

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. H01M 4/58 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년03월15일 10-0560540 2006년03월07일
----------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호	10-2003-0049020	(65) 공개번호	10-2005-0010131
(22) 출원일자	2003년07월18일	(43) 공개일자	2005년01월27일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
 경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 정현숙
 서울특별시영등포구당산동2가82번지19/7

 김근배
 경기도수원시권선구금곡동LG빌리자아파트306동802호

(74) 대리인 유미특허법인

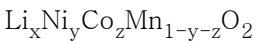
심사관 : 채희각

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그의 제조 방법 및 그를포함하는 리튬 이차 전지

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되고, CuK α 선을 이용한 X선 회절 패턴에 있어서, (003)면과 (104)면의 X-선 회절 강도비인 I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₄₎가 1.15 내지 1.21이다.

[화학식 1]



(상기 화학식에서, $x \geq 1.05$, $0 < y < 0.35$, $0 < z < 0.35$ 이다)

상술한 바와 같이, 본 발명의 양극 활물질은 고전압으로 충전하여도 고용량 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

대표도

도 3

색인어

양극활물질, LiNiCoMnO, 리튬이차전지, 고전압

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.

도 2는 본 발명의 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 양극 활물질의 XRD 패턴을 나타낸 그래프.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 양극 활물질을 이용한 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그의 제조 방법 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고전압에서도 고용량 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 첨단 전자 산업의 발달로 전자장비의 소형화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다.

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite)의 형성으로 인한 전지 단락에 의해 폭발 위험성이 있어서 리튬 금속 대신 비정질 탄소 또는 결정질 탄소 등의 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다.

양극 활물질은 리튬 이차 전지의 전지 성능 및 안전성에 가장 중요한 역할을 하는 물질로서, 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), LiMnO_2 등의 복합 금속 산화물들이 연구되고 있다. 상기 양극 활물질 중 LiCoO_2 등의 Co계 양극 활물질이 고에너지 밀도(이론 용량 274mAh/g) 및 우수한 수명 특성(용량 유지율, capacity retention)을 나타내고 있기 때문에 양극 활물질로 가장 널리 쓰이고 있다.

그러나 실제적으로는 LiCoO_2 의 구조적 불안정성으로 인해 이론 용량의 50% 정도, 즉 Li_xCoO_2 에 Li이 0.5 이상 남아있고 ($x > 0.5$) 충전 전압이 Li 금속 대비 4.2V일 때 약 140mAh/g만을 사용하고 있는 실정이다. LiCoO_2 의 이론 용량을 50% 이상으로 활용하기 위해서는 충전 전압을 4.2V 이상으로 증가시켜야 하는데 이러한 경우 Li_xCoO_2 에서 Li이 0.5 미만이 되면서 헥사고날(hexagonal)에서 모노클리닉(monoclinic) 상으로의 전이가 발생하여 구조적으로 불안정해져 수명이 진행됨에 따라 급격한 용량 감소를 보인다.

그래서 리튬 이온 이차 전지용 양극 활물질에 대한 연구는 LiCoO_2 를 대체하여 4.2V 이상의 고충전 전압에서 안정하여 고에너지 밀도와 우수한 수명 특성을 모두 갖는 물질을 찾고자하는 방향으로 진행되고 있다. 대표적으로 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)와 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 그리고 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_{1-2x}\text{Mn}_x)\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), Ni, Co 그리고 Mn 등의 원소를 변화시킨

LiCoO₂, LiNiO₂ 유도체 화합물에 대해서 진행되고 있다(Solid State Ionics, 57,311(1992), J. Power. Sources, 43-44, 595(1993), 일본 특허 공개 평 8-213015(소니(1996)) 및 미국 특허 제 5,993,998 호(Japan Storage Battery)(1997)). 그러나 이러한 Ni, Co, Mn 등의 조성 변화만으로 아직 LiCoO₂를 대체할만한 양극 활물질은 나오지 않고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 4.7V 이상의 고전압에서 안정하여 고용량과 우수한 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

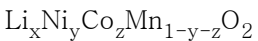
본 발명의 다른 목적은 상기 물성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되고, CuKα선을 이용한 X선 회절 패턴에 있어서, (003)면과 (104)면의 X-선 회절 강도비인 I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₄₎가 1.15 내지 1.21인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 1]



(상기 화학식에서, $x \geq 1.05$, $0 < y < 0.35$, $0 < z < 0.35$ 이다)

본 발명은 또한 리튬 포함 화합물과 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 화합물을 니켈, 코발트 및 망간의 전체 1몰에 대하여 리튬의 몰비가 1.05 내지 1.25가 되도록 혼합하고; 상기 혼합물을 450 내지 550℃에서 1차 열처리하고; 상기 1차 열처리 생성물을 800℃ 내지 900℃에서 2차 열처리하는 공정을 포함하는 상기 화학식 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

본 발명은 4.7 이상의 고전압으로 충방전을 시켜도 고용량과 우수한 수명 특성을 나타낼 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

상기 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[화학식 1]



(상기 화학식에서, $x \geq 1.05$, $0 < y < 0.35$, $0 < z < 0.35$ 이다)

상기 화합물은 CuKα선을 이용한 X-선 회절 피크에서, (003)면과 (104)면의 X-선 회절 강도비인 I₍₀₀₃₎/I₍₁₀₄₎가 1.15 내지 1.21이다. 이 강도비가 이 범위를 벗어나는 경우에는 사이클 수명 특성이 현저하게 열화되어 바람직하지 않다.

상기 양극 활물질에서 Ni, Co 및 Mn의 전체 1몰에 대하여 리튬의 몰비는 1.05 내지 1.25가 바람직하다. Ni, Co 및 Mn의 전체 1몰에 대한 Li의 몰비가 상기 범위를 벗어나는 경우 사이클 수명 특성이 현저하게 열화되어 바람직하지 않다.

아울러, 상기 양극 활물질의 결정 구조에서 a축의 길이는 2.851Å 초과, 2.861Å 미만이고, c축의 길이는 14.200Å 초과, 14.230Å 미만이다. 또한, 상기 양극 활물질은 Ni(2P3/2)의 결합 에너지를 나타내는 XPS 피크가 854 내지 855eV, 856 내지 856.6eV 및 861.0 내지 861.5eV에서 3개 나타나며, Mn(2P3/2)의 결합 에너지를 나타내는 XPS 피크가 642.4 내지 642.6eV 및 643.5 내지 644.1eV에서 2개 나타나는 것이 바람직하다. 양극 활물질의 물성이 상술한 범위를 벗어나는 경우 고용량 및 향상된 수명 특성을 나타내지 않아 바람직하지 않다.

상술한 물성을 갖는 본 발명의 양극 활물질은 다음과 같은 방법으로 제조된다. 리튬 포함 화합물과 니켈, 코발트 및 망간을 각각 또는 모두 포함하는 화합물을 혼합한다. 이때, 니켈, 코발트 및 망간의 전체 몰에 대한 리튬의 몰비가 1.05 내지 1.21 인 것이 바람직하다. 상기 리튬 포함 화합물은 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트 또는 리튬 아세테이트를 사용할 수 있고, 상기 니켈, 코발트 및 망간 포함 화합물은 이들 금속을 포함하는 수산화물, 산화물, 질산염 및 황산염으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

상기 혼합물을 450 내지 550°C의 온도에서 1차 열처리한다. 1차 열처리 시간은 열처리 온도에 따라 적절하게 조절할 수 있으며, 상기 온도 범위에서는 10시간 내지 15시간 동안 실시하는 것이 적당하다. 상기 1차 열처리 공정에 따라 리튬 화합물이 니켈, 코발트 및 망간 포함 화합물 속으로 확산된다. 1차 열처리 공정이 끝난 후, 상기 1차 열처리한 열처리 생성물을 바로 2차 열처리를 실시하여도 무방하나, 온도를 상온까지 서서히 내린 후, 재혼합을 실시한 뒤, 800°C 내지 900°C의 온도에서 2차 열처리하는 것이 더 바람직하다. 2차 열처리 시간은 열처리 온도에 따라 적절하게 조절할 수 있으며, 상기 온도 범위에서는 10시간 내지 20시간 동안 실시하는 것이 적당하다.

이와 같은 양극 활물질을 포함하는 본 발명의 리튬 이차 전지의 일 예를 도 1에 나타내었다. 도 1은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극(3), 음극 활물질을 포함하는 음극(4) 및 상기 양극(3)과 음극(4) 사이에 위치하는 세퍼레이터(5)를 포함하고, 상기 양극(3) 및 상기 음극(4) 사이에 전해액(5)이 위치하는 각형 타입의 리튬 이온 전지를 나타낸 것이다. 물론, 본 발명의 리튬 이차 전지가 이 형상으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 양극 활물질을 포함하며 전지로서 작동할 수 있는 원통형, 파우치 등 어떠한 형상도 가능함은 당연하다.

상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질을 포함한다. 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 또는 탄소 복합체의 탄소 계열 물질을 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화 주석(SnO₂), 티타늄 나이트레이트, 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

상기 전해액은 리튬염과 비수성 유기 용매를 포함하며, 이 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 이러한 리튬염으로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂) (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면, 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.

상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 환형(cyclic) 카보네이트 또는 사슬형(chain) 카보네이트를 사용할 수 있다. 상기 유기 용매를 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있으며, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다. 상기 고리 카보네이트로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 고리 카보네이트를 사용할 수 있으며, 상기 선형 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 메틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 선형 카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 에스테르로는 γ-부티로락톤, 발레로락톤, 데카놀라이드, 메발로락톤 등을 사용할 수 있다. 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤 등을 사용할 수 있다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(비교예 1)

Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂ 복합 수산화물(이하 전구체)을 LiOH·H₂O와 (Ni+ Co+ Mn) : Li이 1:1의 몰비가 되도록 섞은 후 불밀을 이용하여 약 2시간 가량 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 공기 중에서 480℃의 온도로 5시간 정도 1차 열처리를 한 후, 온도를 상온까지 서서히 내렸다. 그리고 나서 유발기를 이용해 30분 가량 재혼합을 한 후 1000℃의 온도에서 20시간 동안 2차 열처리를 한 후 다시 상온까지 냉각한 후, 45μm의 구멍을 갖는 체를 통해 걸러내어 Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 양극 활물질을 제조하였다.

이 양극 활물질에 대한 구조 분석은 XRD를 실시하였다.

(비교예 2)

시판되는 LiCoO₂를 양극 활물질로 사용하였다.

(실시예 1)

Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂ 복합 수산화물(이하 전구체)을 LiOH·H₂O와 (Ni+ Co+ Mn) : Li이 1:1.05의 몰비가 되도록 섞은 후 불밀을 이용하여 약 2시간 가량 혼합하였다. 얻어진 혼합물을 공기 중에서 500℃의 온도로 10시간 정도 1차 열처리를 한 후, 온도를 상온까지 서서히 내렸다. 그리고 나서 유발기를 이용해 30분 가량 재혼합을 한 후 900℃의 온도에서 15시간 2차 열처리를 한 후 상온까지 냉각하고, 45μm의 구멍을 갖는 체를 통해 걸러내어 Li_{1.05}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 양극 활물질을 합성하였다.

(실시예 2)

전구체와 LiOH·H₂O의 비를 1:1.15로 변경하여 Li_{1.15}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 양극 활물질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 3)

전구체와 LiOH·H₂O의 비를 1:1.20으로 변경하여 Li_{1.20}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂ 양극 활물질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 양극 활물질의 CuKα선을 이용한 X-선 회절 물성을 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내고, 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다.

[표 1]

	a(Å)	c(Å)	(003)			(104)		강도 비, R
			d(Å)	2θ	FWHM(°)	2θ	FWHM(°)	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎
비교예 1	2.8640	14.233	4.7488	18.676	0.169	44.523	0.228	0.801
실시예 1	2.8601	14.230	4.7432	18.689	0.169	44.556	0.219	1.160
실시예 2	2.8544	14.220	4.7399	18.708	0.113	44.626	0.237	1.157
실시예 3	2.8518	14.211	4.7372	18.710	0.110	44.560	0.238	1.202

*FWHM(°)은 반값폭을 의미함

상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 3은 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 강도비가 1.160 내지 1.202인데 반하여, 비교예 1은 0.801로 현저한 차이가 있다.

상기 실시예 1과 비교예 1의 방법에 따라 제조된 화합물 내의 Ni, Co, Mn의 결합 에너지(binding energy)는 X-선 광전자 스펙트로스코피(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)로 측정하여, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

XPS 데이터	Ni(2P3/2): 3개의 피크	Mn(2P3/2): 2개의 피크
비교예 1	854eV, 855.5eV, 860.3eV	641eV, 642.2eV
실시예 1	854.8eV, 856.2eV, 861.3eV	642.4eV, 643.9eV

상기 표 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 양극 활물질은 Ni(2P3/2): 3개의 피크가 854 내지 855, 856 내지 856.6, 861 내지 861.5eV의 범위에 속하고, Mn(2P3/2): 2개의 피크가 642.4 내지 642.6 및 643.5 내지 644.1eV의 범위에 속함을 알 수 있다.

상기 표 1 및 2에 나타낸 결과로부터 실시예 1 내지 3의 양극 활물질과 비교예 1 내지 2의 양극 활물질은 구조적인 물성이 매우 다르며, 이와 같이 다른 물성은 전지 특성에 영향을 미치게 된다. 이를 알아보기 위하여, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 양극 활물질을 이용한 전지의 전지 특성을 다음과 같이 조사하였다.

양극 활물질, 아세틸렌 블랙(62.5m²/g) 도전재 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(1.30dl/g) 바인더를 94 : 3 : 3의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈 용매에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 Al-포일 전류 집전체 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후(60 내지 70μm, 전류 집전체 두께 포함), 135℃ 오븐에서 3시간 이상 건조한 후, 프레싱하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극 및 리튬 금속 대극을 사용하여 2016 코인 타입의 반쪽 전지를 제조하였다. 이 전지를 4.7 내지 3.0V 사이에서 0.1C↔0.1C(1회), 0.2C↔0.2C(3회), 0.5C↔0.5C(10회), 1C↔1C(50회)의 조건으로 충방전하여, 초기 용량 및 수명 특성(용량 유지율)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한 실시예 1 내지 3과 비교예 1의 수명 특성은 도 3에도 나타내었다.

[표 3]

	초기용량(1C, 1회 용량, mAh.g)	수명(용량 유지율)(1C, 50회/1회, %)
비교예 1	160	60
비교예 2	122	0
실시예 1	165	85
실시예 2	164	82
실시예 3	163	80

상기 표 3에 나타낸 것과 같이, 실시예 1 내지 3은 비교예 2에 비하여 초기 용량 및 수명 특성이 매우 우수하며, 또한 비교예 1과 비교할 때 초기 용량은 비슷하나, 수명 특성이 우수함을 알 수 있다. 아울러, 도 3에 나타낸 것과 같이, 비교예 2의 경우 충방전 사이클이 약 15회 이후부터 용량이 급격하게 감소하여 25회 정도부터는 용량이 나타나지 않음을 알 수 있다.

즉, 표 1 내지 3 및 도 1 내지 2의 결과로부터, 본 발명의 양극 활물질의 물성과 다른 물성을 갖는 양극 활물질은 용량 및 수명 특성을 모두 만족할 수 없음을 알 수 있다.

발명의 효과

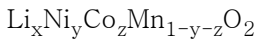
상술한 바와 같이, 본 발명의 양극 활물질은 고전압으로 충전하여도 고용량 및 우수한 사이클 수명 특성을 나타냄을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되고, CuK α 선을 이용한 X선 회절 패턴에 있어서, (003)면과 (104)면의 X-선 회절 강도비인 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 가 1.15 내지 1.21인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



(상기 화학식에서, $x \geq 1.05$, $0 < y < 0.35$, $0 < z < 0.35$ 이다)

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질에서 Ni, Co 및 Mn의 전체 1몰에 대하여 리튬의 몰비는 1.05 내지 1.25인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질의 결정 구조에서 a축의 길이가 2.851Å 초과하고, 2.861Å 미만인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질의 결정 구조에서 c축의 길이가 14.200Å 초과하고, 14.230Å 미만인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 Ni(2P3/2)의 결합 에너지를 나타내는 XPS 피크가 854eV 내지 855eV, 856eV 내지 856.6eV 및 861.0eV 내지 861.5eV에서 3개 나타나는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 Mn(2P3/2)의 결합 에너지를 나타내는 XPS 피크가 642.4eV 내지 642.6eV 및 643.5eV 내지 644.1eV에서 2개 나타나는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7.

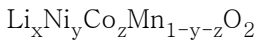
리튬 포함 화합물과 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 화합물을 니켈, 코발트 및 망간의 전체 1몰에 대하여 리튬의 몰비가 1.05 내지 1.25가 되도록 혼합하고;

상기 혼합물을 450 내지 550℃에서 1차 열처리하고;

상기 1차 열처리 생성물을 800℃ 내지 900℃에서 2차 열처리하는

공정을 포함하는 하기 화학식 1의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 1]



(상기 화학식에서, $x \geq 1.05$, $0 < y < 0.35$, $0 < z < 0.35$ 이다)

청구항 8.

제 7 항에 있어서, 상기 1차 열처리 공정을 실시한 후, 1차 열처리 생성물을 상온까지 서서히 냉각하는 공정을 더욱 실시하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9.

제 7 항에 있어서, 상기 리튬 포함 화합물은 리튬 하이드록사이드, 리튬 나이트레이트 및 리튬 아세테이트로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10.

제 7 항에 있어서, 상기 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 화합물은 수산화물, 산화물, 질산염 및 황산염으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11.

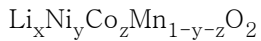
하기 화학식 1로 표시되고, CuK α 선을 이용한 X선 회절 패턴에 있어서, (003)면과 (104)면의 X-선 회절 강도비인 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 가 1.15 내지 1.21인 양극 활물질을 포함하는 양극;

리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해액

을 포함하는 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 화학식에서, $x \geq 1.05$, $0 < y < 0.35$, $0 < z < 0.35$ 이다)

청구항 12.

제 11 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 탄소 계열 물질인 리튬 이차 전지.

청구항 13.

제 11 항에 있어서, 상기 양극 활물질에서 Li/(Ni+ Co+ Mn)의 몰비는 1.05 내지 1.25인 리튬 이차 전지.

청구항 14.

제 11 항에 있어서, 상기 양극 활물질의 결정 구조에서 a축의 길이가 2.851 초과, 2.861 미만인 리튬 이차 전지.

청구항 15.

제 11 항에 있어서, 상기 양극 활물질의 결정 구조에서 c축의 길이가 14.200 초과, 14.230 미만인 리튬 이차 전지.

청구항 16.

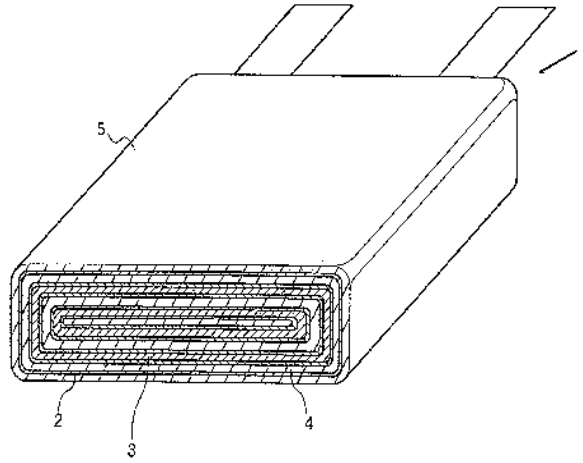
제 11 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 Ni(2P3/2)의 결합 에너지를 나타내는 XPS 피크가 854 내지 855eV, 856 내지 856.6eV 및 861.0 내지 861.5eV에서 3개 나타나는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 17.

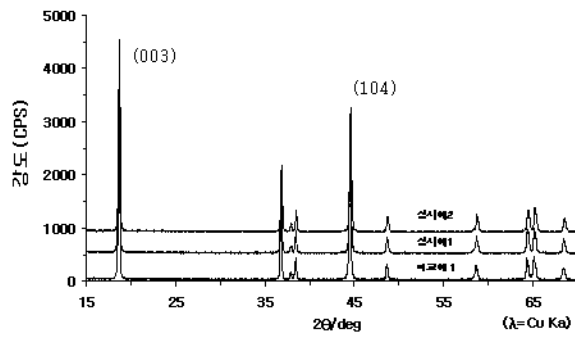
제 11 항에 있어서, 상기 양극 활물질은 Mn(2P3/2)의 결합 에너지를 나타내는 XPS 피크가 642.4 내지 642.6eV 및 643.5 내지 644.1eV에서 2개 나타나는 것인 리튬 이차 전지.

도면

도면1



도면2



도면3

