



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월08일
(11) 등록번호 10-1583125
(24) 등록일자 2015년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/46 (2006.01) (21) 출원번호 10-2014-0001342 (22) 출원일자 2014년01월06일 심사청구일자 2014년01월06일 (65) 공개번호 10-2015-0082717 (43) 공개일자 2015년07월16일 (56) 선행기술조사문헌 석사학위논문 한국교통대학교 2012 JP2008084743 A KR1020040007356 A	(73) 특허권자 한국교통대학교산학협력단 충청북도 충주시 대소원면 대학로 50 (72) 발명자 손종태 대구광역시 동구 둔산동 국화우성 아파트 505-1102 박태준 전북 군산시 나운3길 9, 101동 601호 (나운동, 삼성아파트) (뒷면에 계속) (74) 대리인 특허법인 아이퍼스
---	--

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 **철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질, 그 양극활물질의 제조방법 및 그 양극활물질을 포함한 리튬이차전지**

(57) 요약

본 발명은 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질, 그 양극활물질의 제조방법 및 그 양극활물질을 포함한 리튬이차전지에 대한 것이다. 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 있어서, 니켈 및 코발트로 금속수용액을 제조하는 단계; 상기 금속수용액에 침전제와 공침제를 혼합하여, 연속반응기에 투입시켜 교반하여 침전물을 얻는 단계; 상기 침전물을 여과 및 세척 후 건조하여 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 전구체에 리튬염과 알루미늄 및 질산철을 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김청

충북 충주시 대림8길 34, (문화동)

유기원

충북 청주시 흥덕구 가경로 72, 105동 1503호 (가경동, 수정아파트)

양수빈

부산광역시 해운대구 우1동 형성아파트 103동 1303호

민송기

충북 제천시 용두천로 235, 105동 708호 (청전동, 현대아파트)

장병찬

충북 청주시 흥덕구 성봉로279번길 7, 302호 (복대동)

김보라

충북 충주시 연수로 20, 301동 114호 (연수동, 두진3차아파트)

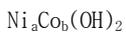
명세서

청구범위

청구항 1

리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 있어서,
 니켈 및 코발트로 금속수용액을 제조하는 단계;
 상기 금속수용액에 침전제와 공침제를 혼합하여, 연속반응기에 투입시켜 교반하여 침전물을 얻는 단계;
 상기 침전물을 여과 및 세척 후 건조하여 전구체를 제조하는 단계; 및
 상기 전구체에 리튬염과 알루미늄 및 질산철을 혼합하는 단계를 포함하고,
 상기 혼합하는 단계에서,
 상기 리튬염은 수산화리튬(LiOH)이고, 상기 알루미늄은 수산화알루미늄(Al(OH)₃)이고, 상기 질산철은 질산철9수화물이며, 상기 전구체, 상기 수산화리튬, 상기 수산화알루미늄 및 상기 질산철9수화물을 몰비 1 : 1.05 ~ 1.10 : 0.03 ~ 0.07 : 0.001 ~ 0.010로 볼 밀드에 의해 혼합하고,
 상기 전구체는 하기의 화학식 1로 구성되고,
 상기 양극활물질은 하기의 화학식 3으로 구성되는 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질:

[화학식 1]



[화학식 3]



상기 화학식 1에서,

a는 0.80 ~ 0.95이고, b는 0.05 ~ 0.20이며,

상기 화학식 3에서,

w는 0초과에서 0.01 이하이고, x는 0.01 이상에서 2 이하이고, y는 0.01 이상에서 0.30 이하이며, z는 0.01 이상에서 0.99 이하이다.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 침전물을 얻는 단계에서,

상기 침전제는 수산화나트륨이고, 상기 공침제는 암모니아수인 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 금속수용액을 제조하는 단계는

황산니켈 6수화물 및 황산코발트 7수화물에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하는 것을 특징으로 하는

철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 금속수용액은 니켈 및 코발트의 질량비는 0.85~0.97 : 0.03~0.15인 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 금속수용액과 상기 수산화나트륨 및 상기 암모니아수는 1 : 1.5~2.5 : 0.1~0.5의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 침전물을 얻는 단계는,

정량펌프를 이용해 상기 금속수용액과 상기 수산화나트륨과 상기 암모니아수를 상기 연속반응기에 투입시키고, 교반속도는 500 ~ 3000rpm인 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 침전물을 얻는 단계에서의 pH 영역은 11 ~ 12인 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 전구체를 제조하는 단계는

상기 여과 및 세척 후에 100 ~ 150℃로 건조하여 전구체를 제조하는 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 혼합하는 단계 후에, 열처리하는 단계를 더 포함하고,

상기 열처리 단계는 400 ~ 1000℃의 온도로 8 ~ 20시간 동안 산소 분위기 하에서 진행되는 것을 특징으로 하는

철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 8항 및 제 10항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질.

청구항 12

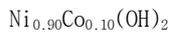
삭제

청구항 13

제 11항에 있어서,

전구체는 하기의 화학식 2로 구성되는 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질:

[화학식 2]



청구항 14

삭제

청구항 15

제 11항에 있어서,

평균입경은 5 μm 이상에서 50 μm 이하인 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질.

청구항 16

제 11항에 있어서,

하기의 화학식 4로 구성되는 것을 특징으로 하는 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질:

[화학식 4]



청구항 17

제 11항에 따른 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질 및 음극 그리고 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 철 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질, 그 양극활물질의 제조방법 및 그 양극활물질을 포함한 리튬이차전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 최근 전자기기의 소형화는 휴대전화, 노트북(PC), 휴대용 개인 정보 단말기(PDA)등으로 점점 다양해지고 있으며, 이에 따른 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다.
- [0003] 또한 하이브리드자동차(HEV), 전기 자동차(EV) 등에 사용되는 전지의 경우 고용량, 고출력뿐만 아니라 안정성 또한 큰 과제로 남아있다. 적용분야가 확대되면서 저장기술에 대한 연구와 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이러한 측면에서 충전, 방전이 가능한 이차전지의 개발에 대한 관심이 고조되고 있다.
- [0004] 이차전지는 양극, 음극 및 전해액 등으로 구성되어 있는데, 그 중 양극의 비율이 가장 높고 중요하다. 양극재료는 양극활물질로서 일반적으로 충, 방전시 높은 에너지밀도를 가지는 동시에, 가역리튬이온의 충전 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 한다. 또한, 전기전도도가 높아야 하며, 전해질로 사용되는 유기용매에 대한 화학적 안정성이 높아야 한다. 그리고 제조비용이 낮고, 환경오염 문제가 최소가 되는 물질이어야 한다.
- [0005] 이러한 리튬이온 이차전지의 양극활물질로서는 리튬이온의 삽입, 탈리가 가능한 층상화합물인 니켈산리튬(LiNiO₂), 코발트산리튬(LiCoO₂), 망간산리튬(LiMnO₂) 등이 있다. 이 중 니켈산리튬(LiNiO₂)은 전기용량이 높으나 충, 방전시 사이클특성, 안정성 등에 문제가 있어서 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 또한, 코발트산리튬(LiCoO₂)은 용량이 클 뿐만 아니라 사이클 수명과 용량률(rate capability) 특성이 우수하고 합성이 쉽다는 장점을 가지고 있지만, 코발트의 높은 가격과 인체에 유해하며 고온에서 열적 불안정성 등의 단점을 가지고 있다.
- [0006] 이러한 단점을 보완하기 위해 층상결정 구조를 갖는 재료로 니켈-코발트-망간(Nickel-Cobalt-Manganese)의 복합 금속산화물이 있다. 그러나 이 역시 코발트(Co)의 가격이 고가이고, 인체에 유해하기 때문에 코발트(Co)의 양을 줄이고 망간(Mn)의 양을 늘려 LiMO₃, LiMXO₂(여기서 M=Ni, Fe, Mn, Cr, Al 등의 금속)구조를 갖는 물질의 연구가 현재 Thackeray에 의해 발표되었고, 현재 국,내외 연구가 활발히 진행 중이다. 또한, 코발트(Co)의 양을 줄이고 알루미늄(Al)이 양을 늘려 층상 구조를 갖는 물질의 연구가 현재 국내외 활발히 진행 중이다. 하지만 NCA 계열의 양극활물질은 고용량을 가진다는 점 이외에 열적안정성, 수명특성 등 모든 부분에서 기존 양극활물질에 비해 문제점을 가지고 있다.
- [0007] 또한, 이러한 복합금속산화물을 제조하기 일반적인 제조 방법으로는 고상법과 공침법이 사용되는데, 고상법은 혼합시 불순물 유입이 많아 균일한 조성을 얻기가 어려우며, 제조시 높은 온도와 제조시간이 긴 단점이 있다.,
- [0008] 반면 공침법은 니켈(Ni), 코발트(Co), 망간(Mn)을 포함하는 수용액과 공침제로 사용하는 수산화나트륨을 사용하고, 착염제로는 킬레이트제를 사용하여 동시에 침전시키는 방법으로 얻어진 전구체를 리튬(Li)염과 혼합한 뒤 소성하여 양극활물질을 얻는 방법이다.
- [0009] 그러나 공침법은 물질의 특성적인 면에서 균일한 조성을 얻는다는 점에서 고상법의 단점을 극복하였으나, 활물질의 입자크기가 전구체의 입자크기에 영향을 받으며, 합성 과정의 공정변수가 매우 많고 과정이 복잡하기 때문에 최적화 과정에 많은 노력과 시간이 필요하다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제1027764호
- (특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제0812749호
- (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 제2011-0063662호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 일실시예에 따르면, 수산화염 공침법을 사용하여 고용량 특성을 가지는 Ni - rich계 양극활물질을 니켈, 코발트를 공침법으로 전구체를 합성한다. 이 전구체를 리튬염과 알루미늄 및 질산철을 혼합한 후 고온소성을 통하여 철이온이 도핑된 양극활물질을 제조하여, 고온에서도 용량과 충전밀도가 높고 수명특성이 우수한 층상 구조를 갖는 Fe 이온 도핑 양극활물질을

제공하게 된다.

[0012] 본 발명의 그 밖에 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 관련하여 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예로부터 더욱 명확해질 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 제1목적은 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법에 있어서, 니켈 및 코발트로 금속수용액을 제조하는 단계; 상기 금속수용액에 침전제와 공침제를 혼합하여, 연속반응기에 투입시켜 교반하여 침전물을 얻는 단계; 상기 침전물을 여과 및 세척 후 건조하여 전구체를 제조하는 단계; 및 상기 전구체에 리튬염과 알루미늄 및 질산철을 혼합하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법으로서 달성될 수 있다.

[0014] 또한, 상기 침전물을 얻는 단계에서, 상기 침전제는 수산화나트륨이고, 상기 공침제는 암모니아수인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0015] 그리고, 상기 금속수용액을 제조하는 단계는 황산니켈 6수화물 및 황산코발트 7수화물에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 금속수용액은 니켈 및 코발트의 질량비는 0.85~0.97 : 0.03~0.15인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0017] 그리고, 상기 금속수용액과 상기 수산화나트륨 및 상기 암모니아수는 1 : 1.5~2.5 : 0.1~0.5의 몰비로 혼합되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0018] 또한, 상기 침전물을 얻는 단계는, 정량펌프를 이용해 상기 금속수용액과 상기 수산화나트륨과 상기 암모니아수를 상기 연속반응기에 투입시키고, 교반속도는 500 ~ 3000rpm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 그리고, 상기 침전물을 얻는 단계에서의 pH 영역은 11 ~ 12인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 전구체를 제조하는 단계는 상기 여과 및 세척 후에 100 ~ 150℃로 건조하여 전구체를 제조하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 그리고, 상기 혼합하는 단계에서, 상기 리튬염은 수산화리튬(LiOH)이고, 상기 알루미늄은 수산화알루미늄(Al(OH)₃)이고, 상기 질산철은 질산철9수화물이며,

[0022] 또한, 전구체, 상기 수산화리튬, 상기 수산화알루미늄 및 상기 질산철9수화물의 몰비는 1 : 1.05 ~ 1.10 : 0.03 ~ 0.07 : 0.001 ~ 0.010인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 그리고, 상기 혼합하는 단계 후에, 열처리하는 단계를 더 포함하고, 상기 열처리 단계는 400 ~ 1000℃의 온도로 8 ~ 20시간 동안 산소 분위기 하에서 진행되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 제2목적은 앞서 언급한 제1목적에 따른 제조방법에 의해 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질로서 달성될 수 있다.

[0025] 또한, 전구체는 하기의 화학식 1로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0026] [화학식 1]



[0028] 상기 화학식 1에서,

[0029] a는 0.80 ~ 0.95이고,

[0030] b는 0.05 ~ 0.20이다.

[0031] 그리고, 전구체는 하기의 화학식 2로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0032] [화학식 2]



[0034] 또한, 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질은 하기의 화학식 3으로 구성되는 것을 특징으로 할 수

있다.

[0035] [화학식 3]

[0036] $LiNi_xCo_yAl_zFe_wO_2$

[0037] 상기 화학식 3에서,

[0038] w는 0초과에서 0.01 이하이고,

[0039] x는 0.01 이상에서 2 이하이고,

[0040] y는 0.01 이상에서 0.30 이하이며,

[0041] z는 0.01 이상에서 0.99 이하이다.

[0042] 또한, 평균입경은 5 μ m 이상에서 50 μ m 이하인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0043] 그리고, 하기의 화학식 4로 구성되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0044] [화학식 4]

[0045] $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Al_{0.05}Fe_{0.005}O_2$

[0046] 본 발명의 제3목적은 앞서 언급한 제2목적에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질 및 음극 그리고 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지로서 달성될 수 있다.

발명의 효과

[0047] 따라서, 설명한 바와 같이 본 발명의 일실시예에 의하면, 수산화염 공침법을 사용하여 고용량 특성을 가지는 Ni-rich계 양극활물질을 니켈, 코발트를 공침법으로 전구체를 합성한다. 이 전구체를 리튬염과 알루미늄 및 질산철을 혼합한 후 고온소성을 통하여 철이온이 도핑된 양극활물질을 제조하여, 고온에서도 용량과 충전밀도가 높고 수명특성이 우수한 층상 구조를 갖는 Fe 이온 도핑 양극활물질을 제공할 수 있는 효과를 갖는다.

[0048] 비록 본 발명이 상기에서 언급한 바람직한 실시예와 관련하여 설명되어 졌지만, 본 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다른 다양한 수정 및 변형이 가능한 것은 당업자라면 용이하게 인식할 수 있을 것이며, 이러한 변경 및 수정은 모두 첨부된 특허 청구 범위에 속함은 자명하다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질 제조방법의 흐름도,

도 2는 본 발명의 구체적 실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질 제조방법의 흐름도,

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 R-factor 등의 대조표,

도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질분말과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 분말의 리튬함량에 차이에 대한 XRD 패턴(pattern)을 나타낸 그래프,

도 5는 본 발명에 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질분말과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 분말의 SEM의 이미지,

도 6은 실온(25 $^{\circ}$ C)에서, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 여러 전류 밀도에 따른 사이클 수명특성과 방전용량을 나타낸 그래프,

도 7a는 55 $^{\circ}$ C에서, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플을 전압 범위 3.0 ~ 4.4V에서 초기 충·방전 그래프,

도 7b는 55 $^{\circ}$ C에서, 본 발명의 일실시예에 따라 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플을 전압 범위 3.0 ~ 4.4V에서 사이클 특성을 나타낸 그래프,

도 8은 55 $^{\circ}$ C에서, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 여러 전류 밀도에 따른 사이클 수명특성과 방전용량을 나타낸 그래프,

도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플을 두 가지 조성차이에 대한 저항 측정을 나타낸 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 쉽게 실시할 수 있는 실시예를 상세히 설명한다. 다만, 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0051] 또한, 도면 전체에 걸쳐 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 사용한다. 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고, 간접적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 구성요소를 포함한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0052] <일실시예에 따른 양극활물질(LiNi_xCo_yAl_zFe_wO₂) 제조방법>

[0053] 이하에서는 본 발명의 일실시예에 따른 이온도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법에 대해 설명하도록 한다. 먼저, 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다.

[0054] 도 1에 도시된 바와 같이, 먼저 본 발명의 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질을 제조하기 위하여, 신규조성식 M = 니켈(Ni), 코발트(Co)를 선택하여 2mol/L로 금속수용액을 원료로 제조하게 된다(S1).

[0055] 그리고, S1에서 제조된 금속수용액을 암모니아수를 킬레이트제로 사용하고, 제조된 수산화나트륨(NaOH)을 침전제로 사용하게 된다. 이러한 킬레이트제와 침전제를 사용하여 침전시켜 침전물을 제조하게 된다(S2). 이렇게 제조된 침전물은 입자크기 및 입도가 균일하며 구형의 표면형태가 제어되게 된다. 또한, 제조된 침전물은 Ni_aCo_b(OH)₂ 여기서, a는 0.80 ~ 0.95이고 b는 0.05 ~ 0.20의 구성을 갖게 된다.

[0056] 그리고, S2단계에서 제조된 침전물을 정제 후 건조하여 전구체를 제조하게 된다

[0057] 다음으로, S2 단계에서 제조된 전구체를 리튬염과 알루미늄 그리고 질산철(Fe(NO3)2)을 혼합한 후 산소 중에서 소성하게 되면 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질이 제조되게 된다(S3).

[0058] 이러한 제조방법에 의해 제조된 이온도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질은 Li[Ni_xCo_yAl_zFe_w]O₂ 로 구성되게 된다. 여기서 w는 0 초과에서 0.01 이하이고, x는 0.01 이상에서 2 이하이고, y는 0.01 이상에서 0.049 이하이며, z는 0.01 이상에서 0.99 이하이다.

[0059] 이하에서는 본 발명의 구체적 실시예에 따른 이온도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 제조방법에 대해 설명하도록 한다. 구체적 실시예에 따른 철도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질은 Li[Ni_xCo_yAl_zFe_w]O₂ 로 구성되게 된다. 여기서 w는 0 초과에서 0.01 이하이고, x는 0.01 이상에서 2 이하이고, y는 0.01 이상에서 0.049 이하이며, z는 0.01 이상에서 0.99 이하이다.

[0060] 먼저, 도 2는 본 발명의 구체적 실시예에 따른 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질 제조방법의 흐름도를 도시한 것이다. 금속수용액을 제조하는 것(S10)은 원료 물질로서 황산니켈 6수화물(NiSO₄·6H₂O), 황산코발트 7수화물(CoSO₄·7H₂O)를 이용하였다. 그리고, 이러한 황산니켈수화물(NiSO₄·6H₂O), 황산코발트수화물(CoSO₄·7H₂O)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하게 된다. 또한, 금속수용액에서 니켈, 코발트의 양론비(질량비)는 Ni:Co=0.85~0.98:0.02~0.15(바람직하게는 0.95:0.05)로 하였다.

[0061] 그리고, 이렇게 제조된 금속수용액에 대하여 침전물을 침전시키기 위해 침전제로서 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였고, 금속수용액과 수산화나트륨의 몰비(금속수용액:침전제)는 1:1.5~2.5(바람직하게는 1:2)로 하였다.

또한, 킬레이트제로서 암모니아수를 사용하였고, 금속수용액과 암모니아수의 몰비는 1:0.1~0.7로 하였다(S20).

[0062] 그리고, 금속수용액과 수산화나트륨 및 암모니아수의 혼합물을 정량펌프를 이용하여 연속반응기 내에 투입시키게 된다(S30). 다음으로, 연속반응기(CSTR, Continuous stirred tank reactor)에서의 교반속도를 500 ~ 3000rpm(바람직하게는 1000rpm)정도로 조절하며 교반을 실시하여 전구체를 형성(침전)하게 된다(S40). 이때 pH 영역은 11 ~ 12로 유지하며 40 ~ 50시간을 실시하게 된다.

[0063] 이러한 방법에 의해 침전된 전구체는 앞서 언급한 바와 같이, MCO_3 또는 $M(OH)_2$ (여기서, $M=Ni$ 및 Co)의 구성을 갖게 된다. 구체적으로 $NiCo(OH)_2$ 로 구성되며 a 는 0.80 ~ 0.95, b 는 0.05 ~ 0.20이며, 구체적 실시예에서는 $Ni_{0.90}Co_{0.10}(OH)_2$ 가 합성되었다.

[0064] 다음으로, 연속반응기의 교반에 의해 침전 반응이 끝난 후, 침전된 전구체를 여과 및 세척하게 된다(S50). 여과, 세척을 마친 후 전구체를 100 ~ 150℃ 정도의 온도로 오븐에 건조시키게 된다(S60). 이렇게 제조된 전구체는 입자크기와 입도가 균일하고, 구형 표면이 제어되어 있게 된다.

[0065] 그리고, 이렇게 제조된 전구체를 리튬염, 알루미늄, 그리고 질산철과 혼합하게 된다(S70). 구체적 실시예에서 리튬염은 수산화리튬($NiOH$)을 사용하였고, 알루미늄은 수산화알루미늄수화물($Al(OH)_3 \cdot H_2O$)을 사용하였으며, 질산철은 질산철9수화물($Fe(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$)를 사용하였다. 전구체와 수산화리튬 및 수산화알루미늄 및 질산철9수화물의 몰비는 1 : 1.05~1.10 : 0.03 ~ 0.07 : 0.001 ~ 0.010(바람직하게는 1:1.07:0.05:0.005)로 하였다. 전구체와 수산화리튬 및 수산화알루미늄 그리고 질산철9수화물을 볼 밀드(ball milled)를 사용하여 24시간 정도 혼합한 후, 750℃에서 18시간 동안 산소분위기 하에서 유지시켜(S80) 소성 후 본 발명의 구체적 실시예에 따른 철도핑된 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질 분말을 얻게 된다(S90).

[0066] 열처리는 제1차 열처리와 제2차 열처리를 거칠 수 있고, $LiNi_xCo_yAl_zFe_wO_2$ 구성을 갖는 리튬과 알루미늄을 포함하는 층상 구조를 갖고 철이온이 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질이 제조되게 된다. 제1차열처리는 400~750℃에서 4시간 ~ 12시간 동안 진행하고(바람직하게는 500℃에서 8시간 20분 동안)1차 열처리 후, 제2차열처리는 700~1000℃에서 4시간 ~ 24시간 동안(바람직하게는 950℃에서 15시간 30분 동안) 진행하게 된다.

[0067] <실험예 1 : $LiNi_xCo_yAl_zFe_wO_2$ 양극 활물질의 물리적 특성 조사>

[0068] 이하에서는 앞서 설명한 구체적 실시예에 따라 제조된 ($LiNi_xCo_yAl_zFe_wO_2$)로 구성된 철이온이 도핑되고 리튬과 알루미늄을 포함한 층상 구조를 갖는 리튬이차전지용 NCA계열 양극활물질의 실험예 1에 대해 설명하도록 한다.

[0069] 먼저, 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 R-factor 등의 대조표를 도시한 것이다. 그리고, 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질분말과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 분말의 리튬함량에 차이에 대한 XRD 패턴(pattern)을 나타낸 그래프를 도시한 것이다. 또한, 도 5는 본 발명에 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질분말과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 분말의 SEM의 이미지를 도시한 것이다.

[0070] 도 3에 도시된 바와 같이, 철이온이 도핑되지 않은 NCA계열 양극활물질(pristine)과 비교하여 본 발명의 일실시예에 따른 철이온이 도핑된 NCA계열 양극활물질은 이온 반지름이 큰 Fe^{2+} 의 첨가로, a 축과 c 축이 증가하게 됨을 알 수 있고, (003)/(104) 비율을 통해 Fe 도핑은 구조내 양이온 혼합현상(Cation mixing)이 줄어들게 됨을 알 수 있다.

[0071] 양이온 혼합 현상은 구조 내에서 니켈 이온이 리튬이온이 구조 내 위치한 곳에 혼합되는 현상을 의미하며, 도 3에 도시된 바와 같이, (003)/(103) 비가 클수록 양이온 혼합현상이 줄어들게 됨을 알 수 있다. 또한, 도 3에 도시된 바와 같이, 철이온이 도핑되지 않은 NCA계열 양극활물질(pristine)과 비교하여 본 발명의 일실시예에 따른 철이온이 도핑된 NCA계열 양극활물질은 R-factor가 줄어들게 됨을 알 수 있다. R-factor의 경우 hexagonal order라고 하여 그 값이 작으면 작을수록 구조 내 hexagonal order가 증가하게 된다. 본 발명의 일실시예에 따른 Fe 도핑된 양극활물질은 이러한 R-factor 값이 감소하기 때문에 더 발달된 hexagonal order를 형성하게 됨을 알 수 있다.

[0072] 도 4는 본 발명의 일실시예에 따라 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질분말과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 분말의 리튬함량에 차이에 대한 XRD 패턴(pattern)을 나타낸 그래프를 도시한 것이다. 즉 도 4는 앞서

언급한 실시예에 의해 제조된 철 이온 도핑된 양극활물질 분말구조 특성을 조사하기 위해, 대조군(Pristine))과 본 발명의 실시예에 의해 제조된 양극활물질에 대한 X - ray 회절 시험을 실시하여 나타내었다. X - 선 회절 분석기(D-5000를 사용하였다.) Cu-ka 파장을 이용하여 2θ = 10° ~ 70° 의 범위에서 $Li_w[Ni_xCo_yAl_z]O_2$ 분말의 X - ray 회절시험 결과를 나타내며, 제조된 양극활물질은 공간군 R-3m 능면정계(rhombohedral) 구조를 가지며, $a-NaFeO_2$ 구조 피크인 (003), (101), (104) 피크가 정확하게 일치하며, C2/m 공간군의 단사정계(monoclinic)구조를 나타내는 층상 물질임을 알 수 있었다.

[0073] 도 5는 본 발명에 일실시예에 따른 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질분말과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 분말의 SEM의 이미지를 도시한 것이다. 15,000배인 저배율로 관찰한 사진에서 분말은 약 6.31μm크기의 비교적 균일한 size를 가지며, Pristine 샘플에 비하여 넓어 졌음을 알 수 있고, 30,000배의 고배율로 관찰한 결과 입자 뭉침 현상 또한 나타나지 않음을 알 수 있었다.

[0074]

[0075] <실시예 2 : $LiNi_xCo_yAl_zFe_wO_2$ 양극 활물질의 전기화학적 특성 조사>

[0076] 도 6은 실온(25℃)에서, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 여러 전류 밀도에 따른 사이클 수명특성과 방전용량을 나타낸 그래프를 도시한 것이다. 그리고, 도 7a는 55℃에서, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플을 전압 범위 3.0 ~ 4.4V에서 초기 충·방전 그래프를 도시한 것이다. 또한, 도 7b는 55℃에서, 본 발명의 일실시예에 따라 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플을 전압 범위 3.0 ~ 4.4V에서 사이클 특성을 나타낸 그래프를 도시한 것이다.

[0077] 그리고, 도 8은 55℃에서, 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플의 여러 전류 밀도에 따른 사이클 수명특성과 방전용량을 나타낸 그래프를 도시한 것이고, 도 9a 및 도 9b는 본 발명의 일실시예에 따라 제조된 이온 도핑된 리튬이차전지용 양극활물질과 이온 도핑되지 않은 프리스틴 샘플을 두 가지 조성차이에 대한 저항 측정을 나타낸 그래프를 도시한 것이다.

[0078] 도 6에 도시된 바와 같이, 실온 25℃에서 측정된 다른 전류밀도(Current density)에 따른 용량 변화에 관한 방전용량비 데이터(Rate capability data)로써 Fe의 도핑은 용량 증가뿐만 아니라 더 높은 용량 보존 효율을 갖는 것으로 확인할 수 있다.

[0079] 또한, 도 7a, 7b, 8, 9a 및 9b에 도시된 바와 같이, 고온인 55℃에서 측정된 0.1 C 초기 충방전과 싸이클 특성(Cycle performance) 그리고 방전용량비(Rate capability)를 나타낸 것으로, 고온에서 측정된 Data로써 종래의 경우 고온에서의 전기화학적 특성은 매우 낮거나 불안정한 결과를 나타내지만 Fe가 도핑된 본 발명의 일실시예에 따른 양극활물질의 경우 약 10 mAhg⁻¹ 높은 방전 용량의 결과를 나타낼 뿐만 아니라 약 3% 증가된 싸이클 특성(cycle performance) 그리고 특히 방전용량비(Rate capability)에서는 크게 개선된 용량 보존율을 나타내면서 Fe 도핑이 고온의 특성을 개선하는데 있어서 효과적임을 알 수 있다.

[0080] 보다 구체적으로, 도 6은 25℃에서, 대조군과 본 발명의 실시예에 의한 Fe 도핑된 양극활물질을 사용하여 제조된 이차전지를 3.0 ~ 4.4V 범위에서 각 0.1C부터 5C까지 전류량을 변화시키며 방전용량을 측정하였으며, 0.1C를 대비 효율을 측정한 결과, 대조군(프리스틴 샘플)(89.4%)보다 실시예(Fe 도핑 샘플)(93.7%)의 효율이 향상됨을 알 수 있다.

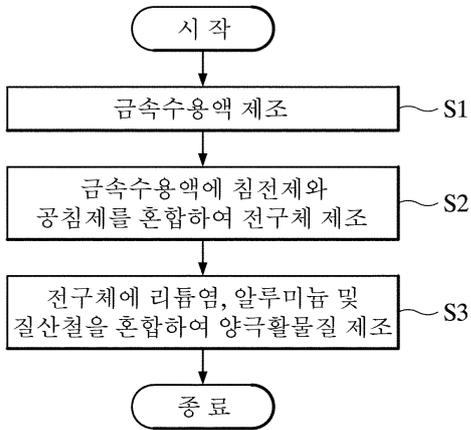
[0081] 또한, 도 7a에 도시된 바와 같이, 55℃에서 대조군인 프리스틴 샘플과 구체적 실시예에 의해 제조된 Fe 도핑된 양극활물질을 사용하여 제조된 이차전지(2032 cell)를 3.0 ~ 4.4V 범위에서 전기화학적 특성을 평가하였다. 이때 전류밀도를 17 mA/g로 충방전하여 전지용량(mAh/g)을 측정하였다. 도 7a에 도시된 바와 같이, 대조군(프리스틴 샘플)의 경우 초기 방전용량이 207 mAh/g가 측정되었고, 실시예의 양극활물질 분말의 초기 방전용량은 218 mAh/g를 나타내었다. 또한, 도 7b는 대조군과 본 발명의 실시예에 따른 이차전지의 50 사이클 동안의 수명특성을 나타낸 것이다. 도 7b에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 양극활물질로 제조된 이차전지의 수명특성이 더 우수함을 알 수 있다.

[0082] 도 8은 고온인 55℃에서, 대조군(프리스틴 샘플)과 본 발명의 실시예에 의한 양극활물질(Fe 도핑)을 사용하여 제조된 이차전지를 3.0 ~ 4.4V 범위에서 각 0.1C부터 5C까지 전류량을 변화시키며 방전용량을 측정하였으며,

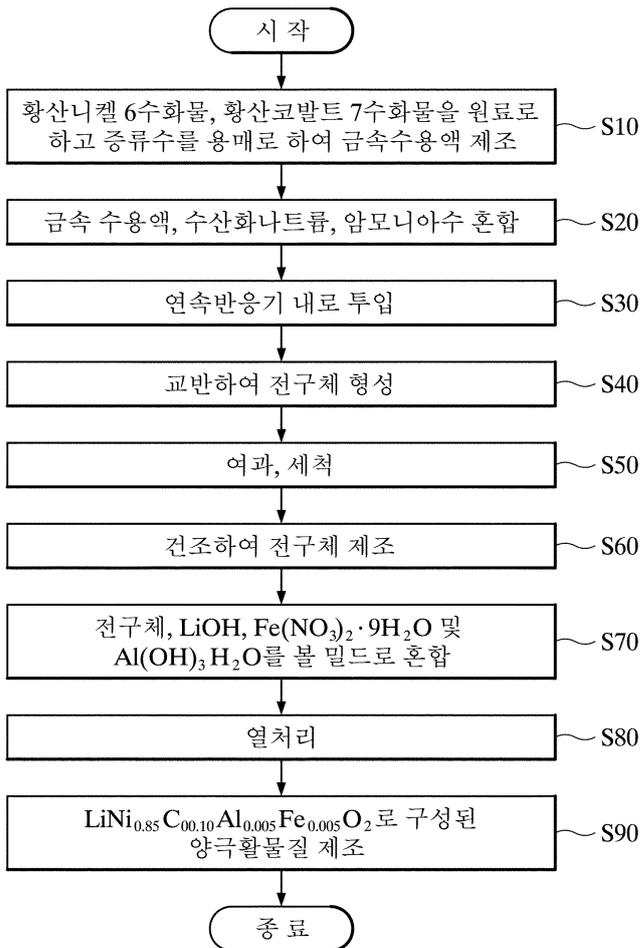
0.1C를 대비 효율을 측정한 결과, 대조군(프리스틴 샘플)보다 실시예(Fe 도핑 샘플)의 효율이 향상됨을 알 수 있다.

도면

도면1



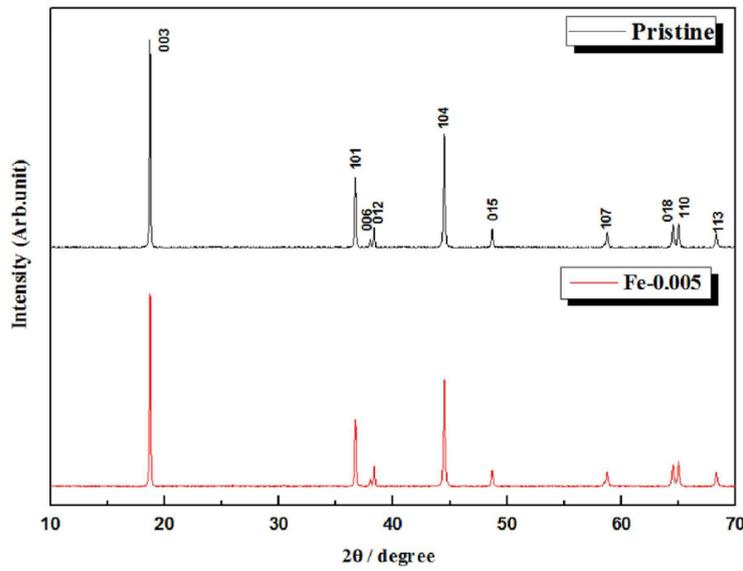
도면2



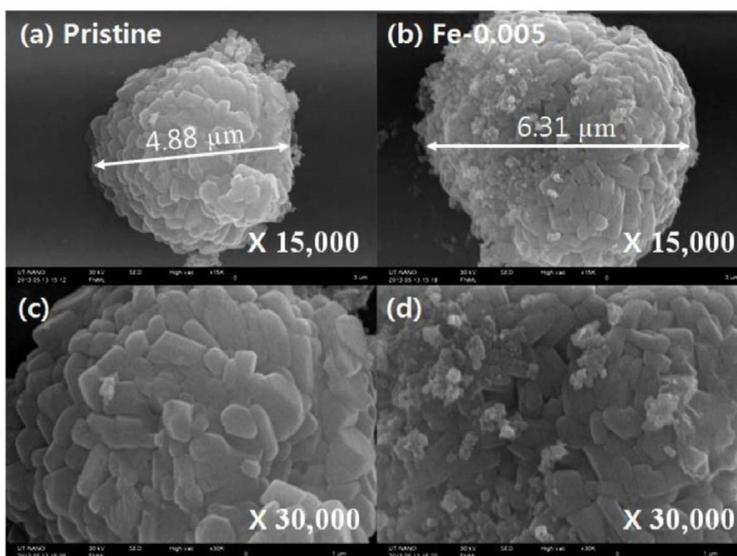
도면3

Sample	Lattice parameter		Cell volume(Å ³)	c/a	(003)/(104)	R-factor
	a(Å)	c(Å)				
Pristine	2.8726 (±0.0001)	14.1936 (±0.0006)	101.43 (±0.01)	4.94	1.25	0.382
Fe-0.005	2.8755 (±0.0001)	14.1975 (±0.0008)	101.68 (±0.01)	4.94	1.35	0.373

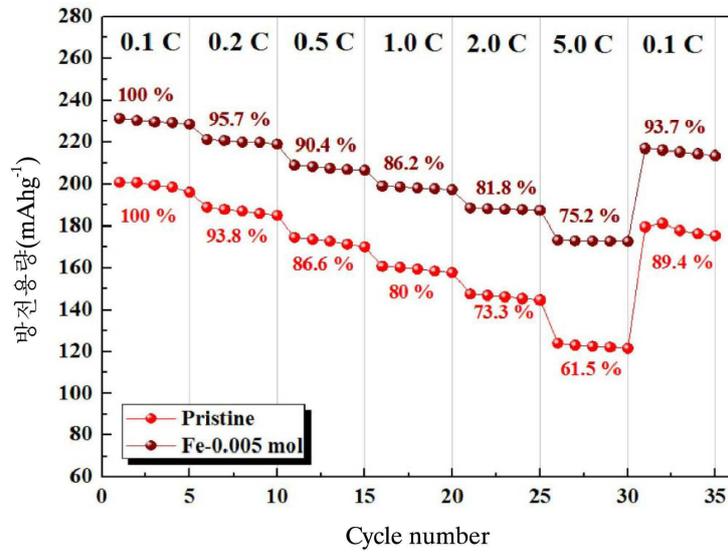
도면4



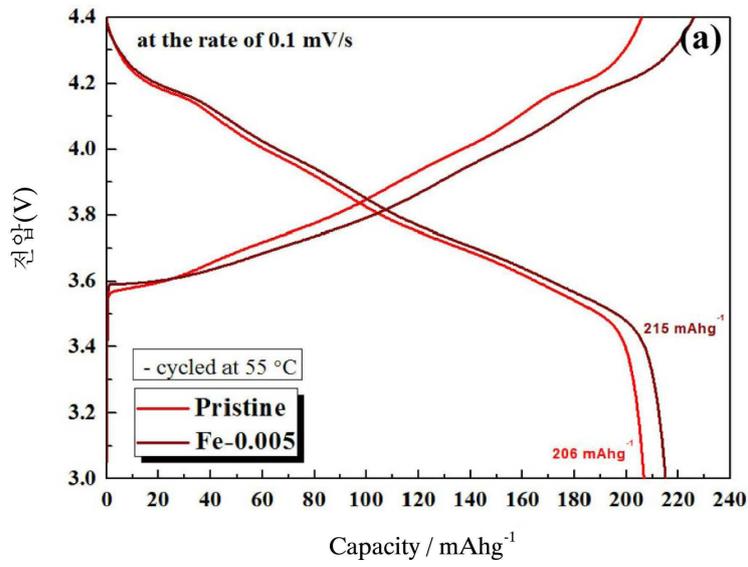
도면5



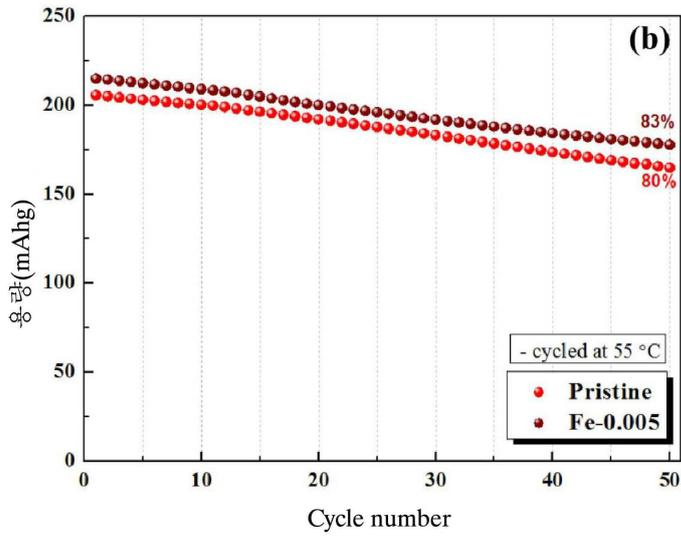
도면6



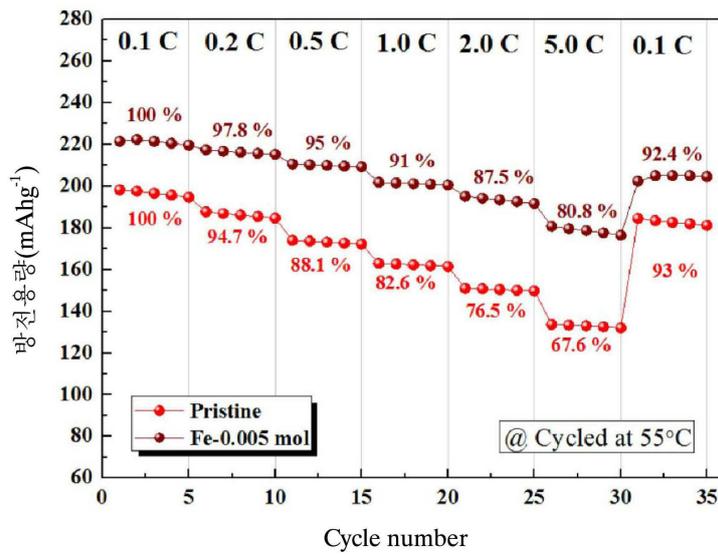
도면7a



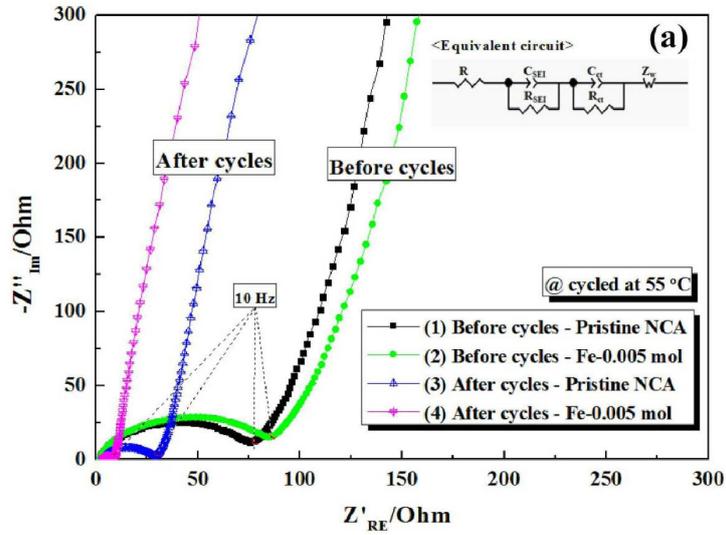
도면7b



도면8



도면9a



도면9b

