



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월03일
(11) 등록번호 10-0790835
(24) 등록일자 2007년12월26일

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01) H01M 4/48 (2006.01)

H01M 10/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0044441

(22) 출원일자 2007년05월08일

심사청구일자 2007년05월08일

(65) 공개번호 10-2007-0109863

(43) 공개일자 2007년11월15일

(30) 우선권주장

PCT/KR2006/001739 2006년05월10일 세계지적재
산권기구(WIPO)(WO)

(56) 선행기술조사문헌

JP2006040715 A

KR1020060031787 A

US20060083989 A1

전체 청구항 수 : 총 12 항

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

박홍규

대전광역시 유성구 노은동 송림마을3단지아파트
301동 1306호

신선식

대전광역시 유성구 하기동 송림마을6단지아파트
602동 504호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손창규

심사관 : 손종태

(54) 고성능 리튬 이차전지용 재료의 제조방법

(57) 요약

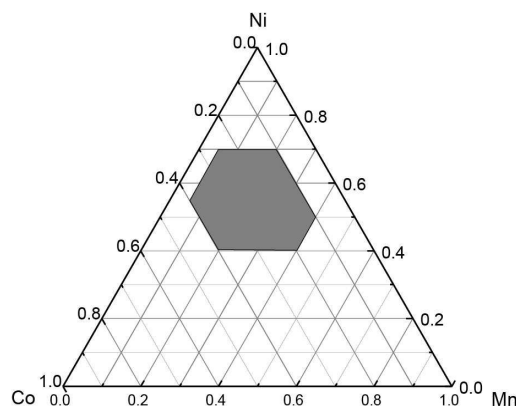
본 발명은 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 방법으로서, 산소 농도 10 내지 50%의 산소 결핍 분위기에서 Li_2CO_3 와 혼합 전이금속 전구체를 고상 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가진 분말상 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 혼합 전이금속 산화물의 제조방법을 제공한다.



(상기 식에서, M, x 및 y는 명세서에 정의된 바와 같다)

따라서, 저렴하고 취급이 용이한 원료물질을 사용하여 공기 중에서 간단한 고상 반응을 통해 소정의 조성을 갖는 니켈 고함량의 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조할 수 있는 바, 제조 비용을 크게 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 생산 효율로 대량 생산이 가능하다. 또한, 이러한 방법으로 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물에는 실질적으로 불순물이 포함되어 있지 않으므로, 고용량이고 사이클 특성이 우수하고, 저장 및 고온 안정성을 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

박신영

대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 111동 1105호

신호석

대전광역시 유성구 도룡동 LG화학사원아파트 3동 315호

파울젠앤스

대전광역시 유성구 도룡동 386-1번지 LG화학사원아파트 6동 101호

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 방법으로서, 산소 농도 10 내지 50%의 산소 결핍 분위기에서 Li_2CO_3 과 혼합 전이금속 전구체를 고상 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가진 분말상 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 것을 특징으로 하는 방법:



상기 식에서,

$$M = M'_{1-k}A_k, \text{ 여기서,}$$

$$M' = \text{Ni}_{1-a-b}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_a\text{Co}_b \text{로서 } 0.65 \leq a+b \leq 0.85 \text{ 및 } 0.1 \leq b \leq 0.4 \text{이고;}$$

A 는 도펀트이며;

$$0 \leq k < 0.05;$$

$$x+y \approx 2 \text{로서 } 0.95 \leq x \leq 1.05 \text{이다.}$$

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 산소 농도는 10 내지 30%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 분위기는 공기 분위기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 혼합 전이금속 전구체는 $\text{M}(\text{OH})_2$ 및 MOOH (여기서, M은 화학식 1에서의 정의와 동일함)로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 혼합 전이금속 전구체는 MOOH 이고, 암모니아가 없는 과정('비암모니아 공정')에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 혼합 전이금속 산화물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 혼합 전이금속 전구체는 탭 밀도(tap density)가 1.1 내지 1.6인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, Li_2CO_3 과 혼합 전이금속 전구체의 혼합 비율은 중량을 기준으로 0.95 ~ 1.04 : 1 (Li_2CO_3 : 혼합 전이금속 전구체)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 고상 반응은 600 ~ 1100℃에서 3 ~ 20 시간 동안 소결하는 과정을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 소결 과정 동안 $2 \text{ m}^3/\text{kg LiMO}_2$ 를 초과하는 양의 공기가 상기 공기를 예열하기 위한 열 교환기가 구비된 반응기 안으로 공급되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 혼합 전이금속 산화물은 최종 리튬 혼합 전이금속 산화물 1 kg 당 적어도 2 m^3 (실온에서의 체적)의 공기가 반응기 내부 또는 외부로 펌핑되는 조건에서 대규모 공정에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 최종 리튬 혼합 전이금속 산화물 1 kg 당 적어도 10 m^3 의 공기가 반응기 내부 또는 외부로 펌핑되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 배출 공기를 냉각하면서, 유입 공기가 반응기 내로 들어가기 전에 상기 유입 공기를 예열하는데, 열 교환기를 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<18> 본 발명은 니켈계 리튬 혼합 전이금속 산화물 및 그것의 제조방법으로서, 더욱 상세하게는, 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 방법으로서, 산소 농도 10 내지 50%의 산소 결핍 분위기에서 Li_2CO_3 과 혼합 전이금속 전구체를 고상 반응시켜 소정의 조성과 특정한 원자단위 조직 구조를 가진 분말상 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

<19> 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

<20> 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정 구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정 구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)의 사용도 고려되고 있다.

<21> 상기 양극 활물질들 중 LiCoO_2 은 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 우수하여 현재 많이 사용되고 있지만, 안전성이 낮으며, 원료로서 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이고, 전기자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.

<22> LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO_2 를 대체할 수 있는 양극 활물질로서 많은 관심을 모으고 있다. 그러나, 이들 리튬 망간 산화물은 용량이 작고, 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.

- <23> 반면에, LiNiO_2 등의 리튬 니켈계 산화물은 상기 코발트계 산화물보다 비용이 저렴하면서도 4.3 V로 충전되었을 때, 높은 방전 용량을 나타내는 바, 도핑된 LiNiO_2 의 가역 용량은 LiCoO_2 의 용량(약 165 mAh/g)을 초과하는 약 200 mAh/g에 근접한다. 따라서, 약간 낮은 평균 방전 전압과 체적 밀도(volumetric density)에도 불구하고, LiNiO_2 양극 활물질을 포함하는 상용화 전지는 개선된 에너지 밀도를 가지므로, 최근 고용량 전지를 개발하기 위하여 이러한 니켈계 양극 활물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, LiNiO_2 계 양극 활물질은 하기와 같은 문제로 인해 실용화가 제한되고 있는 실정이다.
- <24> 첫째, LiNiO_2 계 산화물은 충방전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정 구조의 급격한 상전이가 나타나고, 이에 따라 입자의 균열이나 결정입계에 공극이 발생될 수 있다. 따라서, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 방해받아 분극저항을 증가시키므로 충방전 성능이 저하되는 문제가 있다. 이를 방지하기 위해, 종래에는 제조과정에서 Li 소스를 과잉으로 넣고 산소 분위기에서 반응시켜 LiNiO_2 계 산화물을 제조하였는 바, 이러한 방식으로 제조된 양극 활물질은 충전된 상태에서 산소 원자간의 반발력에 의해 구조가 팽창하면서 불안정해지고, 충방전의 반복에 의해 사이클 특성이 심각하게 저하되는 문제가 있다.
- <25> 둘째, LiNiO_2 은 저장 또는 사이클 동안 과량의 가스가 발생하는 문제가 있는 바, 이는 결정 구조를 잘 형성시키기 위해 LiNiO_2 계를 제조하는 과정에서 Li 소스를 과잉으로 넣고 열처리하기 때문에 반응 잔류물로서 Li_2CO_3 , LiOH 등의 수용성 염기가 1차 입자 사이에 남아 충전시에 이들이 분해하거나 전해액과 반응하여 CO_2 가스를 발생시키기 때문이다. 또한 LiNiO_2 입자는 특히 1차 입자가 응집된 2차 입자의 구조를 가지고 있기 때문에 전해액이 접촉하는 면적이 커서 이러한 현상이 더욱 심각해지고, 그에 따라 전지의 스웰링(swelling) 현상을 발생시키며, 고온 안전성을 저하시키는 문제점을 가지고 있다.
- <26> 셋째, LiNiO_2 는 공기와 습기에 노출되었을 때 표면에서 내화학적 급격히 저하되고, 높은 pH로 인해 NMP-PVDF 슬러리가 중합되기 시작하면서 슬러리의 겔화가 발생하는 문제가 있다. 이러한 특성들은 전지를 생산하는 동안 심각한 공정상의 문제를 일으킨다.
- <27> 넷째, 양질의 LiNiO_2 는 LiCoO_2 의 생산에 사용된 것과 같은 간단한 고상 반응으로는 생산될 수 없고, 필수 도펀트인 코발트와 그 외 도펀트인 망간, 알루미늄 등을 포함하는 LiNiMO_2 양극 활물질들은 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 리튬 원료와 혼합 전이금속 수산화물을 산소나 합성 가스 분위기(즉, CO_2 결핍 분위기)에서 반응시켜 생산되므로 제조비용이 높다. 또한, LiNiO_2 의 제조시 불순물을 제거하기 위해 세척이나 코팅과 같은 부가적 단계를 거치는 경우에는 생산비용이 더욱 증가하게 된다.
- <28> 따라서, 많은 종래 기술들은 LiNiO_2 계 양극 활물질의 특성과 LiNiO_2 의 제조공정을 개선하는데 초점을 맞추고 있다. 그러나, 높은 생산비용, 전지에서의 가스발생에 의한 스웰링, 낮은 화학적 안정성, 높은 pH 등의 문제들은 충분히 해결되지 못하고 있다. 몇몇 예들을 하기에서 설명한다.
- <29> 미국 등록특허 제6,040,090호(T. Sunagawa et al., Sanyo)는 니켈계 및 high-Ni LiNiO_2 를 포함하는 넓은 범위의 조성물을 개시하고 있는 바, 이러한 물질은 높은 결정성을 가지며, 전해질을 포함하는 EC(ethylene carbonate)로 구성된 리튬이온 전지에 사용된다. 샘플은 소규모로 제조되었고, 리튬 소스로서 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 샘플에는 산소, 질소 및 결핍된 이산화탄소의 혼합된 합성기체의 유동 하에서 행해졌다.
- <30> 미국 등록특허 제5,26,4201호(J. R. Dahn et al.)는 실질적으로 리튬 수산화물 및 리튬 탄산염이 없는 도핑된 LiNiO_2 를 개시하고 있다. 구체적으로, 리튬 소스로서 리튬 수산화물과 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고, 부가적으로 미량의 H_2O 가 존재하지만 이산화탄소가 없는 산소 분위기 하에서 열처리를 수행한다. 과량의 리튬은 "증발"시키지만, 이러한 증발은 대규모의 공정이 아닌 실험실 규모에서의 선택에 지나지 않는다. 즉, 대규모 공정에 적용 시에는 과량의 리튬이 증발되기 어려운 바, 리튬 수산화물 및 리튬 탄산염을 형성하게 되는 문제가 있다.
- <31> 미국 등록특허 제5,370,948호(M. Hasegawa et al., Matsushita)는 Mn으로 도핑된 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($x < 0.45$)의 제조방법을 개시하고, 여기서 망간 원료는 질산 망간이고, 리튬 소스는 리튬 수산화물 또는 질산 리튬 중의 하나이다.

- <32> 미국 등록특허 제5,393,622호(Y. Nitta et al., Matsushita)는 전건조(pre-drying), 쿡킹(cooking) 및 최종 열처리와 관련된 두 단계의 열처리에 의해 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ 를 제조하는 방법을 개시하고 있다. 최종 열처리는 공기나 산소와 같은 산화 가스에서 수행한다. 상기 특허는 산소에 초점을 맞추고 있다. 이러한 방법에서 쿡킹은 550 ~ 650℃, 소결은 800℃ 이하의 매우 낮은 온도를 사용한다. 더 높은 온도에서는 샘플들이 급격히 열화된다. 과량의 수용성 염기(즉, 리튬 화합물)를 포함하는 물질이 얻어지고, 원료로서 같은 과량의 리튬이 사용된다. 본 출원의 발명자들이 행한 실험에 따르면, 이러한 열화는 불순물로서 리튬염의 존재로 인해 약 700 ~ 800℃에서 용융됨으로 인해 미세결정이 분리되기 때문인 것으로 확인되었다.
- <33> WO 제9940029 A1호(M. Benz et al., H.C. Stack)는 본 발명이 개시하는 방법과 매우 다른 복잡한 제조 방법을 개시하고 있다. 이러한 제조방법은 질산 리튬 및 리튬 산화물의 사용과 발생된 유해 가스를 회수하는 기술과 관련되어 있다. 소결 온도는 절대 800℃를 초과하지 않았고, 통상 그 이하이다.
- <34> 미국 등록특허 제4,980,080호(Lecerf, SAFT)는 800℃ 이하의 온도에서 리튬 산화물과 금속 산화물로부터 LiNiO_2 계 양극을 제조하는 방법을 개시하고 있다.
- <35> 그러나, 이상의 종래기술들은 모두 특정한 반응 분위기, 특히 이산화탄소가 없는 산소 또는 합성공기와 같은 합성가스의 유동 중에서, 저렴하고 쉽게 다룰 수 있는 Li_2CO_3 이 아닌, 실질적으로 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 질산 리튬, 리튬 아세테이트 등을 사용하는 고가의 공정을 제시하고 있다. 또한, 최종 양극 활물질은 전구체에 존재하는 탄산염 불순물로부터 발생한 높은 함량의 수용성 염기를 가지고 있고, 이는 열동력학적 한계 때문에 최종 양극에 남아 있게 된다. 또한, 최종 양극 활물질 자체에 수용성 염기 등이 실질적으로 존재하지 않는 경우에도, 기본적으로 상기 양극 활물질 자체의 결정 구조가 불안정하기 때문에, 이의 저장 과정 등에서 수분이나 이산화탄소를 포함하는 공기 중에 노출되는 경우에는 리튬이 결정 구조로부터 표면으로 빠져 나와 공기와 반응하여 수용성 염기가 계속적으로 생성되는 문제가 있다.
- <36> 한편, 일본 특허출원공개 제2004-281253호, 제2005-150057호 및 제2005-310744호는, 조성식이 $\text{Li}_a\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{M}_z\text{O}_2$ [$\text{M} = \text{Co}, \text{Al}$]이고, $1 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.65$, $0.35 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 0.65$ 의 범위이며, $x+y+z = 1$ 인 산화물을 개시하고 있다. 상기 발명은 혼합 전이금속 전구체가 아니라 각각의 전이금속 화합물 전구체 자체를 리튬 화합물과 혼합, 분쇄 및 건조하고 소결한 복합 산화물을 재차 볼밀 등의 방법으로 분쇄하고 열처리하여 제조하고 있고, 상기 발명의 실시예 등에는 실질적으로 리튬 소스로서 LiOH 만을 사용하고 있다. 따라서, 상기 산화물은 조성 범위에 있어서 본 발명과 부분적으로 중복되기는 하지만, 이후 설명하는 바와 같이, 혼합 전이금속 전구체 및 Li_2CO_3 을 사용하여 공기 분위기에서 제조하는 본 발명과는 차이가 있을 뿐만 아니라, 본 발명자들이 수행한 실험에 따르면, 상기 발명에 따라 제조된 복합 산화물에는 Li_2CO_3 등의 불순물이 다량 발생됨으로써 고온 안전성에 심각한 문제가 있음을 확인하였다.
- <37> 또한, SiO_x 보호 코팅에 의한 니켈 고함량- LiNiO_2 의 캡슐화(H. Omand, T. Brousse, C. Marhic, and D. M. Schleich, J. Electrochem.Soc.151, A922, 2004)가 제안되었으나, 전기화학적 특성이 매우 열악하다. 이와 관련하여, 본 출원의 발명자들은 LiPO_3 유리에 의한 캡슐화를 연구하였으나, 입자의 완전한 도포가 이루어진 경우에도, 공기 안정성이 현저히 개선되지 않았고, 전기화학적 특성들이 열악하였다.
- <38> 따라서, Li_2CO_3 같은 저렴한 전구체로부터 낮은 비용으로 제조될 수 있고 수용성 염기의 함량이 낮으며, 리튬 이차전지에 적용되었을 때 낮은 스웰링, 향상된 화학적 및 구조적 안정성, 우수한 사이클 특성, 고용량 등의 개선된 특성을 나타내는 LiNiQ 계 양극 활물질을 제조하는 방법에 대한 요청이 절실한 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <39> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- <40> 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 산소 결핍 분위기에서 저렴하고 다루기 용이한 원료물질을 사용하여 고상 반응에 의해 소정의 조성을 갖는 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 경우, 친환경적이고 제조 비용의 절감 및 생산 효율의 향상을 도모할 수 있으며, 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물에는 실질적으로 불순물이 포함되어 있지 않고, 원자단위의 조직 구조가 안정적이므로 열안정성이 우수하며, 이를 포함하는 이차전지는 고용량이고 사이클 특성이 우수하며, 저장 및 고온 안전성을 크게 향상시킬 수

있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

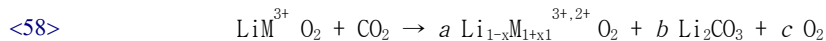
발명의 구성 및 작용

- <41> 따라서, 본 발명은 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 방법으로서, 산소 농도 10 내지 50%의 산소 결핍 분위기에서 Li_2CO_3 과 혼합 전이금속 전구체를 고상 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가진 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- <42>
$$\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2 \quad (1)$$
- <43> 상기 식에서,
- <44> $M = M'_{1-k}A_k$, 여기서,
- <45> $M' = \text{Ni}_{1-a-b}(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_a\text{Co}_b$ 로서 $0.65 \leq a+b \leq 0.85$ 및 $0.1 \leq b \leq 0.4$ 이고;
- <46> A는 도펀트이며;
- <47> $0 \leq k < 0.05$;
- <48> $x+y \approx 2$ 으로서 $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이다.
- <49> 따라서, 저렴하고 취급이 용이한 원료물질을 사용하여 공기 등의 같은 분위기에서 간단한 고상 반응을 통해 소정의 조성을 갖는 니켈 고함량의 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조할 수 있는 바, 제조 비용을 크게 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 높은 생산 효율로 대량 생산이 가능하다. 더욱이, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 니켈 고함량의 리튬 혼합 전이금속 산화물은 원자단위의 조직 구조가 매우 안정적이고, Li_2CO_3 등의 수용성 염기가 실질적으로 포함되어 있지 않으므로, 우수한 저장 안정성, 가스 발생의 감소 및 이로 인한 고온 안전성이 우수하고, 이를 양극 활물질을 포함하는 전지는 고용량이고 높은 사이클 안정성을 발휘할 수 있다.
- <50> 본 발명에서 '니켈 고함량'이라 함은 리튬 혼합 전이금속 산화물을 구성하는 니켈, 망간, 코발트 등의 전이금속들 중에서 니켈의 함량이 상대적으로 높다는 것을 의미한다. 이하, 본 명세서에서는 경우에 따라 발명에 따른 니켈 고함량 리튬 혼합 전이금속 산화물을 ' LiNiMO_2 '로 표현하기도 한다. 따라서, 상기 LiNiMO_2 중의 NiM은 화학식 1에서 Ni, Mn 및 Co의 복합적인 조성을 함축적으로 표현한 표기이다.
- <51> 종래 니켈계 양극 활물질 내에는 리튬 산화물, 황산 리튬, 탄산 리튬(Li_2CO_3) 등의 수용성 염기가 다량 존재하는 바, 이러한 수용성 염기는 첫째, LiNiMO_2 에 존재하는 Li_2CO_3 , LiOH 등과 같은 염기일 수 있고, 둘째, LiNiMO_2 표면에서의 이온교환(H^+ (물) $\leftarrow \rightarrow \text{Li}^+$ (표면, 벌크의 외면))에 의해 생성된 염기일 수 있다. 후자의 경우는 통상 무시할 수 있는 수준이다.
- <52> 상기 첫 번째 수용성 염기는 리튬 혼합 전이금속 산화물의 소결시 미반응 리튬 원료로 인해 발생될 수 있는 바, 이는, 종래 리튬 혼합 전이금속 산화물의 제조시 층상 결정 구조의 붕괴를 방지하기 위해 상대적으로 많은 양의 리튬을 첨가하고 저온에서 소결함으로써 코발트계 산화물에 비해 상대적으로 많은 입계를 갖는 입자가 제조되고, 소결시 리튬 이온이 충분히 반응하지 못하게 되기 때문이다.
- <53> 또한, Li_2CO_3 의 초기량은 작았으나 전지의 제조 과정이나 활물질의 저장 과정에서도 Li_2CO_3 등이 발생할 수 있다. 이러한 수용성 염기는, 전지 내에서 전해액 등과 반응하여 가스 발생 및 스웰링 현상을 유발하는 바, 고온 안전성이 심각하게 저하되는 등의 문제가 발생한다.
- <54> 반면에, 본 발명에 따른 방법으로 제조되는 양극 활물질은, 원료 물질로서 Li_2CO_3 을 사용함에도 불구하고, 전이금속 원소의 특정한 조성 및 반응 분위기 등에 의해, 층상 결정 구조가 안정적으로 유지되므로 고온에서 소결 공정을 수행할 수 있어 상대적으로 적은 결정 입계를 갖는다. 또한, 미반응 리튬이 입자 표면에 잔류하는 것이 방지됨으로써 표면에, 탄산리튬, 황산리튬 등의 수용성 염기가 실질적으로 포함되어 있지 않다. 본 발명에서, 상기 Li_2CO_3 등의 수용성 염기의 함량은 리튬 혼합 전이금속 산화물의 제조시 잔존하거나, 전지의 제조 과정과 저장 과정에서 발생하는 Li_2CO_3 를 모두 포함하는 개념이다.
- <55> 본 발명에서는 pH 적정을 통해 수용성 염기의 함량을 측정하였는 바, 상기 "수용성 염기가 실질적으로

포함되어 있지 않다"는 것은, 바람직하게는, 0.1M HCl로 리튬 혼합 전이금속 산화물이 포함된 용액 200 ml를 적정하여 pH 5 이하에 도달하기 위해 사용된 HCl 용액이 20 ml 미만으로 소모되는 정도일 수 있고, 더욱 바람직하게는 10 ml 미만으로 소모되는 정도일 수 있다. 여기서, 상기 200 ml의 용액은 실질적으로 리튬 혼합 전이금속 산화물 중의 모든 수용성 염기를 포함하고 있고, 10 g의 리튬 혼합 전이금속 산화물에 대한 반복적인 소킹(soaking)과 디켄팅(decanting)에 의해 제조된다. 이 경우, 분말을 넣는 총 시간 등과 같은 변수들에는 크게 영향을 받지 않는다. 또한, 상기 수용성 염기의 함량은 바람직하게는 0.07% 이하일 수 있다.

<56> 본 발명의 중요한 특징 중의 하나는, 산소 결핍 분위기에서 혼합 전이금속 전구체와 Li_2CO_3 의 고상 반응에 의해 제조된다는 점이다.

<57> 이와 관련하여, 본 발명자들이 수행한 실험에 따르면, 종래 니켈 고함량의 LiMO_2 를 미량의 CO_2 를 포함하는 산소 결핍 분위기에서 소결하는 경우, 하기에서와 같이, Ni^{3+} 이 감소하면서 분해되고, 이 과정에서 Li_2CO_3 불순물이 증가함을 확인하였다.



<59> 이는, 소결시 일부 Ni^{3+} 가 Ni^{2+} 로 분해되면서 결정 구조가 불안정해지고 이로 인해 과도한 양이온 혼합(cation mixing) 형태, 즉, 결정 구조의 리튬 자리에 잘못 위치해 있는 전이금속 양이온을 가지고 있는 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 구조의 리튬 결핍 형태가 되며, 결정 구조의 부분적인 붕괴가 발생하여 방출된 리튬 이온이 공기 중의 CO_2 와 반응하기 때문인 것으로 추측된다.

<60> 이러한 이유로, 종래기술에서 Li_2CO_3 를 원료 물질로서 사용하는 경우, Li_2CO_3 가 분해되면서 CO_2 를 발생시켜 낮은 CO_2 분압에서도 반응을 위한 Li_2CO_3 의 추가적인 분해가 열역학적으로 방해될 수 있기 때문에 더 이상 반응이 진행되지 않는 등의 문제가 발생할 수 있고, 과잉 첨가시 반응 후 Li_2CO_3 이 잔류하게 되는 문제 때문이다.

<61> 따라서, 종래에는 이러한 리튬 결핍 및 양이온 혼합을 방지하고 상대적으로 Ni^{3+} 의 양을 증가시키기 위해, 리튬의 원료 물질로 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고, $\text{M}(\text{OH})_2$ 와 Li의 비율을 1 : 1.05 ~ 1.15 ($\text{M}(\text{OH})_2$: Li-화합물) 정도로 리튬 소스를 과량 사용하였으며 높은 산소 농도의 분위기에서 반응을 수행하였다.

<62> 그러나, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (technical grade)는 주로 >1% Li_2CO_3 불순물을 포함하고 있고, 이는 산소 분위기의 소결 과정에서 분해 또는 제거되지 않으며 최종 생성물에 그대로 남게 된다. 또한, 과량의 Li_2CO_3 가 잔존하게 됨으로써 전해액의 분해 반응을 촉진하여 가스를 발생시킬 수 있는 문제가 있었다. 따라서, 2차 입자의 붕괴를 유발할 수 있고, 저장 안정성이 낮아지며 전지 내에서 전해액과 반응하여 가스를 유발하는 등 고온 안전성 저하를 유발할 수 있으므로 문제가 있다.

<63> 또한, 종래의 방법으로 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물은 도 1에서와 같은 층상 결정 구조를 가지는 바, 충전 상태에서 가역적 리튬층으로부터 리튬이 탈리되면 MO층의 산소 원자들간 반발력에 의해 결정 구조가 팽창하면서 불안정해지고, 이에 따라 충방전 반복에 의해 결정구조가 변화함으로써 용량 및 사이클 특성이 급격히 감소되는 문제가 있다.

<64> 이에, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 수행하여, 산소 결핍 분위기에서 혼합 전이금속 전구체와 Li_2CO_3 의 고상 반응에 의해 제조하는 경우, Li_2CO_3 가 실질적으로 존재하지 않는 리튬 혼합 전이금속 산화물 함유 양극 활물질을 제조할 수 있음을 발견하였다.

<65> 구체적으로, 산소 결핍 분위기에서는 MO층의 일부 산소 원자가 탈리되어 니켈의 산화수가 감소됨으로써 Ni^{2+} 가 증가된다. 그에 따라, 도 2에서와 같이, 일부 Ni^{2+} 가 가역적 리튬층에 삽입되는 바, 리튬의 흡장 및 방출이 방해받게 될 것이라는 종래의 통념과는 달리, 상기 Ni^{2+} 이 적절히 삽입되는 경우 오히려 충전시 MO층에서 산소 입자들간의 반발력에 의해 결정 구조가 불안정해지는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 결정 구조가 안정화되어, 산소 탈리에 의한 추가적인 구조 붕괴가 일어나지 않으며, 충전 과정에서 리튬이 방출되는 경우에도 가역적 리튬층에 삽입되어 있는 Ni 이온의 산화수 값이 유지되면서 더 이상의 Ni^{2+} 이 발생되지 않기 때문에, 수명

특성과 안전성이 동시에 향상되는 것으로 추측된다. 이러한 본 발명의 개념은 종래의 통념을 완전히 뒤엎는 획기적인 것이라 할 수 있다.

<66> 따라서, Li_2CO_3 가 생성물(활물질)에 잔존함으로써 발생될 수 있는 문제점들을 근본적으로 방지할 수 있고, 반응물로서 저렴한 Li_2CO_3 를 상대적으로 소량만 사용할 뿐만 아니라 공기 등과 같은 산소 결핍 분위기에서 반응을 수행하므로 공정의 경제성이 매우 우수하다는 장점이 있다. 또한, 결정 구조의 안정성으로 인해 소결 및 저장 안전성이 우수하고, 전지 용량 및 사이클 특성이 크게 향상될 수 있으며, 소망하는 수준의 레이트 특성을 발휘할 수 있다.

<67> 다만, 산소가 지나치게 결핍된 분위기에서는 합성과정에서 지나치게 많은 Ni^{2+} 이 가역적 리튬층으로 내려와 리튬의 흡장 및 방출을 방해하여 전지 성능이 발휘되지 못하는 문제가 있고, 반면에 산소 농도가 지나치게 높으면 소망하는 양의 Ni^{2+} 가 가역적 리튬층에 삽입되지 못하므로, 이를 고려하여 바람직하게는 산소 농도가 10 내지 50%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30%인 분위기에서 수행할 있으며, 특히 바람직하게는 공기 분위기에서 수행할 수 있다.

<68> 본 발명의 또 다른 중요한 특징들 중의 하나는 저렴하거나 경제적인 방법으로 제조될 수 있고 취급이 용이한 원료물질을 사용할 수 있고, 특히 리튬의 원료 물질로서 종래기술에서는 채택되기 어려운 Li_2CO_3 을 그 자체로 사용할 수 있다는 점이다.

<69> 상기 리튬 소스로서의 Li_2CO_3 의 첨가량이 작을수록, 즉, 혼합 전이금속의 원료 물질(M)에 대한 리튬의 비율(Li/M)이 낮아질수록 MO층에 삽입된 Ni의 양이 점점 증가하게 되는 바, 너무 많은 양이 가역적 리튬층에 삽입되는 경우, 충전 및 방전 과정에서 Li 이온의 움직임이 방해받을 용량이 작아지거나 레이트 특성이 저하되는 문제점이 있다. 반면에, Li_2CO_3 의 첨가량이 지나치게 큰 경우, 즉, Li/M의 비가 너무 높은 경우, 가역적 리튬층에 삽입된 Ni의 양이 너무 적어 구조적으로 불안정하게 되므로, 전지의 안전성이 저하하고 수명 특성이 나빠질 수 있으므로 바람직하지 않다. 더욱이, 높은 Li/M의 값에서는 미반응 Li_2CO_3 의 양이 많아져 pH 적정 값이 높게 나타나는 바, 불순물이 다량 생성되므로 고온 안전성이 저하될 수 있다.

<70> 따라서, 이러한 점을 고려하여 하나의 바람직한 예에서, 리튬 소스로서의 상기 Li_2CO_3 의 첨가량은 또 다른 원료물질인 혼합 전이금속 원료 물질에 대해 중량을 기준으로 0.95 ~ 1.04 : 1 (Li_2CO_3 : 혼합 전이금속 원료 물질)일 수 있다.

<71> 결과적으로, 리튬 소스를 과잉 첨가하지 않으므로 생성물(활물질)에 잉여 Li_2CO_3 가 잔존하지 않아 실질적으로 불순물이 존재하지 않는(impurity free) 상태가 되므로, Li_2CO_3 의 잔존으로 인한 문제점들이 발생하지 않으며, 더욱이 저렴한 Li_2CO_3 를 상대적으로 소량 사용하므로 공정의 경제성이 매우 우수하다는 장점이 있다.

<72> 상기 혼합 전이금속 전구체로는 바람직하게는 $\text{M}(\text{OH})_2$ 또는 MOOH (여기서, M은 상기 화학식 1에서의 정의와 동일함) 등이 사용될 수 있다. 여기서, "혼합(mixed)"은 일부 전이금속 원소들이 원자 수준에서 잘 혼합되어 있는 것을 의미한다.

<73> 종래에는, 일반적으로 혼합 전이금속 전구체로서 니켈계 전이금속 수산화물의 혼합물을 사용하였는 바, 이들은 일반적으로 탄산염 불순물들을 포함하고 있다. 이는 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 가 NaOH와 같은 염기와 NiSO_4 와 같은 니켈계 염의 공침전에 의해 제조되기 때문이며, NaOH(technical grade)는 Na_2CO_3 를 함유하고 있고, CO_3 음이온은 OH 음이온보다 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 구조로 더욱 쉽게 삽입되기 때문이다.

<74> 또한, 종래에는 양극 활물질의 에너지 밀도를 높이기 위해 1.5 ~ 3.0 정도의 높은 탭 밀도(tap density)를 가지는 MOOH 등을 사용하였는 바, 이러한 높은 탭 밀도의 전구체를 사용하는 경우, 반응물(리튬)이 합성과정에서 전구체 입자 내부로 유입되기 어렵고, 그에 따라 반응성이 떨어져 불순물이 다량 생성되는 문제가 있었다. 더욱이, 높은 탭 밀도를 갖는 MOOH를 제조하기 위해서는, 복합 첨가제로서 과량의 암모니아의 존재 하에서, MSO_4 와 NaOH의 공침전(co-precipitation)을 수행해야 한다. 그러나, 폐수 중의 암모니아는 환경 문제들을 유발하므로 강력히 규제되고 있는 실정이고, 제조 비용이 저렴하고 친환경적이며 생산이 용이한 비암모니아 공정에 의해서는 높은 밀도를 갖는 혼합 산수산화물을 제조할 수 없다.

- <75> 그러나, 본 발명자들이 수행한 실험에 따르면, 비암모니아 공정에 의해 제조된 혼합 전이금속 전구체는 비록 상대적으로 낮은 탭 밀도를 나타내지만, 이를 사용하여 제조되는 리튬 혼합 전이금속 산화물이 우수한 소결 안정성을 갖는다면, 오히려 반응성이 우수한 혼합 전이금속 산화물을 제조할 수 있음을 확인하였다.
- <76> 이와 관련하여, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물은, 앞서 설명한 바와 같이, 가역적 리튬층에 일부 Ni 이온이 삽입되어 있어서, 잘 발달된 층상 구조를 유지할 수 있으므로 소결 안정성이 매우 우수하다. 따라서, 본 발명에서는 낮은 탭 밀도를 갖는 혼합 전이금속 전구체를 원료 물질로서 사용할 수 있다.
- <77> 따라서, 원료물질인 혼합 전이금속 전구체가 친환경적이고 저렴한 비용으로 용이하게 제조될 수 있을 뿐만 아니라, 1차 입자 간의 공극이 많으므로, 즉, 탭 밀도가 낮으므로 전구체 입자 내부로 리튬 소스의 유입이 용이하여 반응성이 향상되고, 불순물이 생성되는 것을 방지할 수 있으며 리튬 소스(Li_2CO_3)의 사용량을 줄일 수 있으므로 매우 경제적이다.
- <78> 본 발명에서, 상기 '비 암모니아 공정'은 금속 수산화물의 공침 과정에서 공침 침전제로서 NaOH 만을 사용하며 암모니아수는 사용되지 않는 것을 의미한다. 즉, 금속염인 MSO_4 (M은 사용하고자 하는 조성의 금속)를 물에 용해시킨 후 교반하면서 침전제인 NaOH(aq)를 소량씩 첨가하여 침전시켜 얻는다. 이 때, 암모니아가 들어가면 입자간 반발력이 저하되어 얻어지는 공침 입자가 치밀하여 입자의 밀도가 증가하게 되지만, 본 발명에서와 같이, 낮은 탭 밀도의 수산화물을 얻고자 하는 경우에는 암모니아를 사용할 필요가 없다.
- <79> 하나의 바람직한 예에서, 상기 혼합 전이금속 전구체의 탭 밀도는 1.1 내지 1.6 g/cm^3 일 수 있다. 상기 탭 밀도가 지나치게 낮으면, 충전할 수 있는 활물질의 양이 감소됨으로써 체적당 용량이 저하될 수 있고, 반면에 상기 탭 밀도가 너무 높으면 리튬 소스 물질과의 반응성이 낮아 불순물이 형성될 수 있으므로 바람직하지 않다.
- <80> 상기 고상 반응은 바람직하게는 600 ~ 1100℃에서 3 ~ 20 시간 동안, 더욱 바람직하게는 800 ~ 1050℃에서 5 ~ 15 시간 동안 소결하는 과정을 포함한다. 상기 소결 온도가 너무 높으면, 입자의 불균일한 성장이 발생할 수 있고, 입자 크기가 너무 커져서 단위 면적당 포함될 수 있는 입자량이 줄어들게 되므로 전지의 체적 용량이 저하될 수 있다. 반면에, 소결 온도가 너무 낮은 경우에는, 불충분한 반응으로 인해 입자 내에 원료물질이 잔류하게 됨으로써, 전지의 고온 안전성을 해할 염려가 있고, 부피밀도 및 결정성이 저하되어 안정적인 형태를 유지하기 어려울 수 있다. 또한, 상기 소결 시간이 너무 짧으면 고결정성의 리튬 니켈계 산화물을 얻기 어렵고, 반대로 너무 길면 입자의 입경이 지나치게 커질 수 있고, 생산 효율이 저하될 수 있으므로 바람직하지 않다.
- <81> 본 발명에 따른 제조방법은 1 회의 열처리(고상 반응)에 의해 소망하는 리튬 전이금속 산화물을 제조할 수 있으므로, 제조공정의 경제성 면에서도 바람직하다.
- <82> 한편, 상기 리튬 혼합 전이금속 산화물의 제조 규모(scale)가 커지면 다양한 변수들이 발생할 수 있다. 즉, 퍼니스(furnace) 내의 수 g의 샘플과 수 kg의 샘플은 낮은 분압에서의 가스 이송 동력학(gas transport kinetics)면에서 전혀 다르기 때문에 매우 다르게 거동한다. 구체적으로, 소규모의 공정에서는 리튬 증발이 일어나고 이산화탄소 이송이 빠른 반면에, 대규모 공정에서는 이러한 과정들이 지연된다. 이와 같이, 리튬 증발 및 이산화탄소의 이송이 지연되는 경우, 퍼니스 내의 가스 분압이 상승하게 됨으로써 반응을 위한 Li_2CO_3 의 추가적인 분해를 방해하여 미반응 Li_2CO_3 이 잔류할 수 있고, 생성된 LiNiMO_2 의 분해가 발생하여 결정 구조가 불안정해지는 문제가 발생할 수 있다.
- <83> 따라서, 본 발명에 따른 방법을 이용하여 대규모로 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하는 경우에는 높은 속도의 공기 순환 하에서 제조되는 것이 바람직하다. 본 발명에서 "대규모(large scale)"란 샘플 크기가, 예를 들어, 5 kg 이상인 것을 의미한다. 이는 공정이 정확하게 스케일-업(scale-up) 될 때, 즉, 유사한 가스 유동(m^3/kg)이 100 kg의 샘플에 도달하는 때, 5 kg의 샘플과 유사한 거동이 예상되기 때문이다.
- <84> 이러한 높은 공기 순환 속도를 위해, 바람직하게는 최종 생성물인 리튬 혼합 전이금속 산화물 1 kg 당 적어도 2 m^3 (실온에서의 체적)의 공기가 반응기 내부 또는 외부로 펌핑될 수 있고, 더욱 바람직하게는 적어도 10 m^3 의 공기가 반응기 내부 또는 외부로 펌핑될 수 있다. 이에 따라, 대규모 양산 공정에 적용되는 경우에도

불순물이 실질적으로 존재하지 않는 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조할 수 있다.

<85> 하나의 바람직한 예에서, 상기 공기 순환시 에너지 소비를 최소화하기 위하여 배출 공기를 냉각하면서, 유입 공기가 반응기 내로 들어가기 전에 상기 유입 공기를 예열하는데, 열 교환기를 사용할 수 있다.

<86> 구체적인 예에서, $2 \text{ m}^3/\text{kg}$ 의 공기 유동은 25°C 에서 약 1.5 kg 의 공기에 해당된다. 공기의 열용량은 약 1 kJ/kgK 이고, 온도 차이는 약 800K 이다. 따라서, 공기 가열을 위해서 최종 샘플의 kg 당 적어도 약 0.33 kWh 가 요구되므로, 예를 들어, 공기 유동이 10 m^3 인 경우에 약 2 kWh 의 에너지가 소비된다. 이러한 에너지 비용은 전체 양극 제조비용의 약 $2 \sim 10\%$ 에 해당하는 바, 상기 공기 교환이 열 교환기에 의해 이루어지는 경우에는 에너지 비용을 현저히 저감할 수 있다. 또한, 상기 열 교환기의 사용은 반응기에서의 온도 구배를 감소시킬 수 있다. 상기 온도 구배를 더욱 감소시키기 위해, 바람직하게는 반응기 안으로 일부 공기의 유동을 동시에 제공할 수 있다.

<87> 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물 및 이를 포함하는 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

<88> 본 발명에 따른 리튬 혼합 전이금속 산화물은, 리튬 이온이 흡장 및 방출되는 가역적 리튬층에 혼합 전이금속 산화물층(MO층)에서 유래된 일부 Ni^{2+} 이온이 삽입되어 있어서, 충전 과정에서 리튬이 방출되는 경우에도 잘 발달된 층상 구조를 유지할 수 있다. 따라서, 소결 안정성이 매우 우수하고, 공기 중에서 Ni^{3+} 의 감소 및 분해로 인한 Li_2CO_3 불순물이 발생하지 않으며, 실질적으로 탄산리튬, 황산리튬 등과 같은 수용성 염기의 리튬염 불순물들이 존재하지 않는다. 따라서, 우수한 저장 안정성, 가스 발생의 감소 및 이로 인한 고온 안전성이 우수하며 저렴한 비용으로 대량생산이 가능하다.

<89> 본 발명에 따른 양극 활물질은 상기 소정의 조성 및 특정한 원자단위의 조직 구조를 갖는 리튬 혼합 전이금속 산화물만으로 구성될 수도 있고, 경우에 따라서는 기타 리튬 함유 전이금속 산화물과 함께 구성될 수도 있다.

<90> 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 예로는, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ (여기서, y 는 $0 \sim 0.33$ 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $y = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $y = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<91> 또한, 본 발명은 상기 리튬 혼합 전이금속 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지를 제공한 다. 리튬 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있으며 리튬 이차전지를 제조하는 방법은 당업계에 공지되어 있으므로 이에 대한 자세한 설명은 본 명세서에서 생략한다.

<92> 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<93> 참고로, 본 실시예 등에서 분말 내에 포함된 수용성 염기의 함량은 하기의 방법으로 측정하였다.

<94> 수용성 염기의 함량 및 특성 측정 방법 (pH 적정)

<95> 우선, 양극 활물질 분말 5 g 을 물 25 ml 에 넣고 간단히 교반한 후, 소킹과 디켄팅에 의해 투명 용액 약 20 ml 를 분말로부터 분리하여, 투명 용액을 모았다. 다시, 약 20 ml 의 물을 분말에 가하여 교반하며, 디켄팅한 후 모았다. 소킹과 디켄팅을 적어도 5 번 더 반복하였다. 이런 방식으로, 수용성 염기를 함유한 총 100 ml 의 투명 용액을 모았다. 그런 다음, 0.1M HCl 용액을 상기 용액에 가하여 교반하면서 pH 적정을 수행하고, 시간 함수로 pH를 기록하였다. 실험은 $\text{pH} = 3$ 이하의 값에 도달할 때 종료하였고, 유속은 적정이 약 $20 \sim 30$ 분 소요되는 범위에서 적절하게 선택하였다. 수용성 염기의 함량은 pH 5 이하에 도달할 때까지 사용된 산의 양으로

측정되고, pH 프로파일의 형태로부터 수용성 염기의 특성을 파악하였다.

<96> [실시예 1]

<97> 혼합 전이금속 전구체로서 혼합 산수산화물(oxyhydroxide) MOOH ($M = Ni_{4/15}(Mn_{1/2}Ni_{1/2})_{8/15}Co_{0.2}$)을 사용하였고, 상기 혼합 산수산화물과 Li_2CO_3 를 화학양론적 비율($Li : M = 1.02 : 1$)로 혼합하고, 혼합물을 공기 중에서 $850 \sim 1000^\circ C$ 의 다양한 온도 범위에서 10 시간 동안 소결하여, 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하였다. 이 때, 2차 입자들은 전혀 붕괴되지 않고 고스란히 유지되었으며, 결정 크기는 소결 온도의 증가에 따라 증가하였다.

<98> X-ray 분석으로 모든 샘플들이 잘 발달된 층상 결정 구조를 가지고 있음을 확인하였다. 또한, 단위 셀 체적은 소결 온도의 증가와 함께 현저하게 변화하지 않았는 바, 이는 현저한 산소 결핍 및 양이온 혼합의 현저한 증가가 나타나지 않았고, 본질적으로 리튬 층발이 일어나지 않았다는 것을 의미한다.

<99> 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물의 결정학적 데이터가 하기 표 1에 개시되어 있고, FESEM 현미경 사진이 도 5에 개시되어 있다. 이들 결과로부터, 상기 리튬 혼합 전이금속 산화물은 3.9 ~ 4.5% 정도로 니켈이 가역적 리튬층에 삽입되어 있는 잘 발달된 층상 구조의 $LiNiMO_2$ 임을 확인할 수 있고, Li_2CO_3 를 원료로서 사용하고 공기 중에서 소결하였음에도 불구하고, 적정한 양의 Ni^{2+} 가 리튬 층에 삽입되어 구조적 안정성을 얻을 수 있다는 것을 확인하였다.

<100> 특히, $900^\circ C$ 에서 소결된 샘플(B)는 c : a 비율이 높게 나타나므로 결정화도가 우수하며, 단위 셀 체적이 낮고 적절한 양이온 혼합 비율을 나타내는 바, 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었으며, BET 표면적은 약 $0.4 \sim 0.8 m^2/g$ 정도였다.

<101> <표 1>

소결 온도	(A) $850^\circ C$	(B) $900^\circ C$	(C) $950^\circ C$	(D) $1000^\circ C$
단위 셀 체적	$33.902 \text{ \AA}^3$	$33.921 \text{ \AA}^3$	$33.934 \text{ \AA}^3$	$33.957 \text{ \AA}^3$
정규화 c:a 비율 $c:a/24^{0.5}$	1.0123	1.0122	1.0120	1.0117
양이온 혼합 (Rietveld refinement)	4.5%	3.9%	4.3%	4.5%

<102> [비교예 1]

<103> $LiNi_{1-x}M_xO_2$ ($x = 0.3$, $M = Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}$)로 표현되는 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 의 조성을 갖는 시판 샘플 50 g을 공기 중에서 각각 $750^\circ C$, $850^\circ C$, $900^\circ C$ 및 $950^\circ C$ (10 시간)로 가열하였다.

<104> 고해상도로 상세한 격자 파라미터를 얻기 위해 X-ray 분석을 수행하였다. Rietveld refinement로 양이온 혼합 여부를 관찰하였고, FESEM으로 morphology를 분석하였으며 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 하기 표 2를 참조하면, $T \geq 750^\circ C$ 로 가열된 모든 샘플들에서 결정 구조의 계속적인 열화(양이온 혼합의 증가, 격자 상수의 증가, 및 c : a 비율의 감소)가 나타났음을 알 수 있었다. 도 6은 시판 샘플 자체의 FESEM 사진과 공기 중에서 $850^\circ C$ 로 가열한 동일 샘플의 FESEM 사진을 개시하고 있는 바, $T \geq 850^\circ C$ 로 가열된 샘플이 붕괴되었음을 알 수 있다. 이는 공기 중에서 가열하는 동안 형성된 Li_2CO_3 가 용융되어 입자들을 분리시키기 때문인 것으로 추측된다.

<105> <표 2>

소결 온도	(A) $750^\circ C$	(B) $850^\circ C$	(C) $900^\circ C$	(D) $950^\circ C$
단위 셀 체적	$33.902 \text{ \AA}^3$	$33.920 \text{ \AA}^3$	$33.934 \text{ \AA}^3$	$33.957 \text{ \AA}^3$
정규화 c:a 비율 $c:a/24^{0.5}$	1.0103	1.0100	1.0090	1.0085
양이온 혼합 (Rietveld refinement)	10%	12%	15%	18%

- <108> 따라서, 종래의 리튬 혼합 전이금속 산화물은 열동력학적 한계로 인해 미량의 이산화탄소를 포함하는 공기 중에서 제조할 수 없음을 알 수 있다. 또한, 종래의 방법에 따라 리튬 혼합 전이금속 산화물의 제조시 Li_2CO_3 를 원료물질로 사용하는 경우, Li_2CO_3 의 분해로 CO_2 가 발생하고, 그에 따라 반응을 위한 Li_2CO_3 의 추가적 분해를 열역학적으로 방해할 수 있기 때문에 더 이상 반응이 진행되기 어려워지게 되므로, 실제 공정에 적용할 수 없음을 확인할 수 있다.
- <109> [비교예 2]
- <110> 조성이 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 인 시판 샘플 400 g에 대해 > 2 l/min 유속으로 pH 적정을 수행하였고, 그 결과로도 도 7에 나타내었다. 도 7에서 곡선 (A)는 그 자체의 pH 적정을 나타내고, 곡선 (B)는 순수 산소의 유동 중에서는 24 시간 동안 800℃로 가열한 후의 pH 적정을 나타낸다. pH 프로파일의 분석을 통해, 열처리 전과 후의 Li_2CO_3 의 함량이 동일하고 Li_2CO_3 불순물이 전혀 반응하지 않았음을 알 수 있다. 즉, 산소 분위기에서 가열시에는 추가적인 Li_2CO_3 불순물이 생성되지는 않았으나, 입자 내에 존재하는 Li_2CO_3 불순물이 분해되지도 않음을 알 수 있다. 반면에, X-ray 분석으로부터 양이온 혼합의 소량 증가, c : a 비율의 소량 감소 및 단위 셀 부피의 소량 감소를 통해, LiNiO_2 의 결정 구조에서 Li 함량이 소량 감소되었고, 소량의 Li_2O 가 형성되었음을 확인하였다. 따라서, 산소 가스나 합성 공기의 유동 중에서는 불순물이 없고 리튬 결핍이 발생되지 않은 화학양론적인 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조할 수 없음을 알 수 있다.
- <111> [비교예 3]
- <112> 시판 Al/Ba-개질 니켈 고함량 LiNiO_2 로서 3% 미만의 알루미늄 화합물을 포함하는 $\text{LiAl}_{0.02}\text{Ni}_{0.78}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 을 60℃에서 90%의 습식 챔버 내에서 공기 중에 저장하였고, 습기에 노출되기 전의 샘플과, 각각 17 시간 및 3 일 동안 습식 보관 후의 샘플들에 대해 pH 적정을 수행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 도 8을 참조하면, 저장하기 전에는 수용성 염기의 양이 낮았으나, 공기 중에 노출되었을 때 주로 Li_2CO_3 인 수용성 염기가 상당량 계속적으로 형성되었다. 따라서, Li_2CO_3 불순물의 초기량이 낮은 경우에도, 시판 중인 니켈 고함량 LiNiO_2 는 공기 중에서 안정하지 않고 상당한 속도로 분해되며, 저장하는 동안에 상당량의 Li_2CO_3 불순물이 형성된다는 것을 보여 준다.
- <113> [실시예 2]
- <114> 상기 실시예 1에 따른 리튬 혼합 전이금속 산화물의 습기에 노출되기 전의 샘플과, 60℃에서 90%의 습식 챔버 내에서 공기 중 각각 17 시간 및 3 일 동안 저장 한 샘플들에 대해 pH 적정을 수행하였고, 그 결과로도 도 9에 나타내었다.
- <115> 도 9를 참조하여, 실시예 2의 리튬 혼합 전이금속 산화물과 비교예 3의 샘플(도 8 참조)을 비교하면, 17 시간 동안 저장한 샘플의 경우, 비교예 3의 샘플은 대략 20 ml의 HCl이 소모된 반면, 실시예 2의 샘플은 10 ml의 HCl이 소모되었는 바, 수용성 염기의 발생량이 2배 가량 감소되었음을 알 수 있다. 또한, 3일 동안 저장한 샘플의 경우, 비교예 3의 샘플은 대략 110 ml의 HCl이 소모된 반면, 실시예 2의 샘플은 26 ml의 HCl이 소모됨으로써, 수용성 염기의 발생량이 대략 5배 정도 감소되었는 바, 실시예 2의 샘플이 비교예 3의 샘플에 비해 약 5배 더 느리게 분해되었음을 알 수 있다. 따라서, 실시예 2의 리튬 혼합 전이금속 산화물은 공기와 습기에 노출되었을 때 내화학적 우수함을 확인할 수 있다.
- <116> [비교예 4]
- <117> AlPO_4 로 표면을 코팅한 후 가벼운 열처리를 행한 시판 샘플로서, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$ 의 조성을 갖는 니켈 고함량 LiNiO_2 샘플을 대상으로, 습식 챔버에서의 저장 전, 후에 대해 pH 적정을 수행하였다. pH 적정 결과, 양극 10 g 당 12 ml의 0.1M HCl이 소모되었는 바, 저장 후 Li_2CO_3 의 함량은 비교예 3에 비해 약간 낮은 형성 비율(80 ~ 90%)로 나타났으나, 실시예 2의 샘플보다는 높은 함량을 나타냄을 확인하였다. 따라서, 상기 니켈 고함량 LiNiO_2 는 표면 코팅이 된 경우에도 공기 안정성이 개선되지 않았고, 사이클 안정성과 레이트 특성 등 전기화학적 특성의 향상이 미미하다는 것을 확인하였다.
- <118> [실시예 3]

<119> MOOH(M = $\text{Ni}_{4/15}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{8/15}\text{Co}_{0.2}$)와 리튬 소스로서 Li_2CO_3 을 사용하고, 공기 중에서 910 ~ 920℃로 소결하여 서로 다른 Li : M 비율을 갖는 샘플들을 제조하였다. 구체적으로, Li : M 비율의 범위가 0.925 내지 1.12인 각각 약 50 g의 7 개의 샘플들은 제조하였고, 전기화학적 특성을 테스트하였다.

<120> 하기 표 3은 결정학적 데이터를 개시하고 있는 바, 표 3에서 보는 바와 같이, 단위 셀 체적이 Li : M 비율에 따라 완만하게 변화하였다. 도 10는 그것의 결정학적 맵(crystallographic map)을 나타내고 있으며, 모든 샘플들이 일직선상에 위치하고 있음을 알 수 있다. pH 적정의 결과, 수용성 염기의 함량은 Li : M 비율 증가에 따라 약간 증가하지만, 그것의 총량은 작았다. 따라서, 상기 수용성 염기는 아마도 비교예 1과 같이 Li_2CO_3 의 분해에 의한 것이 아니라 표면 염기도(이온 교환)의한 것으로 추측된다.

<121> 따라서, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물이 화학양론적인 범위 내에 있고 리튬이 추가적으로 결정 구조에 삽입된다는 것을 확실히 보여 준다. 또한, 전구체로서 Li_2CO_3 을 사용하고, 공기 중에서 소결을 수행하는 경우에도 Li_2CO_3 불순물이 없는 샘플들이 제조될 수 있음을 알 수 있다.

<122> 즉, Li/M의 비가 낮아질수록 가역적 리튬층에 삽입되는 Ni^{2+} 의 양이 점점 증가하며, 지나치게 많은 양의 Ni^{2+} 이 가역적 리튬층에 삽입되는 경우, 충전 및 방전 과정에서 Li^+ 의 움직임이 방해받게 되므로 용량이 작아 지거나 레이트 특성이 저하되는 문제점이 있다. 반대로, Li/M의 비가 지나치게 높은 경우, 가역적 리튬층에 삽입되는 Ni^{2+} 의 양이 너무 작아, 구조적으로 불안정이 유발되어 전지의 안전성이 저하하고 수명특성이 나빠질 수 있다. 더욱이, 높은 Li/M의 값에서는 미반응 Li_2CO_3 의 양이 많아져 pH 적정 값이 높게 나타나게 된다. 따라서, 성능과 안전성을 고려할 때, 리튬 층에 삽입된 Ni^{2+} 의 값이 3 ~ 7% 정도가 되도록 Li/M의 비가 0.95 ~ 1.04 정도(샘플 B, C, D)인 것이 더욱 바람직하다.

<123> <표 3>

샘플	A	B	C	D	E	F	G
Li:M 비율	0.925	0.975	1.0	1.025	1.05	1.075	1.125
단위 셀 체적	34.111 $\text{\AA}^3$	34.023 $\text{\AA}^3$	33.923 $\text{\AA}^3$	33.921 $\text{\AA}^3$	33.882 $\text{\AA}^3$	33.857 $\text{\AA}^3$	33.764 $\text{\AA}^3$
c:a 비율	1.0116	1.0117	1.0119	1.0122	1.0122	1.0123	1.0125
양이온 혼합	8.8%	6.6%	4.7%	4.0%	2.1%	2.5%	1.4%
pH	3	3.5	5	9	15	19	25

<124>

<125> [실시예 4]

<126> 약 20 리터 부피의 챔버를 갖는 퍼니스에 Li_2CO_3 와 혼합 산수산화물 MOOH (M = $\text{Ni}_{4/15}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{8/15}\text{Co}_{0.2}$)를 넣고 920℃로 10 시간 동안 소결하였고, 소결하는 동안 10 m^3 이상의 공기를 퍼니스 내로 펌핑하여, 대략 5 kg의 LiNiMO_2 를 하나의 배취에서 제조하였다.

<127> 소결 후, X-ray 분석으로 단위 셀 상수를 측정하였고, 단위 셀 체적을 목표 값(실시예 1의 샘플 (B): $33.921 \text{ \AA}^3$)과 비교하였다. ICP 분석으로, Li와 M의 비율이 1.00에 매우 근접하다는 것이 확인되었고, 단위 셀 체적은 목표 영역 내에 있었다. 도 11은 제조된 양극 활물질의 SEM 현미경 사진이고, 도 12는 Rietveld refinement 결과를 나타낸다. 이들 도면을 참조하면, 샘플은 높은 결정성을 가지고 잘 발달된 층상 구조를 나타내며, 가역적 리튬층 내에 삽입된 Ni^{2+} 의 몰분율은 3.97%로서 계산치와 측정치가 대략 동일함을 확인할 수 있다.

<128> 한편, pH 적정시, pH 5 이하로 10 g의 양극을 적정하는데 10 ml 미만의 0.1M HCl이 소모되었고, 이는 약 0.035 중량% 미만의 Li_2CO_3 불순물의 함량에 상응한다. 따라서, 결정 구조가 안정적이고, Li_2CO_3 불순물이 없는 LiNiMO_2 을 고상 반응에 의해 혼합 산수산화물과 Li_2CO_3 로부터 대량으로 제조할 수 있음을 보여 준다.

<129> [실시예 5]

<130> pH-조절 조건 하의 80℃에서 MSO_4 와 NaOH 의 비암모니아 공침전법으로 1 kg 이상의 MOOH ($\text{M} = \text{Ni}_{4/15}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{8/15}\text{Co}_{0.2}$)을 제조하였고, 제조된 전구체 수산화물의 SEM 사진을 도 13에 나타내었다. 상기 MOOH 는 좁은 입경 분포를 갖고, 탭 밀도는 대략 1.2 g/cm^3 이었다. 이를 전구체로서 사용하여 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하였고, 소결 온도는 930℃이었다. 이러한 전구체를 사용하여 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물에서는 비교예 2에서와 같은 입자 붕괴가 발생하지 않았다. 따라서, LiMO_2 가 우수한 소결 안정성을 가짐으로써, 낮은 탭 밀도를 갖는 혼합 산수산화물에 의해 제조될 수 있음을 보여 준다.

<131> [실험예 1] 전기 화학적 특성 시험

<132> 상기 실시예 3 및 5에 따른 산화물과, 비교예 2 ~ 4에 따른 LiNiMO_2 (여기서, $\text{M} = (\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x}\text{Co}_x$ 이고, 각각 $x = 0.17$ ('비교예 5') 및 $x = 0.33$ ('비교예 6'))를 각각 양극으로 사용하고, 리튬 금속을 음극으로 사용하여 코인 셀을 제조하였으며, 전기화학적 특성을 시험하였다. 사이클 특성은 주로 25℃ 및 60℃에서 C/5 충전 및 C/5 방전 속도(1 C = 150 mA/g)로 3 ~ 4.3 V 사이에서 수행하였다.

<133> 비교예 2 ~ 4에 대한 전기화학적 특성 실험 결과를 하기 표 4에 나타내었다. 표 4를 참조하면, 비교예 3(샘플 B)를 제외하고, 사이클 안정성은 열악하였다. 비교예 4(샘플 C)는 표면 리튬 결핍에 의해 열악한 사이클 안정성을 나타내는 것으로 추측된다. 비교예 2(샘플 A)와 비교예 3(샘플 B)는 리튬-결핍은 아니지만, 오직 비교예 3(샘플 B)만이 낮은 함량의 Li_2CO_3 를 가지고 있다. 이러한 Li_2CO_3 의 존재는 가스 발생을 유발할 뿐 아니라 점점 성능의 열화를 유발할 수 있다 (4.3 V에서, Li_2CO_3 는 천천히 분해되고 결정이 붕괴된다). 즉, 사이클 안정성과 낮은 불순물 함량을 모두 만족하는 니켈계 활물질이 존재하지 않는 바, 사이클 안정성 및 공기 안정성이 우수하고, Li_2CO_3 불순물 수준이 낮으며, 제조 비용이 저렴한 니켈계 활물질이 시판 제품 중에는 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

<134> <표 4>

	(A) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	(B) Al/Ba-개질	(C) AlPO_4 -코팅
기재	비교예 2	비교예 3	비교예 4
화학양론적 Li:M	화학양론적임	화학양론적임	표면 Li 결핍
Li_2CO_3 불순물	높음	높음	낮음
25℃에서의 용량 C/10, C/1	193, 175 mAh/g	195, 175 mAh/g	185, 155 mAh/g
용량 손실	30% / 100 사이클	11% / 100 사이클	>30% / 100 사이클

<135>

<136> 한편, 비교예 5 및 6의 전지에서, 결정학적 밀도는 각각 4.7과 4.76 g/cm^3 로서 거의 일치하였고, C/10 레이트(3 ~ 4.3 V)에서 157 ~ 159 mAh/g의 방전 용량을 나타냈다. 결정학적 밀도가 5.04 g/cm^3 이고 방전 용량이 157 mAh/g인 LiCoO_2 와 비교할 때, 비교예 5의 체적 용량은 LiCoO_2 의 93%에 상응하고, 비교예 6의 밀도는 LiCoO_2 의 94%에 상응하는 정도이다. 따라서, Ni 함량이 낮은 경우, 열악한 체적 용량을 가진다는 것을 알 수 있다.

<137> 하기 표 5에는 실시예 3에 따른 LiNiMO_2 를 양극으로 사용한 코인 셀의 전기화학적 결과들이 요약되어 있고, 도 14에는 전압 프로파일, 방전 곡선들 및 사이클 안정성이 개시되어 있다. 실시예 3에 따른 LiNiMO_2 의 결정학적 밀도는 4.74 g/cm^3 (cf. LiCoO_2 : 5.05 g/cm^3)이었다. 방전 용량은 C/20에서 170 mAh/g 이상(cf. LiCoO_2 : 157 mAh/g)인 바, 체적 용량이 LiCoO_2 에 비해 훨씬 향상되었음을 알 수 있다. 실시예 5에 따른 LiNiMO_2 의 전기화학적 특성은 실시예 3과 거의 비슷하게 나타났다.

<표 5>

100 사이클 후의 용량 보유율 (외삽) C/5-C/5 사이클, 3.0-4.3V		1차 충전 용량 3.0-4.3V, C/10	방전 용량		
25℃	60℃	-	25℃, C/1	25℃, C/20	60℃, C/20
> 96%	> 90%	> 190 mAh/g	152 mAh/g	173 mAh/g	185 mAh/g

[실험예 2] 열 안전성 측정

상기 실시예 3의 산화물과 비교예 3 및 4에 따른 LiNiMO_2 의 열 안정성을 알아보기 위해, DSC 측정을 수행하였고, 그 결과를 도 15 및 도 16에 나타내었다. 측정을 위하여, 코인 셀(음극: 리튬 금속)들을 4.3 V로 충전하고 분해한 후, 밀봉된 DSC캔 내에 삽입하였으며, 전해질을 주입하였다. 양극의 총량은 약 50 ~ 60 mg이었고, 전해질의 총량은 대략 동일하였다. 따라서, 발열반응은 매우 양극-한정적이다. DSC 측정은 0.5 K/min의 가열 속도로 행해졌다.

그 결과, 비교예 3(Al/Ba -개질 LiNiO_2) 및 비교예 4(AlPO_4 -코팅 LiNiO_2)은 상대적으로 낮은 온도에서 강한 발열반응이 개시되었다. 특히 비교예 3의 경우, 발열량은 디바이스의 한계를 초과하였다. 발열의 전체 누적량은 2000 kJ/g 이상으로 크게 나타나는 바, 이는 열 안전성이 낮음을 알 수 있다 (도 15 참조).

반면에, 본 발명에 따른 실시예 3의 LiNiMO_2 는 총 발열량이 낮고, 상기 비교예들에 비해 상대적으로 높은 온도에서 발열 반응이 개시되었다(도 16 참조). 따라서, 본 발명에 따른 LiNiMO_2 의 열 안전성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[실험예 3] 폴리머 전지에 적용시 전기화학적 특성 실험

상기 실시예 3에 따른 리튬 혼합 전이금속 산화물을 양극 활물질로 사용하여 383562 타입의 파일릿 플랜트 폴리머 셀을 제조하였다. 양극을 17% LiCoO_2 와 혼합하였고, 양극 슬러리는 NMP/PVDF-계를 사용하였으며, 겔화 방지를 위한 어떠한 첨가제도 부가하지 않았다. 음극은 MCMB를 사용하였고, 전해질은 초과 스웰링을 감소시키는 첨가제가 없는 표준 시판 전해질을 사용하였다. 실험은 60℃에서 C/5의 충전 및 방전 속도로 수행되었고 충전 전압은 3.0-4.3 V이었다.

도 17는 본 발명에 따른 전지의 25℃에서의 사이클 안정성(0.8 C 충전, 1C 방전, 3~4 V, 2 V)을 보여준다. 300 사이클 후 C/1 속도에서 91%로 사이클 안정성이 매우 우수함을 알 수 있다. 임피던스의 빌더-업은 낮았다. 또한, 저장 동안의 가스 발생을 측정하여 도 18에 나타내었다. 90℃에서 완충전(4.2 V)으로 4 시간 저장 동안에, 매우 적은 양의 가스가 발생하였고, 약간의 두께 증가만이 관찰되었다. 이는 유사한 조건으로 시험된 양질의 LiCoO_2 양극 사용시 예상되는 수치 내이거나 그 이하였다. 따라서, 본 발명에 따른 방법으로 제조된 LiNiMO_2 의 안정성 및 내화학성이 매우 우수함을 알 수 있다.

[실시예 6]

혼합 전이금속 전구체로서 혼합 수산화물 MOOH ($\text{M} = \text{Ni}_{4/15}(\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_{8/15}\text{Co}_{0.2}$)을 사용하였고, 상기 혼합 수산화물과 Li_2CO_3 를 Li : M = 1.01 : 1로 혼합하였으며 혼합물을 공기 중에서 900℃에서 10 시간 동안 소결하여 $\text{LiNi}_{0.53}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.27}\text{O}_2$ 의 조성을 갖는 리튬 혼합 전이금속 산화물 50 g을 얻었다.

고해상도로 상세한 격자 파라미터를 얻기 위해 X-ray 분석을 수행하였고, Rietveld refinement로 양이온 혼합 여부를 관찰하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[비교예 7]

Li : M의 비를 1 : 1로 하였고, O_2 분위기에서 소성하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 6와 동일한 방법으로 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하였고, X-ray 분석 및 양이온 혼합 여부를 관찰하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

<표 6>

	실시에 4	비교예 7
Li : M	1.01 : 1	1 : 1
단위 셀 체적	33.921 Å ³	33.798 Å ³
정규화 c:a 비율 c:a /24 ^{0.5}	1.0122	1.0124
양이온 혼합	4.6%	1.5%

상기 표 6에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 6의 리튬 혼합 전이금속 산화물은 단위 셀 체적이 비교예 7보다 크고, c : a 비율은 더 작은 값을 나타내는 바, 비교예 7의 리튬 혼합 전이금속 산화물은 산소 분위기에서 열처리를 수행함에 따라 양이온 혼합 비율이 지나치게 낮음을 알 수 있다. 이 경우, 구조적 안정성이 저하되는 문제가 있는 바, 즉, 산소 분위기에서 열처리 시 양이온 혼합이 지나치게 적어 층상 구조를 발달시키지만 전지의 사이클 안정성을 방해할 정도로 Ni²⁺의 이동이 방해되었음을 알 수 있다.

[실시예 7]

혼합 전이금속 전구체로서 혼합 수산화물 MOOH (M = Ni_{1/10}(Mn_{1/2}Ni_{1/2})_{6/10}Co_{0.3})을 사용하였고, 상기 혼합 수산화물과 Li₂CO₃를 Li : M = 1 : 1로 혼합하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O₂의 조성을 갖는 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하였고, X-ray 분석 및 Rietveld refinement로 양이온 혼합 여부를 관찰하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

<표 7>

Li : M	1 : 1
단위 셀 체적	33.895 Å ³
정규화 c:a 비율 c:a /24 ^{0.5}	1.0123
양이온 혼합	3%
용량 (mAh/g)	155

[실시예 8]

혼합 전이금속 전구체로서 혼합 수산화물 MOOH (M = Ni_{5/10}(Mn_{1/2}Ni_{1/2})_{3/10}Co_{0.2})을 사용하였고, 상기 혼합 수산화물과 Li₂CO₃를 Li : M = 1 : 1로 혼합하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 6과 동일한 방법으로 LiNi_{0.65}Co_{0.2}Mn_{0.15}O₂의 조성을 갖는 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조하였고, X-ray 분석 및 Rietveld refinement로 양이온 혼합 여부를 관찰하였으며, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

<표 8>

Li : M	1 : 1
단위 셀 체적	34.025 Å ³
정규화 c:a 비율 c:a /24 ^{0.5}	1.0107
양이온 혼합	7%
용량 (mAh/g)	172

상기 표 7 및 8에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 혼합 전이금속 산화물은 소정의 범위에서 앞서 설명한 바와 같은 소망하는 효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 혼합 전이금속 산화물의 제조방법은 산소 결핍 분위

기에서 Li_2CO_3 와 혼합 전이금속 전구체를 고상 반응시켜 소정의 조성과 특정한 원자단위 조직 구조를 가진 리튬 혼합 전이금속 산화물을 제조할 수 있고, 친환경적이고 제조 비용의 절감 및 생산 효율 향상을 도모할 수 있으며, 이러한 방법으로 제조된 리튬 혼합 전이금속 산화물은 결정 구조가 안정적이고, 실질적으로 탄산 리튬 등의 수용성 염기를 포함하고 있지 않으므로, 이를 포함하는 전지는 고용량이고 사이클 특성이 우수하며, 저장 및 고온 안전성이 크게 향상된다.

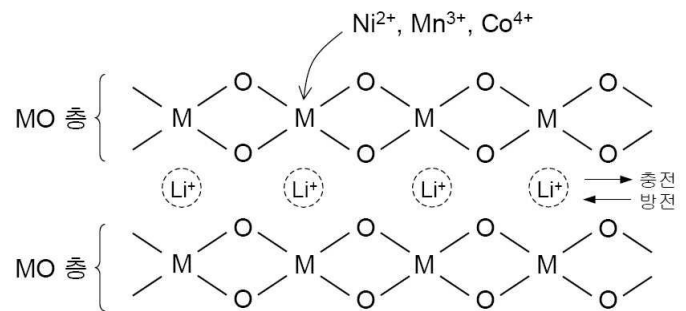
<165> 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면의 간단한 설명

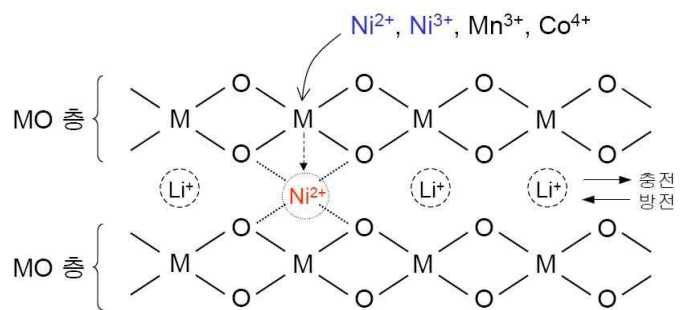
- <1> 도 1은 종래의 니켈계 리튬 혼합 전이금속 산화물의 결정 구조의 모식도이다;
- <2> 도 2는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 방법으로 제조된 니켈계 리튬 혼합 전이금속 산화물 결정 구조의 모식도이다;
- <3> 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 방법으로 제조된 니켈계 리튬 혼합 전이금속 산화물의 바람직한 조성 범위를 보여주는 그래프이다;
- <4> 도 5는 실시예 1에 따른 LiNiMO_2 의 FESEM 현미경(x 2000) 사진이다: (A) 850℃, (B) 900℃, (C) 950℃, (D) 1000℃;
- <5> 도 6은 비교예 1에 따른 시판 LiMO_2 (M = $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$)의 FESEM 현미경 사진으로서, 여기서 (A)는 샘플 자체의 FESEM 현미경 사진이고, (B)는 공기 중에서 850℃로 가열한 후의 샘플의 FESEM 현미경 사진이다;
- <6> 도 7은 비교예 2에서 시판 high-Ni LiNiO_2 의 평균 pH 적정을 보여주는 그래프이며, 여기서 (A)는 샘플 자체이고, (B)는 산소 분위기에서 850℃로 가열한 후의 샘플이며, (C)는 (A)의 복사본이다;
- <7> 도 8은 습식 챔버 내에 저장 동안에 비교예 3에 따른 샘플의 pH 적정을 측정한 그래프이며, 여기서 (A)는 샘플 자체이고, (B)는 17 시간 동안 저장한 후의 샘플이며, (C)는 3 일 동안 저장한 후의 샘플이다;
- <8> 도 9는 습식 챔버 내에 저장 동안에 실시예 2에 따른 샘플의 pH 적정을 측정한 그래프이며, 여기서 (A)는 샘플 자체이고, (B)는 17 시간 동안 저장한 후의 샘플이며, (C)는 3 일 동안 저장한 후의 샘플이다;
- <9> 도 10은 실시예 3에서 다른 Li : M 비율을 가지는 샘플들의 결정학적 맵인 단위 셀의 a 축과 c 축의 길이를 나타낸 그래프이다;
- <10> 도 11은 실시예 4에서 따른 샘플의 SEM 사진이다;
- <11> 도 12는 실시예 4에 따른 샘플의 X-ray 회절패턴의 Rietveld refinement를 나타낸다;
- <12> 도 13은 실시예 5에서 저렴한 비암모니아 공정에 의해 제조되고 낮은 밀도를 가진 전구체의 SEM 사진(x 5000)이다;
- <13> 도 14는 실험예 1에서 본 발명에 따른 LiNiMO_2 의 전기화학적 특성을 보여주는 그래프이며, 여기서 (A)는 실온에서 행한 전압 프로파일과 레이트 특성을 보여주는 그래프이고(사이클 1 ~ 7), (B)는 25℃ 및 60℃에서 C/5 속도에서의 사이클 안정성(3.0 ~ 4.3V)을 보여주는 그래프이며, (C)는 25℃ 및 60℃에서 사이클 동안 얻어진 2 사이클과 31 사이클의 방전 프로파일(C/10 속도)을 보여주는 그래프이다;
- <14> 도 15는 실험예 2에서 비교예 3 및 4의 샘플의 DCS 수치를 보여주는 그래프이며, 여기서 (A)는 비교예 3의 시판 Al/Ba-개질 LiNiO_2 이고, (B)는 비교예 4의 시판 AIPQ-코팅 LiNiO_2 이다;
- <15> 도 16은 실험예 2에서 실시예 3에 따른 LiNiMO_2 의 DCS 수치를 보여주는 그래프이다;
- <16> 도 17은 실험예 3에서 본 발명의 하나의 실시예에 따른 폴리머 전지의 전기물리적 특성의 결과를 보여준다;
- <17> 도 18은 실험예 3에서 고온에서 저장하는 동안 폴리머 전지의 스웰링을 보여주는 그래프이다.

도면

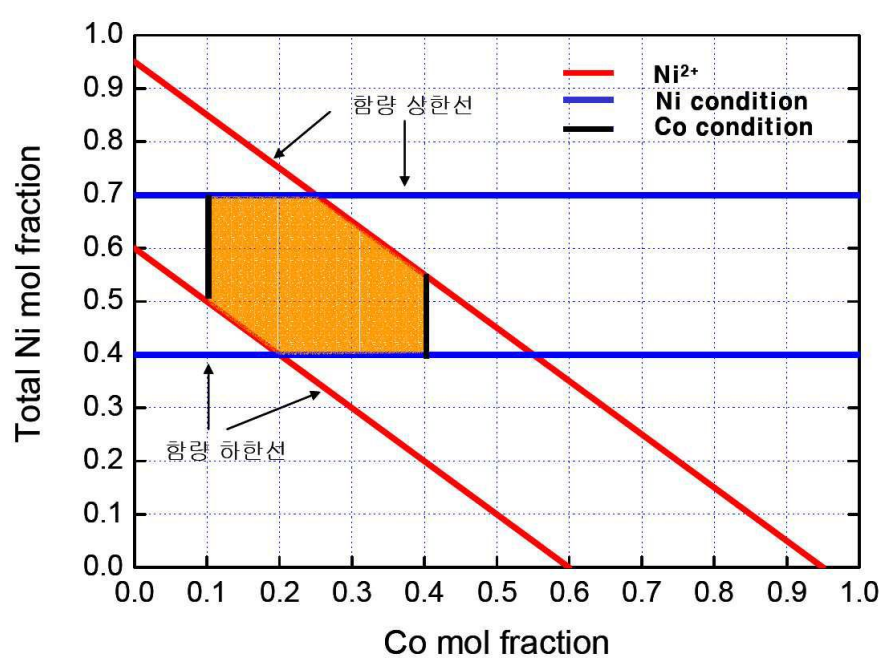
도면1



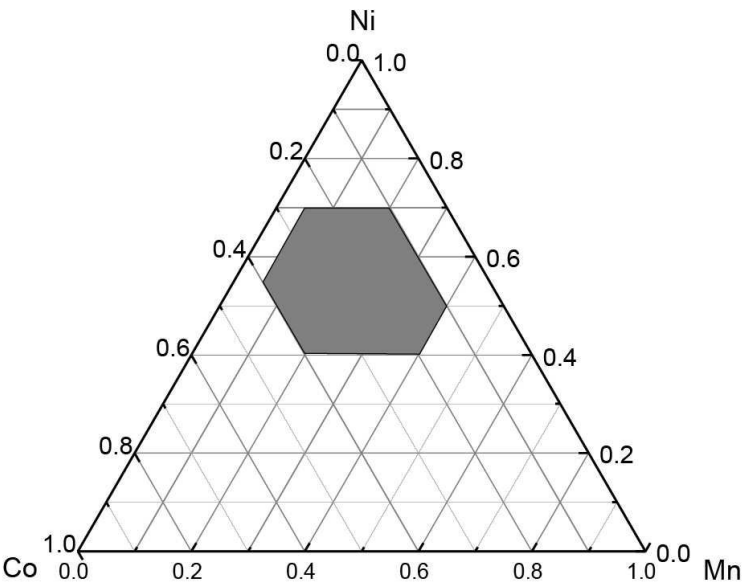
도면2



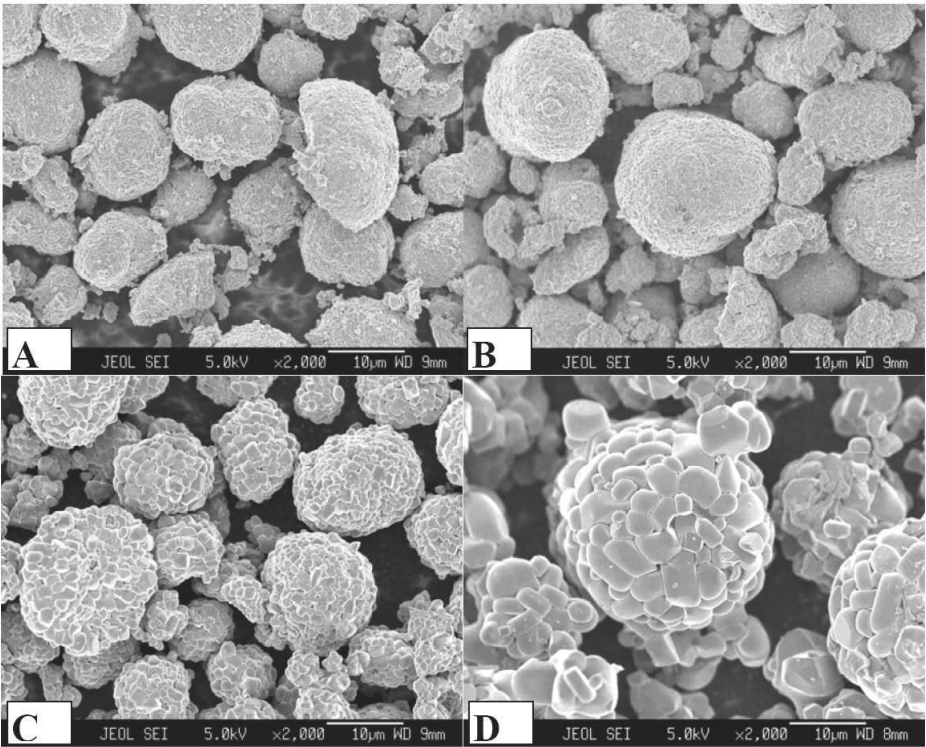
도면3



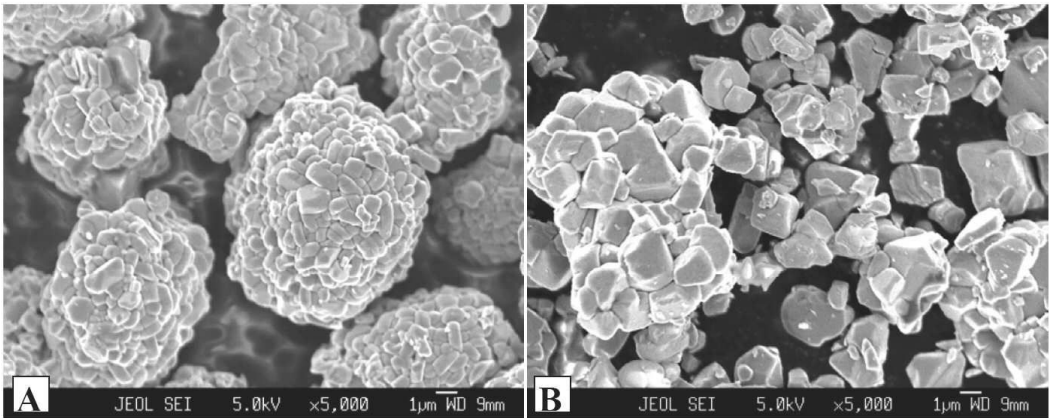
도면4



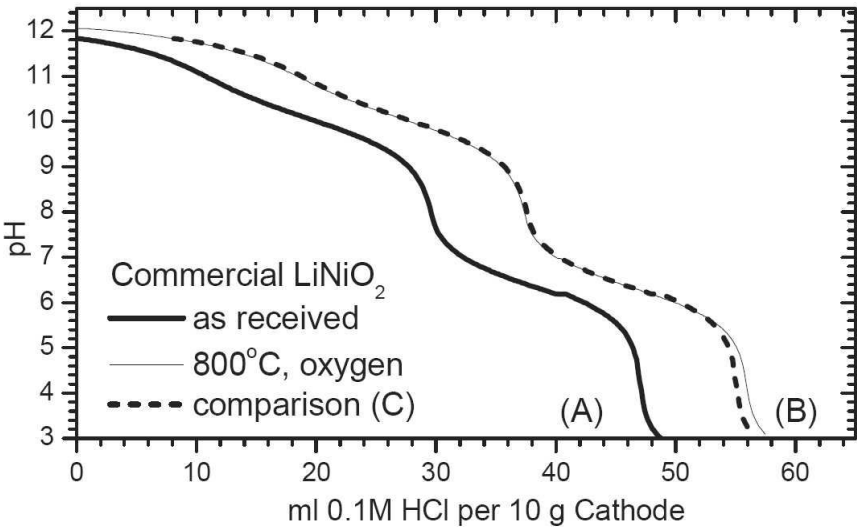
도면5



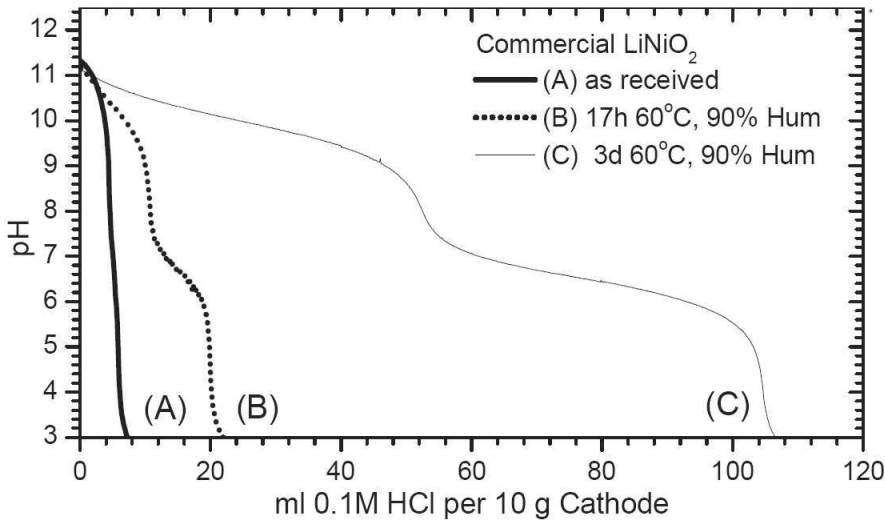
도면6



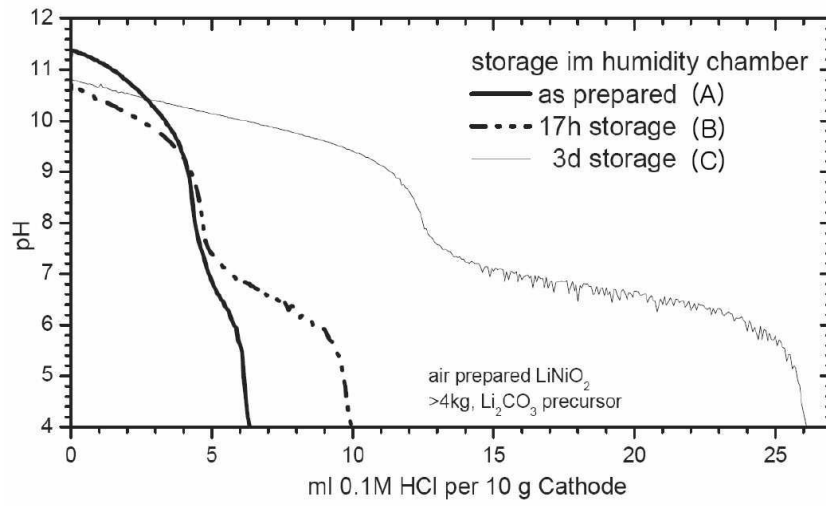
도면7



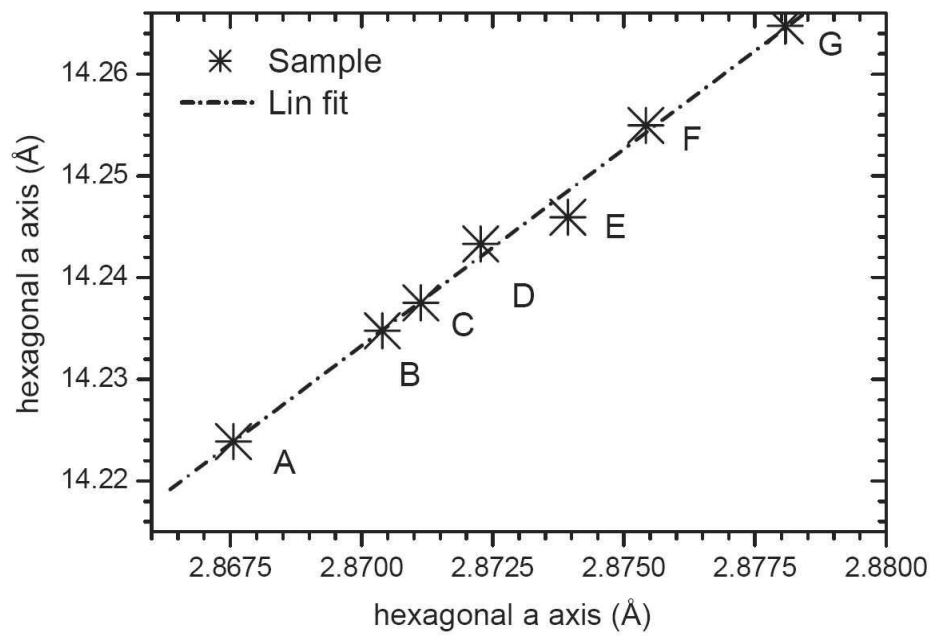
도면8



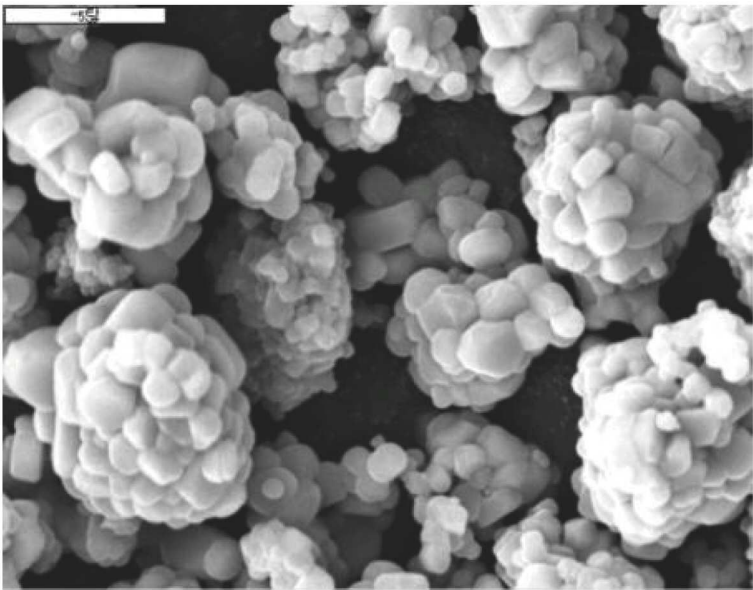
도면9



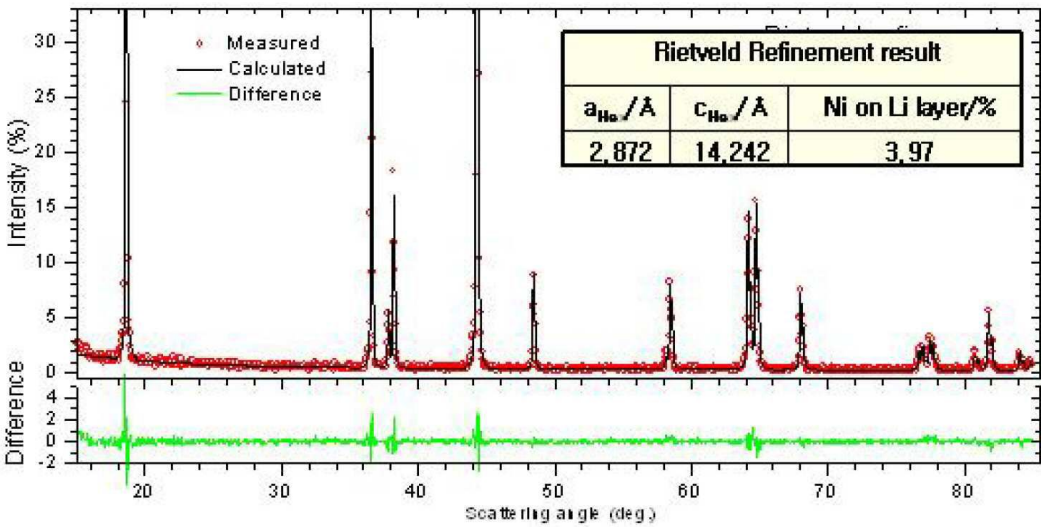
도면10



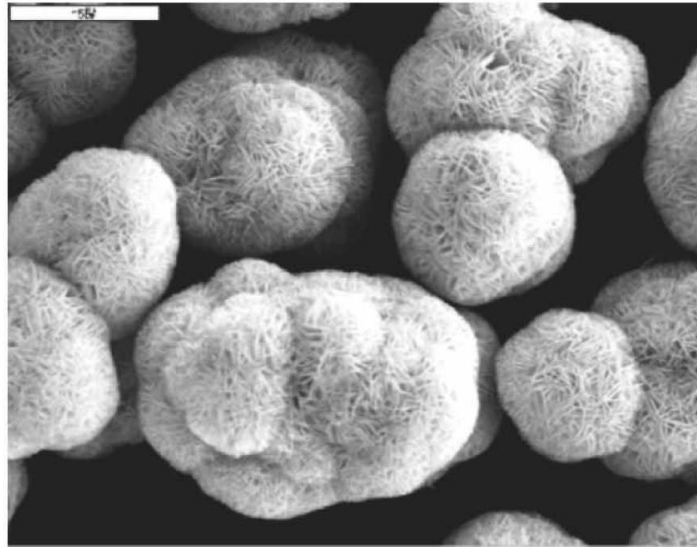
도면11



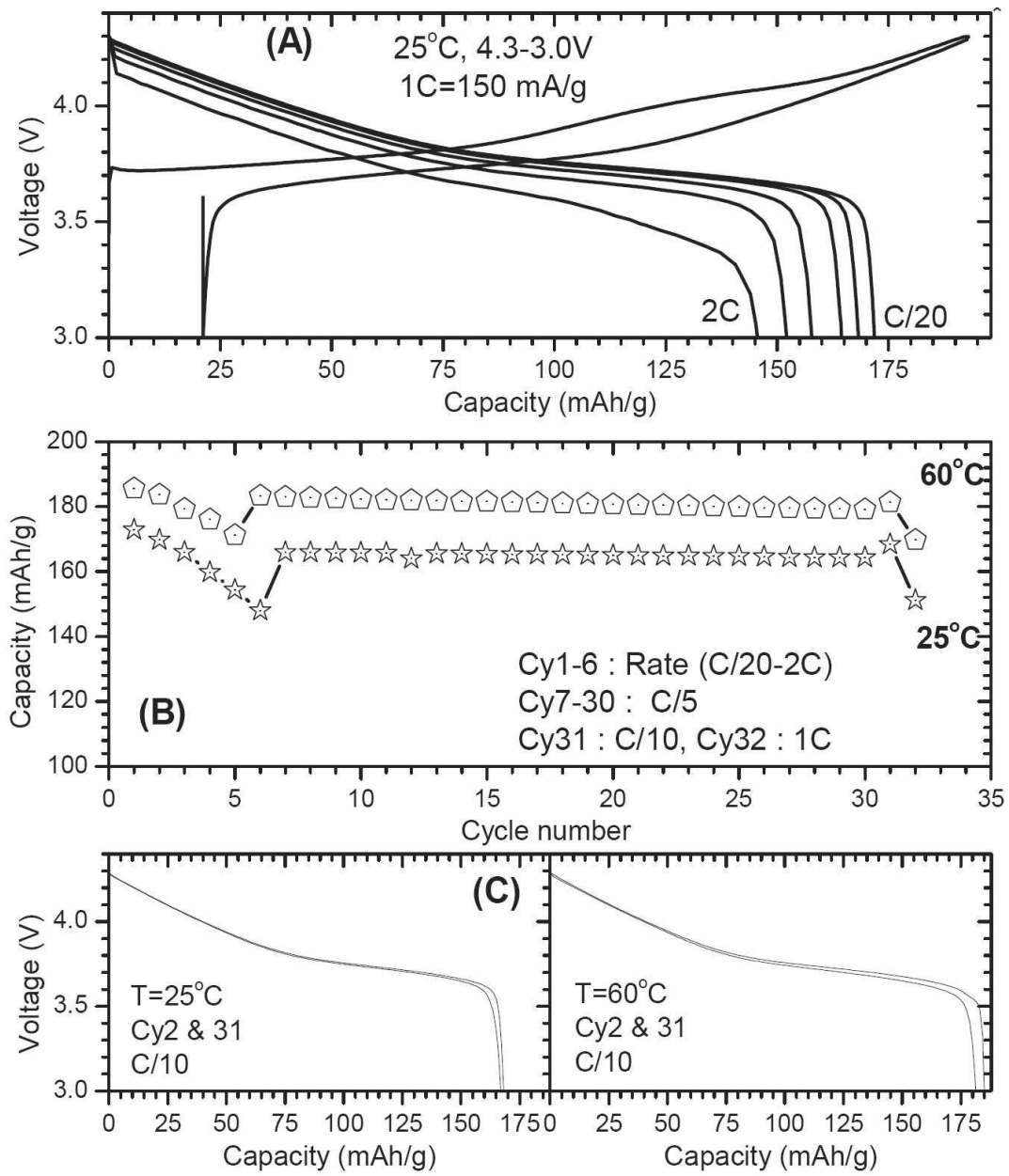
도면12



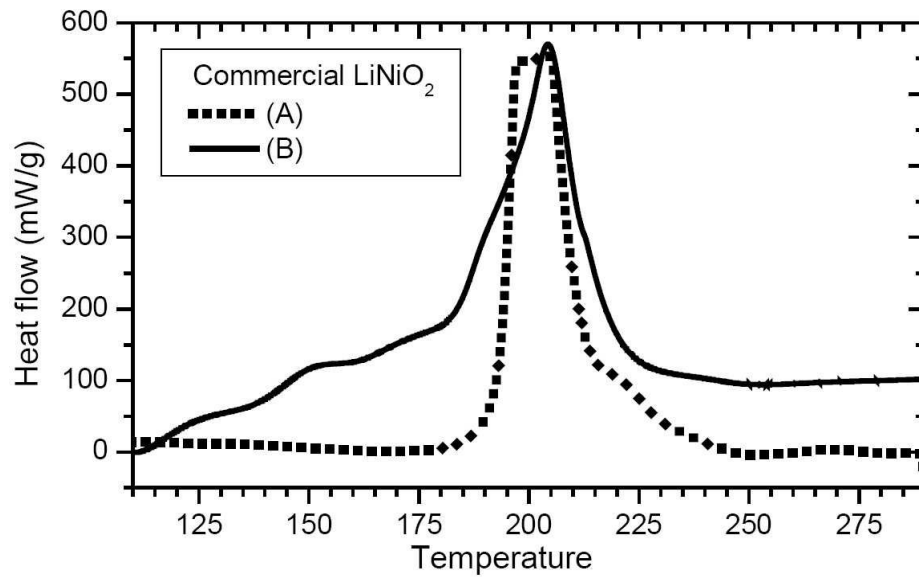
도면13



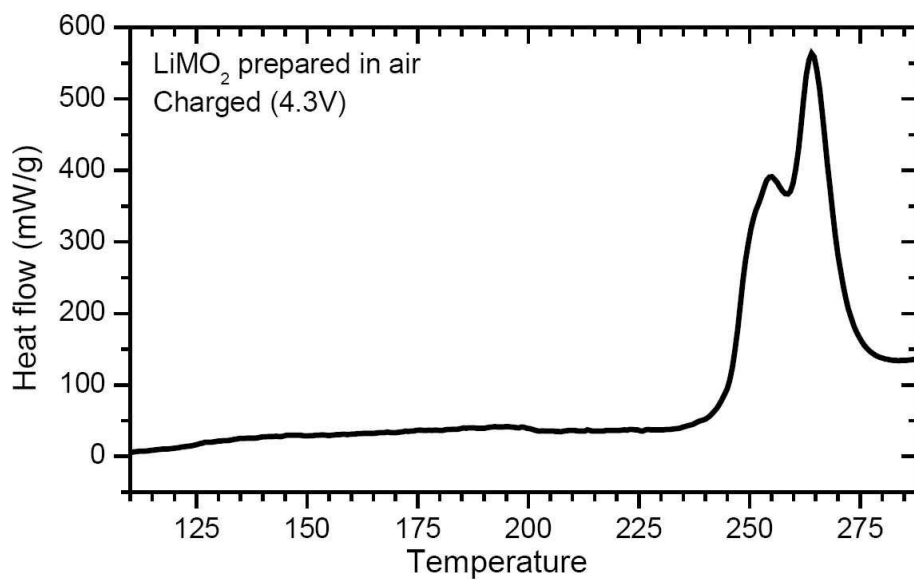
도면14



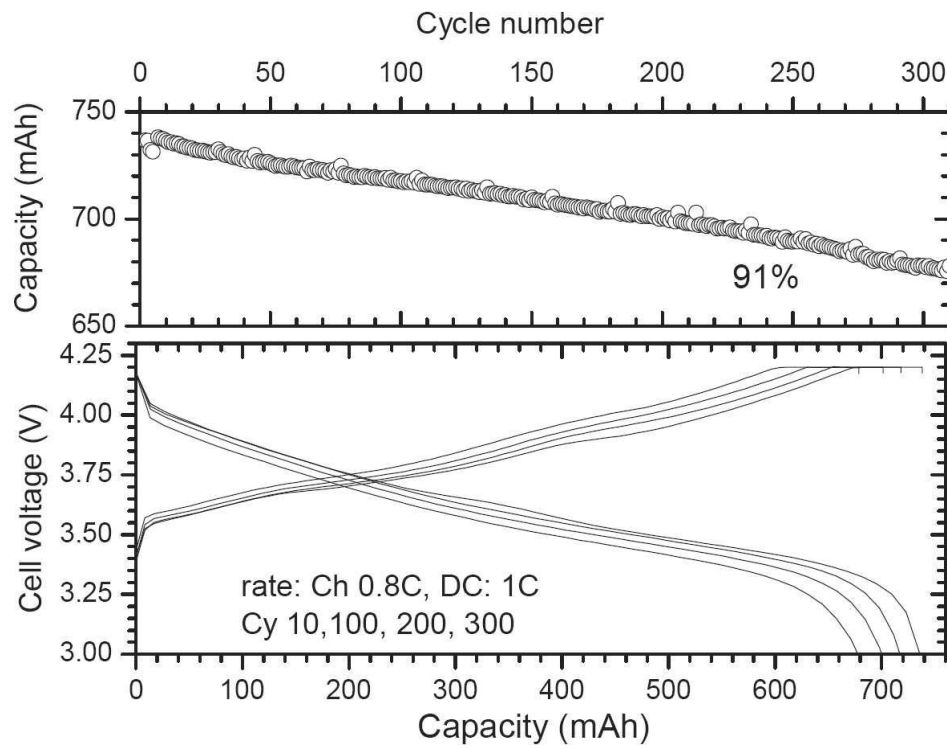
도면15



도면16



도면17



도면18

