



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월20일
 (11) 등록번호 10-1375701
 (24) 등록일자 2014년03월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
 H01M 4/58 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2011-0117804
 (22) 출원일자 2011년11월11일
 심사청구일자 2011년11월11일
 (65) 공개번호 10-2013-0052394
 (43) 공개일자 2013년05월22일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120039073 A
 KR1020070112297 A
 KR1020130003069 A

(73) 특허권자
 에스케이씨 주식회사
 경기도 수원시 장안구 장안로 309-9 (정자동)
 (72) 발명자
 노영호
 대전 유성구 노은로426번길 15, 601동 602호 (하
 기동, 송림마을6단지아파트)
 김형모
 경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, 121동 1401호
 (신봉동, 신봉마을엘지자이1차아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 **플루오르화 포스페이트 함유 리튬이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법**

(57) 요약

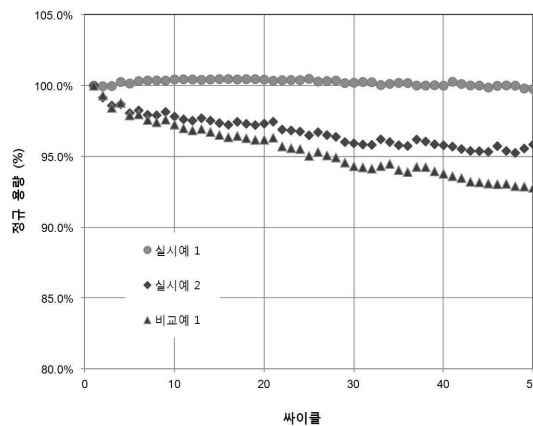
전구체 화합물에 플루오르화 포스페이트 성분을 첨가하고 소성 및 열처리함으로써, 하기 화학식 3의 화합물에 플루오르화 포스페이트 성분이 도핑되거나 코팅된 구성을 갖는 리튬이차전지용 양극활물질은, 종래보다 수명이 개선되면서도 안정성이 우수하여 리튬이차전지에 사용되어 성능을 개선시킬 수 있다.

화학식 3



상기 화학식 3에서, M', a, x, y, 및 z 은 명세서 중에 기재된 바와 같다.

대표도 - 도6



(72) 발명자

김병수

경기 용인시 수지구 용구대로2771번길 66, 204동
803호 (죽전동, 벽산2단지아파트)

장재혁

서울 용산구 이촌로87길 13, 102동 1402호 (이촌동, 강촌아파트)

이재룡

충남 천안시 서북구 번영로 306-15, 111동 801호
(백석동, 브라운스톤)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 3a의 성분을 포함하는 화합물에, 플루오르화 포스페이트(PO₄F) 함유 성분이 도핑되거나 코팅된, 리튬이차전지용 양극활물질:

화학식 3a



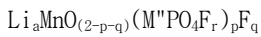
상기 식에서, $0.4 < a \leq 1.3$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극활물질이 하기 화학식 1a의 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 양극활물질:

화학식 1a



상기 식에서, M^r는 Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, B, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; $0.4 < a \leq 1.3$, $0 < p \leq 0.5$, $0 \leq q \leq 0.1$, 및 $r = 0$ 또는 1 이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극활물질이 Ni, Co 및 M' 중 적어도 하나를 포함하고, 상기 Li, Ni, Co, M' 및 Mn의 몰비가 $a : x : y : z : 1-x-y-z$ 이고, 이때 $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.33$, $0 \leq z \leq 0.33$, 및 $0 < x+y+z < 1$ 이며, 상기 M'가 Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, B, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 a, x, y, z, p, r 및 q 가,

$0.9 < a \leq 1.2$, $0.33 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$, $0.33 \leq x+y+z < 1$, $0 < p \leq 0.01$, $0 \leq q \leq 0.01$, 및 $r = 0$ 또는 1 인 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 a, x, y, z, p, r 및 q 가,

$0.4 < a \leq 0.6$, $0 \leq x \leq 0.25$, $0 \leq y \leq 0.25$, $0 < z \leq 0.25$, $0 < x+y+z < 0.3$, $0 < p \leq 0.01$, $0 \leq q \leq 0.01$, 및 $r = 0$ 또는 1 인 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 6

망간 성분을 포함하는 전구체에 리튬 성분을 배합하고, 소성 공정 및 선택적으로 열처리 공정을 거쳐 리튬이차 전지용 양극활물질을 제조하는 방법에 있어서,

상기 소성 공정과 열처리 공정 중 적어도 하나의 공정시에, 불소(F) 성분과 인산(PO_4) 성분을 각각 배합하거나 또는 플루오르화 포스페이트(PO_4F) 성분을 배합한 뒤 소성 또는 열처리를 진행함으로써, 하기 화학식 3a의 성분을 포함하는 화합물에 플루오르화 포스페이트(PO_4F) 성분이 도핑되거나 코팅된 화합물을 얻는 단계를 포함하는, 제1항의 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법:

화학식 3a



상기 식에서, $0.4 < a \leq 1.3$ 이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 불소 성분은 NH_4F , NH_4HF_2 , NH_4PF_6 , LiF , $LiAlF_6$, AlF_3 , MgF_2 , CaF_2 , MnF_2 , MnF_3 , FeF_2 , FeF_3 , CoF_2 , CoF_3 , NiF_2 , TiF_4 , CuF , CuF_2 , ZnF_2 , 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 또는 이들의 혼합물에 의해 배합되고;

상기 인산 성분은 $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, P_2O_3 , P_2O_5 , H_3PO_4 , Li_3PO_4 , LiH_2PO_4 , $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$, NH_4MgPO_4 , $AlPO_4$, $FePO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$ 또는 이들의 혼합물에 의해 배합되며;

상기 플루오르화 포스페이트(PO_4F) 성분은, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, B, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 PO_4F 염 화합물에 의해 배합되는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 배합 공정은, 건식 또는 습식 공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 소성 조건은 650 내지 1000 °C의 온도에서 승온/강온 소요시간 각각 3 내지 8 시간으로 하여 4 내지 24 시간 동안 소성하는 것이고; 열처리 조건은 300 내지 900 °C의 온도에서 승온/강온 소요시간 각각 1 내지 6 시간으로 하여 2 내지 8 시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 리튬이차전지용 양극활물질을 함유한 양극과, 리튬 음극, 및 전해질을 포함하는, 리튬이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지에 사용되는 플루오르화 포스페이트 함유 양극활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 일반적으로 전해액으로서 LiPF₆ 염을 포함하고 있는데, 이러한 LiPF₆ 염은 대기로부터 유입된 수분(H₂O)과 반응하여 HF를 형성하게 되고, HF는 산화물 양극재의 표면과의 지속적인 반응을 통해 산소의 방출과 전이금속의 용출이 일어남에 따라 급속한 수명 저하가 일어나게 된다. 이를 해결하기 위해, 산화물 활물질의 HF와의 반응을 억제할 수 있도록 불소와의 반응성이 강하면서도 안정한 금속 산화물 등을 산화물계 표면에 코팅시켜 성능을 향상시켜 왔다. 대표적인 코팅물질로서 산화물계의 Al₂O₃, ZrO₂, ZnO, AlPO₄ 등이 있으며 AlF₃ 등의 비산화물계 물질도 이용되어 왔다.

[0004] 또한, 충전시 및 고온에서의 결정구조 불안정화를 억제하기 위하여 인 또는 규소를 첨가하여 강한 결합력의 인산화물계 또는 규산화물계의 활물질을 전극으로 이용함으로써, 충방전시 산소의 방출과 전해액과의 부반응을 최소화하여 전지의 안전성을 향상시켜 왔다. 이에 사용되는 대표적인 물질로는 LiFePO₄ 및 Li₂FeSiO₄ 등이 있으며, 이 중 LiFePO₄는 탁월한 안전성 때문에 전력저장용 전지의 양극활물질로 일부 상용화되고 있다.

[0005] 그러나, Al₂O₃, AlF₃ 등의 전기화학적 비활성(inactive) 물질의 코팅은 전지의 수명을 개선시켰으나, 안전성의 개선 효과는 제한적인 수준이다. 또한, LiFePO₄ 등의 양극활물질은 안전성 면에서 획기적으로 개선된 성능을 보여주고 있으나 낮은 에너지밀도 등으로 인해 제한적인 영역에서만 사용되고 있다.

발명의 내용

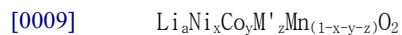
해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 수명 및 안정성이 우수한 리튬이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적에 따라, 본 발명은 하기 화학식 3의 화합물에 플루오르화 포스페이트(PO₄F) 함유 성분이 도핑되거나 코팅된, 리튬이차전지용 양극활물질을 제공한다:

[0008] 화학식 3



[0010] 상기 식에서, M'는 Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, B, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 0.4 < a ≤ 1.3, 0 ≤ x ≤ 0.8, 0 ≤ y ≤ 0.33, 0 ≤ z ≤ 0.33, 및 0 ≤ x+y+z < 1 이다.

[0011] 상기 다른 목적에 따라, 본 발명은 니켈코발트망간 성분을 포함하는 전구체에 리튬 성분을 배합하고, 소성 공정 및 선택적으로 열처리 공정을 거쳐 리튬이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법에 있어서, 상기 소성 공정과 열처리 공정 중 적어도 하나의 공정시에, 불소(F) 성분과 인산(PO₄) 성분을 각각 배합하거나 또는 플루오르화 포스페이트(PO₄F) 성분을 배합한 뒤 소성 또는 열처리를 진행함으로써, 상기 화학식 3의 화합물에 플루오르화 포스페이트(PO₄F) 성분이 도핑되거나 코팅된 화합물을 얻는 단계를 포함하는, 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르는 리튬이차전지용 양극활물질은 종래보다 수명이 개선되면서도 안정성이 우수하여, 리튬이차전지에 사용할 경우 성능을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

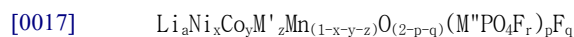
- [0013] 도 1은 실시예 1에서 얻은 양극활물질을 이용한 리튬이차전지의 충방전 평가 결과이다.
- 도 2는 실시예 1에서 얻은 양극활물질을 이용한 리튬이차전지의 플루오르화 포스페이트 함유량에 따른 초기용량 변화를 관찰한 결과이다.
- 도 3은 실시예 1에서 얻은 양극활물질의 플루오르화 포스페이트 함유량에 따른 리튬이차전지 0.1C 대비 2C 출력 특성의 변화를 관찰한 결과이다.
- 도 4는 실시예 2에서 얻은 양극활물질을 이용한 리튬이차전지의 충방전 평가 결과이다.
- 도 5는 실시예 1에서 얻은 양극활물질의 플루오르화 포스페이트 함유량에 따른 리튬이차전지의 수명 특성 변화를 관찰한 결과이다.
- 도 6은 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 얻은 양극활물질을 이용한 리튬이차전지의 수명 특성을 비교한 그래프이다.
- 도 7는 실시예 2와 비교예 2에서 얻은 양극활물질을 이용한 리튬이차전지의 60℃ 온도에서의 사이클 수명을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명은 상기 화학식 3의 화합물에 플루오르화 포스페이트(PO₄F) 함유 성분이 도핑되거나 코팅된 것을 특징으로 한다. 플루오르화 포스페이트 함유 성분이란 바람직하게는 플루오르화 메탈 포스페이트 성분이며, 상기 금속(메탈) 성분은 예를 들어 Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, B 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0015] 바람직하게는, 본 발명의 리튬이차전지용 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0016] 화학식 1



[0018] 상기 화학식 1에서, 상기 M'과 M''는 같거나 다르며 각각 독립적으로 Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, B, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고, 바람직하게는 M'과 M''는 같거나 다르며 각각 Mg, Al, Mn, Fe, Co, Ni, B, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 특히 Mg 및 Al 중에서 선택되는 것이 가장 좋다. 상기 금속 중에서 선택될 때 수명 특성과 용량 면에서 보다 우수해질 수 있다.

[0019] 또한, 상기 화학식 1에서, $0.4 < a \leq 1.3$, $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.33$, $0 \leq z \leq 0.33$, $0 \leq x+y+z < 1$, $0 < p \leq 0.5$, $0 \leq q \leq 0.1$, 및 $r = 0$ 또는 1 이다.

[0020] 예를 들어, $0.9 < a \leq 1.2$, $0.33 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$, $0.33 \leq x+y+z < 1$, $0 < p \leq 0.5$, $0 \leq q \leq 0.01$, 및 $r = 0$ 또는 1 이거나; $0.9 < a \leq 1.2$, $0.33 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$, $0.33 \leq x+y+z < 1$, $0 < p \leq 0.01$, $0 \leq q \leq 0.01$, 및 $r = 0$ 또는 1 이거나; 또는 $0.4 < a \leq 0.6$, $0 \leq x \leq 0.25$, $0 \leq y \leq 0.25$, $0 < z \leq 0.25$, $0 \leq x+y+z < 0.3$, $0 < p \leq 0.01$, $0 \leq q \leq 0.01$, 및 $r = 0$ 또는 1 일 수 있다.

[0021] 본 발명에 따른 양극활물질의 평균 입경은 3 내지 20 μm의 범위인 것이 바람직하며, 상기 범위내일 때 안전성과

수명 특성이 적절히 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

- [0022] 이하, 본 발명의 양극활물질을 제조하는 방법을 설명한다.
- [0023] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 양극활물질은, 니켈코발트망간 성분을 포함하는 전구체에 리튬 성분을 배합한 뒤, 소성 공정을 거치고 선택적으로 열처리 공정을 거쳐 제조함에 있어, 상기 소성 공정과 열처리 공정 중 적어도 하나의 공정시에, 불소(F) 성분과 인산(PO_4) 성분을 각각 배합하거나 또는 플루오르화 포스페이트(PO_4F) 성분을 배합한 뒤 소성 또는 열처리를 진행함으로써, 상기 화학식 3의 화합물에 플루오르화 포스페이트(PO_4F) 성분도 도핑되거나 코팅된 화합물을 얻는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0024] 이 때, 상기 불소 성분은 NH_4F , NH_4HF_2 , NH_4PF_6 , LiF , $LiAlF_6$, AlF_3 , MgF_2 , CaF_2 , MnF_2 , MnF_3 , FeF_2 , FeF_3 , CoF_2 , CoF_3 , NiF_2 , TiF_4 , CuF , CuF_2 , ZnF_2 , 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 또는 이들의 혼합물에 의해 배합될 수 있고;
- [0025] 상기 인산 성분은 $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, P_2O_3 , P_2O_5 , H_3PO_4 , Li_3PO_4 , LiH_2PO_4 , $MgHPO_4$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Mg(H_2PO_4)_2$, NH_4MgPO_4 , $AlPO_4$, $FePO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$ 또는 이들의 혼합물에 의해 배합될 수 있으며;
- [0026] 상기 플루오르화 포스페이트(PO_4F) 성분은, Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, B, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속의 PO_4F 염 화합물에 의해 배합될 수 있다.
- [0027] 이 때 첨가되는 불소 화합물, 인산 화합물, 또는 플루오르화 포스페이트 화합물은 입경이 $1\mu m$ 이하인 것이 전기 화학적 성능면에서 바람직하다.
- [0028] 추가로 배합될 수 있는 금속 성분으로는, Li, Ni, Co, 및 Mn 의 기본 성분, 또는 그 외의 Ca, Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분들이 배합될 수 있으며, 이들 금속 성분은 상기 불소(F) 성분, 인산(PO_4) 성분, 또는 플루오르화 포스페이트(PO_4F) 성분과 결합한 금속염의 형태로 배합되거나, 또는 별도의 금속 화합물 형태, 예를 들어 상기 금속 성분의 질산염, 황산염, 염산염 형태로, 상기 소성 공정과 열처리 공정 중 적어도 하나의 공정시에 배합될 수 있다.
- [0029] 상기 각각의 첨가 화합물의 첨가량은 상기 화학식 1의 각 원소의 성분 몰비 범위에 해당하도록 첨가할 수 있다.
- [0030] 이와 같은 첨가 화합물의 배합 공정은 건식 및 습식 모든 방식에서 가능하다. 습식 공정을 통한 경우 균질한 플루오르화 포스페이트의 도핑 또는 코팅이 가능하며, 건식 공정을 통한 경우 국부적으로 서로 다른 형태의 불균질한 플루오르화 포스페이트의 도핑 또는 코팅이 가능하다.
- [0031] 첨가 화합물을 배합하는 일 실시예에 따르면, 먼저 전구체와 리튬 화합물의 혼합 공정에서 불소 화합물 및/또는 인산 화합물을 첨가해 혼합시킨 후 소성 공정을 진행하여 불소 및/또는 인산 성분이 함유된 소성 분말을 얻고, 여기에 앞서 공급되지 않은 불소 화합물 또는 인산 화합물을 첨가한 뒤, 추가로 기본 조성에 포함되어 있지 않은 금속 원소의 화합물을 첨가하고, 경우에 따라서는 기본 조성에 포함된 금속 원소를 포함하는 화합물을 하나 이상 첨가하여 배합한 뒤, 적절한 온도에서 열처리 함으로써 안정한 상의 플루오르화 포스페이트 성분이 도핑 또는 코팅된 양극활물질 분말을 형성할 수 있다.
- [0032] 첨가 화합물을 배합하는 다른 실시예에 따르면, 소성 공정 이후에 MPO_4F 함유 화합물(여기서 M"는 상기 화학식 1에서의 정의와 같다) 또는 이들의 혼합물을 배합하고 열처리 함으로써 표면에 안정한 상의 플루오르화 포스페이트 성분이 코팅된 양극활물질 분말을 형성할 수 있다.
 상기 소성 조건은 650 내지 1000 °C의 온도에서 승온/강온 소요시간 각각 3 내지 8 시간으로 하여 4 내지 24 시간 동안 소성하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 열처리 조건은 300 내지 900 °C의 온도에서 승온/강온 소요시간 각각 1 내지 6 시간으로 하여 2 내지 8 시간 동안 열처리하는 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에 따른 제조방법에서 출발물질로서 사용되는 니켈코발트망간 성분을 포함하는 전구체는, 니켈 화합물,

코발트 화합물, 망간 화합물, 기타 금속 화합물 등이 혼합된 염의 형태일 수 있고, 또는 하기 화학식 2의 니켈 코발트망간 수산화물 전구체 형태일 수도 있다.

- [0034] 화학식 2
- [0035] $Ni_xCo_yMn_{(1-x-y)}(OH)_2$
- [0036] 상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.33$, 및 $0 \leq x+y < 1$ 이다.
- [0037] 상기 화학식 2의 전구체는 바람직하게는 공침법 또는 분무건조법과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0038] 공침법을 이용하여 전구체를 제조하는 일례를 들면, 먼저 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 질산염, 황산염 또는 염산염 등을 원하는 조성비로 혼합하여 증류수에 녹인 후, 연속반응기 또는 쿠에트테일러 와류를 이용한 반응기에 150~300mL/h의 속도로 투입하고 동시에 20~30% 암모니아 수용액을 30~50mL/h의 속도로 투입하면서 pH 10~13이 유지되도록 30~50% 가성소다 수용액을 투입하며, 이 때 반응기 내부는 600~900rpm의 일정 속도로 교반을 진행하여 양극활물질 전구체를 제조할 수 있다. 반응 용액에는 나트륨과 황이 다량 포함되어 있으므로 최종적으로 증류수를 이용하여 세척하고 건조하여 최종 전구체 입자를 수득할 수 있다.
- [0039] 분무건조법을 이용하여 전구체를 제조하는 일례를 들면, 리튬 소스와 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 산화물, 탄산염, 황산염, 질산염, 염산염 등을 원하는 조성비로 혼합하여 증류수 또는 알코올계 등의 용매에 20~50%의 고형분을 유지할 수 있도록 투입하고 불필 또는 비드밀 등을 이용하여 분쇄를 진행할 수 있다. 분쇄는 평균입도가 0.5~1 μ m 크기가 될 때까지 진행하며 완료되면 바인더와 혼합하여 분무건조기를 이용하여 용매를 건조시키고 구형의 2차 입자 형태의 최종 전구체 입자를 수득할 수 있다. 이 때 바인더의 혼합은 분쇄 전 또는 분쇄 후 모두 가능하나 통상은 분쇄 후에 건조 전에 투입할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 양극활물질을 함유한 양극과, 리튬 음극, 및 전해질을 포함하는, 리튬이차전지를 제공한다.
- [0041] 이와 같이 본 발명의 양극활물질을 리튬이차전지의 제조에 사용할 경우, 리튬이차전지의 용량, 출력 등의 전기적 특성과, 사이클 수명 특성을 우수하게 하고, 열안정성을 향상시키는 효과가 있다.
- [0042] 예를 들어, 본 발명의 양극활물질을 함유하는 리튬이차전지는 충방전 특성 평가시 3.0~4.3V 충방전 조건에서 초기용량 증가, 예를 들어 4% 이상의 초기용량 증가를 나타낼 수 있으며, 수명 특성 평가시 50회 사이클 반복에도 정규 용량(normalized capacity)이 99% 이상을 나타낸다.
- [0043] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0044] **제조예 1: 양극활물질 전구체의 제조 (Ni:Co:Mn=6:2:2)**
- [0045] $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 를 몰비 6 : 2 : 2 로 혼합하고, N_2 퍼징(purging)을 거친 증류수를 첨가하여 전체 농도가 2M인 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 연속 반응기(CSTR)에 250mL/h의 속도로 투입하였다.
- [0046] 25% NH_3 수용액을 상기 반응기의 암모니아 수용액 공급부를 통하여 40mL/h의 속도로 투입하였다. 여기에 40% NaOH 수용액을 pH 미터와 제어부를 통해 pH 11.3이 유지되도록 하여 상기 반응기의 수산화나트륨 용액 공급부를 통하여 105~120mL/h의 범위에서 자동 투입하였다. 반응기의 온도는 40 $^{\circ}$ C로 하고, 체류시간(RT)는 10시간으로 조절하였으며, 800rpm의 속도로 교반하였다.
- [0047] 상기 얻어진 반응 용액을 필터를 통해 여과하고 증류수로 정제한 후 건조하여 니켈코발트망간 수산화물 (Ni:Co:Mn=6:2:2) 입자를 수득하였다.

[0048] **제조예 2: 양극활물질 전구체의 제조 (Ni:Co:Mn=7:1:2)**

[0049] $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 몰비 7 : 1 : 2 로 혼합하고, N_2 퍼징을 거친 증류수를 첨가하여 전체 농도가 2M인 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 1L의 쿠에트테일러 와류를 이용한 반응기(CT 반응기)의 금속염 용액 공급부를 통하여 200mL/h의 속도로 투입하였다.

[0050] 25% NH_3 수용액을 상기 반응기의 암모니아 수용액 공급부를 통하여 35mL/h의 속도로 투입하였다. 여기에 40% NaOH 수용액을 pH 미터와 제어부를 통해 pH 11.2가 유지되도록 하여 상기 반응기의 수산화나트륨 용액 공급부를 통하여 85~100mL/h의 범위에서 자동 투입하였다. 반응기의 온도는 40℃로 하고, 체류시간(RT)는 3시간으로 조절하였으며, 600rpm 으로 교반하였다.

[0051] 상기 얻어진 반응 용액을 필터를 통해 여과하고 증류수로 정제한 후 건조하여 니켈코발트망간 수산화물 (Ni:Co:Mn=7:1:2) 입자를 수득하였다.

[0052] **실시예 1: 양극활물질의 제조**

[0053] 상기 제조예 1에서 얻은 니켈코발트망간 수산화물(Ni:Co:Mn=6:2:2) 전구체 분말 1몰당, 탄산리튬 분말을 Li 기준으로 1.04몰, 불화리튬 분말을 F 기준으로 0.02몰을 첨가하고, $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 분말을 P 기준으로 0.05~0.4 몰 범위에서 첨가한 뒤, 균일하게 혼합하였다.

[0054] 상기 혼합 분말을 소성로에서 870℃의 온도로 12시간 유지 및 승온/강온 각 6시간 소요의 조건으로 소성하여, 하기 조성의 양극활물질을 완성하였다.

[0055] 양극활물질의 조성 : $\text{Li}_{1.06} \text{Ni}_{0.6} \text{Co}_{0.2} \text{Mn}_{0.2} \text{O}_{2-x} (\text{MnPO}_4\text{F})_x$ (x=0.05~0.4)

[0056] **실시예 2: 양극활물질의 제조**

[0057] 상기 제조예 2에서 얻은 니켈코발트망간 수산화물(Ni:Co:Mn=7:1:2) 전구체 분말 1몰당, 탄산리튬 분말을 Li 기준으로 1.04몰, 불화리튬 분말을 F 기준으로 0.02몰을 첨가하고, 산화알루미늄(Al_2O_3 , Aldrich사) 분말을 Al 기준으로 0.01몰 첨가한 뒤, 균일하게 혼합하였다.

[0058] 상기 혼합 분말을 소성로에서 870℃의 온도로 12시간 유지 및 승온/강온 각 6시간 소요의 조건으로 소성하였다.

[0059] 상기 소성된 혼합 분말 1몰당, 인산이암모늄($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Aldrich사) 분말을 P 기준으로 0.01몰 첨가한 뒤, 균일하게 혼합하였다.

[0060] 상기 혼합 분말을 400℃의 온도로 3시간 유지 및 승온/강온 각 1.5시간 소요의 조건으로 열처리하여, 하기 조성의 양극활물질을 완성하였다.

[0061] 양극활물질의 조성 : $\text{Li}_{1.06} \text{Ni}_{0.7} \text{Co}_{0.1} \text{Al}_{0.01} \text{Mn}_{0.19} \text{O}_{1.99} (\text{AlPO}_4\text{F})_{0.01}$

[0062] **실시예 3: 양극활물질의 제조**

[0063] 탄산리튬, 불화리튬, 이산화망간, 수산화알루미늄, 탄산마그네슘 및 붕산을 Li : F : Mn : Al : Mg : B 의 몰비가 0.520 : 0.010 : 0.885 : 0.050 : 0.060 : 0.005 가 되도록 배합하고, 이를 물과 혼합하여 고형분 30중량%의 슬러리를 제조하였다.

[0064] 상기 슬러리에 바인더로서 폴리아크릴산(PAA)을 슬러리의 고형분 100g 기준으로 0.1wt% 첨가하여

비드밀(제품명: MiniCer, 제조사: Netzsch)을 이용하여 습식 분쇄하였다. 습식 분쇄된 슬러리를 분무건조기(제품명: Mobile MINOR, 제조사: GEA-NIRO)를 이용하여 열풍입구 온도 240℃ 및 출구온도 100℃의 조건으로 분무건조하여, 미세입자가 응집된 2차 입자 형태의 분말을 수득하였다.

[0065] 수득한 2차 입자의 분말을 850℃의 공기 중에서 8시간 동안 소성하였다.

[0066] 상기 소성된 혼합 분말 1몰당 인산마그네슘(MgHPO₄, Aldrich사) 분말을 P 기준으로 0.01몰 첨가하여 알콜을 용매로 습식 혼합하였다.

[0067] 상기 혼합 분말을 500℃의 온도로 3시간 유지 및 승온/강온 각 1.5시간 소요의 조건으로 열처리하여, 하기 조성의 양극활물질을 완성하였다.

[0068] 양극활물질의 조성: $Li_{0.52}Mn_{0.885}Al_{0.05}Mg_{0.06}B_{0.005}O_{1.99}(MgPO_4F)_{0.01}$

[0069] **비교예 1: 양극활물질의 제조**

[0070] 상기 제조예 1에서 얻은 니켈코발트망간 수산화물(Ni:Co:Mn=6:2:2) 전구체 분말 1몰당, 탄산리튬 분말을 Li 기준으로 1.06몰 첨가한 뒤, 균일하게 혼합하였다.

[0071] 상기 혼합 분말을 소성로에서 870℃의 온도로 12시간 유지 및 승온/강온 각 6시간 소요의 조건으로 소성하여, 하기 조성의 양극활물질을 완성하였다.

[0072] 양극활물질의 조성 : $Li_{1.06}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$

[0073] **비교예 2: 양극활물질의 제조**

[0074] 탄산리튬, 이산화망간, 수산화알루미늄, 탄산마그네슘 및 붕산을 Li : Mn : Al : Mg : B 의 몰비가 1.040 : 1.885 : 0.050 : 0.060 : 0.005 가 되도록 배합하고, 이를 물과 혼합하여 고형분 30 중량%의 슬러리를 제조하였다.

[0075] 상기 슬러리에 바인더로서 폴리아크릴산(PAA)을 슬러리의 고형분 중량 기준으로 0.1wt% 첨가하여 비드밀(제품명: MiniCer, 제조사: Netzsch)을 이용하여 습식 분쇄하였다.

[0076] 습식 분쇄된 슬러리를 분무건조기(제품명: Mobile MINOR, 제조사: GEA-NIRO)를 이용하여 열풍입구 온도 240℃ 및 출구온도 100℃의 조건으로 분무건조하여, 미세입자가 응집된 2차 입자 형태의 분말을 수득하였다.

[0077] 수득한 2차 입자의 분말을 850℃의 공기 중에서 8시간 동안 소성하여, 하기 조성의 양극활물질 분말을 수득하였다.

[0078] 양극활물질의 조성 : $Li_{0.52}Mn_{0.9425}Al_{0.025}Mg_{0.03}B_{0.0025}O_2$

[0079] **리튬이차전지의 제조**

[0080] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극활물질을, 바인더(PVdF, Kureha사), 및 도전재(Super P, Timcal사)와 95 : 2 : 3의 중량비로 혼합하여 슬러리를 얻고, 상기 슬러리를 Al 호일 위에 닥터블레이드 방식으로 코팅하여 각각의 전극을 얻었다. 음극(anode)으로는 Li 금속을 사용하고 전극의 로딩량은 12mg/cm²으로 하였으며, 전해액으로는 EC:DMC (1:2)에 1M LiPF₆가 포함되어 있는 전해액을 사용하였으며, 양극과 음극 사이에 분리막을 두어 리튬이차전지를 제조하였다.

[0081] **시험예 1: 충방전 특성 평가**

[0082] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지에 대하여 충방전 특성 평가를 하였으며, 이 때 컷오프 전압 범위 3.0~4.3V, 0.1C 초기 충방전 후 0.2C-0.5C-1C-2C-3C의 조건으로 상온에서 테스트를 실시하였다. 이 때 전류밀도는 실시예 1 및 2와 비교예 1에서는 1C=140mAh/g로 하고 실시예 3 및 비교예 2에서는 1C=100mAh/g로 설정하였다.

[0083] 도 1은 실시예 1에서 얻은 양극활물질의 초기 충방전 및 출력 특성 평가 결과이다. 도 1에서 보듯이, 플루오르화 포스페이트 함유에 따른 용량 저하가 관찰되지 않았을 뿐더러, 출력 특성이 크게 향상되었다는 사실을 알 수 있다.

[0084] 도 2는 실시예 1에서 얻은 양극활물질의 플루오르화 포스페이트 함유에 따른 초기용량 변화를 관찰한 결과이다. 첨가량의 증가에 따라 용량은 감소하는 경향을 보이지만, 실시예 1에서의 첨가량 범위 내에서는 전체적으로 비교예 1의 용량보다 높은 값을 보이고 있음이 관찰되었다.

[0085] 도 3는 실시예 1에서 얻은 양극활물질의 플루오르화 포스페이트 함유에 따른 0.1C 대비 2C 출력 특성의 변화를 관찰한 결과이다. 첨가량의 증가에 따라 출력 특성의 향상이 관찰되었으며 0.2mol% 이상에서 수렴하고 있음이 관찰되었다.

[0086] 도 4는 실시예 2에서 얻은 양극활물질의 초기 충방전 평가 결과이다. 도 4에서 보듯이, 초기 용량과 출력 특성이 우수함을 알 수 있다.

[0087] **시험예 2: 수명 특성 평가**

[0088] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 양극활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지에 대하여 수명 특성 평가를 하였으며, 이 때 컷오프 전압 범위 3.0~4.3V, 1C=140mAh/g의 조건으로 상온 또는 60℃의 온도에서 테스트를 실시하였다.

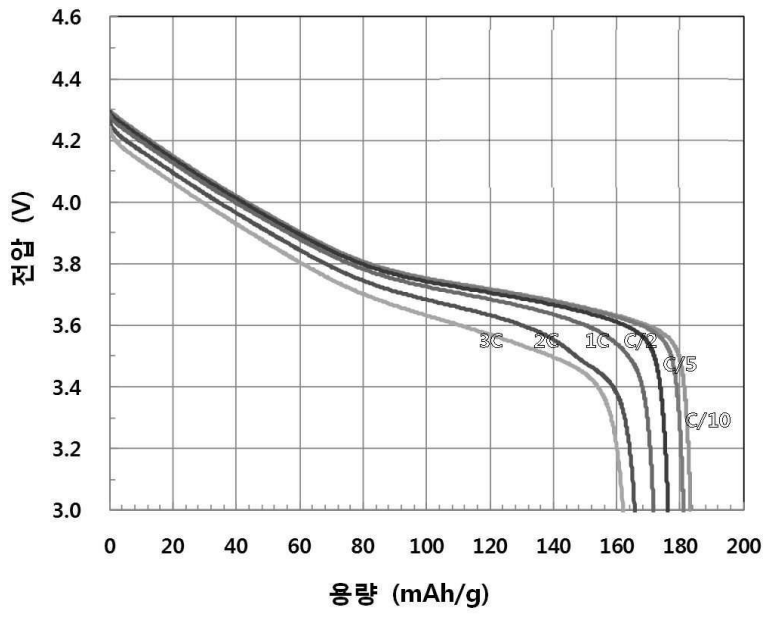
[0089] 도 5는 실시예 1에서 얻은 양극활물질의 플루오르화 포스페이트 함유에 따른 수명 특성 변화를 관찰한 결과이다. 첨가량의 증가에 따라 수명 특성이 크게 향상되었음이 관찰되었다.

[0090] 도 6은 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 얻은 양극활물질의 사이클 수명을 비교한 그래프이다. 또한, 도 7는 실시예 2와 비교예 2에서 얻은 양극활물질의 60℃ 온도에서의 사이클 수명을 비교한 그래프이다. 도 6 및 도 7에서 보듯이, 본 발명에 따른 실시예의 양극활물질을 이용한 전지는 시간이 지나도 용량이 95% 이상을 유지하는 반면에, 종래 기술에 따르는 비교예의 양극활물질을 이용한 전지는 시간이 지남에 따라 용량이 95% 미만으로 저하됨을 확인할 수 있다.

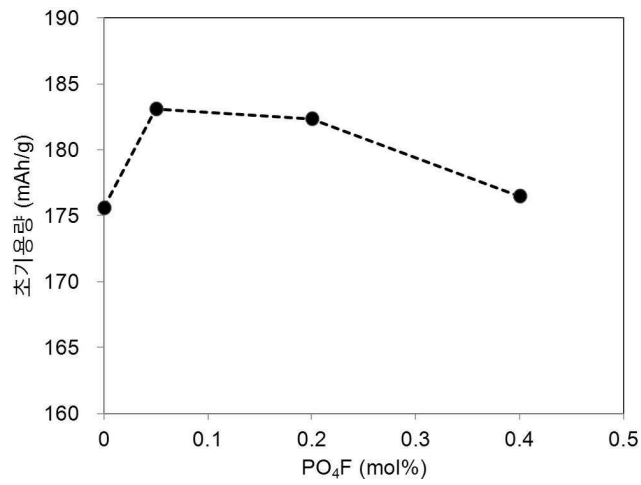
[0091] 이상, 본 발명을 상기 실시예를 중심으로 하여 설명하였으나 이는 예시에 지나지 아니하며, 본 발명은 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 다양한 변형 및 균등한 기타의 실시예를 이하에 첨부한 청구범위 내에서 수행할 수 있다는 사실을 이해하여야 한다.

도면

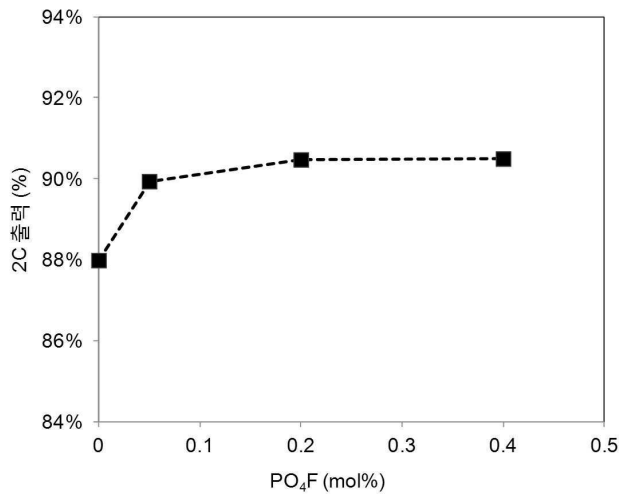
도면1



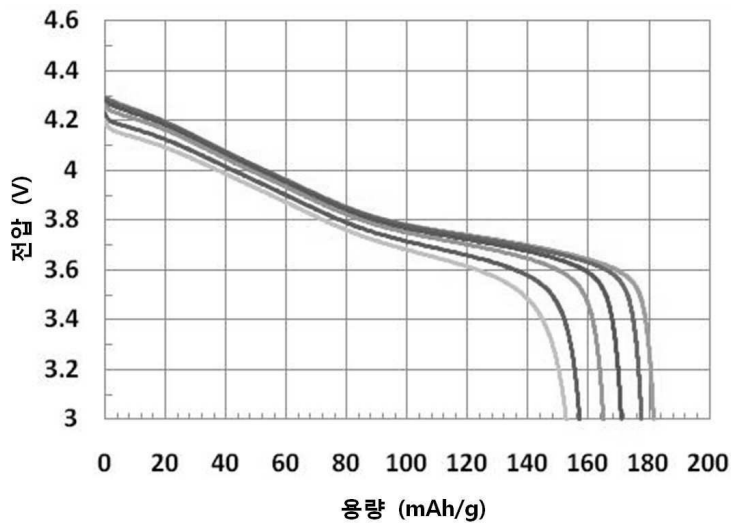
도면2



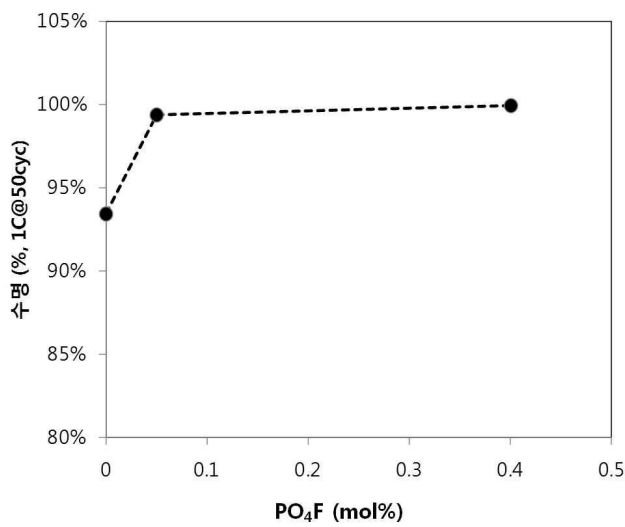
도면3



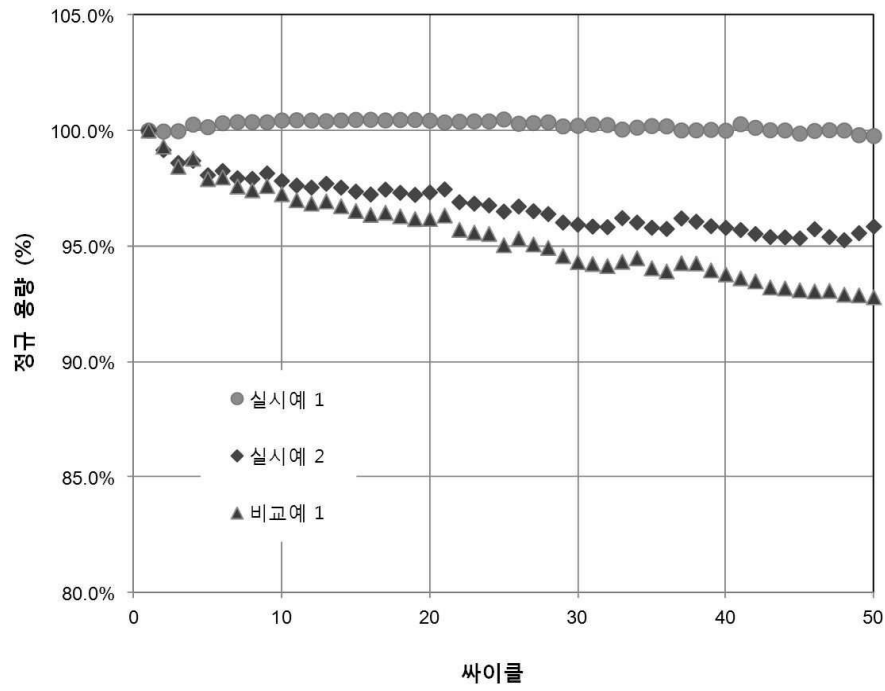
도면4



도면5



도면6



도면7

