



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월08일
 (11) 등록번호 10-1853836
 (24) 등록일자 2018년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/525 (2010.01) CO1G 53/00 (2006.01)
 HO1M 10/052 (2010.01) HO1M 10/44 (2006.01)
 HO1M 4/485 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
 HO1M 4/525 (2013.01)
 CO1G 53/42 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0091031
 (22) 출원일자 2017년07월18일
 심사청구일자 2017년07월18일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101702798 B1*
 JP2014531719 A*
 KR1020140073953 A*
 KR1020150092291 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 엘 앤 에프
 대구광역시 달서구 달서대로91길 120 (호산동)
 (72) 발명자
 신지현
 대구광역시 달서구 달서대로91길 120(호산동)
 임선혜
 대구광역시 달서구 달서대로91길 120(호산동)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

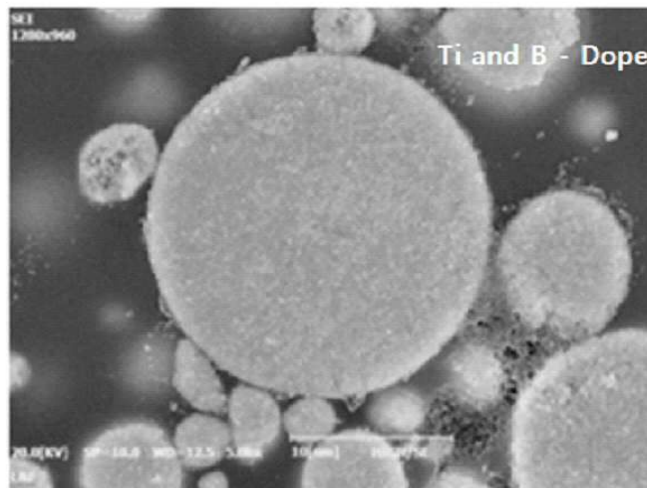
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자이되, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 니켈계 레이어드 구조이며, 상기 구조 내 Ti 및 B이 동시에 도핑되고, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율은, 전체 리튬 금속 산화물 내 금속 1몰 기준에 대해, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq B \leq 0.025$ 이하이고, 상기 2차 입자의 평균 치밀도는 0.97 이상 및 1이하이고, 상기 2차 입자의 BET 값은 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/446 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

손정수

대구광역시 달서구 달서대로91길 120(호산동)

손화영

대구광역시 달서구 달서대로91길 120(호산동)

최수안

대구광역시 달서구 달서대로91길 120(호산동)

전상훈

대구광역시 달서구 달서대로91길 120(호산동)

안지선

대구광역시 달서구 달서대로91길 120(호산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10037921

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제 기술혁신사업

연구과제명 고에너지 이차전지용 전극(양극, 음극)소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 엘앤에프신소재

연구기간 2010.09.01~2019.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자이되,

상기 리튬 금속 산화물 입자는 니켈계 레이어드 구조이며,

상기 2차 입자의 평균 치밀도는 0.999고,

상기 2차 입자의 BET 비표면적 값은 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하이고,

상기 리튬 금속 산화물 입자는, 상기 구조 내 Ti 및 B이 동시에 도핑되고,

상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율은, 전체 리튬 금속 산화물 내 금속 1몰 기준에 대해, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq \text{Ti} \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq \text{B} \leq 0.025$ 이하이고,

니켈 및 코발트를 포함하는 니켈계 레이어드 구조인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 2차 입자의 평균 원형도는 0.9이상인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 2차 입자의 BET 비표면적 값은 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

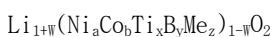
청구항 5

제2항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물 입자는, 하기 화학식 1로 표시되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

Me는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 13족원소, 또는 14 족에서 선택되는 1 이상의 원소이고,

$-0.5 \leq W \leq 0.5$ 이고, $0.5 \leq a < 1$ 이고, $0 < b < 0.5$ 이고, $0.0001 \leq x \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq y \leq 0.025$ 이고, $0 \leq z \leq 0.01$ 이다.

청구항 6

제5항에 있어서,
 상기 화학식 1에서, $2.0 \leq x/y \leq 20.0$ 것인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제5항에 있어서,
 상기 화학식 1에서, $0.005 \leq x \leq 0.05$ 인 것인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제5항에 있어서,
 상기 화학식 1에서, $0.0025 \leq y \leq 0.025$ 인 것인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 9

Ti 공급 물질, B 공급 물질, 니켈계 금속 수산화물 전구체, 및 리튬 공급 물질의 건식 혼합물을 제조하는 단계;
 및
 상기 건식 혼합물을 소성하여, 리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자를 형성하는 단계;를 포함하되,
 상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율이, 몰 비율을 기준으로, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고,
 $0.00005 \leq B \leq 0.025$ 이하가 되도록, 상기 건식 혼합물을 화학양론적 몰비를 제어하는 것인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,
 상기 니켈계 금속 수산화물 전구체는, 니켈 및 코발트를 포함하는 것인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,
 상기 건식 혼합물의 소성 온도는 700 내지 1,050℃ 인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 12

양극 집전체, 및 상기 양극 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질을 포함하되,

상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하고,

상기 양극 활물질은, 리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자이되, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 니켈계 레이어드 구조이며, 상기 구조 내 Ti 및 B이 동시에 도핑되고, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율은, 전체 리튬 금속 산화물 내 금속 1몰 기준에 대해, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq B \leq 0.025$ 이하이고, 상기 2차 입자의 평균 치밀도는 0.999이고, 상기 2차 입자의 BET 비표면적 값은 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는,

25 ℃에서 Li^+/Li 에 대해 0.1C/0.1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 30 사이클 후 용량 유지율이 최초(100%) 대비 98% 이상인 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는,

25 ℃에서 Li^+/Li 에 대해 0.1C/0.1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 50 사이클 후 용량 유지율이 최초(100%) 대비 94% 이상인 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는,

25 ℃에서 Li^+/Li 에 대해 1C/1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 화성(Formation) 방전 용량이 190 mAh/g 이상인 것인,

리튬 이차 전지.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0003] 최근, AV기거나 PC 등의 전자기기 포터블화, 무선화가 급속히 진행되고 있어 이들의 구동용 전원으로서 소형, 경량으로 고에너지 밀도를 가지는 이차전지로의 요구가 높아지고 있다. 또한 최근 지구 환경을 위해 전기 자동차, 하이브리드 자동차의 개발 및 실용화가 이루어져 중대형으로 저장 특성이 우수한 리튬 이온 이차전지로의 요구가 높아지고 있다. 이러한 상황에서 충방전 용량이 크고 수명 특성이 장점인 리튬 이온 이차전지가 주목되고 있다.
- [0004] 종래, 4V급의 전압을 가지는 고에너지형 리튬 이온 이차전지에 유용한 양극 활물질로서는 스피넬형 구조의 LiMn_2O_4 , 지그재그층형 구조의 LiMnO_2 , 층형 암염형 구조의 LiCoO_2 , LiNiO_2 등이 일반적으로 알려져 있으며 그 중에서도 LiNiO_2 를 이용한 리튬 이온 이차전지는 높은 충방전 용량을 가지는 전지로서 주목받고 있다.
- [0005] 그러나 이 재료는 충방전 사이클 내구성이 떨어지기 때문에, 한층 더 특성 개선이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 앞서 지적된 문제를 해결하고자, 니켈계 레이어드 구조에 Ti 및 B가 동시 도핑된 리튬 금속 화합물 입자가 집합된 2차 입자를 양극 활물질로 제공한다.
- [0008] 또한, 상기 양극 활물질의 제조 방법과, 상기 양극 활물질이 양극에 적용된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 니켈계 레이어드 구조에 Ti 및 B가 동시 도핑된 리튬 금속 화합물 입자가 집합된 2차 입자를 양극 활물질로 제공한다.
- [0011] 구체적으로, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 니켈계 레이어드 구조이며, 상기 구조 내 Ti 및 B이 동시에 도핑된 리튬 금속 산화물을 포함한다.
- [0012] 또한, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율은, 몰 비율을 기준으로 하고, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq \text{Ti} \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq \text{B} \leq 0.025$ 이하인 것이다.
- [0013] 보다 구체적으로, 상기 리튬 금속 복합 산화물 입자는, 니켈 및 코발트를 포함하는 니켈계 레이어드 구조일 수 있다.
- [0014] 예를 들어, 상기 리튬 금속 산화물 입자는, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016] $\text{Li}_{1+W}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Ti}_x\text{B}_y\text{Me}_z)_{1-W}\text{O}_2$
- [0017] 상기 화학식 1에서, Me는 알칼리 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 13족원소, 또는 14 족에서 선택되는 1 이상의 원소이고, $-0.5 \leq W \leq 0.5$ 이고, $0.5 \leq a < 1$ 이고, $0 < b < 0.5$ 이고, $0.0001 \leq x \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq y \leq 0.025$ 이고, $0 \leq z \leq 0.01$ 이다. 상기 화학식 1에서, $2.0 \leq x/y \leq 20.0$ 일 수 있고, $0.005 \leq x \leq 0.05$ 일 수 있고, $0.0025 \leq y \leq 0.05$ 일 수 있다.
- [0018] 한편, 상기 리튬 금속 산화물의 분말은 치밀도의 지표로 내부 포어(pore)의 비율은 1%이하인 입자를 포함한다.
- [0019] 또한, 상기 리튬 금속 산화물의 분말은 원형도가 0.9이상인 입자를 포함한다.
- [0020] 또한, 상기 리튬 금속 산화물의 BET 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 미만이다.
- [0022] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, Ti 공급 물질, B 공급 물질, 니켈계 금속 수산화물 전구체, 및 리튬 공급 물질의 건식 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 건식 혼합물을 소성하여, 리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자를 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0023] 단, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율이, 몰 비율을 기준으로, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq \text{Ti} \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq \text{B} \leq 0.025$ 이하가 되도록, 상기 건식 혼합물을 화학양론적 물비를 제어한다.

- [0024] 상기 니켈계 금속 수산화물 전구체로는, 니켈 및 코발트를 포함하는 수산화물을 사용할 수 있다.
- [0025] 상기 건식 혼합물의 소성 온도는 700 내지 1,050℃일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하되, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하고, 상기 양극 활물질은 전술한 것과 동일한 것을 사용하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0028] 상기 리튬 이차 전지는, 25 ℃에서 Li+/Li에 대해 0.1C/0.1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 30 사이클 후 용량 유지율이 최초(100 %) 대비 98 % 이상, 50 사이클 후 용량 유지율이 최초(100 %) 대비 94 % 이상, 100 사이클 후 용량 유지율이 최초(100 %) 대비 100 % 이상일 수 있다.
- [0029] 또한, 25 ℃에서 Li+/Li에 대해 1C/1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 화성(Formation) 방전 용량이 190 mAh/g 이상일 수 있다.
- [0030] 한편, 상기 양극 활물질 층은, 도전재, 바인더, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 양극 활물질에 대해, Ni이 풍부하게 포함되어 고용량을 발현할 수 있는 니켈계 레이어드 구조에, 사이클 진행 시에도 결정 구조의 변화를 억제하여 안정적인 사이클 특성을 나타낼 수 있는 최적의 도펀트 조합(Ti 및 B의 동시 도핑)을 포함하되, 과도한 도펀트 함량에 의해 초기 방전 용량이 감소되는 것을 완화할 수 있는 최적의 도핑 비율을 제시할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 실시예 2을 통해 만들어진 양극활물질 입자를 나타낸 이미지이다.
- 도 2는 비교예 1를 통해 만들어진 양극활물질 입자를 나타낸 이미지이다.
- 도 3은 비교예 4를 통해 만들어진 양극활물질 입자를 나타낸 이미지이다.
- 도 4는 실시예1의 SEM이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

양극 활물질

- [0038] 본 발명의 일 구현예에서는, 니켈계 레이어드 구조에 Ti 및 B가 동시 도핑된 리튬 금속 화합물 입자가 집합된 2차 입자를 양극 활물질로 제공한다. 구체적으로, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 니켈계 레이어드 구조이다.
- [0039] 또한, 상기 구조 내 Ti 및 B이 동시에 도핑된 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율은, 몰 비율을 기준으로 하고, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq B \leq 0.025$ 이 하인 것이다,
- [0040] 이는, 양극 활물질에 대해, Ni이 풍부하게 포함되어 고용량을 발현할 수 있는 니켈계 레이어드 구조에, 사이클 진행 시에도 결정 구조의 변화를 억제하여 안정적인 사이클 특성을 나타낼 수 있는 최적의 도펀트 조합(Ti 및 B의 동시 도핑)을 포함하되, 과도한 도펀트 함량에 의해 초기 방전 용량이 감소되는 것을 완화할 수 있는 최적의 도핑 비율($0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq B \leq 0.025$)을 제시하는 것이다.
- [0041] 구체적으로, 니켈계 레이어드 구조에 Ti 및 B를 동시 도핑할 경우, Ti 또는 B만 단독 도핑하는 경우보다 결정 구조의 안정화 효과가 뛰어나게 발현된다.
- [0042] 이처럼 안정적인 구조의 입자가 집합되어 2차 입자를 이룰 경우, 내부 입자 간격(공극)이 줄어들게 된다. 이에 따라, 2차 입자 내 전체적인 공극 부피가 줄어들어, 전지의 구동 중 2차 입자의 붕괴가 억제될 수 있다.
- [0043] 다만 각 원소의 도핑 비율에 따라, 전지의 사이클 수명 특성과 초기 용량 특성이 서로 다른 경향을 보인다. 구체적으로, Ti 및 B 각각의 도핑 비율이 증가할수록, 전지의 사이클 수명 특성은 향상되지만, 충전 용량 및 효율

은 감소되는 경향이 있다.

- [0044] 이와 관련하여, 앞서 한정된 $0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq B \leq 0.025$ 의 도핑 비율은, 전지의 사이클 수명 특성을 향상시키는 효과를 향상시키면서도, 도핑에 의한 용량 손실을 억제할 수 있는 최적의 도핑 비율인 것이다.
- [0045] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 양극 활물질을 보다 상세히 설명한다.
- [0047] 상기 리튬 금속 복합 산화물 입자는, 니켈 및 코발트를 포함하는 레이어드 구조이며, 예를 들어 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0048] [화학식 1]
- [0049] $Li_{1+w}(Ni_aCo_bTi_xB_yMe_z)_{1-w}O_2$
- [0050] 상기 화학식 1에서, Me는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 13족원소, 14 족에서 선택되는 1 이상의 원소이고, $-0.5 \leq w \leq 0.5$ 이고, $0.5 \leq a < 1$ 이고, $0 < b < 0.5$ 이고, $0.0001 \leq x \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq y \leq 0.025$ 이고, $0 \leq z \leq 0.01$ 이다.
- [0051] 즉, 상기 리튬 금속 산화물 입자는, 니켈 및 코발트를 포함하는 레이어드 구조이며, Ni 의 몰 함량이 50 몰% 이상이며, $0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq B \leq 0.025$ 의 비율로 Ti 및 B가 동시 도핑된 것이며, 추가적으로 Me 도핑을 포함할 수 있는 것이다. 물론, Me 도핑은 생략될 수 있다($z=0$ 인 경우).
- [0052] 상기 화학식 1에서, $2.0 \leq x/y \leq 20.0$ 일 수 있다. Ti 및 B의 각 도핑 비율이 상기 관계식을 만족할 때, 전지의 사이클 수명 특성을 향상시키는 효과를 최적화하면서도, 도핑에 의한 용량 손실을 최소화할 수 있는 바, 후술되는 평가예에서 이러한 사실이 확인된다.
- [0053] 또한, 상기 화학식 1에서, $0.005 \leq x \leq 0.05$ 일 수 있고, $0.0025 \leq y \leq 0.025$ 일 수 있다. 물론 이 경우에도 $2.0 \leq x/y \leq 20.0$ 일 수 있다.
- [0054] 한편, 상기 리튬 금속 산화물의 분말의 입자 평균 내부 포어(pore)의 비율은 1%이하일 수 있다. 상기 포어 비율은, 화소법으로 측정될 수 있으며 자세한 방법은 평가예 1을 통해 논한다. 내부 포어 비율이 낮을수록 치밀도가 높으며 이러한 범위를 만족하는 경우, 본 실시예 통해 확인 한 결과 사이클 특성이 우수함을 알 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 리튬 금속 산화물의 분말의 입자 평균 원형도가 0.9이상이다.
- [0056] 상기 평균 원형도는 입자의 형태가 얼마나 원에 가까운지를 의미하는 것이며, 본 발명에서는 2원법으로 측정될 수 있으며, 자세한 측정방법은 평가예 2를 통해 다루기로 한다. 본 발명에서 원형도가 높을수록 사이클이 높은 것을 확인 할 수 있으며 이는 1차입자가 작은 것에 기인한 것으로 1차입자가 작을수록 원형도가 높은 입자를 용이하게 이룰 수 있는 것으로 생각된다.
- [0057] 또한, 상기 리튬 금속 산화물의 BET 비표면적이 $0.5m^2/g$ 이하이다. 보다 구체적으로, $0.4m^2/g$ 이하일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우, 입자의 보이드(Void)가 억제된 것으로 볼 수 있으며 그 만큼 치밀한 입자를 이루고 있음을 알 수 있다.
- [0058] 이는, Ti 또는 B 단독 도핑의 경우보다 공극의 크기가 작거나 공극의 부피가 적은 것을 알 수 있다. 이에 따라, 전지의 구동 중 구조의 붕괴되거나 전극 제작시 프레스 과정에서 입자의 부서짐이 억제될 수 있다.
- [0060] **양극 활물질의 제조 방법**
- [0061] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, Ti 공급 물질, B 공급 물질, 니켈계 금속 수산화물 전구체, 및 리튬 공급 물질의 건식 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 건식 혼합물을 소성하여, 리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자를 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0062] 단, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 도핑 비율이, 몰 비율을 기준으로, 각각 독립적으로, $0.0001 \leq Ti \leq 0.05$ 이고, $0.00005 \leq B \leq 0.025$ 이하가 되도록, 상기 건식 혼합물을 화학양론적 몰비를 제어한다.
- [0063] 이러한 일련의 공정에 따라, 앞서 설명한 양극 활물질이 수득될 수 있다.
- [0064] 이하에서는, 최종적으로 수득되는 물질에 대한 설명은 생략하고, 상기 각 단계에서 사용하는 원료, 공정 등의 특징을 설명한다.

- [0066] 원료의 혼합물 제조 공정
- [0067] 원료의 혼합물 제조 공정에서는, 니켈계 금속 수산화물 전구체 및 리튬 공급 물질과 함께, 도핑하고자 하는 원소들을 포함하는 물질을 혼합한다.
- [0068] 구체적으로, 니켈계 금속 수산화물 전구체 및 리튬 공급 물질과 함께, Ti 공급 물질 및 B 공급 물질을 혼합하며, 이때의 혼합 방식은 건식으로 이루어지는 모든 방식에 제한되지 않는다.
- [0069] 상기 니켈계 금속 수산화물 전구체로는, 니켈 및 코발트를 포함하는 수산화물, 예를 들어, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 사용할 수 있다.
- [0070] [화학식 2] $Ni_aCo_bMe_z(OH)_2$
- [0071] 상기 화학식 2에서, Me는 알칼리 금속, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 13족원소, 14 족에서 선택되는 1이상의 원소이고, $0.5 \leq a < 1$ 이고, $0 < b < 0.5$, $0 \leq z \leq 0.01$ 이다.
- [0072] 상기 전구체는 원형성이 0.9이상 일 수 있다. 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0073] 이러한 니켈계 금속 수산화물 전구체를 사용하는 경우, 전술한 화학식 1로 표시되는 리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자가, 최종적으로 수득될 수 있다.
- [0075] 원료의 혼합물 소성 공정
- [0076] 상기 건식 혼합물의 소성 온도는 700 내지 1,050℃일 수 있다. 이러한 범위 내에서 소성할 경우, 상기 니켈계 금속 수산화물 전구체 내 Li, Ti, 및 B가 고르게 분포하여 목적인 리튬 금속 산화물 입자가 집합된 2차 입자가 형성될 수 있다.
- [0077] 다만, 상기 범위를 초과하는 경우 과소성되어 반응 불순물 발생, 거대입자가 생성 등 원하지 않는 현상이 초래될 수 있으며, 상기 범위 미만인 경우 반응이 완전히 이루어지지 않아 목적인 물질이 형성되지 않을 수 있다.
- [0079] 리튬 이차 전지
- [0080] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 전술한 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극, 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0081] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질 층은 전술한 양극 활물질, 그리고 선택적으로 바인더, 도전재, 또는 이들의 조합을 포함한다.
- [0082] 상기 리튬 이차 전지는, 25 ℃에서 Li+/Li에 대해 0.1C/0.1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 30 사이클 후 용량 유지율이 최초(100 %) 대비 98 % 이상, 50 사이클 후 용량 유지율이 최초(100 %) 대비 94 % 이상, 100 사이클 후 용량 유지율이 최초(100 %) 대비 100 % 일 수 있다.
- [0083] 또한, 25 ℃에서 Li+/Li에 대해 1C/1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 화성(Formation) 방전 용량이 190 mAh/g 이상일 수 있다.
- [0084] 이처럼 우수한 전지 성능은, 후술되는 평가예로부터 뒷받침된다.
- [0086] 이하에서는, 전술한 양극 활물질에 대한 중복되는 설명은 생략하고, 리튬 이차 전지에 포함된 나머지 구성을 설명한다.
- [0087] 상기 집전체로는 알루미늄을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 상기 바인더는 예를 들어 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등일 수 있다.
- [0089] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로, 전지에서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0090] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0091] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0092] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 조성물, 및/또는 도전재를 포함한다.
- [0093] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0094] 상기 음극 활물질과 바인더 조성물, 도전재에 대한 설명은 생략한다.
- [0095] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다. 상기 비수성 유기 용매와 리튬염은 상용되는 것이라면 제한 없이 적용될 수 있으므로 자세한 설명은 생략한다.
- [0097] 이하 본 발명의 실시예, 이에 대비되는 비교예, 그리고 이들의 평가예를 기재한다. 하기 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐이므로 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0099] **실시예 1**
- [0100] (1) 양극 활물질의 제조
- [0101] 목적하는 $\text{LiNi}_{0.8865}\text{Co}_{0.0985}\text{Ti}_{0.005}\text{B}_{0.0025}\text{O}_2$ 의 화학양론적 물비가 되게, 니켈계 금속 수산화물 전구체인 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$, 리튬 공급 물질인 LiOH, Ti 공급 물질인 TiO_2 , 및 B 원료 물질인 B_2O_3 를, 건식으로 혼합하였다.
- [0102] 건식 혼합물 총 4.0kg의 혼합물을 물라이트(mullite) 재질의 내화갑(saggar)에 충전시키고, 공기(air)분위기의 박스형 소결로에서, 소성 온도 790 조건으로 맞추어 총 10시간 동안 소성하였다. 이후, 실온까지 자연 냉각하였다.
- [0103] 이에 따라 얻어진 물질을 물질을 분쇄 분급하여, 평균 입경이 15 μm 이 되도록 하여, 실시예 1의 양극 활물질로 수득하였다.
- [0104] (2) 리튬 이차 전지(Half-cell)의 제조
- [0105] 실시예 1의 양극 활물질과 도전재(Denka black), 바인더(PVDF)의 질량비가 94:3:3 (활물질: 도전재: 바인더)가 되도록 N-메틸-2피롤리돈 용매에서 균일하게 혼합하였다.
- [0106] 상기의 혼합물을 알루미늄 호일에 고르게 도포한 후 롤프레스에서 압착하고 100 내지 200 진공오븐에서 12시간 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 상대 전극으로 Li-metal을 사용하고, 전해액으로 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC) = 1:2인 혼합용매에 1몰의 LiPF_6 용액을 액체 전해액으로 사용하여 통상적인 제조방법에 따라 반쪽 전지(half coin cell)를 제조하였다.
- [0108] **실시예 2**
- [0109] $\text{LiNi}_{0.8865}\text{Co}_{0.0985}\text{Ti}_{0.01}\text{B}_{0.005}\text{O}_2$ 로 목적하여 원료를 건식 혼합하고, 나머지는 실시예 1과 동일한 공정으로 활물질을 제조하고, 이를 포함하는 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0111] **실시예 3**
- [0112] $\text{LiNi}_{0.8865}\text{Co}_{0.0985}\text{Ti}_{0.05}\text{B}_{0.0025}\text{O}_2$ 로 목적하여 원료를 건식 혼합하고, 나머지는 실시예 1과 동일한 공정으로 활물질을 제조하고, 이를 포함하는 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0114] **비교예 1**
- [0115] $\text{LiNi}_{0.8865}\text{Co}_{0.0985}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ 로 목적하여 원료를 건식 혼합하고, 나머지는 실시예 1과 동일한 공정으로 활물질을 제조하고, 이를 포함하는 반쪽 전지를 제조하였다.
- [0117] **비교예 2**
- [0118] $\text{LiNi}_{0.8865}\text{Co}_{0.0985}\text{B}_{0.005}\text{O}_2$ 로 목적하여 원료를 건식 혼합하고, 나머지는 실시예 1과 동일한 공정으로 활물질을 제조하고, 이를 포함하는 반쪽 전지를 제조하였다.

[0120] **비교예 3**

[0121] $\text{LiNi}_{0.8865}\text{Co}_{0.0985}\text{Ti}_{0.01}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$ 로 목적하여 원료를 건식 혼합하고, 나머지는 실시예 1과 동일한 공정으로 활물질을 제조하고, 이를 포함하는 반쪽 전지를 제조하였다.

[0122] **비교예 4**

[0123] $\text{LiNi}_{0.8865}\text{Co}_{0.0985}\text{O}_2$ 로 목적하여 원료를 건식 혼합하고, 나머지는 실시예 1과 동일한 공정으로 활물질을 제조하고, 이를 포함하는 반쪽 전지를 제조하였다.

[0125] **평가예 1 (입자내부 포어 비율, 입자 치밀도)**

[0126] 측정은 SEM(scanning electron microscope/주사 전자 현미경)으로 실시하였다.

[0127] SEM은 조사된 에너지에 의해 샘플에서 산란하는 이차전자를 검출하며, 그 검출되는 양에 따라 표시되는 색소가 달라져 명암이 발생하고 그 것이 합쳐져 이미지화 되는 원리를 이용한 것이다.

[0128] 이에 따라 발생한 명암차는 포토샵 등 화소 구별 프로그램으로 색에 따른 경계를 지을 수 있고, 경계면으로 형성된 영역의 면적을 구하는 방식으로 포어와 벌크의 면적을 구할 수 있다. 통상 벌크부는 전자의 산란량이 많기 때문에 밝은 색을 띠고, 포어부는 반대로 어두운 색을 띠게 된다.

[0129] 포어부의 색은 입자가 아닌 입자 외부의 색과 가깝고 이는 이차입자의 산란이 이루어지지 않을 수록 검은 색에 가까운 것을 확인 할 수 있다.

[0130] 입자의 치밀도는, 입자에서 입자 내 포어 면적이 차지하는 비율로 알 수 있으며 측정 입자 색화소의 차이를 경계로 하여 면적을 구할 수 있는 프로그램이면 어떤 것이든 가능하다. 대표적으로 포토샵을 이용할 수 있으며 아래의 단계를 통해 구할 수 있다.

[0131] 1) 매직스틱 기능을 이용하여 입자내부에서 bulk 부를 클릭하여 벌크부의 색과 동일한 색의 영역대를 색소 허용범위를 ± 5 지정한 후 measurement log에서 산출된 면적(A)을 확인

[0132] 2) 매직스틱 기능을 이용하여 입자내부에서 포어부를 클릭하여 포어부와 동일한 색의 동일한 색의 영역대를 색소 허용범위를 ± 5 지정한 후 입자 내부에 존재하는 포어부를 모두 선택하여 measurement log에서 모든 포어면에서 합산하여 산출된 면적(B)을 확인

[0133] 3) $A/(A+B)$ 의 관계식을 통해 입자 총면적에서 포어부의 비율(C)을 확인

[0134] 도1은 실시예 2을 통해 만들어진 양극활물질 입자를 나타낸 이미지이다.

[0135] 도2는 비교예 1를 통해 만들어진 양극활물질 입자를 나타낸 이미지이다.

[0136] 도3은 비교예 4를 통해 만들어진 양극활물질 입자를 나타낸 이미지이다.

[0137] 도 1과 비교해 도 2 및 도 3은 양극활물질 내 빈공간의 비율이 높은 것을 확인 할 수 있다.

[0139] 비교예 4, 비교예 1, 및 실시예 2의 각 양극 활물질의 그 단면을 전자주사 현미경으로 관찰한 것을 확인 해보면 단일 입자 내 상대적으로 밝은 부분을 벌크 부분(bulk)의 면적을 A, 상대적으로 어두운 부분을 포어(pore) 부분의 면적을 B라고 했을 때 $A/(A+B)$ 비가 실시예 2가 가장 큰 것을 확인 할 수 있다.

[0140] 그러나, Ti만 단독 도핑된 비교예 1, 전혀 도핑되지 않은 비교예 4로 갈수록, 2차 입자 내부 공극의 크기가 커지고, 공극이 차지하는 부피가 커짐을 알 수 있다.

[0142] **평가예 2 (입자원형도)**

[0144] 하기와 같이 원형도를 구할 수 있다.

[0145] 주사형 전자 현미경 (SEM) 혹은 투과형 전자 현미경 (TEM) 으로 입자 이미지를 촬영한 후, 측정 분말의 D40이상의 Size를 가지는 입자를 Random으로 선별하여 1개의 입자에 대해,

[0146] 1) 입자의 내부 면적을 최대 포함할 수 있는 제1원을 입자 내부에 그린다.

[0147] 2) 해당입자의 최장축을 지름으로하며 제1원에 포함된 면적을 제외한 입자의 모든 면적을 포함하는 제2원을 그린다.

- [0148] 3) 제1원의 지름의 길이(α)와 제2원의 지름의 길이(β)의 비가 $(\alpha)/(\beta)$ 하여 원형도값(λ)을 구한다.
- [0149] 측정 분말에서 입자 Size를 D40이상으로 하는 이유는 Dmin 부터 D40미만의 소형입자의 경우 거의 모든 실험 샘플에 있어서 입자의 형상이 부정형으로 나타나는 경향이 있으므로 도펀트에 의한 입자 구형도의 차이를 명확히 확인할 수 없기 때문이다.
- [0150] 도펀트에 의한 입자의 구형도 차이는 전구체 합성 시 반응이 완결된 D40이상의 입자에서 확인 할 수 있다. 통상, 전구체 상태에서 반응이 완결되지 못한 입자는 부정형의 입자형태를 띠므로 이들을 소성하였을 시에도 부정형의 형태를 띠게 된다. 그러므로 전구체 상태에서 반응이 완결된 D40이상의 입자에서 평균 원형도를 구하는 것이 바람직하다.
- [0151] 또한, 이들 치밀도와 원형도는 단일 입자 단위의 파라메타이므로 분체에서 적용하기 위해서는 이러한 측정을 n 입자 개수만큼 실시한 후 n으로 나누어주어 그 평균을 구함으로써 분체적인 특성으로 적용할 수 있다.
- [0152] 이 때 n은 통상 SEM 이미지 1000배율 또는 3000배율 내에 랜덤 분포하는 입자의 총 개수면 족하며 통상 20~30개 이면 된다.
- [0153] 도 4는 실시예1의 SEM이미지이다. 입자크기가 입자크기 분포 D40이상인 입자에서 거의 모두 구형에 가까운 것을 확인 할 수 있다.

표 1

[0155]

	치밀도	원형도	BET (m^2/g)
실시예1	0.999	0.97	0.32
실시예2	0.999	0.98	0.29
실시예3	0.999	0.97	0.30
비교예1	0.968	0.98	0.69
비교예2	0.957	0.97	0.62
비교예3	0.999	0.97	0.30
비교예4	0.87	0.98	0.78

- [0157] 이에 따라, 전혀 도핑하지 않은 경우보다 Ti를 단독 도핑한 경우, 나아가 B 및 Ti를 동시 도핑한 경우, 내부 공극의 크기 및 부피가 모두 감소되어 2차 입자가 견고해짐을 알 수 있다.
- [0158] 나아가, 이처럼 견고한 2차 입자는, 전지의 충방전 사이클을 지속되더라도 그 2차 입자 구조 붕괴가 억제되고, 전기 전도 네트워크가 유지될 것인 바, 전지 용량 감소를 최소화할 수 있을 것이다.
- [0160] **평가예 2 (전지 특성 평가)**
- [0161] 실제로, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 4의 각 전지에 대해, 총 100 회 충방전을 실시하면서, 1회 충방전, 30회 충방전, 50회 충방전, 및 100회 충방전 회차에 따라 방전 용량과 용량 유지율을 평가하여, 표 1에 기록하였다.
- [0162] 단, 각각의 전지는, 25℃에서 Li+/Li에 대해 1C/1C 로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가하였다.

표 2

[0164]

	Ti	B	1st Discharge	30th Discharge	50th Discharge	100th Discharge	1st/30th 비율	1st/50th 비율	1st/100th 비율
실시예1	0.005	0.0025	210.78	208.93	199.08	169.76	99.12%	94.45%	80.54%
실시예2	0.01	0.005	200.78	208.93	199.08	173.83	99.12%	94.45%	82.47%
실시예3	0.05	0.0025	195.24	208.99	200.28	172.29	99.15%	95.02%	81.74%
비교예1	0.01		211.09	206.86	182.89	165.27	98.14%	86.77%	78.41%
비교예2		0.005	212.82	196.34	180.66	147.76	93.15%	85.71%	70.10%
비교예3	0.01	0.01	187.47	208.93	200.49	169.80	99.12%	95.12%	80.56%
비교예4			214.03	190.00	175.39	145.46	90.14%	83.21%	69.01%

[0165] * discharge 단위: mAh/g

[0167] 1) 도핑의 이점

[0168] 표 1에 따르면, 전혀 도핑하지 않은 양극 활물질을 적용한 경우(비교예 4)보다, Ti, B, 또는 이들의 조합을 도핑한 양극 활물질을 적용한 경우(실시예 1 내지 3, 및 비교예 1 내지 3), 전지의 사이클 진행에 따른 용량 유지율이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0169] 2) Ti 및 B 동시 도핑의 이점

[0170] 또한, 도핑된 양극 활물질에 있어서도, B 또는 Ti만 각각 도핑한 경우(비교예 1 및 2)보다, Ti 및 B를 동시 도핑한 경우(실시예 1 내지 3, 및 비교예 4), 50 사이클 이후 용량 유지율이 향상되는 것을 확인할 수 있다.

[0171] 구체적으로, B 도핑 비율을 0.01로 하여 단독 도핑한 비교예 1나, Ti 도핑 비율을 0.005로 하여 단독 도핑한 비교예 2보다, B 도핑 비율을 0.01로하며 Ti 도핑 비율을 0.05로 하여 동시 도핑한 실시예 2의 경우, 사이클 특성이 더욱 향상된 것이다.

[0172] 이와 관련하여, Ti 도핑 비율을 0.0001 내지 0.05로 하고, B 도핑 비율을 0.00005 내지 0.025로 하여 동시 도핑하면, 사이클 특성 향상 효과가 우수하게 발현되는 데 유리할 것으로 보인다.

[0173] 3) Ti 및 B 동시 도핑 비율 한정의 이점

[0174] 나아가, Ti 및 B 동시 도핑의 경우에 있어서도, Ti 도핑 비율을 0.01로 고정하고, B 도핑 비율을 0.005(실시예 2) 및 0.01(비교예 3)으로 각각 달리한 경우, B 도핑 비율이 높은 경우 50 사이클 후 용량 유지율은 향상되지만, 오히려 100 사이클 후 용량 유지율과 초기 용량 특성은 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[0175] B 도핑 비율이 증가할수록, 전지의 사이클 수명 특성은 향상되지만, 초기 특성은 저하될 수 있는 것이다. 이에, Ti 및 B 동시 도핑 비율을 적절히 조절하면, 전지의 사이클 수명 특성과 초기 특성을 조화롭게 향상시킬 수 있을 것이다.

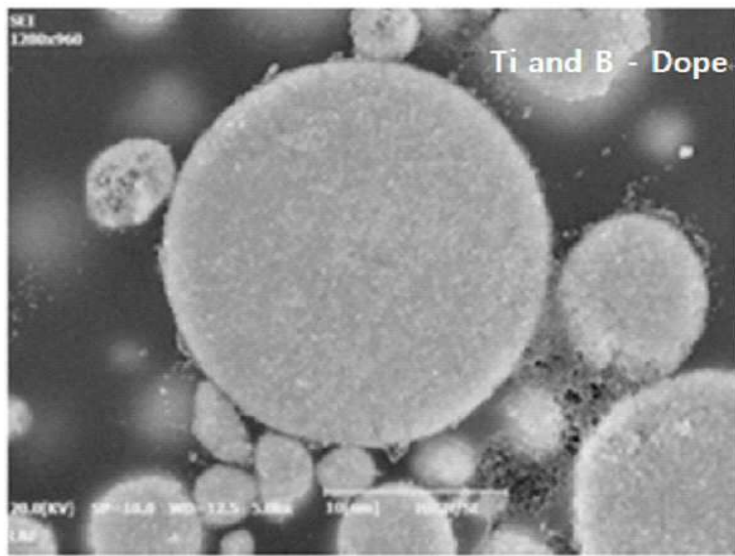
[0176] 구체적으로, 실시예 1 내지 3, 및 비교예 3을 대비해보면, B의 도핑 비율(y)에 대한 Ti의 도핑 비율(x)이 $2 \leq x/y \leq 20$ 인 실시예 1 내지 3에서, $x/y=1$ 인 비교예 2보다, 사이클 수명 특성을 극대화 하면서도 초기 특성 저하가 억제된 것으로 보인다.

[0177] 이에, B의 도핑 비율(y)에 대한 Ti의 도핑 비율(x)이 적절한 범위를 만족하는 것이 유리함을 알 수 있다.

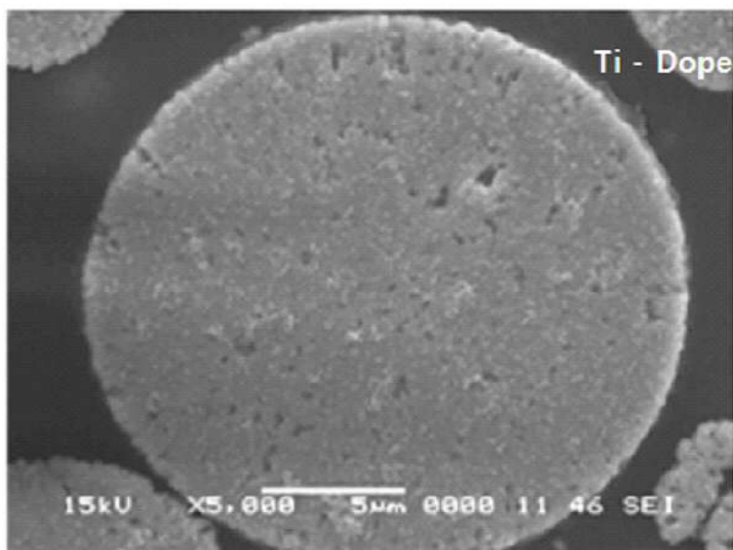
[0179] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

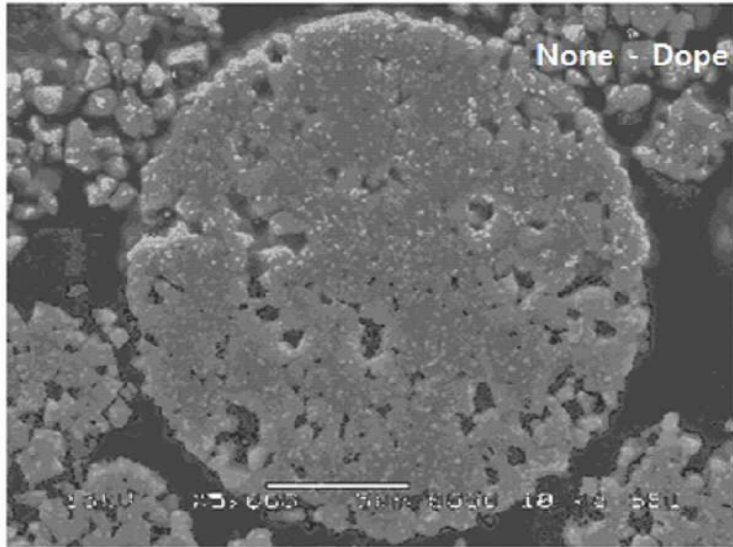
도면1



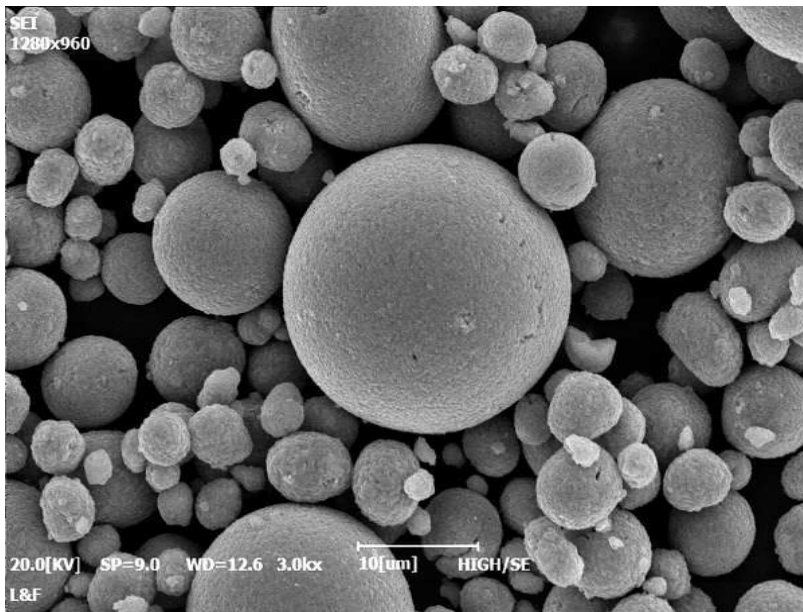
도면2



도면3



도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2항, 4항, 12항

【변경전】

2차 입자의 BET 값은

【변경후】

2차 입자의 BET 비표면적 값은