 많아져 수명 특성이 저하되어 바람직하지 않다. 또한, 2차 입자의 평균 입경은 5 ㎛ 이하가 바람직한데, 이로써 리튬 이온의 이동 경로를 단축시켜 이온 전도도를 확보할 수 있다.

[0027] 본 발명에서는 2차 입자 크기는 물론, 1차 입자의 형상 및 크기를 제어 함으로서 고 율에서 고 용량을 구현할 수 있다. 다시 말하면, 양극 활물질 입자와 전해액의 접촉 면적을 증가시키기 위하여 양극 활물질 입자의 크기를 작게 할 수 있는데, 입자 크기가 작은 경우에도 고 용량을 구현하기 위하여는 입자를 이루고 있는 1차 입자의 크기 제어 또한 필요하다. 즉, 1차 입자의 평균 크기는 50~500 nm 이고, 1차 입자의 형태는 단축 대 장축의 비율이 1:1 내지 1:2 인 구형 또는 타원체인 것이 바람직하다. 1차 입자의 단축과 장축의 비가 1:2 이상의 막대 형태인 경우에는 고 용량 구현이 어렵다.

[0028] 본 측면에 따른 양극 활물질의 비표면적은 바람직하게는 3 m^2/g 이상 10 m^2/g 이하일 수 있다. 비표면적이 3 m^2/g 보다 작은 경우에는 전해액과 접촉하는 면적이 적어 율 특성이 감소될 수 있다. 전지의 용량과 율 특성 측면에서는 비표면적이 증가할수록 유리하지만, 비표면적이 지나치게 큰 경우에는 수명 특성이 저하되는 문제가

있다. 특히 양극 활물질 분말 표면에는 전해액과의 부반응으로 인해 피막이 형성되고 이러한 피막이 저항으로 작용하여 충방전 사이클이 반복될수록 전지의 용량이 저하되는데, 비표면적이 10 m^2/g보다 큰 경우에는 이러한 경향이 가속화되어 전지의 안정성이 저하된다.

[0029] 본 측면의 리튬 복합전이금속 산화물에 포함된 Li_2MnO_3는 층상 구조일 수 있다. 리튬 복합전이금속 산화물($LiMO_2$)(여기서 M은 Ni, Co 및 Mn)은 능면정(rhombohedral) 구조를 가지고, Li_2MnO_3는 단사정(monoclinic) 구조를 가진다.

[0030] 본 발명의 다른 측면은, 앞 측면의 양극활물질을 제조하는 방법으로서, $Ni_{a'}Co_{b'}Mn_{c'}(OH)_2$ ($0.15 \le a' < 0.354$, $0.036 \le b' < 0.24$, $0.48 \le c' < 0.72$, $a'+b'+c'=1$)로의 조성식으로 표시되는 복합전이금속 수산화물을 마련하는 단계, 및 복합전이금속 수산화물, 리튬 공급원 및 불소 공급원을 혼합한 후 600~800℃에서 열처리하는 단계를 포함하는 불소로 도핑된 리튬 복합전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질의 제조 방법일 수 있다.

[0031] 복합전이금속 산화물의 전구체로는 탄산염 형태보다는 수산화물 형태가 바람직하다. 복합전이금속의 전구체가 탄산염 형태인 경우 합성된 양극 활물질의 비표면적이 크다는 장점이 있으나, 양극 활물질 입자 내부에 기공이 다수 형성될 수 있어 전지의 부피당 용량이 감소할 수 있기 때문이다.

[0032] 먼저, 합성하고자 하는 복합전이금속의 전구체를 고려하여, 각 전이금속의 염을 일정한 몰 비율로 물에 용해하여 전구체 용액을 준비할 수 있다. 이때, 니켈 염으로는 니켈 황산염, 니켈 질산염, 니켈 탄산염들 중 1종을 사용할 수 있고, 코발트 염으로는 코발트 황산염, 코발트 질산염, 코발트 탄산염들 중 1종 이상을 사용할 수 있고, 망간 염으로는 망간 황산염, 망간 질산염, 망간 탄산염들 중 1 종 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어 니켈, 코발트 및 망간의 황산염을 각각 일정한 몰 비율로 칭량한 후 물에 투입하여 복합전이금속 전구체 용액을 준비할 수 있다.

[0033] 다음으로, 전구체 용액에 NaOH, NH_4OH, KOH 등의 염기를 투입하여 침전시킴으로써 수산화물 형태의 복합전이금속 전구체를 합성할 수 있다. 반응 용액의 pH는 10~12 인 것이 바람직하다. pH가 10보다 작은 경우에는 입자의 핵 생성 속도보다 입자 응집 속도가 더 커서 입자의 크기가 3 ㎛ 보다 크게 형성되고, pH가 12보다 큰 경우에는 입자의 핵 생성 속도가 입자의 응집 속도보다 커서 입자가 응집되지 않아 Ni, Co, Mn의 각 성분이 균질하게 혼합된 복합전이금속 수산화물을 얻기 어렵다.

[0034] 다음으로, 침전된 수산화물 형태의 복합전이금속 산화물의 전구체(복합전이금속 수산화물) 분말의 표면에 흡착되어 있는 SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-, Na^+ 및 K^+ 등을 증류수를 이용하여 수 차례 세정하여 고순도의 복합전이금속 수산화물을 얻을 수 있으며, 이를 150℃의 오븐에서 24시간 이상 건조하여 수분 함유량이 0.1 wt% 이하로 한다. 이렇게 얻은 복합전이금속 수산화물은 화학식 $Ni_{a'}Co_{b'}Mn_{c'}(OH)_2$ ($0.15 \le a' < 0.354$, $0.036 \le b' < 0.24$, $0.48 \le c' < 0.72$, $a'+b'+c'=1$)로 표시될 수 있다.

[0035] 다음으로, 상기 복합전이금속 수산화물, 리튬 공급원, 및 불소 공급원을 균질하게 혼합한 후 열처리하여 리튬 복합전이금속 산화물을 제조할 수 있다. 열처리는 600~800℃에서 수행하는 것이 바람직하다. 600℃ 미만에서는 리튬 공급원(예를 들면, Li_2CO_3)과 복합전이금속 수산화물 사이에 고용이 일어나지 않아 이차상이 생성될 수 있으며, 800℃ 초과에서는 과대 입성장(grain growth)으로 인하여 양극 활물질의 평균 입경이 5㎛ 보다 커질 수 있고, 또한 양극 활물질의 비표면적이 2 m^2/g 보다 작게 되어 전지 특성이 저하될 수 있다.

[0036] 리튬 공급원으로는 Li_2CO_3, LiOH, $LiNO_3$, $LiCH_3COO$ 또는 이들을 조합하여 사용할 수 있으며, 불소 공급원으로는 LiF, NH_4F, NaF, KF, CsF, RbF, TiF, AgF, AgF_2 , BaF_2, CaF_2, CuF_2, CdF_2, FeF_2, HgF_2, Hg_2F_2, MnF_2, MgF_2, NiF_2, PbF_2, SnF_2, SrF_2, XeF_2, ZnF_2, AlF_3, BF_3, BiF_3, CeF_3, CrF_3, DyF_3, EuF_3, GaF_3, GdF_3, FeF_3, HoF_3, InF_3, LaF_3, LuF_3, MnF_3, NdF_3, VOF_3, PrF_3, SbF_3, ScF_3, SmF_3, TbF_3, TiF_3, TmF_3, YF_3, YbF_3, TIF_3, CeF_4, GeF_4, HfF_4, SiF_4, SnF_4, TiF_4, VF_4, ZrF_4, NbF_5, SbF_5, TaF_5, BiF_5, MoF_6, ReF_6, SF_6, WF_6 또는 이들을 조합하여 사용할 수 있다.

[0037] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0038] 본 발명에 따른 양극 활물질은 리튬 이차전지의 양극 소재로서 활용될 수 있고, 양극 활물질의 조성 및 결정 구조 등을 제외하고는 공지의 이차전지와 동일한 구조를 가지며, 공지된 제조 방법에 의하여 제조될 수 있다. 바람직하게는, 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 넣고 전해질을 투입하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다. 음극으로는 리튬 메탈, 분리막으로는 다공성 폴리에틸렌 막, 전해질로는 1.3M $LiPF_6$ EC/DMC/EC = 5:3:2 용액을 사용할 수 있다.

[0039] 이하에서는 본 발명에 대하여 실시예 및 비교예를 통하여 상세히 설명한다. 하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] **실시예 1**

[0041] Ni:Co:Mn= 2.5:1.0:6.5(몰비)가 되도록 황산니켈($NiSO_4 \cdot 6H_2O$) 834g, 황산코발트($CoSO_4 \cdot 7H_2O$) 354g, 황산망간($MnSO_4 \cdot H_2O$) 1493g 을 증류수 4487g에 첨가하여 2M 금속염 수용액을 제조한 후, 이 금속염 수용액을 10L 연속 반응기에 100㎖/min 비율로 투입하였다. 이어서 2M 농도의 암모니아수(NH_4OH)를 상기 반응기에 10㎖/min 비율로 투입하고, 여기에 2M 농도의 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 자동 투입하여 pH 11 이 유지되도록 하였다. 반응기의 온도를 50℃로 유지하고, 500rpm으로 교반을 계속 실시하였으며, 반응기 내 반응 용액의 체류 시간은 10 시간으로 조절하였다. 이렇게 얻은 반응 용액을 필터로 여과하고 증류수로 세정한 후, 120℃의 오븐에서 24시간 건조하여 니켈코발트망간의 복합전이금속 수산화물을 얻었다.

[0042] 상기 복합전이금속 수산화물, 탄산리튬(Li_2CO_3) 및 불화리튬(LiF)의 몰 당량이 1:1.403:0.058 이 되도록 상기 복합전이금속 수산화물 100g과, 탄산리튬(Li_2CO_3) 57g, 불화리튬(LiF) 1.7g을 혼합한 후, 750 ℃에서 10시간 소성하여 불소가 도핑된 리튬 복합전이금속 산화물($Li_{1.17}Ni_{0.21}Co_{0.08}Mn_{0.54}O_{1.95}F_{0.05}$) 분말을 얻었다.

[0043] 상기 리튬 복합전이금속 산화물(양극 활물질), Denka Black(도전제), 폴리비닐리덴플루오라이드(바인더)를 92:4:4 의 중량 비율로 유기용매에 투입한 후 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 알루미늄 호일 위에 균일하게 코팅하여 양극을 제작하였다. 음극으로는 리튬 메탈, 분리막으로는 다공성 폴리에틸렌 분리막, 전해질로는 1.3M $LiPF_6$ EC/DMC/EC = 5:3:2 용액을 사용하여 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 넣고 전해질을 투입하여 코인셀을 제작하였다.

[0044] **실시예 2**

[0045] 복합전이금속 수산화물 합성시 니켈, 코발트, 망간의 몰 비율이 2.75:0.5:6.75 가 되도록 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 934g, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 181g, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 1573g을 증류수 4530g에 투입하여 수용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일하게 전지를 제작하였다 ($Li_{1.17}Ni_{0.23}Co_{0.04}Mn_{0.56}O_{1.95}F_{0.05}$).

[0046] **실시예 3**

[0047] 복합전이금속 수산화물 합성시 니켈, 코발트, 망간의 몰 비율이 2:2:6 이 되도록 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 333g, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 356g, $MnSO_4 \cdot H_2O$ 689g을 증류수 2066g에 투입하여 수용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일하게 전지를 제작하였다($Li_{1.17}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.50}O_{1.95}F_{0.05}$).

[0048] **비교예 1**

[0049] 복합전이금속 수산화물 합성시 니켈, 코발트, 망간의 몰 비율이 4.0:3.8:2.2 이 되도록 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 301g, $CoSO_4$

·7H_2O 247g, $MnSO_4$·H_2O 254g을 증류수 1782g에 투입하여 수용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일하게 전지를 제작하였다($Li_{1.17}Ni_{0.28}Co_{0.21}Mn_{0.34}O_{1.95}F_{0.05}$).

[0050] **비교예 2**

[0051] 복합전이금속 수산화물 합성시 니켈, 코발트, 망간의 몰 비율이 4.5:0.2:5.3 이 되도록 $NiSO_4$·6H_2O 883g, $CoSO_4$·7H_2O 32g, $MnSO_4$·H_2O 715g을 증류수 4235g에 투입하여 수용액을 제조한 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일하게 전지를 제작하였다($Li_{1.17}Ni_{0.38}Co_{0.01}Mn_{0.44}O_{1.95}F_{0.05}$).

[0052] **비교예 3**

[0053] 복합전이금속 수산화물 합성시 니켈, 코발트, 망간의 몰 비율이 2.9:0.5:6.6 이 되도록 $NiSO_4$·6H_2O 963g, $CoSO_4$·7H_2O 187g, $MnSO_4$·H_2O 1520g을 증류수 4530g에 투입하여 수용액을 제조한 점, 양극 활물질 합성 단계에서 1000 ℃에서 열처리한 점을 제외하고는, 실시예 1에서와 동일하게 전지를 제작하였다($Li_{1.17}Ni_{0.24}Co_{0.04}Mn_{0.55}O_{1.95}F_{0.05}$).

[0054] **평가**

[0055] 양극 활물질의 물리적 특성

[0056] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 불소로 도핑된 리튬 복합전이금속 산화물에 대하여 평균 입경(D_{50}) 및 비표면적을 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 평균 입경(D_{50})은 Malvern사의 Mastersizer 2000을 이용하여 측정하였으며, 비표면적은 Macsorb HM Model 1208 BET 측정기를 이용하여 측정하였다.

[0057] 전지성능 평가

[0058] 실시예 및 비교예에 따라 제작한 코인셀을 25℃ 항온에 24시간 방치한 후, 충방전 시험장치(Toyo System사)를 이용하여 전지 용량 및 전압 강하를 측정하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0059] 고율 특성은 2.5~4.7V의 전압 범위에서 충방전하여 측정하였으며, 0.33C에서의 방전 용량 대비 3C에서의 방전 용량의 비, 즉 (3C에서의 방전 용량)/(0.33C에서의 방전 용량)x100 를 전지의 고율 특성으로 하였다. 전압 강하는 2번째 사이클에서의 평균 전압과 50번째 사이클에서의 평균 전압을 측정한 후 그 차를 계산하였다. 즉 전압강하=(2번째 사이클에서의 평균 전압)-(50번째 사이클에서의 평균 전압)이다. 사이클 시험은 2.5~4.6V의 전압 범위에서 1C로 충방전하는 방법으로 수행하였다.

표 1

[0060]

	양극 활물질			전지특성	
	조성	D_{50} (㎛)	비표면적 (m^2/g)	고율특성 (3C/0.33C)	전압강하 (mV)
실시예1	$Li_{1.17}Ni_{0.21}Co_{0.08}Mn_{0.54}O_{1.95}F_{0.05}$	3.2	4.2	83	33
실시예2	$Li_{1.17}Ni_{0.23}Co_{0.04}Mn_{0.56}O_{1.95}F_{0.05}$	3.0	4.5	85	38
실시예3	$Li_{1.17}Ni_{0.17}Co_{0.17}Mn_{0.50}O_{1.95}F_{0.05}$	3.0	4.5	84	36
비교예1	$Li_{1.17}Ni_{0.28}Co_{0.21}Mn_{0.34}O_{1.95}F_{0.05}$	3.1	4.1	82	98
비교예2	$Li_{1.17}Ni_{0.38}Co_{0.01}Mn_{0.44}O_{1.95}F_{0.05}$	3.0	4.2	60	34
비교예3	$Li_{1.17}Ni_{0.24}Co_{0.04}Mn_{0.55}O_{1.95}F_{0.05}$	7.4	1.59	75	105

[0061] 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 3과 비교예 1 및 2를 참조하면, 비교예 1은 코발트의 몰 조성 비율이 본 발명의 범위(0.03~0.2)보다 큰 경우이다. 실시예 1 내지 3은 비교예 1에 비하여 전압 강하가 현저하게 작다. 또한 비교예 2는 코발트의 몰 조성 비율이 본 발명의 범위(0.03~0.2)보다 작은 경우이다. 실시예 1 내지 3은 비교예 2에 비하여 고율 특성이 현저하게 우수하다. 이러한 결과로부터 리튬 복합전이금속 산화물의 코발트의 몰 조성 비율을 0.03~0.2 의 범위로 제어함으로써 리튬 이차전지의 전압 강하를 현저하게 줄이고 또한 우수한 고율 특성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0062] 또한, 실시예 1 내지 3과 비교예 3을 참조하면, 비교예 3은 코발트의 몰 조성 비율은 0.04로서 본 발명의 범위 내에 속하지만, 높은 온도에서 열처리를 하였기 때문에 평균 입경이 크고 비표면적이 작은 경우이다. 실시예 1 내지 3은 비교예 3에 비하여 전압 강하가 현저하게 작다. 이러한 결과로부터 양극 활물질의 평균입경을2~5㎛ 의 범위 내로 제어하고, 이와 동시에 양극 활물질의 비표면적을 3~10 $㎡/g$ 의 범위 내로 제어함으로써 리튬 이차전지의 전압 강하를 현저하게 줄일 수 있음을 확인할 수 있다.

[0063] 본 발명에서 사용한 용어는 특정한 실시예를 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하지 않는 한, 복수의 의미를 포함한다고 보아야 할 것이다. “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재한다는 것을 의미하는 것이지, 이를 배제하기 위한 것이 아니다. 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.