



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월07일
 (11) 등록번호 10-1826612
 (24) 등록일자 2018년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
 H01M 4/525 (2013.01)
 H01M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-0070726
 (22) 출원일자 2017년06월07일
 심사청구일자 2017년06월07일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101313575 B1*
 KR101702798 B1*
 KR1020000029966 A*
 KR1020170050677 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 10 항

심사관 : 황인선

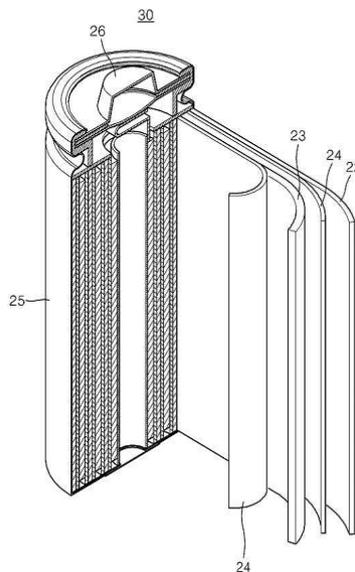
(54) 발명의 명칭 양극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

양극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 대한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되고, I003/I104 비율이 1.6이상이고, 하기 수학식 1로 표시되는 R-factor 값은 0.40 내지 0.44이고, c축격자정수 (c)과 a축격자 정수 (a)는 $3(a)+5.555 \leq (c) \leq 3(a)+5.580$ 를 만족하는 것인 양극 활물질을 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1

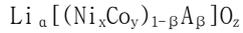


[수학식 1]

$$R\text{-factor} = (I102 + I006) / (I101)$$

I003, I006, I101, I102, 및 I104는 CuK α 선을 이용한 X선 회절 분석에 의한 (003), (006), (101), (102), 및 (104)면의 회절 피크의 강도이고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.75 \leq x \leq 0.95$, $0.03 \leq y \leq 0.25$, $0 < \beta \leq 0.2$, 및, $1.9 \leq z \leq 2.1$ 이고, A는 도펀트 금속 원소이며, A의 평균 산화수 N은 $3.05 \leq N \leq 3.35$ 이다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/446 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

우주형

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

기여율 1/1

주관기관 엘앤에프신소재

연구기간 2010.09.01~2019.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되고,

I003/I104 비율이 1.6이상이고,

하기 수학식 1로 표시되는 R-factor 값은 0.40 내지 0.44이고,

c축격자정수 (c)과 a축격자 정수(a)는 $3(a)+5.555 \leq (c) \leq 3(a)+5.580$ 를 만족하는 것인 양극 활물질:

[수학식 1]

$$R\text{-factor} = (I102 + I006) / (I101)$$

I003, I006, I101, I102, 및 I104는 CuK α 선을 이용한 X선 회절 분석에 의한 (003), (006), (101), (102), 및 (104)면의 회절 피크의 강도이고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.75 \leq x \leq 0.95$, $0.03 \leq y \leq 0.25$, $0 < \beta \leq 0.2$, 및, $1.9 \leq z \leq 2.1$ 이고,

A는 도펀트 금속 원소이며, A의 평균 산화수 N은 $3.05 \leq N \leq 3.35$ 이고,

상기 A에서 Mn은 제외된다.

청구항 2

하기 화학식 1로 표시되고,

I003/I104 비율이 1.6이상이고,

하기 수학식 1로 표시되는 R-factor 값은 0.40 내지 0.44이고,

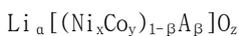
c축격자정수 (c)과 a축격자 정수(a)는 $3(a)+5.555 \leq (c) \leq 3(a)+5.580$ 를 만족하는 것인 양극 활물질:

[수학식 1]

$$R\text{-factor} = (I102 + I006) / (I101)$$

I003, I006, I101, I102, 및 I104는 CuK α 선을 이용한 X선 회절 분석에 의한 (003), (006), (101), (102), 및 (104)면의 회절 피크의 강도이고,

[화학식 1]



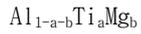
상기 화학식 1에서,

$0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.75 \leq x \leq 0.95$, $0.03 \leq y \leq 0.25$, $0 < \beta \leq 0.2$, 및, $1.9 \leq z \leq 2.1$ 이고,

A는 도펀트 금속 원소이며, A의 평균 산화수 N은 $3.05 \leq N \leq 3.35$ 이고,

상기 A는 하기 화학식 2로 표시되는 것인 양극 활물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

$0.515 \leq a+b \leq 0.816$, $0.0809 \leq a \leq 0.315$, 및 $0 \leq b \leq 0.170$ 이다.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

$0.88 \leq x \leq 0.92$, 및 $0.08 \leq y \leq 0.12$ 인 것인 양극 활물질.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 도펀트 A의 함량은,

활물질 전체 중량 기준 12,000ppm 이하인 것인 양극 활물질.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 도펀트 A의 함량은,

활물질 전체 중량 기준 10,000ppm 이하인 것인 양극 활물질.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양극 활물질을 포함하는 코인셀의 (Li/Li^+) 4.3V에서의 포메이션 방전 용량은 200mAh/g 이상인 것인 양극 활물질.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양극 활물질을 포함하는 코인셀의 (Li/Li^+) 4.3V 충방전 시, 50번째 cycle에서 방전용량 180 mAh/g 이상인 것인 양극 활물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질을 포함하는 코인셀의 (Li/Li^+) 4.3V 충방전 시, 1번째 사이클 용량 ÷ 50번째 사이클 용량 비가 95%이상인 것인 양극 활물질.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 양극 활물질의 그레인(grain) 크기는 옹그스트롱 단위로 500이상 및 550이하인 것인 양극 활물질.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 양극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, AV기구나 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 주목 받고 있다. 그러나 이 재료는 충전 시의 열안정성 및 충방전 사이클 내구성이 떨어지기 때문에, 한층 더 특성 개선이 요구되고 있다.

[0005] 즉 LiNiO_2 는 리튬을 뽑아 냈을 때 Ni^{3+} 가 Ni^{4+} 가 되어 안테라 변형을 일으켜 Li를 0.45뽑아 낸 영역에서 Li를 추가로 뽑아 내면 단사(單斜)정에서 육방정계로 결정 구조가 변화한다.

[0006] 따라서 충방전 반응을 반복함으로써 결정 구조가 불안정하게 되어 사이클 특성이 나빠진다

[0007] 이 문제를 해결하기 위해, LiNiO_2 의 Ni의 일부에 Co 및 Al를 첨가한 재료의 연구가 이루어져 왔지만, 아직도 이러한 문제를 해결한 재료는 얻어지지 않고 있으며, 보다 결정성이 높은 Li-Ni계 복합 산화물이 요구되고 있다.

[0008] 이러한 이유로 고용량화, 결정자 사이즈의 제어, 결정 구조의 안정화, 열안정성 등의 제반 특성 개선을 위해 LiNiO_2 분말에 대해서 다양한 연구가 이루어지고 있다.

[0009] 예를 들면,

[0010] 1. 충전에 의해 Li이 빠진 Li-Ni복합 산화물에 있어서 4가의 Ni량이60% 이하가 되도록 조성을 제어하고 열안정성을 개선하는 기술(특허문헌 1),

[0011] 2. Li-Ni복합 산화물의 Ni 일부를 Co와 Al, Mn를 포함한 금속종 중에서 선택된 적어도 1종의 원소로 치환하고 소성 후에 과도한 Li의 제거를 함으로써 사이클 특성이나 열안정성, 저장 특성을 개선하는 기술(특허문헌 2),

[0012] 3. Li-Ni복합 산화물에 B 및 P의 적어도 1종의 원소 산화물을 함유시키고 결정자 사이즈를 제어하고 열안정성을

개선하는 기술(특허문헌 3),

- [0013] 4. Li-Ni복합 산화물의 Ni 일부를 Co 및 Al로 치환함으로써 결정 구조를 안정화시키는 기술(특허문헌 4) 등이 알려져 있다.
- [0014] 즉 특허문헌 1에 기재된 기술은 충전에 의해 75% 만큼 Li이 탈리된 Li-Ni복합 산화물에 있어서 4가의 Ni량이 60% 이하가 되도록 원래의 Li-Ni복합 산화물의 조성을 제어하고 열안정성을 개선하는 기술이다. 그러나 4가의 Ni량이 60% 이하로 하기 위해 Ni의 상당부분을 Co 및 Mn로 치환하고 있기 때문에, 고용량화를 달성하려면 충전 전압을 올릴 필요가 있고, 전압 상승에 따른 전지 내부 환경 변화에 대응하기 위해 표면처리 등 추가적인 조치가 필요하게 된다. 때문에 Li-Ni복합 산화물을 얻는 최적의 방법이라 말하기 어렵다.
- [0015] 또한 특허문헌 2에 기재된 기술은 Li-Ni복합 산화물의 Ni 일부를 Co와 Al, Mn를 포함한 금속종 중에서 선택된 적어도 1종의 원소로 치환하고 소성 후에 상당량의 Li을 제거를 함으로써 사이클 특성이나 열안정성, 저장 특성을 개선하는 기술이다. 그러나 Li의 제거 처리는 용량 저하를 일으켜, 높은 방전 용량을 기대하는 Li-Ni복합 산화물의 제조 방법으로서 충분하다고는 말하기 어렵다. 게다가 수세에 의해 Li의 제거 처리를 함으로써 Li-Ni복합 산화물의 비표면적이 증대되어, 고온 충전 시에 전해액과의 반응이 촉진되기 때문에, 입자와 전해액과의 부반응을 일으키는 면적이 증가하게 되고 특허문헌 1과 같이 활물질 단계에서 추가적인 조치가 필요해 진다.
- [0017] 또한 특허문헌 3에 기재된 기술은 Li-Ni복합 산화물에 B 및 P의 적어도 1종의 원소 산화물을 함유시키고 열안정성을 개선하는 기술이지만 B 및 P와 같은 충방전 반응에 관여하지 않는 원소의 첨가는 결정 구조의 혼란이나 용량 저하를 일으키기 때문에, 높은 방전 용량을 얻는 방법으로서 충분하다고는 말하기 어렵다. 또한 소성 온도가 낮기 때문에 결정자 사이즈가 작고 발열 피크가 낮은 온도로 위치하고 있어, 또한 결정자 사이즈가 작은 경우, Li-Ni복합 산화물의 비표면적이 증대되어 버려, 고온 충전 시에 전해액과의 반응이 촉진되기 때문에, 이 또한 이러한 문제에 개선을 위해 추가적인 조치가 필요해 지므로 Li-Ni복합 산화물을 얻는 방법으로서 충분하다고는 말하기 어렵다.
- [0018] 또한 특허문헌 4에 기재된 기술은 Li-Ni복합 산화물의 Ni 일부를 Co 및 Al로 치환함으로써 결정 구조를 안정화시키고 고용량화와 고출력화를 가능하게 하는 기술이다. 리트 벨트 해석에 의한 결정 중의 Li사이트의 Li자리 점유율을 98.5% 이상, 메탈 사이트의 메탈자리 점유율 95% 이상, 및 98% 이하로 하고, 전지 용량과 출력 특성 향상을 목적으로 하고 있지만, 사이클특성 개선을 도모한 것이 아니다.
- [0020] [특허문헌1] 일본특개2006-107845호 공보
- [0021] [특허문헌2] 일본특개2010-064944호 공보
- [0022] [특허문헌3] 일본특개2001-076724호 공보
- [0023] [특허문헌4] 일본특개2008-218122호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0025] 높은 방전용량과 더불어 결정 구조가 안정적이며, Li 사이트로의 Ni²⁺의 혼입이 조절된 Li-Ni계 복합 산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0027] 본 발명의 일 구현예에 따른, 양극 활물질의 일 예시인 Li-Ni복합 산화물 입자 분말의 조성은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029] $Li_a[(Ni_xCo_y)_{1-\beta}A_\beta]O_z$
- [0030] 상기 화학식 1에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.75 \leq x \leq 0.95$, $0.03 \leq y \leq 0.25$, $0 < \beta \leq 0.2$, 및 $1.9 \leq z \leq 2.1$ 이다.
- [0031] 또한, A 는 도펀트로서 Al, Ti, 및/또는 Mg의 조합이며 이들의 총함유량이 12,000ppm 이하일 수 있다. 보다 구

체적으로, 10,000ppm 이하일 수 있으며, 적어도 7,000 ppm 이상일 수 있다. 상기 범위 보다 적게 도펀트가 포함되는 경우, 도펀트로서의 결정구조 안정화의 효과를 기대하기 어렵다.

- [0032] α 가 0.95 보다 작은 경우에는 Ni가 Li상으로 혼입하기 쉽고 리튬 사이트의 메탈자리 점유율이 커져, 높은 전지 용량의 Li-Ni복합 산화물을 얻을 수 없다. 또한 α 가 1.1보다 큰 경우에는 메탈 사이트로의 Li의 혼입이 많아져, 메탈 사이트에서 내쫓아진 Ni가 Li상으로 혼입하고 리튬 사이트의 메탈석 점유율이 커진다. α 는 바람직하게는 $1.00 \leq \alpha \leq 1.1$, 보다 바람직하게는 $1.00 \leq \alpha \leq 1.05$ 이다.
- [0033] 상기 화학식 1에 있어서 y는 본 복합 산화물의 필수 성분인 Co의 함유 비율을 나타낸다. y가 상기한 범위에 있는 리튬 함유 복합 산화물은 구조적으로 안정적이다. 한편, Co의 함유 비율이 높아져, Ni에 대한 Co mol비가 높아지면, Ni가수가 낮아질 우려가 있다. 따라서 y는 0.25 이하가 바람직하고 0.1 이하가 또한 바람직하다.
- [0034] y가 0일 경우에는 Ni^{3+} 가 Ni^{4+} 가 되는 안테라 변형을 억제하지 못하고, 초기 충방전 사이클의 충방전 효율이 저하한다. 또한 y가 0.25보다 큰 경우에는 초기 충방전 용량의 저하가 현저해지며, 또한 금속 비용이 높은 코발트 함유량이 증가하기 때문에, $LiCoO_2$ 보다 금속 비용이 저렴하다고 하는 Li-Ni복합 산화물의 장점이 적어진다. y는 바람직하게는 $0.03 \leq y \leq 0.25$, 보다 바람직하게는 $0.03 \leq y \leq 0.15$ 이다.
- [0035] z는 본 복합 산화물에 포함되는 산소의 함유 비율을 나타낸다. z가 1.9~2.1의 범위에 있으면 리튬 함유 복합 산화물의 결정 구조를 안정적으로 할 수 있다.
- [0036] β 가 0.2보다 큰 경우에는 양극 활물질의 충방전 용량이 현저하고 저하하고 충방전 용량이 큰 Li-Ni복합 산화물의 장점이 적어진다. β 는 바람직하게는 $0.0001 \leq \beta \leq 0.20$, 보다 바람직하게는 $0.0002 \leq \beta \leq 0.15$ 이다.
- [0038] 본 발명의 실시양태에 있어서 결정구조의 특징적인 부분은 c축과 a축의 관계로 나타낼 수 있다.
- [0039] R-3 m의 결정 구조는 전이 금속을 중심으로 한 전이 금속-산소 팔면체 층이 리튬을 사이에 두고 적층하는 구조이다. a축방향의 격자 정수는 전이 금속-전이 금속 간의 거리와 리튬-리튬 간 및 산소-산소 간 거리의 작용에 의해 정해지며, c축방향의 격자 정수는 전이 금속-산소-리튬-산소가 적층하는 층형 3개분이 기여하고 있다.
- [0040] 여기서 결정 구조의 전이 금속 사이트에 들어가는 각 전이 금속의 비율이 다를 경우나 과도하게 더해진 리튬이 전이 금속 사이트에 존재할 경우에는 각 원소의 이온 반경의 차이 또는 전이 금속의 가수 변화에 따른 이온 반경의 변화에 의해 전이 금속-전이 금속 간 거리와 전이 금속-산소 간 거리가 변화하기 때문에 각각의 격자 정수가 변화한다.
- [0041] 따라서, R-3m에서의 이상적인 결정 구조는 전이 금속(Me)과 Li의 양비(Li/Me) 및 전이 금속 이외 추가적으로 첨가되는 도펀트 원소에 의해 바뀔으로써, 기본적으로 c축의 격자 정수는 a축의 격자 정수 3배를 초과하여야 하고 상기 Li의 양비(Li/Me) 및 전이 금속 이외 추가적으로 첨가되는 도펀트에 의해 추가적인 상수값 범위 내에서 조정된다.
- [0042] 이를 통해 Ni의 함량 증가에 따른 c축과 a축의 관계에 대한 최적 또는 고유의 범위를 나타낼 수 있으며 본 발명의 일 구현예에서는 $3(a)+5.555 \leq (c) \leq 3(a)+5.580$ (이때 (a)는 a축의 격자상수, (c)는 c축의 격자 상수)로서 표현된다.
- [0043] 상기 범위 내의 결정 구조를 가지는 리튬 함유 복합 산화물에서는 층형 구조의 리튬층 내에서 Li가 확산하기 쉬워진다고 생각된다. a축의 격자 정수와 c축의 격자 정수가 상기한 관계를 만족하면 Li의 확산 저항이 낮아진다.
- [0044] 평균산화수의 범위는 특정한 전지요구성능에 대응하기 위해 도펀트로서 전이금속 또는 반금속의 첨가 시 같은 족 원소를 동시에 첨가하는 경우 이들의 산화상태를 기반으로 이들의 함량을 제한하고자 제시한 것이다.
- [0045] 가령 Ti, Zr은 같은 족이며, 동일하게 4가의 산화상태를 갖더라도 원자량의 차이로 인해 동일한 양을 투입하더라도 몰비율에서 차이를 보인다. 이 때 이들의 함량을 산화상태 기준으로 제한한다는 의미이다.
- [0046] 이 때 산화수는 Ni, 및 Co이외 도펀트로 첨가되는 모든 원소의 평균의 값으로 하며, 본 명세서에서는 이를 도펀트의 평균산화수로 명명한다.
- [0047] 평균산화수의 조정은 기본적으로 3가 원소의 함유량으로 이루어지며 추가적으로 함유되는 4가 및 2가원소로 추가적인 조정이 이루어진다.
- [0048] 이 때 평균산화수는 4가의 함유량이 2가의 함유량 보다 크기 때문에 평균산화수(N)이라 할 때 $3 < N$ 가 성립한다.

- [0049] 이는 4가원소를 통한 입자물성의 조정을 이룬 후 2가 원소로 부가조정을 하는 것을 의미하며 이 때 2가는 극소량 첨가될 수 있다.
- [0050] 본 발명에서 요구하는 전지의 성능은 Ni75이상의 리튬니켈계산화물을 4.3V로 충방전을 반복했을 때 50사이클 시 방전용량 및 용량유지율이며, 상기 요구 항목을 만족하기 위해서는 상기 산화수 조건을 만족해야한다.
- [0051] 상기 3가원소의 일례로 Al과 B을 들 수 있다.
- [0052] Al은 Li-Ni 산화물의 충방전 반복 시 산소의 탈리를 억제시켜주는 원소로서 알려져있다. 그러나 함량에 관해서는 조성 및 용도에 따라 그 범위를 달리하므로 본 발명의 경우 다른 조성, 특히 Ni의 함량이 다른 조성에서 적용되던 범위를 그대로 차용할 경우 지나친 비용량 감소로 이어질 수 있다.
- [0053] 그러므로 적절한 함량비로 조절될 필요가 있다. 그러나, Ni-Co 를 전이금속으로 하는 산화물 계에 있어서 필수적으로 포함되며 Al의 함량비의 조절은 다른 도펀트의 함량 조절보다 우선적으로 고려된다.
- [0054] B은 입자의 치밀화에 관계하는 것으로 확인되며 더불어 Ti과 동시에 함유될 때 양이온 혼합 (Cation Mixing)에 관여하는 것으로 확인된다. 일례로 B또는 Ti의 단독 도핑 시보다 동시에 도핑하였을 때 (Cation Mixing)에 관여하는 정도는 바람직하지 않은 방향으로 더 강해진다.
- [0055] 이러한 이유 때문에 B이 Ti과 동시에 사용 시 그 양은 극도로 섬세히 조절될 필요가 있다.
- [0056] 상기 4가 원소의 일례로 Ti과 Zr을 들 수 있다.
- [0057] Ti은 입자의 치밀화에 관여하는 것으로 확인된다. Zr은 Ti과 함께 도펀트로 적용될 때 (003)/(104)의 비율이 양이온 혼합을 억제하는 방향으로 역할을 하는 것으로 확인된다.
- [0058] 상기 2가 원소로의 일례로 Mg를 들 수 있다.
- [0059] Mg은 도펀트로 첨가 시 양이온 혼합에 관련하여 우수한 개선효과를 보임이 확인된다. 그러나, Mg은 입자의 크기를 성장시키는 작용을 하며 동시에 입자 내부에 공극율을 높이는 작용을 한다.
- [0060] 공극율이 높아짐에 따라 바람직한 방향으로 경향을 이루는 전지성능에서는 Mg의 함량을 높이는 방향이 좋으나, 본 발명의 일 구현예에서는 공극율이 낮은 방향을 바람직한 방향으로 여기므로 그 함량을 최소화한다.
- [0061] 상기와 같은 각 원소별 작용을 고려하였을 때 최적의 평균산화수N의 범위는 $3.05 \leq N \leq 3.35$, 보다 구체적으로 $3.1 \leq N \leq 3.3$ 이다.
- [0062] 이 때, 적절한 도펀트는 3가로 Al, 및/또는 B이고, 4가로 Ti, 및/또는 Zr이고, 2가로 Mg인 것이 바람직하다.
- [0063] 평균산화수의 제한은 산화상태가 다른 원소들의 함유량으로 정해지나, 이는 하기와 같은 입자 물성의 효과의 확보를 목적으로 한다.
- [0065] 1. 입자의 치밀도
- [0066] 상기에 언급한 문제점들, 특히 LiNiO₂에 대한 안전성과 관련된 문제점들을 개선하기 위해, 다양한 도핑 원소들, 예를 들어, 전기화학적으로 불활성인 이온, 예컨대 Mg²⁺, 및 Ti⁴⁺ 가 도입되었다(예를 들어, US 6,794,085 B2 참조).
- [0067] 그러나 이러한 도핑 전략은 종종 실제 전지에서 입자치밀도에 대한 고려가 되지 않아 비용량 감소와 파워 저하를 초래하며, 최종 용도에 바람직하지 않다.
- [0068] Li-Ni계 화합물에서 비용량의 증가를 위해서는 Li의 가역적인 탈리량이 증가하여야 한다.
- [0069] 그러나 Li의 가역적인 탈리의 증가는 충방전 사이클 시 결정부피의 변화를 촉진하며 이 것이 반복적으로 이루어질 경우 단일 입자가 견딜 수 없는 응력을 유발시키며 전극내에서 입자의 파괴현상을 초래한다.
- [0070] 이러한 입자 파괴현상은 전극 내에서 전기적 접촉 손실을 유발시키며, 이는 전지의 수명 열화의 궁극의 원인이 된다.
- [0071] 이러한 문제를 해결하기 위해 본 발명에서는 입자의 치밀화를 제시한다. 본 발명의 일 구현예에서 특이한 점은 입자의 치밀화를 위해 도펀트를 사용한다는 점이고, 종래의 방법과 상이한 점은 비용량의 감소를 최소화한 점을

들 수 있다.

- [0072] 종래의 기술에서는 입자의 치밀화를 위해 KR 2016-0123406 에서는 Ba의 제시하고 있으나 Ba 사용에 의한 초기 비용량 감소에 대한 해결책은 제시되지 않고 있으며, KR 2015-0015141은 Ti의 치환에 대해 언급하고 있으나 Ni 함량이 75%이상인 Li의 가역적인 탈리량 증가를 최대한으로 끌어올린 Ni-rich에 대한 올바른 사용예가 제시되지 않아 Ti과 입자치밀도의 연관성의 참고할 만한 사항이 발견되지 않는다.
- [0074] 2. c축과 a축의 비율
- [0075] R-3m의 결정 구조는 전이 금속을 중심으로 한 전이 금속-산소 팔면체층이 리튬을 사이에 두고 적층하는 구조이다. a축방향의 격자 정수는 전이 금속-전이 금속 간의 거리와 리튬-리튬 간 및 산소-산소 간 거리의 작용에 의해 정해지며, c축방향의 격자 정수는 전이 금속-산소-리튬-산소가 적층하는 층형 3개분이 기여하고 있다.
- [0076] 여기서 결정 구조의 전이 금속 사이트에 들어가는 각 전이 금속의 비율이 다를 경우나 과도하게 더해진 리튬이 전이 금속 사이트에 존재할 경우에는 각 원소의 이온 반경의 차이나 전이 금속의 가수 변화에 따른 이온 반경의 변화에 의해 전이 금속-전이 금속 간 거리와 전이 금속-산소 간 거리가 변화하기 때문에 각각의 격자 정수가 변화한다.
- [0077] 따라서, R-3m에서의 이상적인 결정 구조에서는 전이 금속들 간의 비율이나 Li와 금속 성분의 함량(MT)의 비 (Li/MT)의 변화, 추가되는 도펀트의 종류 및 함량에 의해 c축의 격자 정수는 a축의 격자 정수 3배에 비례해 변화한다고 생각된다.
- [0078] 또한 a축의 격자 정수 3배와 c축의 격자 정수 차이가 소정 크기의 결정 구조를 가지는 리튬 함유 복합 산화물에서는 층형 구조의 리튬층 내에서 Li가 확산하기 쉬워진다고 생각된다.
- [0079] 본 발명의 일 구현예에서는 최적의 성능 발현시 a축의 격자상수는 2.780에 수렴하고, c의 격자상수는 14.191에 수렴한다. 이 때 a축의 격자상수를 (a)로 하고, c의 격자상수를 (c)로 할때, $3(a)+5.555 \leq (c) \leq 3(a)+5.580$ (a축의 격자상수는 2.780이상)의 관계를 만족한다.
- [0080] 위 관계는 본 발명상의 Ni75%이상의 Li-Ni산화물의 성능 발현을 위해 고유한 수치로 나타난 것이며, 실시예로 확인 결과 이 수치 외의 실시예 있어서는 모든 성능항목을 만족한 사례는 발견되지 않았다.
- [0082] 3. I003/I104의 비율
- [0083] 일반적으로 양극 활물질이 리튬 과잉상을 포함하지 않는 층형 삽입형 결정 구조일 경우 전이 금속 층에 포함되는 전이 금속과 리튬 층에 포함되는 리튬의 치환(이하, 「양이온 믹싱」이라고 한다.)가 일어나면 전지 특성이 저하한다고 생각되고 있다.
- [0084] 양이온 믹싱의 지표 하나로서는 XRD 측정 결과의 피크 강도비 I003/I104를 이용할 수 있고 일반적으로 I003/I104가 클 수록 양이온 믹싱이 적은 것을 나타낸다.
- [0085] 층형 삽입 구조 리튬 전이 금속 복합 산화물의 결정성을 나타내는 파라미터로서 본 기술에서는 CuK α 선을 이용한 X선 회절 분석에 의한(003) 면의 회절 피크의 강도 I003와 (104) 면의 회절 피크의 강도 I104와의 강도비 I003/I104를 채용한다.
- [0086] (003) 면의 회절 피크는 층형 삽입 구조 고유의 것인데 대해, (104) 면의 회절 피크는 층형 삽입 구조뿐만 아니라 입방 삽입 구조에서도 추려진다.
- [0087] 따라서, 그 강도비 I003/I104가 클 수록 삽입 도메인이 적고 층형 삽입 구조의 단일상에 가까워진다. 즉 결정성이 양호해진다.
- [0088] 본 발명의 일 구현예인 리튬 전이 금속 복합 산화물의 경우, 이 파라미터를 이용하면, I003/I104가 1.6 이상이며 1.8이하가 되는 것을 필요로 한다. 1.6 미만일 경우는 양극 활물질로 이용한 리튬 이차전지의 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시키게 된다. 반대로 1.8을 초과하면 도펀트의 첨가량이 과대하였음을 의미하므로 초기용량 저하 요인이 된다.
- [0089] 또한, 상기 강도비 I003/I104는 첨가되는 도펀트 원소에 달라짐을 확인하였다. 특히 Mg 등 특정 원소에 의해 그 영향도가 커 해당 원소를 적용하고자 할 경우 다른 디메리트 현상을 고려하여 함량을 최적화해야 함을 발견하였으며, 이는 상기 도펀트 산화수 영역인 $3.05 \leq N \leq 3.35$ 에서 실시가 이루어질 때 가장 안정적인 성능을 나타내었다.

[0091] 4. Grain size

[0092] 본 실시형태에 있어서 Grain Size에 관해서 설명한다.

[0093] 본 발명 내에서의 Grain Size는 단위격자(Unit cell 또는 Crystallite)의 Size를 의미하며, 하기의 Sherrer 식에 의하여 계산된 값으로 나타낸다.

[0094] [Sherrer 식]

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

[0095]

[0096] τ : 결정의 크기

[0097] K: 결정에 따른 상수 (0.89)

[0098] λ : 입사 X 선 파장

[0099] β : FWHM

[0100] θ : 피크의 Bragg 각

[0102] 본 발명의 일 구현예에서 grain size는 도펀트 원소의 조합에 의해 최적의 범위가 형성된다. 본 발명의 실시예를 통해 확인한 바로는 grain size는 Ti과 B에 증량에 의해 감소되는 방향으로 진행되며, Mg에 증량 의해 증가하는 방향으로 진행된다.

[0103] 이는 입자의 치밀도 및 I003/I104비율을 최적화를 위해 도펀트 원소를 조정한 것과 관련이 있다.

[0104] 본 발명의 실시예를 통해 확인한 바로는 용그스트롱 단위로 500이상 및 550이하 일 때 최적의 성능을 발현하였다. 본 발명의 실시양태에 있어서 도펀트 원소의 특징적인 부분은 도펀트 종류 및 비율의 관계로 나타낼 수 있다. 본 발명에서는 도펀트로서 Ti, Al, 및 Mg을 포함할 수 있다.

[0106] 상기 도펀트 균은 용량 및 입자치밀도, 결정구조 안정성 측면에서 각각 원소의 함량을 고려해야 한다.

[0107] 특히 Al의 경우 산소 탈리 제어를 통한 결정구조 안정성에 기여하는 정도가 높기 때문에 필수적으로 포함되어야 하며 기대하는 수준의 결정구조 안정성을 확보하기 위해서는 전이금속 함량 기준으로 적어도 3000ppm 이상 도펀트 상태로 존재하여야 한다.

[0108] 또한, 입자의 치밀도 향상을 위해 Ti이 포함되어야 한다. 입자의 단면을 전자주사현미경(SEM) 촬영 결과 Ti의 첨가에 따른 입자 내부의 공극이 제어되는 현상이 관찰되며, 이는 Ti가 1차 입자성장에 관여하는 것에 기인한 것으로 생각된다. 실시예에서 확인 결과 Ti의 함유량에 따라 입자의 치밀도가 증가하며, 이는 입자 단면 상에서 공극이 점차 감소하는 것으로 확인 할 수 있다. 이는 충방전 사이클 반복 시 수반되는 결정내 스트레스를 감내하는 정도와 연결되며 결과적으로 이러한 치밀도의 상승은 사이클과 정비례관계인 것으로 확인된다.

[0109] 그러나, 본 발명과 같이 Ni이 과량 함유된 조성의 경우 Ti의 용량감소 민감도 즉, 도펀트로서 Ti의 함량증가에 따른 용량감소율은 Al보다 큰 것으로 확인되었다.

[0110] 또한, 입자의 양이온 혼합현상의 방지를 위해 Mg이 포함되어야 한다. 분말을 XRD(X-Ray Diffraction) 측정하여 각 샘플의 결정구조 인자를 비교한 결과 Mg이 일정량 포함된 샘플에서 수명특성에 유리한 방향으로 결과가 나타났다. 상기 결정구조 인자는 I003/I104, c축/a축비율 등을 들 수 있다. 그러나, Mg의 용량감소민감도는 다른 도펀트 원소보다 커서 가장 적은 비율로 함유되어야 함을 확인하였다.

발명의 효과

[0112] 결정구조 안정성 및 용량 및 수명 특성이 우수한 전지 특성을 갖는 양극 활물질과 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0113] 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0115] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략도이다.
- 도 2는 대표적인 도펀트의 함량 범위의 모식도이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 산화수와 사이클 용량 유지율의 관계를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0116] 이하, 본 발명의 구현예들을 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0118] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은, 전술한 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0119] 상기 양극 활물질과 관련된 설명은 전술한 바와 같기 때문에 생략하도록 한다.
- [0120] 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0121] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 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 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0122] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0124] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0125] 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.
- [0126] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0127] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0128] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0129] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

- [0130] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0131] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 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 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0133] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0134] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0136] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0138] 상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있으며, 상기 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 적합하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 그 조합물중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이여도 무방하다. 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 인 것을 사용한다.
- [0139] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0140] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰스이드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0141] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0142] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, 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, 할로겐화물, 황산염, 규산염 등이 사용될 수 있다.
- [0143] 상기 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 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, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등의 물질을 하나 이상 사용할 수 있다.
- [0144] 리튬 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에

따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 또한 리튬 일차 전지 및 리튬 이차 전지 모두 가능하다.

[0145] 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0146] 도 1에 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

[0147] 도 1을 참조하여, 상기 리튬 전지(30)는 양극(23), 음극(22) 및 상기 양극(23)과 음극(22) 사이에 배치된 세퍼레이터(24)를 포함한다. 상술한 양극(23), 음극(22) 및 세퍼레이터(24)가 와인딩되거나 접혀서 전지 용기(25)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 용기(25)에 전해질이 주입되고 봉입 부재(26)로 밀봉되어 리튬 전지(30)가 완성될 수 있다. 상기 전지 용기(25)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

[0148] 상기 리튬 전지는 기존의 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 용도 외에, 전기차량(Electric Vehicle)과 같은 고용량, 고출력 및 고온 구동이 요구되는 용도에도 적합하며, 기존의 내연기관, 연료전지, 슈퍼커패시터 등과 결합하여 하이브리드차량(Hybrid Vehicle) 등에도 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬전지는 고출력, 고전압 및 고온 구동이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.

[0150] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0152] **실시예: 양극 활물질의 제조**

[0153] 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 9의 목적하는 양극 활물질을 얻기 위해 니켈계 금속 수산화물 전구체인 Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)₂, 및 리튬 공급 물질인 LiOH을 랩 믹서로 건식으로 혼합하였다.

[0154] 다음으로 추가적으로 각 실시예 및 비교예에 따라 Ti 공급 물질인 TiO₂, 및 B 원료 물질인 B₂O₃ 를, Mg 원료물질인 Mg(OH)₂ 를, Al 원료물질은 Al(OH)₃, 및 Zr 원료 물질인 ZrO₂을 건식으로 균일하게 혼합하였다.

[0155] 건식 혼합물 총 4.0kg의 혼합물을 물라이트(mullite) 재질의 내화갑(saggar)에 충전시키고, 공기(air)분위기의 박스형 소결로에서, 승온 6.56hr, 유지 16.88hr, 냉각 6.56hr (Total 30hr 소성 온도 755℃ 조건)으로 총 30시간 동안 소성하였다.

[0156] 제조된 활물질의 구체적인 도펀트 함량은 하기 표 1과 같다.

표 1

[0158]

	Doping contents (ppm, 활물질 전체 증량 기준)						도펀트 A ratio (ppm, 활물질 전체 증량 기준)						평균 산화수
	Al	B	Mg	Ti	Zr	total	Al	B	Mg	Ti	Zr	total	
비교예1	0	0	0	0		0							-
비교예2				5000		5000	0.000	0.000	0.000	1.000	0.000	1.000	4.00
비교예3	5000					5000	1.000	0.000	0.000	0.000	0.000	1.000	3.00
비교예4	5000	0	0	500		5500	0.956	0.000	0.000	0.044	0.000	1.000	3.04
비교예5	5000	0	2000	5000		12000	0.525	0.000	0.233	0.241	0.000	1.000	3.01
비교예6	5000	0	3000	5000		13000	0.470	0.000	0.313	0.216	0.000	1.000	2.90
비교예7	10000	0	500	5000		15500	0.778	0.000	0.043	0.179	0.000	1.000	3.14
비교예8	5000	0	1000	1000		7000	0.761	0.000	0.169	0.070	0.000	1.000	2.90
비교예9	10000	0	200	2000		12200	0.898	0.000	0.020	0.083	0.000	1.000	3.06
실시예1	5000	0	0	2500		7500	0.813	0.000	0.000	0.187	0.000	1.000	3.19
실시예2	5000	0	0	5000		10000	0.685	0.000	0.000	0.315	0.000	1.000	3.31
실시예3	5000	0	500	5000		10500	0.637	0.000	0.071	0.293	0.000	1.000	3.22
실시예4	5000	0	1000	5000		11000	0.595	0.000	0.132	0.273	0.000	1.000	3.14
실시예5	3000	0	500	5000		8500	0.513	0.000	0.095	0.393	0.000	1.000	3.30
실시예6	8000	0	500	5000		13500	0.737	0.000	0.051	0.212	0.000	1.000	3.16
실시예7	5000	0	500	2500	2500	10500	0.672	0.000	0.075	0.154	0.099	1.000	3.18

[0160] 본 복합 산화물에 포함되는 금속 원소의 종류 및 함유 비율은 ICP(고주파 유도 결합 플라즈마) 측정에 의해 측정한다. 덧붙여 제조 원료 및 이들의 투입비와 ICP의 분석치는 거의 일치하므로, 본 복합 산화물을 ICP 측정할 수 없는 경우에는 제조 원료의 투입비에서 본 복합 산화물로 포함되는 금속 원소의 종류 및 함유 비율을 산출한다.

[0161] 또한, XRD를 통해 활물질의 구조를 확인하였으며, 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0162]

항목	XRD					
	(003)/(104)	R-factor	a	c	Grain size (Å)	c축/a축
비교예1	1.621	0.413	2.872	14.2	563	4.943
비교예2	1.675	0.419	2.872	14.19	530	4.939
비교예3	1.622	0.406	2.872	14.18	554	4.938
비교예4	1.621	0.419	2.872	14.81	564	5.157
비교예5	1.705	0.421	2.872	14.19	569	4.94
비교예6	1.765	0.416	2.872	14.29	593	4.975
비교예7	1.65	0.408	2.871	14.19	555	4.943
비교예8	1.687	0.411	2.871	14.19	584	4.942
비교예9	1.6	0.437	2.872	14.19	542	4.94
실시예1	1.65	0.419	2.872	14.86	547	5.174
실시예2	1.657	0.42	2.872	14.19	524	4.941
실시예3	1.655	0.406	2.872	14.19	530	4.941
실시예4	1.687	0.411	2.871	14.2	562	4.946
실시예5	1.65	0.405	2.871	14.19	572	4.941
실시예6	1.65	0.413	2.871	14.2	560	4.946
실시예7	1.674	0.405	2.872	14.19	547	4.941

[0163] 실시예: 코인셀의 제조

[0164] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극 활물질 90 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 5 중량%, 결합제로 PVDF 5중량% 를 용제(솔벤트)인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 5.0 중량%에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께 20 내지 40 μ m의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 진공 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0165] 음극으로는 Li-금속을 이용하였다.

[0166] 이와 같이 제조된 양극과 Li-금속을 대극으로, 전해액으로는 1.0M LiPF₆ EC:DMC(1:1vol%)을 사용하여 코인 셀 타입의 반쪽 전지를 제조하였다.

[0167] 충방전은 4.3-2.75V 범위에서 실시하였다.

[0168] 그 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

[0169]

항목	1st			30th			50th			30/1	50/1
	CC	DC	Eff (%)	CC	DC	Eff (%)	CC	DC	Eff (%)	%	%
비교예1	220.7	199	90.16	186.4	182.1	97.7	171.94	167.2	97.25	91.66	83.98
비교예2	222.3	200.7	90.3	195.6	191.3	97.8	182.38	177.5	97.31	95.1	88.18
비교예3	215.6	194.6	90.23	187.4	183.3	97.79	172.34	167.8	97.39	94.07	86.15
비교예4	214.1	191.5	89.42	192.6	190.2	98.76	187.99	171.3	91.13	99.37	89.48
비교예5	203.1	183.2	90.2	190.3	173.3	91.03	184.23	159.2	86.42	94.55	86.89
비교예6	198.5	180.5	90.97	186.2	168.6	90.56	174.55	149.3	85.55	93.4	82.71
비교예7	193.4	178.5	92.26	180.5	161.1	89.27	168.47	147.1	87.32	90.27	82.43
비교예8	212.4	193.1	90.92	188.5	180.9	95.98	169.54	164.4	96.96	93.59	85.06

비교예9	205.7	188.1	91.44	178	173.7	97.58	162.404	158.4	97.51	92.36	84.19
실시예1	210.5	190.8	90.64	190.2	189.8	99.75	186.74	176.2	94.38	99.49	92.39
실시예2	205.8	187.5	91.11	191.6	188.6	98.4	186.52	182.7	97.96	100.5	97.43
실시예3	204.6	188.9	92.29	192.5	190.4	98.92	188.29	186.1	98.85	100.8	98.56
실시예4	204.8	184.5	90.08	191.7	180.5	94.17	186.94	171	91.49	97.84	92.73
실시예5	204.8	190.1	92.83	192.5	190.5	99	188.54	186.2	98.78	100.2	97.96
실시예6	203.4	184.8	90.85	191.3	180.5	94.4	186.47	171.5	91.95	97.7	92.78
실시예7	203.4	185.2	91.05	191.3	181	94.66	186.47	172.5	92.48	97.75	93.11

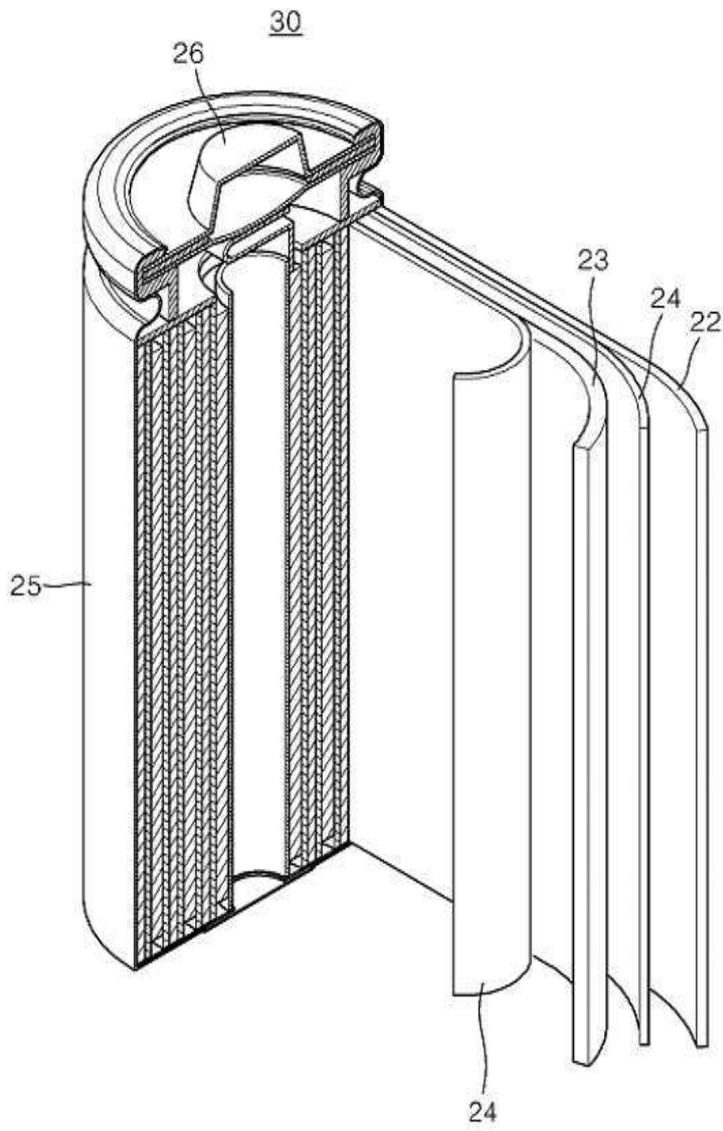
- [0170] Ti을 단독으로 적용하거나, Al을 단독으로 적용했을 때의 사이클 특성은 두 원소를 동시에 적용했을 때보다 50 사이클 시 방전용량 유지율이 상승함을 확인 할 수 있다.
- [0171] 그러나, Ti과 Al을 동시에 사용할지라도 Ti의 함량의 변화에 따라 사이클 특성이 함께 변화하는 것을 확인 할 수 있다.
- [0172] 이는, 도펀트의 평균산화수 N이 $3.05 \leq N \leq 3.35$ 일 때, 및 Grain Size가 500~550 옹스트룡일 때 사이클 용량 유지율이 우수함을 확인 할 수 있다.
- [0174] Al과 Ti을 함량을 고정후 Mg의 함량을 조정하여 보았을 때 Mg의 함량이 증가할 수록 초기 방전용량이 급격히 감소함이 확인된다. 더불어 입자의 치밀도가 떨어지며, 사이클 특성이 떨어짐이 확인된다.
- [0175] 그러나, 함께하는 도펀트와 비교해 적은 함량의 첨가의 경우 오히려 사이클이 증가함을 확인할 수 있다. 이 때의 비율은 몰비로 Al과 Ti 보다 소량으로 도펀트 산화수 N으로 표현할 시 $3 < N$ 임을 만족한다.
- [0176] Mg은 I003/I104 의 비율에 관여함이 관찰되며 소정의 량의 첨가의 경우 다른 도펀트들과의 관계에 의해 사이클 성능에 효과를 보임을 확인 할 수 있다.
- [0177] 이 때 바람직한 N의 범위는 $3.05 < N$ 이다.
- [0179] Al의 함량의 변화는 작은 범위에서는 차이가 확인되지 않아 범위를 넓혀 보았을 때 첨가량으로 8000ppm 정도 첨가시 바람직한 성능을 발현하는 것으로 확인된다. 이때, 도펀트 첨가의 총량은 15,000ppm 미만이다.
- [0180] 이 때, 도펀트 산화수 N은 N에 수렴하나, 4가 도펀트에 의해 $3.05 \leq N \leq 3.35$ 범위를 만족한다.
- [0182] Ti의 일부를 Zr으로 대신했을 때의 결과를 보았을 때 양이온 혼합의 정도를 나타내는 I003/I104의 개선에 효과를 보인다.
- [0183] 이로 인해 4가의 원소로서 Ti, 및 Zr은 병용될 수 있음이 확인된다.

부호의 설명

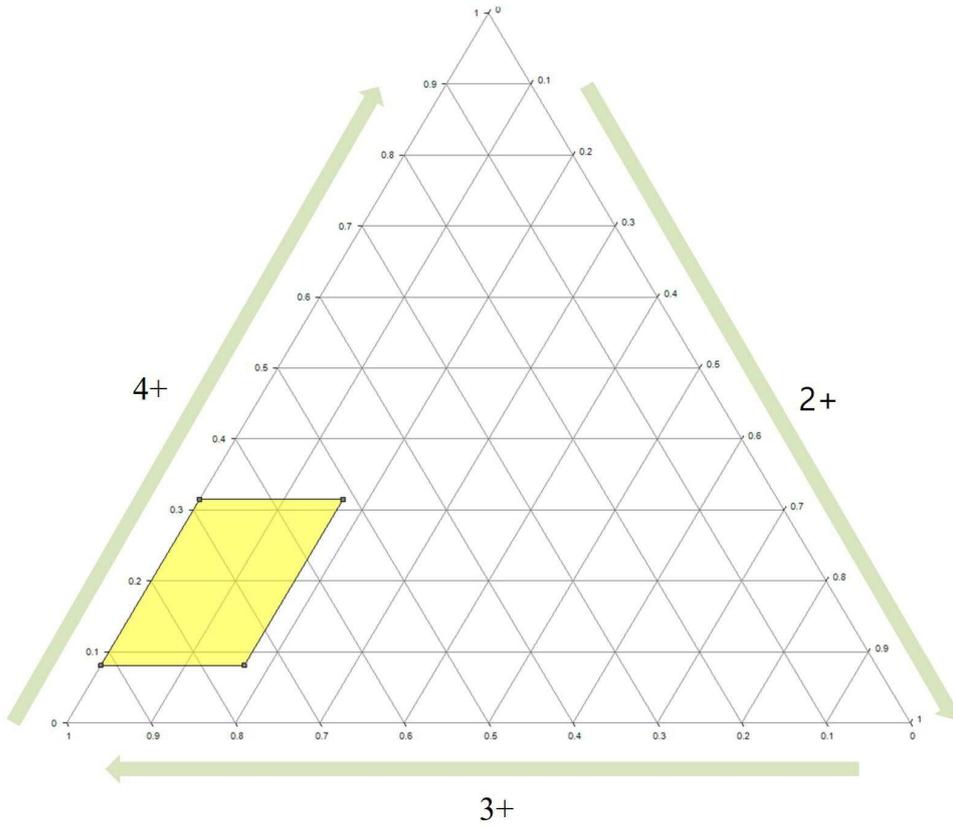
- [0185] 30: 리튬 전지
- 22: 음극
- 23: 양극
- 24: 세퍼레이터
- 25: 전지 용기
- 26: 봉입 부재

도면

도면1



도면2



도면3

