



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월25일
 (11) 등록번호 10-1669112
 (24) 등록일자 2016년10월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)
 H01M 4/505 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0048822
 (22) 출원일자 2012년05월08일
 심사청구일자 2015년06월23일
 (65) 공개번호 10-2013-0125235
 (43) 공개일자 2013년11월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020060066125 A*
 KR1020110073630 A*
 JP2005327644 A
 KR1020110136002 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (72) 발명자
 강학석
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
 오홍민
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **복합 금속 전구체, 이로부터 형성된 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차 전지**

(57) 요약

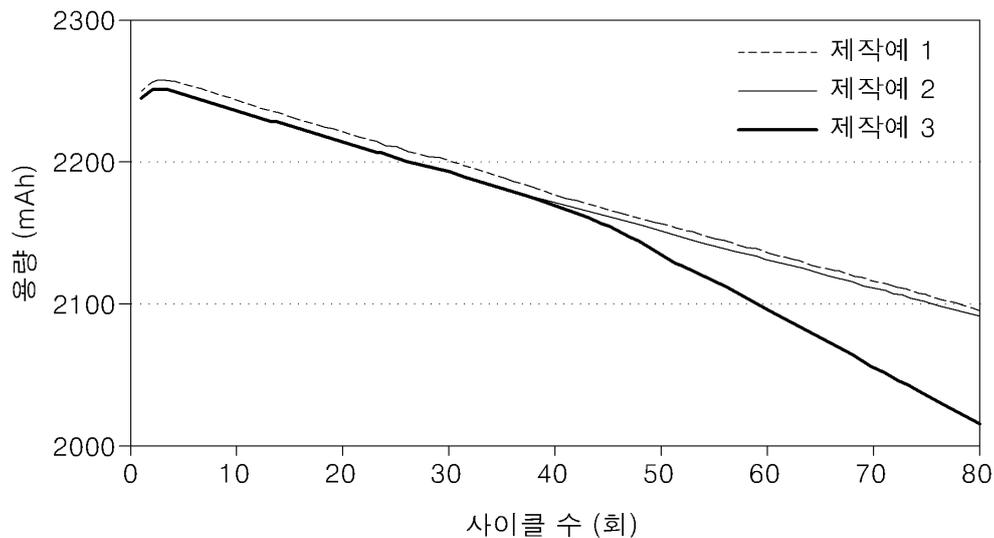
하기 화학식 1로 표시되는 복합 금속 수산화물을 포함하며, 상기 복합 금속 수산화물에 존재하는 마그네슘(Mg)의 함량이 0.005 중량% 이하인 복합 금속 전구체, 이로부터 형성된 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차 전지가 제시된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1중, x, y, A, B 및 C는 상세한 설명에서 기술된 바와 같다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

도영훈

경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)

배명훈

경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)

정석철

경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)

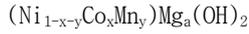
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 3으로 표시되는 복합 금속 수산화물을 포함하는 복합 금속 전구체:

[화학식 3]



상기 화학식 3중, $0.001 \leq a \leq 0.0035$ 이고,

$0 < x \leq 0.3$ 이고,

$0 \leq y \leq 0.5$ 이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 복합 금속 전구체가,

불소 이온 및 염소 이온중에서 선택된 하나 이상의 음이온 이온을 포함하는 복합 금속 전구체.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 불소 이온의 함량은 0.5 내지 3.5 ppm이고,

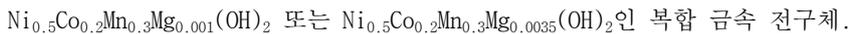
상기 염소 이온의 함량은 1.5 내지 3.5ppm인 복합 금속 전구체.

청구항 7

삭제

청구항 8

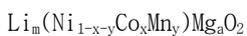
제1항에 있어서, 상기 복합 금속 전구체가,



청구항 9

하기 화학식 6으로 표시되는 양극 활물질:

[화학식 6]



상기 화학식 6중, $1.0 \leq m \leq 1.3$ 이고,

$0.001 \leq a \leq 0.0035$ 이고,

$0 < x \leq 0.3$ 이고,
 $0 \leq y \leq 0.5$ 이다.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제9항에 있어서, 상기 양극 활물질이,
 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 또는 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.0035}\text{O}_2$ 인 양극 활물질.

청구항 14

제9항 또는 제13항의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극.

청구항 15

양극; 음극; 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를 구비하며,
 상기 양극이 제14항의 리튬 이차 전지용 양극인 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합 금속 전구체, 이로부터 형성된 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 리튬 이차 전지는 휴대폰, 캠코더 및 노트북 컴퓨터에 적용이 급격하게 증가되고 있는 추세이다. 이들 전지들의 용량을 좌우하는 인자는 양극 활물질이며, 이 양극 활물질의 전지 화학적 특성에 의해 고율에서 장시간 사용가능한지 아니면 충방전 사이클을 지나도록 초기의 용량을 유지하는지의 특성이 결정된다.

[0003] 리튬 이차 전지에 사용되는 양극 활물질로서 리튬 코발트 산화물 또는 리튬 니켈 복합 산화물이 사용된다.

[0004] 그런데 종래의 양극 활물질은 용량 및 수명 특성이 만족할만한 수준에 이르지 못하여 개선의 여지가 많다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 복합 금속 전구체, 이로부터 형성된 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 및 이를 구비한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 한 측면에 따라 하기 화학식 1로 표시되는 복합 금속 수산화물을 포함하며, 상기 복합 금속 수산화물에 존재하는 마그네슘(Mg)의 함량이 0.005 몰% 이하인 복합 금속 전구체가 제공된다.

[0007] [화학식 1]

- [0008] $(A_{1-x-y}B_xC_y)(OH)_2$
- [0009] 상기 화학식 1중, $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.5$ 이고,
- [0010] A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0011] B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0012] C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0013] 단, A, B 및 C는 서로 상이하게 선택된다.
- [0014] 다른 측면에 따라 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극이 제공된다.
- [0015] 또 다른 측면에 따라 양극; 음극; 및 이들 사이에 개재된 세퍼레이터를
- [0016] 구비하며, 상기 양극이 상술한 리튬 이차 전지용 양극인 리튬 이차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0017] 일구현예에 따른 복합 금속 전구체로부터 형성된 양극 활물질을 이용하면 고온 인터벌(interval) 수명이 개선되면서 용량 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제작할 수 있다.

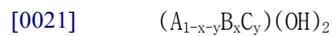
도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 일구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략도이고,
 도 2는 제작예 1-2 및 비교제작예 1에 따라 제작된 코인셀에 있어서, 고온인터벌 수명 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 하기 화학식 1로 표시되는 복합 금속 수산화물을 포함하며, 상기 복합 금속 수산화물에 존재하는 마그네슘(Mg)의 함량이 0.005 몰% 이하인 복합 금속 전구체가 제공된다.

[0020] [화학식 1]



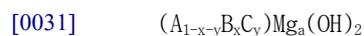
- [0022] 상기 화학식 1중, $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.5$ 이고,
- [0023] A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0024] B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0025] C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0026] 단, A, B 및 C는 서로 상이하게 선택된다.

[0027] 상기 복합 금속 수산화물에 존재하는 마그네슘(Mg)의 함량이 0.005 몰% 이하이다. 상기 마그네슘의 함량은 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma: ICP) 분석을 이용하여 측정된 것이다.

[0028] 만약 마그네슘의 함량이 0.005 몰%를 초과하면, 복합 금속 수산화물로부터 형성된 양극 활물질을 이용하여 양극을 제조하면 상기 양극의 용량 특성 및 수명 특성이 저하될 수 있다.

[0029] 상기 복합 금속 전구체는 예를 들어 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0030] [화학식 2]



- [0032] 상기 화학식 2중, $0 < a \leq 0.005$ 이고, $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.5$ 이고,
- [0033] A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0034] B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,

- [0035] C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0036] 단, A, B 및 C는 서로 상이하게 선택된다.
- [0037] 상기 복합 금속 전구체는 하기 화학식 3로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0038] [화학식 3]
- [0039] $(Ni_{1-x-y}Co_xMn_y)Mg_a(OH)_2$
- [0040] 상기 화학식 3중, $0 < a \leq 0.005$ 이고,
- [0041] $0 < x \leq 0.3$ 이고,
- [0042] $0 \leq y \leq 0.5$
- [0043] 상기 화학식 1 내지 3에서 y는 예를 들어 0 내지 0.3, 구체적으로 0.2 내지 0.3이다.
- [0044] 일구현예에 따르면, 상기 화학식 3에서, x는 0.1 내지 0.2이고, y는 0.2 내지 0.3이다.
- [0045] 상기 복합 금속 전구체는 불소 이온과 염소 이온중에서 선택된 하나 이상의 음이온을 포함한다. 상기 불소 이온의 함량은 0.5 내지 3.5 ppm이고, 상기 염소 이온의 함량은 1.5 내지 3.5ppm이다.
- [0046] 복합 금속 전구체에서 불소 및 염소 이온의 함량이 상기 범위일 때 상기 복합 금속 전구체로부터 형성된 양극 활물질을 함유한 양극의 고온 인터벌 수명 특성이 우수하다.
- [0047] 상기 불소 이온의 함량은 예를 들어 0.76 내지 2.99ppm일 수 있다. 또한 상기 염소 이온의 함량은 예를 들어 2.06 내지 3.11 ppm일 수 있다.
- [0048] 상기 복합 금속 전구체에서 마그네슘의 함량은 0.001 내지 0.005 몰%, 예를 들어 0.0010 내지 0.0035 몰%일 수 있다.
- [0049] 상기 복합 금속 전구체는 일구현예에 의하면, $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Mg_{0.001}(OH)_2$ 또는 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Mg_{0.0035}(OH)_2$ 이다.
- [0050] 상기 복합 금속 전구체는 평균입경(μm)이 $5\mu m$ 이상, 예를 들어 5 내지 $15\mu m$ 이다. 그리고 구형 형태를 가지며 밀도 특성이 우수하다. 예를 들어 탭 밀도는 1.5 내지 $2.5g/cm^3$ 이고, D10은 $3\sim 8\mu m$ 이고, D50은, $5\sim 15\mu m$ 을 나타내고, D90은 $15\sim 25\mu m$ 을 나타낸다.
- [0051] 상기 D10은 예를 들어 6.42 내지 $6.67\mu m$ 이고, D50은 예를 들어 11.14 내지 $11.61\mu m$ 이다. 또한 D90은 예를 들어 18.31 내지 $19.21\mu m$ 이다.
- [0052] 상기 용어 D10, D50, D90은 각각 입경가적곡선(粒徑加積曲線)에서 통과질량 백분율이 10%, 50% 및 90%에 상당하는 입경을 말한다. D50은 통상적으로 평균 입경으로 칭한다.
- [0053] 상기 복합 금속 전구체는 비표면적이 5 내지 $15m^2/g$ 이고, 수분 함량이 0.2 내지 0.5중량%이다. 복합 금속 전구체가 상술한 비표면적, 수분 함량 범위를 만족할 때 상기 복합 금속 전구체로부터 형성된 양극 활물질을 함유한 양극의 인터벌 수명이 우수하다.
- [0054] 다른 측면에 따라 하기 화학식 4로 표시되는 양극 활물질이 제공된다.
- [0055] [화학식 4]
- [0056] $Li_m(A_{1-x-y}B_xC_y)O_2$
- [0057] 상기 화학식 4중, $1.0 \leq m \leq 1.3$, $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.5$ 이고,
- [0058] A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0059] B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0060] C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0061] 단, A, B 및 C는 서로 상이하게 선택된다.

- [0062] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0063] [화학식 5]
- [0064] $Li_m (A_{1-x-y}B_xC_y)Mg_aO_2$
- [0065] 상기 화학식 5중, $1.0 \leq m \leq 1.3$, $0 < a \leq 0.005$ 이고, $0 < x \leq 0.3$ 이고, $0 \leq y \leq 0.5$,
- [0066] A는 Ni, Co 및 Mn으로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0067] B는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0068] C는 Ni, Co, Mn, B, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, V, Cr, Fe, Cu 및 Al로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소이고,
- [0069] 단, A, B 및 C는 서로 상이하게 선택된다.
- [0070] 상기 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 6로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0071] [화학식 6]
- [0072] $Li_m(Ni_{1-x-y}Co_xMn_y)Mg_aO_2$
- [0073] 상기 화학식 6중, $1.0 \leq m \leq 1.3$, $0 < a \leq 0.005$, $0 < x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.5$ 이다.
- [0074] 상기 화학식 4 내지 6에서 y는 예를 들어 0 내지 0.3, 구체적으로 0.2 내지 0.3이다.
- [0075] 상기 양극 활물질에서 마그네슘의 함량은 상기 복합 금속 전구체와 마찬가지로 0.001 내지 0.005 몰%이고, 예를 들어 0.0008 내지 0.0031 몰%이다.
- [0076] 상기 양극 활물질은 일구현예에 따르면 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Mg_{0.001}O_2$ 또는 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}Mg_{0.0035}O_2$ 이다.
- [0077] 상기 복합 금속 수산화물 및 양극 활물질에 존재하는 마그네슘의 함량은 복합 금속 수산화물로부터 형성된 양극 활물질 및 이를 이용하여 형성된 리튬 이차 전지의 특성에 매우 중요한 영향을 미친다. 예를 들어 상기 양극 활물질을 포함하는 양극의 고온 인터벌 수명 특성과 밀접한 관련이 있다.
- [0078] 상술한 고온 인터벌 수명 특성은 40 내지 45℃에서 충전, 약 24시간 인터벌을 두고 휴지(rest) 및 방전을 반복하는 과정을 거쳐 평가한다. 이와 같이 통상적인 수명 조건이 아닌 가혹한 조건에서 수명을 테스트하며, 테스트에 장시간이 소요되는 평가항목이다.
- [0079] 또한 상기 고온 인터벌 수명 특성은 사용자 사용환경 측면에서 리튬 이차 전지에서 매우 중요한 특성이다. 예를 들어 전지를 충전하는 경우, 전극 활물질로부터 리튬 이온이 빠져 나와 불안정한 상태가 되는데 이와 같이 불안정한 상태에서 장시간 휴지하게 되면 통상 활물질의 열화속도가 더 빨라지게 된다. 실제적으로 노트북 PC 사용자의 사용환경을 고려할 때 충전시간이 길어졌을 경우 전지 사용 수명에 나쁜 영향을 줄 수 있어 상술한 고온 인터벌 수명은 전지 사용자의 사용환경 측면에서 매우 중요한 평가 항목이다.
- [0080] 상술한 고온 인터벌 특성을 개선하기 위하여 복합 금속 수산화물에 이중 원소를 도핑하는 방법이 제안되었지만, 이 방법에 따르면 고온 인터벌 수명 특성은 향상된다고 하더라도 용량이 감소되어 개선의 여지가 많다.
- [0081] 본 발명자들은 상술한 점을 감안하여 상기 양극 활물질을 포함하는 양극의 고온 인터벌 수명을 개선하기 위하여 복합 금속 수산화물 및 이로부터 얻어진 양극 활물질에서 마그네슘 함량(예를 들어 불순물 마그네슘의 함량)이 중요한 인자임을 밝혀냈다. 따라서 마그네슘 함량 제어로 고온 인터벌 수명이 향상되면서 용량 특성이 우수한 양극의 제작이 가능하다.
- [0082] 만약 상기 복합 금속 전구체 및 양극 활물질내에 마그네슘의 함량이 0.005 몰%를 초과하는 범위로 과량 존재하면, 양극 활물질의 리튬 디인터칼레이션 리튬 사이트(site)에 마그네슘이 대신 도입되어 리튬의 인터칼레이션/디인터칼레이션 과정이 비가역적 반응으로 변화함에 따라 이를 이용하여 형성된 전극의 용량 및 고온 인터벌 수명(interval lifespan)이 현저하게 저하된다.
- [0083] 상기 복합 금속 전구체 및 양극 활물질은 구형 입자일 수 있다. 여기에서 구형이란 원형, 타원형의 것일 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 이하, 상기 복합 금속 전구체 및 이로부터 형성된 양극 활물질의 제조방법을 살펴 보기로 한다.

- [0085] 상기 복합 금속 전구체의 제조는 예를 들어 하기 화학식 3의 화합물의 제조방법을 들어 설명하기로 한다.
- [0086] $(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{Mg}_a(\text{OH})_2$
- [0087] 상기 화학식 3중, $0 < a \leq 0.005$ 이고,
- [0088] $0 < x \leq 0.3$ 이고,
- [0089] $0 \leq y \leq 0.5$ 이다.
- [0090] 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체 및 제1용매를 혼합하여 니켈 코발트 망간 전구체 혼합물을 제조한다.
- [0091] 상기 니켈 전구체로는 황산니켈, 염화니켈, 질산니켈 등을 사용한다.
- [0092] 상기 코발트 전구체로는 황산코발트, 염화코발트, 질산코발트 등을 사용하고, 상기 망간 전구체로는 황산망간, 염화망간, 질산망간 등을 이용한다.
- [0093] 상기 니켈 전구체, 코발트 전구체 및 망간 전구체의 함량은 상기 화학식 3의 니켈 복합 수산화물을 얻을 수 있도록 화학양론적으로 제어된다.
- [0094] 상기 제1용매로는 물, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등을 사용한다. 그리고 상기 제1용매의 함량은 니켈 전구체, 코발트 전구체 및 망간 전구체의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 100 내지 2000 중량부이다.
- [0095] 이와 별도로 마그네슘 전구체를 제2용매와 혼합하여 마그네슘 전구체 혼합물을 얻는다.
- [0096] 상기 마그네슘 전구체로는, 황산마그네슘, 염화마그네슘, 질화마그네슘 등을 사용하며, 상기 제2용매는 상술한 제1용매와 동일하게 물, 에탄올, 부탄올, 프로판올 등을 이용한다.
- [0097] 상기 제2용매의 함량은 마그네슘 전구체 100 중량부 대비 100 내지 2000 중량부이다.
- [0098] 상기 니켈 코발트 망간 전구체 혼합물과 마그네슘 전구체 혼합물을 혼합하고 여기에 착화제 및 pH 조절제를 부가 및 혼합한다.
- [0099] 상기 착화제의 예로는, 암모늄 이온 공급체로서 암모니아수를 이용한다.
- [0100] 상기 pH 조절제의 예로는, 수산화나트륨 용액 등을 이용한다.
- [0101] 상기 결과물의 pH는 pH 조절제의 함량을 조절하여 11 내지 13 범위로 제어한다.
- [0102] 상기 결과물로부터 침전물을 얻고 이를 순수를 이용하여 세정 및 건조하면 상기 화학식 3의 복합 금속 전구체를 얻을 수 있다.
- [0103] 상기 건조는 100 내지 120℃에서 이루어진다.
- [0104] 그 후, 상기 복합 금속 전구체를 리튬 화합물과 혼합하고, 이를 열처리하여 하기 화학식 6으로 표시되는 리튬 복합 산화물을 얻을 수 있다.
- [0105] [화학식 6]
- [0106] $\text{Li}_m(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{Mg}_a\text{O}_2$
- [0107] 상기 화학식 6중, $1.0 \leq m \leq 1.3$ 이고,
- [0108] $0 < a \leq 0.005$ 이고,
- [0109] $0 < x \leq 0.3$ 이고,
- [0110] $0 \leq y \leq 0.5$ 이다.
- [0111] 상기 리튬 화합물으로는, 수산화리튬, 플루오르화리튬, 탄산리튬, 또는 그 혼합물을 사용한다. 리튬 화합물의 함량은 하기 화학식 6의 활물질 조성을 얻을 수 있도록 화학양론적으로 제어된다.
- [0112] 상기 열처리는 700 내지 900℃에서 실시된다. 열처리가 상기 범위일 때, 리튬 복합 산화물의 형성이 용이하다.
- [0113] 상기 열처리는 불활성 가스 분위기하에서 이루어질 수 있다. 상기 불활성 가스 분위기는 질소가스, 아르곤 가스 등을 이용하여 만든다.

- [0114] 상기 양극 활물질은 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서 이를 이용하면
- [0115] 고온 인터벌 수명이 향상되면서도 용량 특성이 개선된 전극 및 리튬 이차 전지를 제작할 수 있다.
- [0116] 이하, 상기 양극 활물질을 리튬 전지용 양극 활물질로서 이용한 리튬 이차 전지를 제조하는 과정을 살펴 보기로 하되, 일구현예에 따른 양극, 음극, 리튬염 함유 비수전해질, 및 세퍼레이터를 갖는 리튬 이차 전지의 제조방법을 기술하기로 한다.
- [0117] 양극 및 음극은 집전체상에 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물을 각각 도포 및 건조하여 제작된다.
- [0118] 상기 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 상기 양극 활물질로서 상술한 화학식 6의 리튬 복합 산화물을 사용한다.
- [0119] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 활물질의 총중량 100중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 5 중량부를 사용한다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집전체에 대한 활물질층의 결합력이 양호하다.
- [0120] 상기 도전제로는 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 카본계 물질; 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.
- [0121] 상기 도전제의 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0122] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.
- [0123] 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0124] 상기 양극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 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, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0125] 이와 별도로 음극 활물질, 바인더, 도전제, 용매를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 준비한다.
- [0126] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질이 사용된다. 상기 음극 활물질의 비제한적인 예로서, 흑연, 탄소와 같은 탄소계 재료, 리튬 금속, 그 합금, 실리콘 옥사이드계 물질 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일구현예에 따르면 실리콘 옥사이드를 사용한다.
- [0127] 상기 바인더는 음극 활물질의 총중량 100중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예는 양극과 동일한 종류를 사용할 수 있다.
- [0128] 도전제는 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0129] 상기 용매의 함량은 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 음극 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0130] 상기 도전제 및 용매는 양극 제조시와 동일한 종류의 물질을 사용할 수 있다.
- [0131] 상기 음극 집전체로는, 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화

학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리나 스테인레스 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.

- [0132] 상기 과정에 따라 제작된 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재한다.
- [0133] 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 인 것을 사용한다. 구체적인 예로서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머; 또는 유리섬유로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.
- [0134] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0135] 상기 비수 전해액으로는, 비제한적인 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, N,N-디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소란, N,N-포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트, 테트라하이드로푸란, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0136] 상기 유기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 등이 사용될 수 있다.
- [0137] 상기 무기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, 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, 할로젠화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0138] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 비제한적인 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 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르본산 리튬, 또는 테트라페닐 붕산 리튬이 사용될 수 있다.
- [0139] 도 1은 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차 전지 (30)의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0140] 도 1을 참조하여, 상기 리튬 이차 전지 (30)는 양극 (23), 음극 (22) 및 상기 양극 (23)와 음극 (22) 사이에 배치된 세퍼레이터 (24), 상기 양극(23), 음극 (22) 및 세퍼레이터 (24)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기 (25), 및 상기 전지 케이스 (25)를 봉입하는 봉입 부재 (26)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지 (30)는, 양극 (23), 음극 (22) 및 세퍼레이터 (24)를 차례로 적층한 다음 권취된 상태로 전지 케이스 (25)에 수납하여 구성될 수 있다. 상기 전지 케이스 (25)는 봉입 부재 (26)과 함께 실링되어 리튬 이차 전지 (30)을 완성한다.
- [0141] 이하, 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 하기 실시예로만 한정되는 것을 의미하는 것은 아니다.
- [0142] 제조예 1: 복합 금속 전구체의 제조
- [0143] 황산니켈 0.5kg, 황산코발트 0.2kg, 황산망간 0.2kg 및 수산화나트륨 0.6kg과 암모니아수 0.2kg을 혼합하여 니켈 코발트 망간 전구체 혼합물을 제조하였다.
- [0144] 상기 혼합물에 마그네슘 원료인 탄산마그네슘 0.3g을 투입하여 마그네슘이 포함된 전구체 혼합물을 얻었다.
- [0145] 상기 결과물의 pH를 약 12로 제어하였다.
- [0146] 상기 결과물로부터 침전물을 얻고 이를 순수를 이용하여 세정 및 120℃에서 건조하여 복합 금속 전구체인 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.001}(\text{OH})_2$ 를 제조하였다.
- [0147] 제조예 2: 복합 금속 전구체의 제조
- [0148] 탄산마그네슘의 함량이 1.05g으로 변화된 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 복합 금속

전구체인 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.0035}(\text{OH})_2$ 를 제조하였다.

- [0149] 비교제조예 1: 복합 금속 전구체의 제조
- [0150] 탄산마그네슘의 함량이 1.56g으로 변화된 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 복합 금속 전구체인 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.0052}(\text{OH})_2$ 를 제조하였다.
- [0151] 실시예 1: 양극 활물질의 제조
- [0152] 상기 제조예 1에 따라 제조된 복합 금속 전구체 108g에 Li_2CO_3 44.7g을 혼합하고, 이를 950℃에서 열처리하였다. 이어서 이를 분쇄 및 건식여과하여 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 를 제조하였다.
- [0153] 실시예 2: 양극 활물질의 제조
- [0154] 상기 실시예 1에 따라 제조된 복합 금속 전구체 대신 제조예 2에 따라 제조된 복합 금속 전구체를 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.0035}\text{O}_2$ 을 제조하였다.
- [0155] 비교예 1: 양극 활물질의 제조
- [0156] 실시예 1에 따라 제조된 복합 금속 전구체 대신 비교제조예 1에 따라 제조된 복합 금속 전구체를 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.0052}\text{O}_2$ 를 제조하였다.
- [0157] 제작예 1: 코인셀의 제작
- [0158] 상기 실시예 1에 따라 제조된 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 을 이용하여 코인셀을 다음과 같이 제작하였다.
- [0159] 실시예 4에 따라 얻은 양극 활물질 96g, 폴리비닐리덴플로라이드 2g 및 용매인 N-메틸피롤리돈 47g, 도전제인 카본블랙 2g의 혼합물을 믹서기를 이용하여 기포를 제거하여 균일하게 분산된 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조 하였다.
- [0160] 상기 과정에 따라 제조된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 박상에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 이를 135℃에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연과 진공 건조 과정을 거쳐 양극을 제작하였다.
- [0161] 상기 양극과 리튬 금속 대극을 사용하여 코인셀을 제조하였다. 상기 양극과 리튬 금속 대극 사이에는 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 세퍼레이터(두께: 약 16 μm)를 개재하고, 전해액을 주입하여 코인셀을 제작하였다.
- [0162] 이때, 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:5의 부피비로 혼합한 용매에 용해된 1.1M LiPF_6 가 포함된 용액을 사용하였다.
- [0163] 제작예 2: 코인셀의 제작
- [0164] 실시예 1에 따라 얻은 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 대신 실시예 2에 따라 얻은 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.0035}\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 코인셀을 제작하였다.
- [0165] 비교제작예 1: 코인셀의 제작
- [0166] 실시예 1에 따라 얻은 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.001}\text{O}_2$ 대신 비교예 1에 따라 얻은 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{Mg}_{0.0052}\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 코인셀을 제작하였다.
- [0167] 평가예 1: 유도 결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma : ICP) 분석
- [0168] 1) 복합 금속 전구체의 ICP 분석
- [0169] 상기 제조예 1-2 및 비교제조예 1에 따른 복합 금속 전구체에서 성분 분석을 위하여 ICP 분석(ICP-AES, ICPS-8100, SHIMADZU / RF source 27.12MHz / sample uptake rate 0.8ml/min)을 수행하여, 그 결과를 표 1(금속 함

량은 복합 금속 전구체 100중량%를 기준으로 나타낸 것임)에 나타내었다.

표 1

	금속 함량(몰%)			금속 함량(중량%)					
	Ni	Co	Mn	Ca	Cu	Fe	Na	S	Mg
제조예 1	50.58	20.03	29.39	0.0020	0.0011	0.0048	0.0153	0.1195	0.0010
제조예 2	50.58	19.92	29.5	0.0022	0.0007	0.0046	0.0166	0.1266	0.0035
비교제조예 1	50.58	19.94	29.48	0.0035	0.001	0.0041	0.0125	0.125	0.0055

2) 양극 활물질의 ICP 분석

실시예 1-2 및 비교예 1에 따른 양극 활물질에서 성분 분석을 위하여 ICP 분석(ICP-AES, ICPS-8100, SHIMADZU / RF source 27.12MHz / sample uptake rate 0.8ml/min)을 수행하여, 그 결과를 표 2(금속 함량은 양극 활물질 100 중량%를 기준으로 나타낸 것임)에 나타내었다.

표 2

구 분	금속 함량(몰%)			금속 함량(중량%)					
	Ni	Co	Mn	Ca	Cu	Fe	Na	S	Mg
실시예 1	50.37	20.13	29.5	0.0018	0.0010	0.0043	0.0147	0.114	0.0008
실시예 2	50.35	20.07	29.58	0.0020	0.0007	0.0041	0.0156	0.12	0.0031
비교예 1	50.38	20.04	29.58	0.0028	0.001	0.0035	0.0111	0.121	0.0052

평가예 2: 음이온 분석

상기 제조예 1-2 및 비교제조예 1에 따른 복합 금속 전구체의 음이온

분석 (Combustion IC, AQF-100, Mitsubishi / inlet 1000° C, outlet° C 1100° C, absorption time 12 min., ICS-2000, Dionex / ASRS18 column, KOH eluent, flow-rate 1.0mL/min)을 실시하였다.

상기 음이온 분석 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

구 분	금속 함량(중량%)	
	Fluoride (ppm)	Chloride (ppm)
제조 1	0.76	3.11
제조예 2	2.99	2.06
비교제조예 1	324.18	53.78

평가예 3: 복합 금속 전구체의 물성 평가

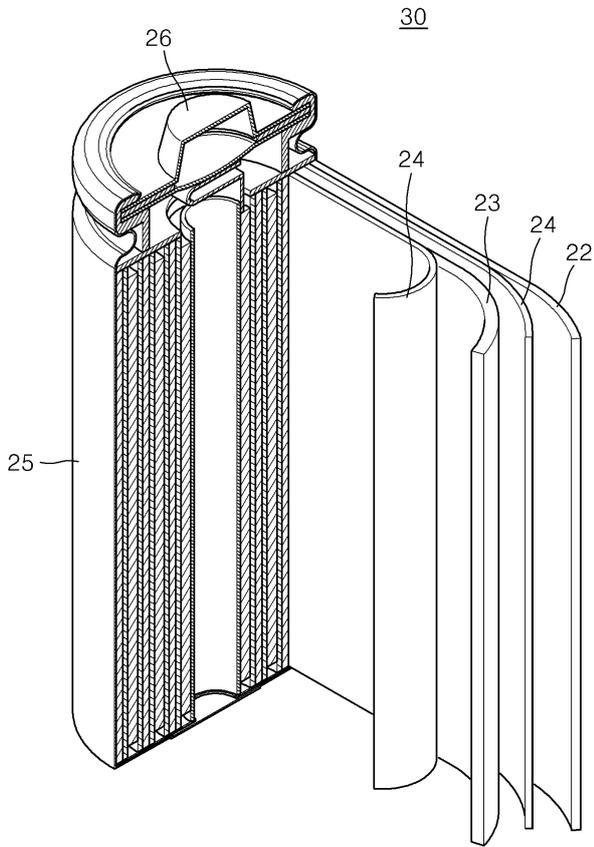
상기 제조예 1-2 및 비교제조예 1에 따른 복합 금속 전구체의 평균 입경, 탭밀도, 수분 함량을 측정하여 하기 표 4에 나타내었다. 여기에서 평균 입경은 레이저 회절 입자 사이즈 분석기(LS13320, Beckmann)을 이용하여 측정하고 밀도는 (GeoPyc 1360, Microtrac)을 측정하고, 수분 함량은 수분 측정기(Automatic Karl-Fischer Coulometer Metrohm 831/774 System, Metrohm)을 이용하여 평가하였다.

표 4

구분	D10 (μm)	D90 (μm)	탭밀도 (g/cm ³)	SSA (m ² /g)	수분함량 (중량%)
제조예 1	6.67	11.14	2.32	9.17	0.33
제조예 2	6.42	11.61	2.36	8.49	0.32
비교제조예 1	6.65	18.93	2.27	9.01	0.30

도면

도면1



도면2

