



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월19일  
(11) 등록번호 10-0922685  
(24) 등록일자 2009년10월13일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/58 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0016692

(22) 출원일자 2006년02월21일

심사청구일자 2007년05월03일

(65) 공개번호 10-2007-0083384

(43) 공개일자 2007년08월24일

(56) 선행기술조사문헌

KR100508941 B1\*

KR100424635 B1

Journal of The Electrochemical Society, Vol. 15, No. 11, pp. A1899-A1904 (2004)

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

장민철

대전 유성구 송강동 송강그린아파트 305동 1503호

장성균

대전 유성구 전민동 청구나래아파트 106동 901호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

합현경

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 박진

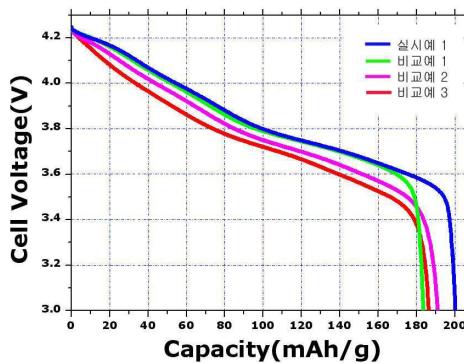
(54) 리튬 이차전지용 양극 활물질

(57) 요약

본 발명은 니켈, 코발트, 망간을 함유하는 리튬 금속 복합산화물로서, Ni의 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol%이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 것을 특징으로 하는 전극 활물질, 그 제조방법, 상기의 전극 활물질을 포함하는 전극 및 이차전지를 제공한다.

본 발명은  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  조성의 리튬 금속 복합산화물에 있어서, Ni의 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol%이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 조성의 물질을 양극 활물질로 사용함으로써, 전지의 평균 방전전압, 고율특성, 방전용량이 향상되며, 특히, 기존의 상용  $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 에너지밀도가 향상된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**방의용**

대전 서구 둔산동 921번지 주은리더스텔 1311호

**최상훈**

대전 유성구 노은동 495번지 카운티스빌라 106-102

**이서재**

대전 유성구 도룡동 LG화학사택 8동 309호

**이기영**

대전 유성구 가정동 236-2, KIT교수 APT 14동 202호

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

니켈, 코발트, 망간을 함유하는 리튬 금속 복합산화물로서, Ni의 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75mol% 이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량보다 큰 것을 특징으로 하는 전극 활물질.

**청구항 2**

제 1항에 있어서, 화학식  $Li_{1+a}Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yM_zO_{2-b}A_b$  ( $-0.05 \leq a \leq 0.05$ ,  $x+y+z \leq 0.25$ ,  $y+z > x$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.05$ )이며, M은 6배위 구조를 가지는 금속 및 준금속 원소로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소이고, A는 16, 17족 원소로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소) 으로 표시되는 것이 특징인 전극 활물질.

**청구항 3**

제 1항 또는 제 2항에 기재된 전극 활물질을 포함하는 전극.

**청구항 4**

제 3항의 전극을 구비한 이차전지.

**명세서**

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <5> 본 발명은 리튬 이차전지의 양극활물질로 사용될 수 있는 리튬 금속 복합산화물에 관한 것으로, 니켈, 코발트, 망간을 포함하는 리튬 전이금속 복합산화물에 관한 것이다.
- <6> 최근, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 휴대용 기기의 발전에 따라 Ni-수소(Ni-MH) 2차전지나 리튬 2차전지 등의 소형2차전지에 대한 수요가 높아지고 있다. 특히, 리튬과 비수용매 전해액을 사용하는 리튬2차전지는 소형, 경량 및 고에너지 밀도의 전지를 실현할 수 있는 가능성이 높아 활발하게 개발되고 있다. 일반적으로 리튬 2차전지의 양극(cathode)재료로는  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  등의 전이금속산화물이 사용되며, 음극(anode)재료로는 리튬(Lithium)금속 또는 탄소(Carbon)등이 사용되고, 두 전극사이에 전해질로서 리튬이온이 함유되어 있는 유기용매를 사용하여 리튬 2차전지가 구성된다.
- <7>  $LiCoO_2$ 은 1980년에 리튬 2차전지의 양극활물질로서 유용한 것으로 보고된 이래 현재까지 많은 연구가 이루어져 왔으며, 상용화된 리튬2차전지에 양극활물질로 채용되어 왔다. 그러나, 코발트가 고가이고, 고율충방전시 안정성의 문제 등으로 인해, 이를 대신할 새로운 양극활물질의 개발이 진행되고 있다.
- <8> 코발트계 산화물에 비하여 니켈계의 산화물은 20% 이상 높은 방전용량으로 인하여 차세대 고용량 전지로서 기대되고 있으나, 구조적 불안정성에 의한 사이클특성의 저하라는 단점 때문에 이를 극복하려는 노력들이 계속되고 있다.
- <9> 한편, 리튬이온 양극활물질로서  $LiNi_{1-x-y}Co_xM_zO_2$  (M = Ni, Mn, Co, Al등)은 고용량 재료로 널리 알려져 있는데, 이 재료를 전지에 적용하는 경우 다음과 같은 문제점을 보이고 있다.
- <10> ① 양극 재료로 널리 사용되는  $LiCoO_2$ 에 비해 낮은 방전 전압을 가지고 있어 전지의 평균 방전 전압이 떨어지는 문제가 있으며, 동시에 방전 컷오프 전압(cut-off voltage)을 기존  $LiCoO_2$  사용시의 3V보다 더 낮은 2V까지 내려야 하는 단점이 있다.
- <11> ② 방전 말기에 방전곡선의 프로파일(profile)이 샤프(sharp)하게 떨어지지 않으므로 인해 고율특성(high rate capacity)이 저하되는 문제점이 있다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

- <12> 본 발명에서는  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  조성의 리튬 금속 복합산화물에 있어서, Ni의 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol%이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 경우에, 전지의 평균 방전전압, 고율특성, 방전용량이 향상되며, 특히, 기존에 비해 에너지밀도가 향상되는 것을 밝혀 내었다.
- <13> 이에 본 발명은 니켈, 코발트, 망간을 함유하는 리튬 금속 복합산화물로서, Ni의 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol%이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 것을 특징으로 하는 전극활물질, 이를 포함하는 전극 및 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**발명의 구성 및 작용**

- <14> 본 발명은 니켈, 코발트, 망간을 함유하는 리튬 금속 복합산화물로서, Ni의 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol%이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 것을 특징으로 하는 전극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <15> 또한, 본 발명은 상기의 전극활물질을 포함하는 전극 및 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- <16> 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- <17> <전극 활물질>
- <18> 본 발명에 의한 전극 활물질은 니켈, 코발트, 망간을 함유하는 리튬 금속 복합산화물로서, 특히, 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ )를 베이스로 하는 물질이다. 리튬 니켈 산화물의 구조적 불안정성은 Mn 및/또는 Co를 첨가함으로써 인하여 어느 정도 극복될 수 있으며, 이 때의 Ni : Mn : Co의 몰 비에 따라, 전기화학적 특성이 크게 변화한다.
- <19> 본 발명에서는 Ni의 몰 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol% 이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 것을 특징으로 한다.
- <20> 후술할 실시예의 결과에서 나타나듯이, Ni의 몰 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 70 mol% 이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 경우에도 방전전압, 레이트특성 등의 향상 효과를 보이나, 기존의 상용  $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 우수한 에너지 밀도를 갖는 조성은 Ni의 몰 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol% 이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 것을 알 수 있다.
- <21> 본 발명은 다음과 같은 화학식을 갖는 리튬 금속 복합산화물을 포함할 수 있다.
- <22> [화학식1]
- <23>  $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2-b}\text{A}_b$  ( $-0.05 \leq a \leq 0.05$ 이고,  $x+y+z \leq 0.25$ ,  $y+z \geq x$ ,  $0 \leq z \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.05$ 이며, M은 6배위 구조를 가지는 금속 및 준금속 원소로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소이고, A는 16, 17족 원소로 구성된 군에서 선택된 1종 이상의 원소)
- <24> 본 발명에서, Ni, Co, Mn의 전이금속에 더하여 Al, Mg, Ti 등의 6배위 구조를 가지는 금속 또는 준금속 원소가 추가로 도핑될 수 있으며, 이러한 원소의 추가에 의해 열적안정성, 전자전도성 등이 향상될 수 있다.
- <25> 또한, 본 발명에서는 리튬 금속 복합산화물 내의 산소원자를 치환하여 F, S 등 16, 17족 원소를 추가로 더 포함할 수 있으며, 이에 의하여, 전지의 사이클 특성 향상을 도모할 수도 있다.
- <26> <전극활물질의 제조방법>
- <27> 본 발명의 전극활물질을 제조하기 위해서는 분말합성법으로서 당업자에게 알려진 방법을 사용할 수 있으며, 그 비제한적인 예로는 고상반응법, 공침법, 졸겔법, 수열합성법 등이 있다.
- <28> 본 발명의 전극활물질은 특히 다음과 같이,
- <29> ① Ni의 염, Co의 염, 및 Mn의 염을 용매에 용해한 후, 공침시켜 니켈, 코발트, 망간의 금속 복합 수산화물을 제공하는 제 1단계;
- <30> ② 상기의 수산화물을 리튬의 염과 함께 혼합하여 소성하는 제 2단계; 를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

- <31> 이 때, Ni의 염, Co의 염, 및 Mn의 염의 비율은 Ni의 몰비 / (Ni+Co+Mn)의 몰비가 0.75이상이며, Mn의 몰비  $\geq$  Co의 몰비가 되도록 조절할 수 있다.
- <32> Ni의 염, Co의 염, Mn의 염, 및 Li의 염의 종류는 본 발명에서 특별히 제한되지는 않으며, 그 비제한적인 예로는 나이트레이트(nitrate), 설페이트(sulfate), 카보네이트(carbonate), 하이드록사이드(hydroxide), 아세테이트(acetate), 옥살레이트(oxalate), 클로라이드(chloride)등이 있다.
- <33> 용매의 종류도 물 또는 유기용매 등 본 발명에서 특별히 제한되지 않는다.
- <34> 상기의 전이금속의 염을 용매에 용해한 후, 당업자에게 알려진 공침법에 따라, 중화제 및/또는 착제 등을 첨가하여 공침물을 얻을 수 있으며, 이 때의 공침물은 용매의 종류, 사용된 염의 종류, 첨가제의 종류 등에 따라 금속 복합 수산화물 등의 형태가 될 수 있다.
- <35> 상기의 공침된 금속 복합 수산화물은 리튬의 염과 함께 혼합된 후 열처리하여 금속 복합 산화물을 얻을 수 있으며, 이 때의 열처리 온도는 600℃ ~ 1200℃의 범위일 수 있고, 열처리 시간은 5시간 ~ 72시간의 범위일 수 있다.
- <36> 또한, 상기의 열처리는 반드시 하나의 단계로 할 필요는 없으며, 2단계 이상의 열처리 과정을 포함할 수 있으며, 이는 하소(calcinations) 및 결정화(crystallization) 등을 위한 목적으로 2단계 이상의 열처리를 연속적으로 행하는 것일 수 있다.
- <37> 또한, 본 발명은 상기의 제 1단계에 Al, Mg, Ti 등의 6배위 구조를 가지는 금속 또는 준금속(M)의 염을 추가로 포함하는 것일 수 있으며, 이 때의 염의 함량은 Ni의 몰비 / (Ni+Co+Mn+M)의 몰비가 0.75이상이며, (Mn + M)의 몰비  $\geq$  Co의 몰비가 되도록 조절할 수 있다.
- <38> 또한, 본 발명에 의한 전극활물질은 F, S 등의 16, 17족 원소 등을 추가로 함유하기 위하여 상기 물질의 공침반응시 Li, Ni, Co, Mn, 및/또는 M(M= Al, Mg, Ti 등의 6배위 구조를 가지는 금속 또는 준금속)의 불화물 또는 황화물을 첨가하여 함께 공침시키거나, 공침물의 열처리시 상기의 불화물 또는 황화물을 첨가하여 함께 열처리하는 방법에 의해 제조될 수 있다.
- <39> 다만, 본 발명의 전극활물질은 상기한 제법들에 의해 한정되지는 않으며, 당업자에게 알려진 분말합성 방법에 의해 제조될 수 있다.
- <40> <전극 및 이차전지의 제조>
- <41> 본 발명에 기재된 물질을 전극활물질로 포함하는 전극은 당업자에게 알려진 방법에 의하여 제조될 수 있다. 예컨대, 상기 전극은 본 발명에 따라 상기의 물질을 활물질로 사용하는 이외에도 전기 전도성을 주기 위한 도전제와 재료와 집전체 사이에서 접촉을 가능하게 해주는 결합제를 추가 사용할 수 있다. 단, 전극 제조시의 결합제는 상기의 조립화된 전극활물질 입자의 제조시에 사용되는 결합제와는 다른 것이다.
- <42> 상기와 같은 방법으로 제조된 전극 활물질에 대하여 도전제를 1 내지 30 wt% 로, 결합제를 1 내지 10 wt% 로 혼합하여 분산용매에 첨가 및 교반하여 페이스트를 제조한 후, 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 라미네이트 형상의 전극을 제조한다.
- <43> 도전제는 일반적으로 카본블랙(carbon black)을 사용한다. 현재 도전제로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌블랙계열(셰브론 케미컬 컴퍼니(Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 볼칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P(엠엠엠(MMM)사 제품)등이 있다.
- <44> 상기 결합제의 대표적인 예로는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 또는 그 공중합체, 셀룰로오스(cellulose)등이 있으며, 분산제의 대표적인 예로는 아이소프로필 알코올, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 등이 있다.
- <45> 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 재료의 페이스트가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로, 알루미늄 또는 스테인레스 스틸 등의 메쉬(mesh), 호일(foil)등이 있다.
- <46> 또한, 본 발명은 상기 본 발명의 전극을 포함하는 2차 전지를 제공한다. 본 발명의 2차 전지는 당 기술 분야에 알려져 있는 방법을 이용하여 제조할 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 예컨대, 양극과 음극 사이에 분리막

을 넣고 비수 전해액을 투입하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 전극, 분리막 및 비수 전해액과 필요한 경우 기타의 첨가제는 당 기술 분야에 알려져 있는 것을 사용할 수 있다.

<47> 또한, 본 발명의 전지 제조시에는 분리막으로서 다공성 분리막을 사용할 수 있으며, 예컨대 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계 다공성 분리막을 사용할 수 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

<48> 본 발명에서 사용할 수 있는 2차 전지의 비수전해액은 환형 카보네이트 및/또는 선형 카보네이트를 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 감마부티로락톤(GBL) 등이 있다. 상기 선형 카보네이트의 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC) 등이 있다. 또한, 본 발명의 2차 전지의 비수전해액은 상기 카보네이트 화합물과 함께 리튬염을 포함한다. 리튬염의 구체적인 예로는  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ , 및  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  등이 있다.

<49> 이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 자세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명이 이로써 한정되는 것은 아니다.

<50> [실시예]

<51> [실시예 1]  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 양극활물질 제조

<52> Ni-nitrate, Co-nitrate, Mn-nitrate 를 Ni : Co : Mn의 몰비가 8 : 1 : 1이 되도록 칭량하여 물에 녹여 수용액을 만든 후, 공침시켜 (Ni,Mn,Co)복합 금속수산화물을 얻었다. 상기의 금속수산화물에  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 를 Li : (Ni + Co + Mn)의 몰비가 1 : 1이 되도록 넣어준 후 산소 분위기의 전기로에서 400℃에서 2시간 열처리 후, 다시 750℃에서 12시간 열처리하여  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 의 조성을 갖는 양극 활물질을 얻었다.

<53> [비교예 1]  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 의 양극활물질 제조

<54> Ni : Co : Mn의 몰비가 7 : 1 : 2가 되도록 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 의 조성을 갖는 양극 활물질을 얻었다.

<55> [비교예 2]  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 의 양극활물질 제조

<56> Ni : Co : Mn의 몰비가 8 : 1.5 : 0.5가 되도록 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 의 조성을 갖는 양극 활물질을 얻었다.

<57> [비교예 3]  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 의 양극활물질 제조

<58> Ni : Co : Mn의 몰비가 7 : 2.5 : 0.5가 되도록 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 의 조성을 갖는 양극 활물질을 얻었다.

<59> [실험예 1] 코인셀 테스트

<60> 실시예 1, 비교예 1, 2, 3의 방법으로 얻어진 양극활물질을 각각 활물질 : 도전재 : 바인더의 비율이 95 : 2.5 : 2.5의 무게비가 되도록 혼합하고, NMP를 용매로 사용하여 슬러리를 제조하였다. 상기의 슬러리를 Al 포일 위에 도포하여 양극 전극을 얻었다. 대극으로는 Li 금속을 사용하였고, 전해액으로는 EC : EMC가 무게비로 1 : 2인 용액에  $\text{LiPF}_6$ 가 1M 녹아있는 용액을 사용하였다. 이를 코인 형태로 타발하여 코인셀을 제조하였으며, 이를 4.25V까지 CC/CV 충전, 3.0V까지 CC 방전하여 방전곡선을 얻었으며, 이를 도 1에 나타내었다. 또한, 상기의 코인셀을 상기와 동일한 전압범위에서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C의 속도로 충방전하여 0.1C 대비 용량을 기준으로 하는 레이트 특성(%)을 얻었으며, 이를 표 1에 나타내었다.

표 1

	Ni	Co	Mn	코인셀에서의 레이트 특성			
				0.1C	0.2C	0.5C	1.0C
실시예 1	0.8	0.1	0.1	201	195	187	183
				100%	97.2%	93.4%	91.0%
비교예 1	0.7	0.1	0.2	182	178	171	166
				100%	97.6%	94.1%	91.3%
비교예 2	0.8	0.15	0.05	191	185	173	169
				100%	96.8%	93.3%	88.3%
비교예 3	0.7	0.25	0.05	186	180	168	165
				100%	96.8%	93.2%	88.4%

<61>

<62>

도 1에 나타난 바와 같이, Mn의 함량이 Co보다 같거나 많은 실시예 1, 비교예 1의 경우가 비교예 2, 3의 경우보다 평균 방전 전압이 더 높음을 알 수 있었으며, 도 2에 나타난 바와 같이, 방전 말기의 전압의 강하 또한, 실시예 1, 비교예 1의 경우가 더 샤프(sharp)하게 떨어지는 경향을 보이는 것을 알 수 있었다.

<63>

레이트 특성 면에서는 표 1에 나타난 바와 같이, Mn의 함량이 Co보다 같거나 많은 실시예 1, 비교예 1의 경우가, 비교예 2, 3의 경우보다 우수한 레이트 특성(91% 이상)을 갖는 것을 알 수 있었으며, 이는 본 발명에 의한 시료의 평균방전전압이 높기 때문에, 고전류로 방전시 필수적으로 수반되는 IR drop(평균 방전전압 강하)이 일어나더라도 방전용량 감소 효과를 그만큼 상쇄시킬 수 있고, 또한 방전 말단의 전압 감소의 기울기가 보다 급격하기 때문에 IR drop에 의한 용량 감소가 작아지기 때문이라고 보인다.

<64>

[실험예 2] 풀셀(full-cell) 테스트

<65>

양극은 실험예 1에서와 같은 방법으로 제조하여 사용하였으며, 음극은 활물질로 인조흑연을 사용하여 활물질, 도전제, 바인더의 비율이 94.3 : 0.7 : 5가 되도록 혼합하고, 용매로 NMP를 넣어 슬러리를 제조하였으며, 상기의 슬러리를 Cu포일 위에 도포하여 음극 전극을 얻었다. 얻어진 양극과 음극에 실험예 1과 동일한 전해액을 사용하여 파우치 형태의 전지를 제조하고, 이를 4.2V CC/CV 충전, 3V CC 방전하여 도 3과 같은 방전곡선을 얻었다.

<66>

또한, 상기의 전지를 상기와 동일한 충방전 조건하에서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C의 속도로 충방전하여 0.1C 대비 레이트특성(%)를 얻었으며, 이를 표 2에 나타내었다.



표 2

	Ni	Co	Mn	전압	방전용량				레이트 특성			
					3.0V	2.7V	2.5V	2.0V	0.1C	0.2C	0.5C	1.0C
실시예1	0.8	0.1	0.1	3.64	733	737	737	738	733	722	715	693
					99.4%	99.9%	100%	100%	100%	98.5%	97.5%	94.5%
비교예1	0.7	0.1	0.2	3.66	695	699	700	700	695	687	681	660
					99.4%	99.9%	100%	100%	100%	98.8%	98.0%	95.0%
비교예2	0.8	0.15	0.05	3.61	697	710	712	715	697	676	627	579
					97.4%	99.3%	99.6%	100%	100%	97.0%	90.0%	83.0%
비교예3	0.7	0.25	0.05	3.58	695	709	711	714	695	671	622	570
					97.4%	99.3%	99.6%	100%	100%	96.5%	89.4%	82.0%

<67>

<68>

도 3에 나타난 바와 같이, Mn의 함량이 Co보다 같거나 많은 실시예 1, 비교예 1의 경우, 평균 방전 전압이 더 높은 것을 알 수 있었으며, 이는 표 2에 나타난 전압 수치로도 확인할 수 있다. 또한, Mn의 함량이 Co보다 같거나 많은 실시예 1, 비교예 1의 경우, 방전 말기의 전압강하가 더 샤프(sharp)하게 떨어지는 경향을 보였다.

<69>

표 2를 보면, Mn의 함량이 Co보다 같거나 많은 실시예 1, 비교예 1의 경우, 평균 방전 전압이 더 높은 반면에, 그 반대인 비교예 2, 3의 경우는 방전 전압이 낮아지는 경향을 보여 기존 방전 전압 조건인 3V에서 컷오프(cut-off) 할 경우 용량 구현에 약점이 있었다. 즉, 컷오프 전압인 3V에서의 용량이 전체 용량의 97% 정도로 3% 정도의 용량 손실을 보였다. 반면에, Mn의 함량이 Co보다 같거나 많은 실시예 1, 비교예 1의 경우는 3V에서의 용량이 전체 용량의 99% 이상을 차지하기 때문에 기존 물질에 비해 용량 손실이 작아 기존 컷오프(cut-off) 방식을 그대로 유지하면서 용량을 증가시킬 수 있는 장점이 있음을 알 수 있었다.

<70>

표 2에 나타난 레이트 특성을 살펴보면, Mn의 함량이 Co보다 같거나 많은 실시예 1, 비교예 1의 경우, 평균 방전 전압이 상대적으로 향상되고, 방전 말기 프로파일(profile)이 상대적으로 샤프(sharp)하게 떨어지는 경향을 보여 우수한 레이트 특성을 보임을 알 수 있었으며, 본 발명의 물질을 적용할 경우, 1C-rate 용량이 94% 이상이지만, 기존 재료의 경우는 83% 이하의 용량을 나타냄을 알 수 있었다.



표 3

	Ni	Co	Mn	방전용량(mAh)	에너지밀도(mWh)
				%	%
실시예1	0.8	0.1	0.1	733	505.8
				115.1%	101.4%
비교예 1	0.7	0.1	0.2	695	494.2
				109.2%	99.1%
비교예3	0.7	0.25	0.05	695	423.9
				109.2%	85%
상용LCO				636.9	498.8
				100%	100%

<71>

<72>

한편, 상기의 표 3에는 본 발명에 의한 양극활물질의 방전용량과 에너지 밀도 (방전전압×용량으로, 도 4의 방전곡선에서 그래프 아래의 빗금친 부분의 면적) 를 상용 LiCoO<sub>2</sub> 물질과 비교하여 나타내었으며, 이러한 결과를 도 4에도 나타내었다.

<73>

도 4에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 경우(즉, Ni함량이 70 mol%이상이고, Mn함량이 Co이상인 경우)에는 방전 프로파일(profile)이나 방전전압이 기존(비교예 3)에 비해 많이 개선되기는 하였으나, 실제 에너지 밀도 측면에서 보면, Ni의 함량이 70 mol%의 경우는 기존의 상용 LiCoO<sub>2</sub>에 비해 에너지 밀도가 떨어지는 것을 알 수 있다. 따라서, 실시예 1의 경우와 같이, Ni의 함량이 적어도 75 mol% 이상이 되어야 용량 뿐만 아니라 에너지 밀도 측면에서도 기존에 비해 증가를 가져올 수 있음을 알 수 있었다.

**발명의 효과**

<74>

본 발명은 LiNi<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>2</sub> 조성의 리튬 금속 복합산화물에 있어서, Ni의 함량이 리튬을 제외한 금속원소 총량 대비 75 mol%이상이고, Mn의 몰 함량이 Co의 몰 함량 이상인 조성인 물질을 양극활물질로 사용함으로써, 전지의 평균 방전전압, 고율특성, 방전용량이 향상되며, 특히, 기존에 비해 에너지밀도가 향상된다.

**도면의 간단한 설명**

<1>

도 1은 실험예 1에 의한 코인셀의 방전곡선이다.

<2>

도 2는 실험예 1에 의한 코인셀의 방전심도(Depth of Discharge, DOD)를 나타낸 곡선이다.

<3>

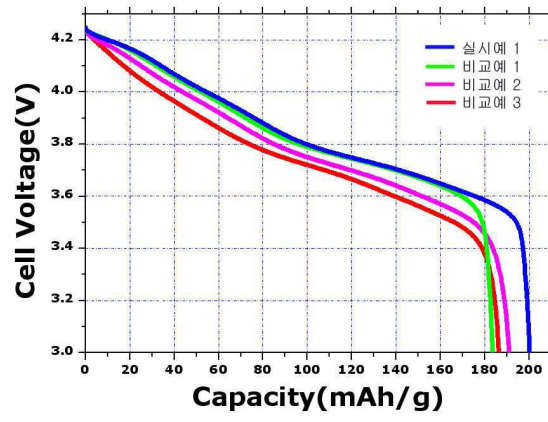
도 3은 실험예 2에 의한 파우치형 전지의 방전곡선이다.

<4>

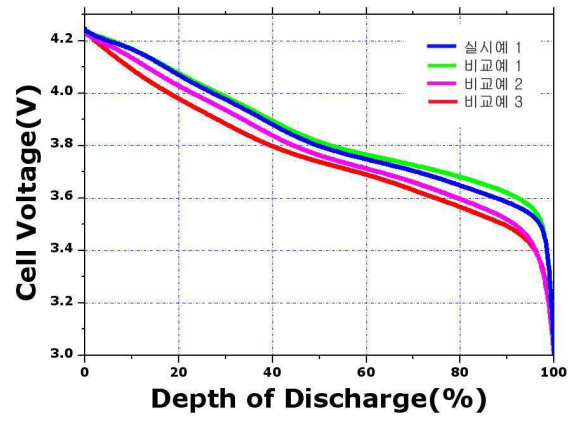
도 4는 도 3을 확대한 것으로서, 상용LiCoO<sub>2</sub>(이하, LCO)와 비교한 것이다.

도면

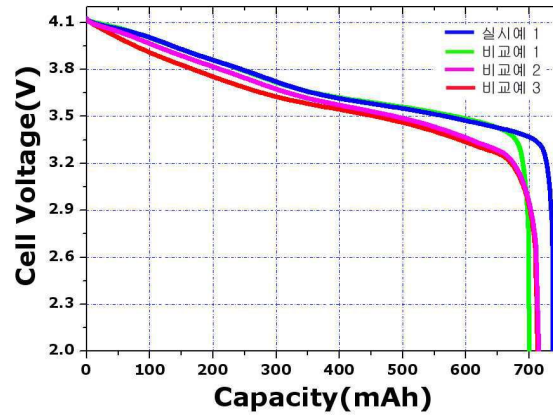
도면1



도면2



도면3



도면4

