(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년06월19일
(11) 등록번호 10-2125007
(24) 등록일자 2020년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/50 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0108190
(22) 출원일자 2018년09월11일
심사청구일자 2018년09월11일
(65) 공개번호 10-2019-0038326
(43) 공개일자 2019년04월08일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160021112 A*
KR1020170081799 A*
JP2004055500 A*
JP2016091626 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교 산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
손종태
대전광역시 서구 둔산로 201, 305동 507호(둔산동, 국화아파트)
신미라
전라북도 정읍시 샘골로 158, 207동 1205호(수성동, 부영2차아파트)
배진주
서울특별시 금천구 독산로24나길 13, A동 304호(시흥동, 시흥아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

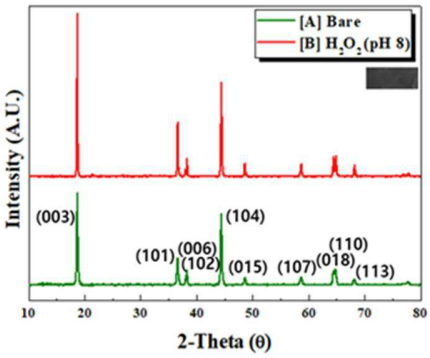
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법**

(57) 요 약

본 발명은 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전구체 및 환원제를 혼합하여 환원제가 첨가된 전구체를 수득하는 단계, 및 상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 열처리하는 단계를 포함하는, 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법을 통하여, 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



	a (Å)	c (Å)	Cell volume(Å)	(003)/(104)	*R*-factor
Bare	2.8716 (±0.0004)	14.1950 (±0.0065)	101.3685 (±0.0042)	1.2937	0.7557
H_2O_2 (pH 8)	2.8704 (±0.0002)	14.1888 (±0.0004)	101.2440 (±0.0028)	1.7287	0.4598

(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)
C01P 2006/80 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 N0001595
부처명 중소벤처기업부
연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
연구사업명 기업연계형 연구개발 인력양성사업
연구과제명 분산전원용 에너지저장 시스템
기 여 율 1/1
주관기관 한국교통대학교 산학협력단
연구기간 2015.06.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

전구체 및 환원제를 혼합하여 환원제가 첨가된 전구체를 수득하는 단계, 및

상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 열처리하는 단계를 포함하는, 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법으로서,

상기 전구체는 하기 화학식 3으로 표현되고,

[화학식 3]

$Ni_{0.90}Co_{0.08}(OH)_2$

상기 환원제는 과산화수소 및 증류수가 혼합된 과산화수소 수용액이며,

상기 과산화수소 수용액의 농도는 0.01 내지 0.1 M이며,

상기 증류수 100 중량부에 대하여 1 내지 3 중량부의 상기 전구체를 혼합하는 것이며,

상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄을 추가로 혼합하는 것이며,

상기 열처리는 680 내지 730 ℃까지 승온가열 후 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행되는 것을 특징으로 하는, 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 따른 잔류리튬 제거방법에 의해 잔류리튬이 제거된 양극활물질.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 양극활물질은 리튬코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬코발트니켈망간 산화물($LiCoNiMnO_2$), 리튬코발트니켈 산화물($LiCo_{1-y}Ni_yO_2$, $0<y<1$), 리튬망간산화물($LiMnO_2$), 리튬망간인산화물($LiMnPO_4$), 리튬철인산화물($LiFePO_4$), 리튬니켈코발트알루미늄 산화물($LiCo_{1-y-z}Ni_yAl_zO_2$, $0<y<1$, $0.05\leq z\leq 0.5$) 및 리튬니켈알루미늄 산화물($LiNi_{1-z}Al_zO_2$, $0.05\leq z\leq 0.5$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 잔류리튬이 제거된 양극활물질.

청구항 13

제11항에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 환원제가 첨가된 전구체를 함유하는 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 전지는 1회용으로 사용하는 1차전지와 재충전하여 사용할 수 있는 2차전지로 나눌 수 있다. 최근 전자기기의 소형화 경향이 휴대전화, 노트북(PC), 휴대용 개인 정보 단말기(PDA)등으로 점점 다양해지면서, 2차전지 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 나아가 전기 자동차(EV)나 하이브리드 자동차(HEV)가 실용화되면서, 용량과 출력이 높고 안정성이 뛰어난 2차전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 2차전지는 양극, 음극, 전해액 등으로 구성되어 있는데, 여러 소재의 비용 중에 양극의 비용이 차지하는 비율이 가장 높다. 리튬이온 2차전지의 양극재료는 일반적으로 충방전 시에 높은 에너지밀도를 가지는 동시에 가역리튬이온의 층간 삽입, 탈리에 의해 구조가 파괴되지 않아야 하며, 전기전도도가 높고 전해질로 사용되는 유기용매에 대한 화학적 안정성이 높아야 한다. 나아가 제조비용이 낮고, 환경오염 문제가 최소가 되는 물질인 것이 바람직하다.

[0004] 이러한 리튬이온 이차전지의 양극활물질로서는 리튬이온의 삽입, 탈리가 가능한 층상화합물인 니켈산리튬($LiNiO_2$), 코발트산리튬($LiCoO_2$), 망간산리튬($LiMnO_2$)등이 있다. 이중 니켈산리튬($LiNiO_2$)은 전기용량이 높으나 충, 방전 시 사이클특성, 안정성 등에 문제가 있어서 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 또한, 코발트산리튬($LiCoO_2$)은 용량이 클 뿐만 아니라 사이클 수명과 용량률(rate capability) 특성이 우수하고 합성이 쉽다는 장점을 가지고 있지만, 코발트의 높은 가격, 인체에 대한 유해성 및 고온에서의 열적 불안정성 등의 단점을 가지고 있다.

[0005] 또한, 양극활물질은 전구체에 수산화리튬을 혼합하여 열처리하여 제조되게 되는데, 이러한 열처리 과정 후, 양극활물질 제조 반응에 참여하지 못한 잔류 LiOH, Li_2CO_3가 존재하게 된다. 이러한 잔류 LiOH는 슬러리를 제조하는 과정에서 슬러리의 pH를 증가시켜 슬러리의 고화현상이 일어나 극판 제조시 문제점을 발생시키게 된다. 또한, 잔류 Li_2CO_3는 cell의 스웰링 현상을 증가시켜 사이클을 감소시킬 뿐만 아니라 배터리가 부푸는 원인이 된다.

[0006] 따라서, 본 발명자는 환원제가 첨가된 전구체를 함유하는 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내

에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2014-0102614호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 공개특허 공보 제10-2018-0077081호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 환원제가 첨가된 전구체를 함유하는 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 전구체 및 환원제를 혼합하여 환원제가 첨가된 전구체를 수득하는 단계, 및 상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 열처리하는 단계를 포함하는, 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법을 제공한다.

[0010] 상기 전구체는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $Ni_xCo_y(OH)_2$

[0013] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.15이다.

[0014] [화학식 2]

[0015] $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$

[0016] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.15, z는 0.06~0.10이다.

[0017] 상기 환원제는 과산화수소, 하이드라진 하이드레이트, 암모니아, 황화수소, 포름산나트륨, 차아염소산나트륨 및 차아인산나트륨 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 환원제는 과산화수소 및 증류수가 혼합된 과산화수소 수용액이고, 상기 과산화수소 수용액의 농도는 0.01 내지 1.0 M일 수 있다.

[0019] 상기 증류수 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부의 상기 전구체를 혼합할 수 있다.

[0020] 상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄, 바륨, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프랑슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 악티늄, 타이타늄, 지르코늄, 세륨, 토륨, 프라세오디뮴, 프로탁티늄, 네오디뮴, 우라늄, 프로메튬, 넵투늄, 사마륨, 플루토늄, 유로퓸, 아메리슘, 가돌리늄, 퀴륨, 터븀, 버클륨, 디스프로슘, 칼리포늄, 홀뮴, 아인슈타인늄, 어븀, 페르뮴, 이터븀, 노벨륨, 루테튬, 로렌슘, 하프늄, 러더포듐, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 더브늄, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 시보르기움, 망가니즈, 테크네튬, 레늄, 보륨, 철, 루테늄, 오스뮴, 하슘, 코발트, 로듐, 이리듐, 마이트너륨, 니켈, 팔라듐, 백금, 다름슈타튬, 구리, 은, 금, 뢴트게늄, 아연, 카드뮴, 수은, 코페르니슘, 보론, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 플레로븀, 비소, 안티모니, 비스무트, 텔루륨, 폴로늄, 리

버모륨, 황, 인산, 인산염, 보론염 및 이트륨염 중에서 선택되는 1종 이상을 추가로 혼합할 수 있다.

[0021] 상기 열처리는 600 내지 950 ℃까지 승온가열 후 5 내지 15 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다.

[0022] 상기 전구체는 하기 화학식 3으로 표현되고, 상기 환원제는 과산화수소 및 증류수가 혼합된 과산화수소 수용액이며, 상기 과산화수소 수용액의 농도는 0.01 내지 0.1 M이며, 상기 증류수 100 중량부에 대하여 1 내지 3 중량부의 상기 전구체를 혼합하는 것이며, 상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄을 추가로 혼합하는 것이며, 상기 열처리는 680 내지 730 ℃까지 승온가열 후 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다.

[0023] [화학식 3]

[0024] $Ni_{0.90}Co_{0.08}(OH)_2$

[0025] 또한, 본 발명은 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 제1 열처리하여 양극활물질을 수득하는 단계, 및 상기 양극활물질을 수세한 후 환원제를 혼합하여 제2 열처리하는 단계를 포함하는, 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법을 제공한다.

[0026] 상기 제1 열처리는 600 내지 950 ℃까지 승온가열 후 5 내지 15 시간 동안 유지시켜 수행되고, 상기 제2 열처리는 750 내지 1000 ℃까지 승온가열 후 5 내지 15 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 잔류리튬 제거방법에 의해 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 제공한다.

[0028] 상기 양극활물질은 리튬코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬코발트니켈망간 산화물($LiCoNiMnO_2$), 리튬코발트니켈 산화물($LiCo_{1-y}Ni_yO_2$, $0<y<1$), 리튬망간산화물($LiMnO_2$), 리튬망간인산화물($LiMnPO_4$), 리튬철인산화물($LiFePO_4$), 리튬니켈코발트알루미늄 산화물($LiCo_{1-y-z}Ni_yAl_zO_2$, $0<y<1$, $0.05\leq z\leq 0.5$) 및 리튬니켈알루미늄 산화물($LiNi_{1-z}Al_zO_2$, $0.05\leq z\leq 0.5$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0029] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 따르면, 환원제가 첨가된 전구체를 함유하는 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 X-선 회절분석(XRD) 결과이다.

도 2는 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 전구체에 대한 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.

도 3은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 (A) 유도결합 플라즈마 발광광도법 결과와, (B) 잔류리튬(LiOH 및 Li_2Co_3) 농도 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 3.0 ~ 4.3 V에서의 초기 충방전 결과 그래프이다.

도 5는 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 DQ/DV 결과 그래프이다.

도 6은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한, 60 ℃ 및 3.0 ~ 4.3 V 조건에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 저항을 측정한 결과 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0033] 종래 리튬이차전지용 양극활물질은 전구체에 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 열처리함으로써 제조되었는데, 이러한 열처리 과정 후에 양극활물질 제조 반응에 참여하지 못한 잔류 수산화리튬 및 탄산리튬이 존재하게 되었다. 상기 잔류 수산화리튬의 경우 슬러리를 제조하는 과정에서 슬러리의 pH를 증가시켜 슬러리의 고화현상을 발생시킴으로써 극판 제조가 어려운 문제를 발생시키고, 상기 잔류 탄산리튬의 경우 전지의 스웰링 현상을 증가시켜 사이클 성능을 저하시킬 뿐만 아니라 전지가 부푸는 원인으로 작용하였다.

[0034] 본 발명에서는 양극활물질 제조 과정에서 전구체에 환원제를 혼합함으로써, 양극활물질 내에 상기한 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

[0035] 본 발명은 전구체 및 환원제를 혼합하여 환원제가 첨가된 전구체를 수득하는 단계, 및 상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 열처리하는 단계를 포함하는, 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법을 제공한다.

[0036] 상기 전구체는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0037] [화학식 1]

[0038] $Ni_xCo_y(OH)_2$

[0039] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.15이다.

[0040] [화학식 2]

[0041] $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$

[0042] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.15, z는 0.06~0.10이다.

[0043] 구체적인 예로, 상기 화학식 1 또는 화학식 2로 표현되는 전구체는 니켈(Ni) 및 코발트(Co), 또는 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시킴으로써 제조될 수 있으며, 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.

[0044] 상기 환원제는 과산화수소, 하이드라진 하이드레이트, 암모니아, 황화수소, 포름산나트륨, 차아염소산나트륨 및 차아인산나트륨 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0045] 바람직하게는, 상기 환원제는 과산화수소 및 증류수가 혼합된 과산화수소 수용액이고, 상기 과산화수소 수용액의 농도는 0.01 내지 1.0 M, 바람직하게는 0.01 내지 0.9 M, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.1 M일 수 있다. 상기 과산화수소 수용액의 농도가 0.01 M 미만인 경우에는 잔류리튬의 제거효과가 미비할 수 있으며, 1.0 M 초과인 경우에는 오히려 과산화수소 수용액에 의한 부반응이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.

[0046] 상기 증류수 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량부의 상기 전구체를 혼합할 수 있다. 상기 증류수 100 중량부에 대하여 전구체가 0.1 내지 10 중량부 범위를 벗어날 경우에는 잔류리튬 제거효과가 미비할 수 있다.

[0047] 구체적인 예로, 상기 전구체 및 환원제를 혼합하는 과정은 상온에서 0.1 내지 24 시간, 바람직하게는 0.3 내지 10 시간, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1 시간 동안 수행될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 이후 상기 전구체 및 환원제가 혼합된 혼합 용액을 필터링 및 건조하는 단계를 추가로 수행함으로써, 환원제가 첨가된 전구체를 수득할 수 있다.

[0048] 상기 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄, 바륨, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프랑슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 악티늄, 타이타늄, 지르코늄, 세륨, 토륨, 프라세오디뮴, 프로탁티늄, 네오디뮴, 우라늄, 프로메튬, 넵투늄, 사마륨, 플루토늄, 유로퓸, 아메리슘, 가돌리늄, 퀴륨, 터븀, 버클륨, 디스프로슘, 칼리포늄, 홀뮴, 아인슈타인늄, 어븀, 페르뮴, 이터븀, 노벨륨, 루테튬, 로렌슘, 하프늄, 러더포듐, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 더브늄, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 시보르기움, 망가니즈, 테크네튬, 레늄, 보륨, 철, 루테늄, 오스뮴, 하슘, 코발트, 로듐, 이리듐, 마이트너륨, 니켈, 팔라듐, 백금, 다름슈타튬, 구리, 은, 금, 뢴트게늄, 아연, 카드뮴, 수은, 코페르니슘,

보론, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 플레로븀, 비소, 안티모니, 비스무트, 텔루륨, 폴로늄, 리버모륨, 황, 인산, 인산염, 보론염 및 이트륨염 중에서 선택되는 1종 이상을 추가로 혼합(도핑)할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 알루미늄을 혼합(도핑)할 수 있다. 위와 같은 금속을 혼합(도핑)할 경우, 전이금속 층 내로 부분적으로 도핑된 이온이 유사한 이온 반경으로 인해 리튬층 내로 확산되고, 그 결과 이들 확산된 이온이 국부적인 붕괴를 막고 이온 확산을 향상시킬 수 있다.

[0049] 상기 열처리는 600 내지 950 ℃, 바람직하게는 650 내지 800 ℃, 더욱 바람직하게는 680 내지 730 ℃까지 승온 가열 후 5 내지 15 시간, 바람직하게는 7 내지 13 시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도가 600 ℃ 미만일 경우에는 잔류리튬 제거효과가 미비할 수 있으며, 950 ℃ 초과일 경우에는 오히려 양극활물질의 구조안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0050] 또한, 상기 열처리는 상기한 열처리 온도에 도달하면 5 내지 15 시간, 바람직하게는 7 내지 13 시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 12 시간 동안 유지한 후, 자연냉각함으로써 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 수득할 수 있으며, 상기 유지 시간에만 한정되는 것은 아니다.

[0051] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법에 있어서, 다양한 몰비로 조성된 전구체에 대하여 환원제의 종류와 농도, 증류수에 대한 전구체의 중량비, 전구체와 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합 시 알루미늄 추가 혼합 여부, 열처리 온도 및 시간을 변화시켜, 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 제조하고, 상기 양극활물질이 코팅된 양극을 리튬이차전지에 적용하여, 300 회 충·방전을 실시한 후 상기 양극에 코팅된 상기 양극활물질의 유실 여부 및 양극활물질의 코팅 두께를 확인하였으며, 초기 전도도와 300 회 충·방전 이후의 전도도를 비교하여 내구성을 확인하였다.

[0052] 그 결과, 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 300 회 충·방전 실시 후에도 상기 양극에 코팅된 양극활물질의 유실이 전혀 관찰되지 않았을 뿐만 아니라, 양극 전체 면적에 SEM으로 분간 가능한 오차 범위 내에서 양극활물질이 양극 상에 균일한 두께로 코팅되어 있음을 확인하였으며, 초기 전도도 및 300 회 충·방전 후의 전도도가 측정기기 오차 범위 내에서 동일한 값을 보여 내구성이 매우 우수한 것을 확인하였다.

[0053] 다만 아래 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 300 회 충·방전을 실시한 후에 상기 양극에 코팅된 양극활물질의 유실이 현저하게 나타났고, 300 회 충·방전 후 전도도가 초기 전도도에 비하여 상당한 차이로 저하되는 것을 확인하였다.

[0054] (i) 전구체는 하기 화학식 3으로 표현, (ii) 상기 환원제는 과산화수소 및 증류수가 혼합된 과산화수소 수용액, (iii) 과산화수소 수용액의 농도는 0.01 내지 0.1 M, (iv) 증류수 100 중량부에 대하여 1 내지 3 중량부의 전구체를 혼합, (v) 환원제가 첨가된 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄을 추가 혼합하여 수행, (vi) 열처리는 680 내지 730 ℃까지 승온가열 후 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행.

[0055] [화학식 3]

[0056] $Ni_{0.90}Co_{0.08}(OH)_2$

[0057] 또한, 본 발명은 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합한 후 제1 열처리하여 양극활물질을 수득하는 단계, 및 상기 양극활물질을 수세한 후 환원제를 혼합하여 제2 열처리하는 단계를 포함하는, 환원제를 사용한 잔류리튬의 제거방법을 제공한다.

[0058] 상기 전구체는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0059] [화학식 1]

[0060] $Ni_xCo_y(OH)_2$

[0061] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.15이다.

[0062] [화학식 2]

[0063] $Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$

[0064] 상기 x는 0.75 ~ 1.0, y는 0.08 ~ 0.15, z는 0.06~0.10이다.

[0065] 상기 환원제는 과산화수소, 하이드라진 하이드레이트, 암모니아, 황화수소, 포름산나트륨, 차아염소산나트륨 및

차아인산나트륨 중에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0066] 바람직하게는, 상기 환원제는 과산화수소 및 증류수가 혼합된 과산화수소 수용액이고, 상기 과산화수소 수용액의 농도는 0.01 내지 1.0 M, 바람직하게는 0.01 내지 0.9 M, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 0.1 M일 수 있다. 상기 과산화수소 수용액의 농도가 0.01 M 미만인 경우에는 잔류리튬의 제거효과가 미비할 수 있으며, 1.0 M 초과인 경우에는 오히려 과산화수소 수용액에 의한 부반응이 일어나는 문제가 발생할 수 있다.

[0067] 상기 증류수 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량부의 상기 전구체를 사용할 수 있다. 상기 증류수 100 중량부에 대하여 전구체가 0.1 내지 10 중량부 범위를 벗어날 경우에는 잔류리튬 제거효과가 미비할 수 있다.

[0068] 상기 전구체, 및 수산화리튬 또는 탄산리튬을 혼합하는 단계에서 알루미늄, 바륨, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프랑슘, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 라듐, 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 악티늄, 타이타늄, 지르코늄, 세륨, 토륨, 프라세오디뮴, 프로탁티늄, 네오디뮴, 우라늄, 프로메튬, 넵투늄, 사마륨, 플루토늄, 유로퓸, 아메리슘, 가돌리늄, 퀴륨, 터븀, 버클륨, 디스프로슘, 칼리포늄, 홀뮴, 아인슈타인늄, 어븀, 페르뮴, 이터븀, 노벨륨, 루테튬, 로렌슘, 하프늄, 러더포듐, 바나듐, 나이오븀, 탄탈럼, 더브늄, 크로뮴, 몰리브데넘, 텅스텐, 시보르기움, 망가니즈, 테크네튬, 레늄, 보륨, 철, 루테늄, 오스뮴, 하슘, 코발트, 로듐, 이리듐, 마이트너륨, 니켈, 팔라듐, 백금, 다름슈타튬, 구리, 은, 금, 뢴트게늄, 아연, 카드뮴, 수은, 코페르니슘, 보론, 갈륨, 인듐, 탈륨, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 플레로븀, 비소, 안티모니, 비스무트, 텔루륨, 폴로늄, 리버모륨, 황, 인산, 인산염, 보론염 및 이트륨염 중에서 선택되는 1종 이상을 추가로 혼합할 수 있고, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 알루미늄을 혼합할 수 있다.

[0069] 상기 제1 열처리는 600 내지 950 ℃, 바람직하게는 650 내지 800 ℃, 더욱 바람직하게는 680 내지 730 ℃까지 승온가열 후 5 내지 15 시간, 바람직하게는 7 내지 13 시간, 더욱 바람직하게는 8 내지 12 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있고, 상기 제2 열처리는 750 내지 1000 ℃, 바람직하게는 800 내지 1000 ℃까지 승온가열 후 5 내지 15 시간 동안 유지시켜 수행될 수 있다. 상기 제1 열처리 온도가 600 ℃ 미만이거나, 상기 제2 열처리 온도가 750 ℃ 미만일 경우에는 잔류리튬 제거효과가 미비할 수 있으며, 상기 제1 열처리 온도가 950 ℃ 초과이거나, 상기 제2 열처리 온도가 1000 ℃ 초과일 경우에는 오히려 양극활물질의 구조안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0070] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 잔류리튬 제거방법에 의해 잔류리튬이 제거된 양극활물질을 제공한다.

[0071] 상기 양극활물질은 리튬코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬코발트니켈망간 산화물($LiCoNiMnO_2$), 리튬코발트니켈 산화물($LiCo_{1-y}Ni_yO_2$, $0<y<1$), 리튬망간산화물($LiMnO_2$), 리튬망간인산화물($LiMnPO_4$), 리튬철인산화물($LiFePO_4$), 리튬니켈코발트알루미늄 산화물($LiCo_{1-y-z}Ni_yAl_zO_2$, $0<y<1$, $0.05\leq z\leq 0.5$) 및 리튬니켈알루미늄 산화물($LiNi_{1-z}Al_zO_2$, $0.05\leq z\leq 0.5$)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0072] 또한 본 발명은, 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0073] 이하에서는 본 발명에 따른 제조예 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0074] **실시예 1: 과산화수소가 첨가된 전구체를 함유하는 양극활물질의 제조(1)**

[0075] 니켈(Ni) 및 코발트(Co)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시켰다. 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하여 $Ni_{0.90}Co_{0.08}(OH)_2$로 표현되는 전구체를 제조하였다. 이후 증류수 및 과산화수소를 혼합하여 제조된 0.01 내지 0.1 M의 과산화수소 수용액에 상기 제조된 전구체를 상온에서 0.5 내지 1 시간 동안 혼합 및 교반한 용액을 필터링하고 건조시켜, 과산화수소가 첨가된 전구체를 수득하였다.

[0076] 다음으로, 상기 수득한 과산화수소가 첨가된 전구체에 수산화리튬 및 알루미늄을, 상기 증류수 100 중량부에 대하여 3 중량부 혼합하고 720 ℃까지 승온가열하여 10 시간 동안 유지한 후 자연냉각하여 $Li_{1.07}(Ni_{0.875}Co_{0.080}Al_{0.045})O_2$로 표현되는 양극활물질을 제조하였다.

[0077] **실시예 2: 과산화수소가 첨가된 전구체를 함유하는 양극활물질의 제조(2)**

[0078] 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시켰다. 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하여 $Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}(OH)_2$로 표현되는 전구체를 제조하였다. 이후 증류수 및 과산화수소를 혼합하여 제조된 0.01 내지 0.1 M의 과산화수소 수용액에 상기 제조된 전구체를 상온에서 0.5 내지 1 시간 동안 혼합 및 교반한 용액을 필터링하고 건조시켜, 과산화수소가 첨가된 전구체를 수득하였다.

[0079] 다음으로, 상기 수득한 과산화수소가 첨가된 전구체에 수산화리튬을 상기 증류수 100 중량부에 대하여 3 중량부 혼합하고 720 ℃까지 승온가열하여 10 시간 동안 유지한 후 자연냉각하여 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$로 표현되는 양극활물질을 제조하였다.

[0080] **실시예 3: 과산화수소가 첨가된 양극활물질의 제조(1)**

[0081] 니켈(Ni) 및 코발트(Co)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시켰다. 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하여 $Ni_{0.90}Co_{0.08}(OH)_2$로 표현되는 전구체를 제조하였다.

[0082] 다음으로, 상기 수득한 전구체와 수산화리튬 및 알루미늄을 혼합한 후 720 ℃까지 승온가열하여 10 시간 동안 유지(제1 열처리)하여 양극활물질을 수득하였다.

[0083] 다음으로, 상기 수득한 양극활물질을 증류수로 수세한 후, 증류수 및 과산화수소를 혼합하여 제조된 0.01 내지 0.1 M의 과산화수소 수용액에 상기 수득한 양극활물질을 상온에서 0.5 내지 1 시간 동안 혼합 및 교반한 후, 교반 용액을 800 내지 1000 ℃까지 승온가열하여 5 내지 15 시간 동안 유지(제2 열처리)함으로써, 과산화수소가 첨가된, $Li_{1.07}(Ni_{0.875}Co_{0.080}Al_{0.045})O_2$로 표현되는 양극활물질을 제조하였다.

[0084] 상기 전구체는 상기 증류수(과산화수소 수용액 내 증류수) 100 중량부에 대하여 3 중량부가 되도록 하였다.

[0085] **실시예 4: 과산화수소가 첨가된 양극활물질의 제조(2)**

[0086] 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시켰다. 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하여 $Ni_{0.80}Co_{0.10}Mn_{0.10}(OH)_2$로 표현되는 전구체를 제조하였다.

[0087] 다음으로, 상기 수득한 전구체와 수산화리튬을 혼합한 후 720 ℃까지 승온가열하여 10 시간 동안 유지(제1 열처리)하여 양극활물질을 수득하였다.

[0088] 다음으로, 상기 수득한 양극활물질을 증류수로 수세한 후, 증류수 및 과산화수소를 혼합하여 제조된 0.01 내지 0.1 M의 과산화수소 수용액에 상기 수득한 양극활물질을 상온에서 0.5 내지 1 시간 동안 혼합 및 교반한 후, 교반 용액을 800 내지 1000 ℃까지 승온가열하여 5 내지 15 시간 동안 유지(제2 열처리)함으로써, 과산화수소가 첨가된, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$로 표현되는 양극활물질을 제조하였다.

[0089] 상기 전구체는 상기 증류수(과산화수소 수용액 내 증류수) 100 중량부에 대하여 3 중량부가 되도록 하였다.

[0090] **비교예 1: 종래 통상의 방법에 따른 양극활물질의 제조**

[0091] 니켈(Ni) 및 코발트(Co)에 증류수를 용매로 하여 금속수용액을 제조하고, 이러한 금속수용액에 대하여 탄산나트륨을 침전제로, 암모니아수를 킬레이트제로 사용하여 전구체를 침전시켰다. 이후 침전된 전구체를 여과 및 세척한 후 건조하여 $Ni_{0.90}Co_{0.08}(OH)_2$로 표현되는 전구체를 제조하였다.

[0092] 다음으로, 상기 제조된 전구체에 수산화리튬 및 알루미늄을 혼합하고 720 ℃까지 승온가열하여 10 시간 동안 유

지한 후 자연냉각하여 $Li_{1.22}(Ni_{0.903}Co_{0.087}Al_{0.010})O_2$로 표현되는 양극활물질을 제조하였다.

[0093] 도 1은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 X-선 회절분석(XRD) 결과이다.

[0094] 도 1을 참조하면, 비교예 1과 비교하여 실시예 1의 (003)/(104) 값이 높게 나타난 것을 확인함으로써, 양이온 혼합 현상이 비교예 1에 비해 적게 발생한다는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 C축이 감소한 것은 잔류리튬의 농도가 저감되었다는 간접적인 증거가 되므로, 이것이 전기화학적 개선에 영향을 줄 것이라 판단된다.

[0095] 도 2는 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 전구체에 대한 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.

[0096] 도 2를 참조하면, 저배율인 50,000 배와 100,000 배에서의 관찰 결과에서 과산화수소 수용액으로 세척한 실시예 1의 경우, 비교예와 비교하여 표면이 매끄럽게 코팅되고 돌기들이 응집되어 있는 형상이 관찰된다. 이러한 미세구조 분석결과를 바탕으로 환원제를 사용한 것이 양극활물질의 표면 형상을 바꿀 수 있음을 확인하였다.

[0097] 도 3은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 (A) 유도결합 플라즈마 발광광도법 결과와, (B) 잔류리튬(LiOH 및 Li_2Co_3) 농도 측정 결과이다.

[0098] 도 3을 참조하면, (A) 유도결합 플라즈마 발광광도법 결과를 통하여, 과산화수소 수용액으로 처리되지 않은 비교예와 과산화수소 수용액으로 처리한 실시예의 조성은 전혀 상이함을 확인할 수 있다.

[0099] 또한, (B) 잔류리튬(LiOH 및 Li_2Co_3) 농도 측정 결과를 통하여, 과산화수소 수용액으로 처리되지 않은 비교예에 비하여 과산화수소 수용액으로 처리한 실시예의 잔류리튬 농도가 현저히 낮은 것을 확인할 수 있다.

[0100] 도 4는 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 3.0 ~ 4.3 V에서의 초기 충방전 결과 그래프이다.

[0101] 도 4를 참조하면, 과산화수소로 세척한 실시예 1에 따른 양극활물질은 비교예 1과 비교하여 낮은 방전용량이 나타난 것을 확인할 수 있다. 실시예 1의 경우는 과산화수소의 제거가 제대로 이루어지지 않아 양극활물질과의 부반응에 의하여 용량이 감소했을 것이라고 판단된다.

[0102] 도 5는 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 DQ/DV 결과 그래프이다.

[0103] 도 5를 참조하면, 비교예 1의 경우 30 cycle 후 bare전극은 산화피크 H2에서 H3 피크로 상전이 되는 부분이 감소되고 환원피크에서 낮은 전압으로 이동하는 거동을 보임으로써 사이클 동안 구조적으로 파괴가 진행됐음을 확인할 수 있다. 반면에, 실시예 1의 경우 30 cycle 후에 H2에서 H3 피크로 상전이 되는 부분의 감소가 적게 발생하는 것을 확인함으로써 잔류리튬 저감을 통한 리튬의 보상으로 구조적으로 향상되었음을 보여준다.

[0104] 도 6은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한, 60 ℃ 및 3.0 ~ 4.3 V 조건에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

[0105] 도 6을 참조하면, 과산화수소가 첨가된 전구체를 갖는 실시예 30 사이클 동안 91.2 %의 높은 방전용량을 유지하는 반면, 종래 통상의 방법에 따라 제조된 양극활물질인 비교예는 30 사이클 후 72.2%로 저하된 방전용량을 나타냄을 확인할 수 있다. 이를 통해 본 발명의 실시예는 잔류리튬이 감소되어 고온 사이클 특성이 개선되었음을 확인할 수 있다.

[0106] 도 7은 본 발명의 (a) 비교예 1 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 양극활물질에 대한 저항을 측정한 결과 그래프이

다.

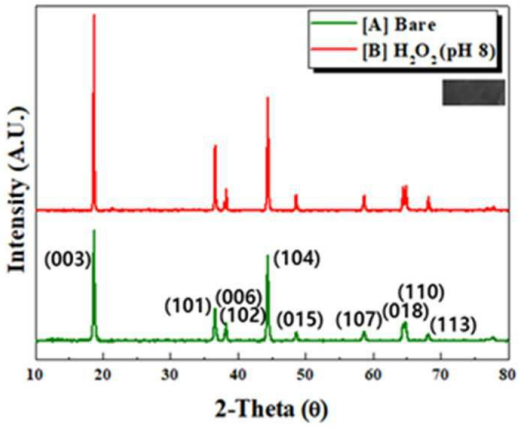
[0107] 도 7을 참조하면, 30 사이클 후에 비교예와 실시예의 전하전달 저항은 각각 35.73 Ω, 3.74 Ω이고, SEI 저항은 각각 53.87 Ω, 4.45 Ω을 나타낸다.

[0108] 이는, 비교예에 비해 과산화수소 처리된 실시예의 30 사이클 충·방전 후에는 전하전달 저항이 감소되었고, SEI 저항이 크게 감소한 것을 확인함으로써, LiOH의 존재가 전하전달 증가의 주요 인자이고, SEI 저항은 Li_2CO_3의 영향을 크게 받는다는 것을 의미한다.

[0109] 그러므로 본 발명에 따르면, 과산화수소가 첨가된 전구체를 함유하는 양극활물질을 제조하고, 이를 이용하여 양극활물질 내에 잔류리튬이 감소되고 구조안정성이 개선되어, 향상된 전기화학적 특성을 갖는 리튬이차전지로 응용할 수 있다.

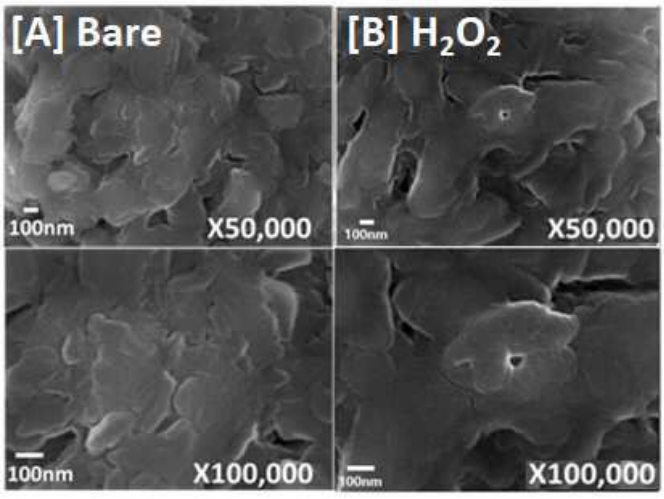
도면

도면1



	a (Å)	c (Å)	Cell volume(Å)	(003)/(104)	*R*-factor
Bare	2.8716 (±0.0004)	14.1950 (±0.0065)	101.3685 (±0.0042)	1.2937	0.7557
H_2O_2 (pH 8)	2.8704 (±0.0002)	14.1888 (±0.0004)	101.2440 (±0.0028)	1.7287	0.4598

도면2



도면3

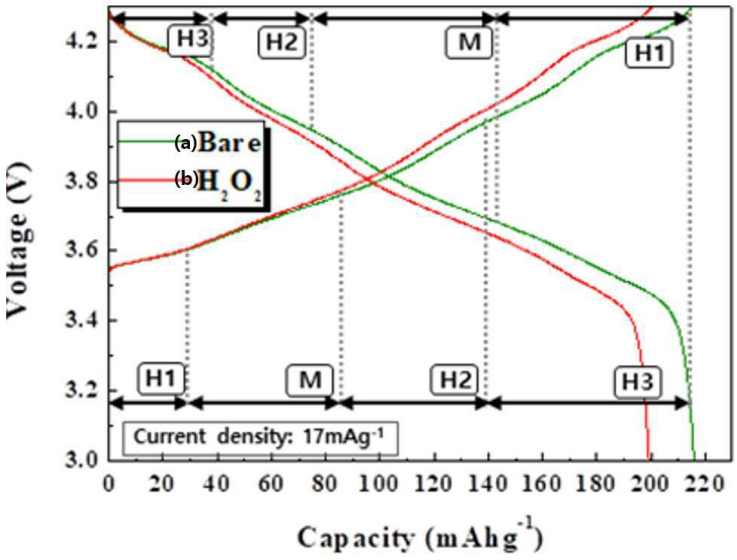
(A)

샘플	조성
(a) Bare	$Li_{1.22}Ni_{0.903}Co_{0.087}Al_{0.010}O_2$
(b) H_2O_2 적정 (pH 8)	$Li_{1.38}Ni_{0.918}Co_{0.090}Al_{0.042}O_2$

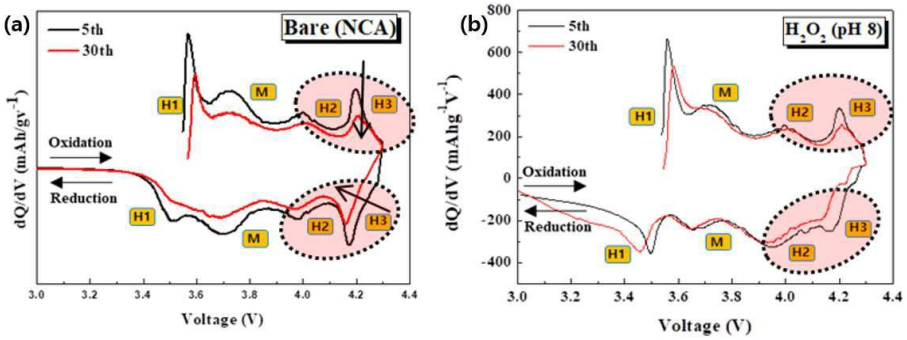
(B)

개발항목	(a) Bare	(b) H_2O_2 첨가
1. 잔류 LiOH (ppm)	4,072	1,072
2. 잔류 Li_2CO_3 (ppm)	98,881	2,800

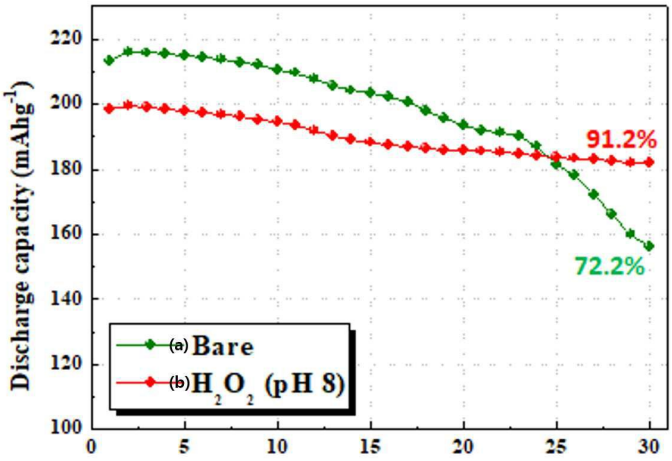
도면4



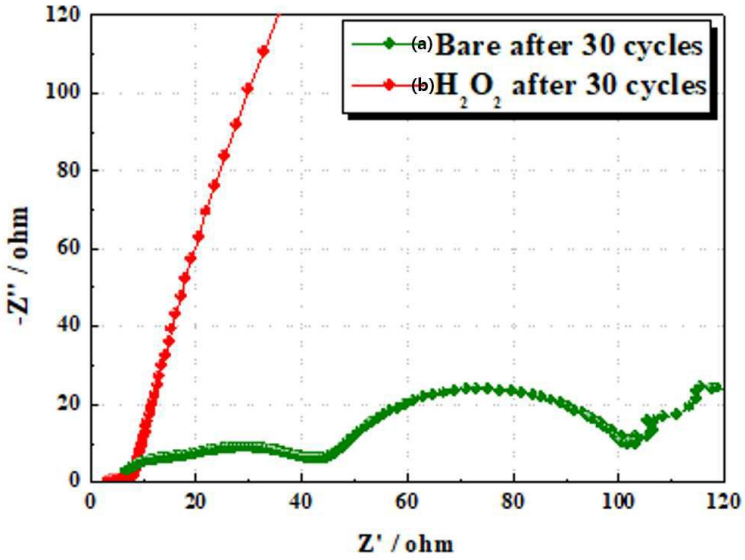
도면5



도면6


Discharge capacity (mAhg-1)
91.2%
72.2%
(a) Bare
(b) H2O2 (pH 8)

도면7


-Z'' / ohm
Z' / ohm
(a) Bare after 30 cycles
(b) H2O2 after 30 cycles