



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0022336
(43) 공개일자 2022년02월25일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 4/525 (2013.01) C01G 53/006 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-0103395 (22) 출원일자 2020년08월18일 심사청구일자 없음</p>	<p>(71) 출원인 에스케이온 주식회사 서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)</p> <p>(72) 발명자 김직수 대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동) 최지훈 대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동) 한국현 대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동)</p> <p>(74) 대리인 특허법인리체</p>
---	---

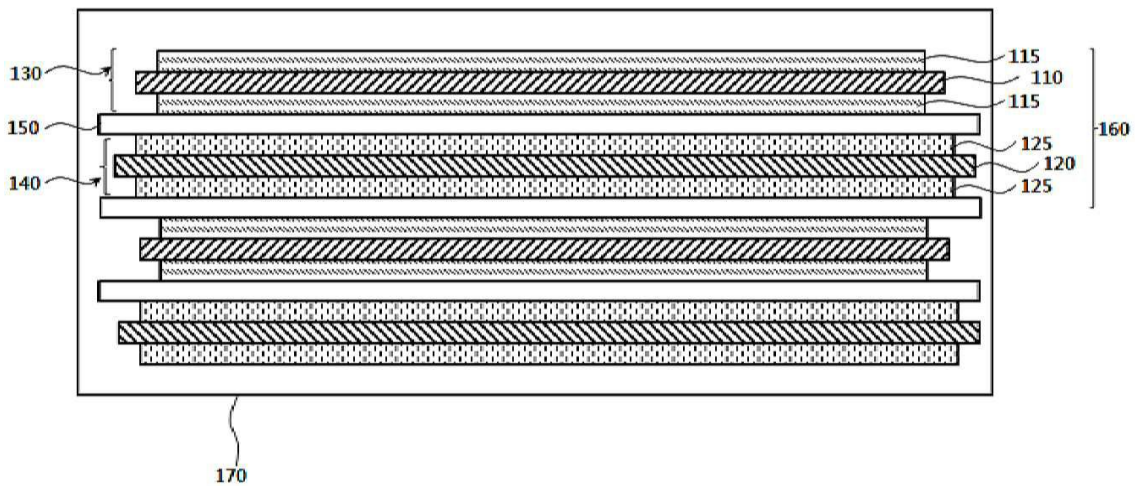
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질용 전구체, 양극 활물질, 리튬 이차 전지 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 실시예들에 따른 양극 활물질용 전구체는 삼각형 형상을 갖는 입자를 포함하는 복수개의 1차 전구체 입자들이 응집된 복합 수산화물 입자를 포함하며, 삼각형 형상은 최소 내각이 30° 이상이고 장변의 길이에 대한 단변의 길이 비율이 0.5 이상이다. 양극 활물질 및 리튬 이차 전지의 고온 안정성이 향상될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2002/02 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삼각형 형상을 갖는 입자를 포함하는 복수개의 1차 전구체 입자들이 응집된 복합 수산화물 입자를 포함하며, 상기 삼각형 형상은 최소 내각이 30° 이상이고 장변의 길이에 대한 단변의 길이 비율이 0.5 이상인, 양극 활물질용 전구체.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 금속 중 과량의 니켈을 포함하며, 비표면적이 1.5m²/g 이하인, 양극 활물질용 전구체.

청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자의 금속 중 니켈의 몰분율은 0.8 이상인, 양극 활물질용 전구체.

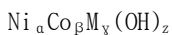
청구항 4

청구항 2에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 코발트 및 망간을 더 포함하는, 양극 활물질용 전구체.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 하기 화학식 2로 표현되는, 양극 활물질용 전구체:

[화학식 2]



(화학식 2 중, M은 Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Mn, Ti, Zr 및 W 중 적어도 하나이고, $0.8 \leq a \leq 0.95$, $0 \leq \gamma / (a + \beta) \leq 0.13$, $0 \leq \gamma \leq 0.11$, $1.9 \leq z \leq 2.1$ 임).

청구항 6

청구항 1의 양극 활물질 전구체로부터 형성된 리튬 복합 산화물 입자를 포함하는, 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물 입자는 무정형인, 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

청구항 6의 양극 활물질로부터 형성된 양극, 음극, 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 9

금속 소스를 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계; 및

상기 반응 용액에서 공침 반응을 통해 공침물을 포함하는 혼합 용액을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 공침 반응 종료 시 반응 용액 중의 고형분은 50중량% 이상이고,

상기 공침 반응을 통해 최소 내각이 30 이상이고 장변의 길이에 대한 단변의 길이 비율이 0.5 이상인 삼각형 형상을 갖는 입자를 포함하는 복수 개의 1차 전구체 입자들이 응집된 복합 수산화물 입자가 형성되는, 양극 활물질용 전구체의 제조 방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 공침 반응은 pH가 11.8 이상으로부터 10.8 이하로 변화하는 조건에서 수행되는, 양극 활물질용 전구체의 제조 방법.

청구항 11

청구항 11에 있어서, 상기 공침 반응은 120 시간 이상 동안 수행되는, 양극 활물질용 전구체의 제조 방법.

청구항 12

청구항 1의 양극 활물질용 전구체를 준비하는 단계;

상기 양극 활물질용 전구체와 리튬 소스를 반응시켜 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자를 형성하는 단계; 및

상기 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자를 후처리하는 단계를 포함하는, 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서, 상기 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자의 비표면적은 $0.12\text{m}^2/\text{g}$ 이하인, 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서, 상기 후처리는 코팅, 열처리, 수세 및 건조 중 적어도 하나 이상을 포함하는, 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극 활물질용 전구체, 양극 활물질, 리튬 이차 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 복수의 금속 원소들을 포함하는 양극 활물질용 전구체, 양극 활물질, 리튬 이차 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 정보 통신 및 디스플레이 산업의 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기에 널리 적용되어 왔다. 이차 전지로서 예를 들면, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 들 수 있으며, 이들 중 리튬 이차 전지가 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높으며, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 개발 및 적용되어 왔다.
- [0004] 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 분리막(세퍼레이터)을 포함하는 전극 조립체, 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 전해질을 포함할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 예를 들면, 파우치 형태의 외장재를 더 포함할 수 있다.
- [0005] 리튬 이차 전지의 양극용 활물질로서 리튬 금속 산화물이 사용될 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물의 예로서 니켈계 리튬 금속 산화물을 들 수 있다. 상기 니켈계 리튬 금속 산화물 제조를 위해서는 니켈 함유 전구체 화합물이 사용된다.
- [0006] 최근, 리튬 이차 전지의 적용 범위가 소형 전자 기기에서 하이브리드 차량과 같은 대형 기기로 확장되면서 충분한 용량 및 출력 특성 확보를 위해 니켈의 함량을 증가되고 있으며, 이 경우 상기 니켈 함유 전구체에서도 니켈의 비율이 증가된다. 그러나, 니켈의 비율이 증가되면서 리튬과의 부정합, 부반응으로 인해 양극 활물질의 신뢰성이 저하될 수 있다.
- [0007] 예를 들면, 한국등록특허공보 제10-0821523호는 리튬 복합금속 산화물을 사용한 양극 활물질 제조 방법을 개시하고 있으나, 고니켈계 양극 활물질의 신뢰성 문제를 그대로 포함하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 제10-0821523호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 일 과제는 향상된 안정성을 갖는 양극 활물질용 전구체를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 일 과제는 향상된 안정성을 갖는 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 일 과제는 향상된 안정성을 갖는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 일 과제는 향상된 안정성을 갖는 양극 활물질용 전구체의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 일 과제는 향상된 안정성을 갖는 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0016] 예시적인 실시예들에 따른 양극 활물질용 전구체는 삼각형 형상을 갖는 입자를 포함하는 복수개의 1차 전구체 입자들이 응집된 복합 수산화물 입자를 포함하며, 상기 삼각형 형상은 최소 내각이 30° 이상이고 장변의 길이에 대한 단변의 길이 비율이 0.5 이상이다.
- [0017] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 금속 중 과량의 니켈을 포함하며, 비표면적이 1.5m²/g 이하일 수 있다.
- [0018] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자의 금속 중 니켈의 몰분율은 0.8 이상일 수 있다.
- [0019] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 코발트 및 망간을 더 포함할 수 있다.

- [0020] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.
- [0021] [화학식 2]
- [0022] $Ni_aCo_bM_y(OH)_z$
- [0023] 화학식 2 중, M은 Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Mn, Ti, Zr 및 W 중 적어도 하나이고, $0.8 \leq a \leq 0.95$, $0 \leq \gamma / (a + \beta) \leq 0.13$, $0 \leq \gamma \leq 0.11$, $1.9 \leq z \leq 2.1$ 일 수 있다.
- [0024] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 양극 활물질은 상기 양극 활물질 전구체로부터 형성된 리튬 복합 산화물 입자를 포함한다.
- [0025] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물 입자는 무정형일 수 있다.
- [0026] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는 상기 양극 활물질로부터 형성된 양극, 음극, 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함한다.
- [0027] 예시적인 실시예들에 따른 양극 활물질용 전구체의 제조 방법은 금속 소스를 포함하는 반응 용액을 준비하는 단계; 및 상기 반응 용액에서 공침 반응을 통해 공침물을 포함하는 혼합 용액을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 공침 반응 종료 시 반응 용액 중의 고형분은 50중량% 이상이고, 상기 공침 반응을 통해 최소 내각이 30° 이상이고 장변의 길이에 대한 단변의 길이 비율이 0.5 이상인 삼각형 형상을 갖는 입자를 포함하는 복수 개의 1차 전구체 입자들이 응집된 복합 수산화물 입자가 형성된다
- [0028] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 공침 반응은 pH가 11.8 이상으로부터 10.8 이하로 변화하는 조건에서 수행될 수 있다.
- [0029] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 공침 반응은 120 시간 이상 동안 수행될 수 있다.
- [0030] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은 청구항 1의 양극 활물질용 전구체를 준비하는 단계; 상기 양극 활물질용 전구체와 리튬 소스를 반응시켜 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자를 형성하는 단계; 및 상기 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자를 후처리하는 단계를 포함한다.
- [0031] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자의 비표면적은 $0.12m^2/g$ 이하일 수 있다.
- [0032] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 후처리는 코팅, 열처리, 수세 및 건조 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 예시적인 실시예들에 따르면, 양극 활물질용 전구체는 특정 삼각형 형상을 갖는 입자를 포함하는 1차 전구체 입자들이 응집되어 형성된 복합 수산화물 입자를 포함할 수 있다.
- [0035] 예를 들면, 상기 특정 삼각형 형상에 의해 1차 전구체 입자의 비표면적이 감소하고 1차 전구체 입자들 사이의 접촉 면적이 증가할 수 있다. 따라서, 복합 수산화물 입자로부터 형성되는 양극 활물질의 비표면적이 감소하고 구조적 안정성이 향상될 수 있으며, 고온 수명 특성 및 저장 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도이다.
- 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 양극 활물질용 전구체(복합 수산화물 입자) 입자의 SEM이미지이다.
- 도 3은 비교예 1 내지 3에 사용된 복합 수산화물 입자의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 비교예 4 내지 6에 사용된 복합 수산화물 입자의 SEM 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1의 복합 수산화물 입자로부터 형성된 1차 소성 입자에 대한 SEM 이미지이다.
- 도 6 및 도 7은 각각 비교예 1 및 비교예 4의 복합 수산화물 입자들로부터 형성된 1차 소성 입자들에 대한 SEM

이미지들이다.

도 8 및 도 9는 실시예 7 및 비교예 3의 이차 전지용 양극 활물질들 대한 SEM 이미지들이다.

도 10은 1차 전구체 입자의 장변과 단변의 길이 비율을 설명하는 개략적인 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 발명의 실시예들은 특정 형상의 1차 전구체 입자들이 응집된 복합 수산화물 입자를 포함하는 양극 활물질용 전구체, 이로부터 형성된 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 리튬 이차 전지의 고온 안정성이 향상될 수 있다.
- [0039] 이하에서는, 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 발명이 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 양극 활물질용 전구체는 복수개의 1차 전구체 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 복합 수산화물 입자를 포함한다.
- [0041] 상기 1차 전구체 입자는 가장 작은 내각의 크기가 30° 이상이고 장변의 길이에 대한 단변의 길이의 비율(형상비)이 0.5 이상인 삼각형 형상을 갖는 입자를 포함할 수 있다. 상기 장변은 삼각형의 3변 중 가장 긴 변(최장변)을 의미할 수 있으며, 상기 단변은 삼각형의 3변 중 가장 짧은 변(최단변)을 의미할 수 있다.
- [0042] 일부 실시예들에 있어서, 상기 1차 전구체 입자의 내각 중 적어도 하나 또는 적어도 둘은 30° 내지 60° 일 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 1차 전구체 입자의 가장 작은 내각의 크기는 30° 내지 60° 일 수 있다.
- [0043] 상기 삼각형 형상을 갖는 입자를 포함하는 1차 전구체 입자들로부터 형성된 복합 수산화물 입자는 소성에 의해 리튬 복합 산화물을 형성할 경우 우수한 고온 안정성을 가질 수 있다. 이 경우, 상기 리튬 복합 산화물을 양극 활물질로 사용하는 리튬 이차 전지의 고온 수명 특성 및 저장 특성이 개선될 수 있다.
- [0044] 상기 형상비의 최대값은 1일 수 있으며, 상기 형상비가 0.5 미만일 경우, 상기 1차 전구체 입자가 응집되어 형성되는 상기 복합 수산화물 입자의 비표면적이 과도하게 증가하고, 상기 1차 전구체 입자들 사이의 접촉 면적이 감소할 수 있다. 이 경우, 상기 복합 수산화물 입자로부터 형성된 양극 활물질의 고온 안정성이 저하될 수 있다.
- [0045] 예를 들면, 상기 삼각형 형상은 상기 1차 전구체 입자의 일 면의 형상일 수 있다. 예를 들면, 상기 1차 전구체 입자의 형태는 삼각 플레이트, 삼각 프리즘, 삼각 기둥, 사면체 등을 포함할 수 있다.
- [0046] 예를 들면, 상기 삼각형 형상은 기하학적으로 3개 변 중 각 2개의 변들이 서로 접하여 꼭짓점을 형성한 형상뿐만 아니라, 각 변들이 약 20% 이내로 연장된 가상의 연장변들 중 2개의 연장변들이 서로 접하여 가상의 꼭짓점을 형성하는 형상을 포함할 수 있다.
- [0047] 예를 들면, 상기 1차 전구체 입자는 일 면이 삼각형 형상으로서 넓은 표면적을 가지고, 다른 1차 전구체 입자의 삼각형 형상의 면과 넓은 면적에서 접촉할 수 있다. 이 경우, 1차 전구체 입자들의 중첩 또는 적층 구조에서 각 입자들이 접촉하는 계면의 면적이 증가할 수 있다. 따라서, 2차 입자로 제공되는 복합 수산화물 입자의 구조적 안정성이 향상될 수 있다.
- [0048] 예를 들면, 상기 복합 수산화물 입자는 양이온 성분과 짝이온 성분의 염일 수 있다. 상기 양이온 성분은 예를 들면 금속 이온을 포함할 수 있다. 상기 짝이온 성분은 수산화 이온(OH⁻) 등을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 복합 수산화물 입자는 2종 이상의 금속 원소를 포함하는 복합 수산화물일 수 있다.
- [0049] 일부 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 금속 중 과량의 니켈을 포함할 수 있다.
- [0050] 본 명세서에서 사용되는 용어 '과량'은 복수 성분들 중 가장 큰 물분율 또는 몰비를 의미할 수 있다. 구체적으로는 복합 수산화물 입자에 포함되는 금속 전체 중 몰수 기준으로 50% 초과 포함되는 것일 수 있다.
- [0051] 일부 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 코발트 및/또는 망간을 더 포함하는 니켈-코발트계 전구체, 니켈-망간계 전구체 또는 니켈-코발트-망간(NCM)계 전구체일 수 있다.
- [0052] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

- [0053] [화학식 2]
- [0054] $Ni_{\alpha}Co_{\beta}M_{\gamma}(OH)_z$
- [0055] 화학식 2 중, $0.8 \leq \alpha \leq 0.95$, $0 \leq \gamma / (\alpha + \beta) \leq 0.13$, $0 \leq \gamma \leq 0.11$, $1.9 \leq z \leq 2.1$ 일 수 있다. M은 도펀트 또는 전이 금속을 나타낼 수 있다. M은 예를 들면, Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Mn, Ti, Zr 및 W 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0056] 일 실시예에 있어서, Co의 함량 또는 몰분율은 M의 함량 또는 몰분율보다 클 수 있다. 이에 따라, 양극 활물질의 저항을 낮추어 전도성을 증가시킬 수 있다. M은 도펀트로서 양극 활물질의 장기 안정성, 고온 안정성을 보다 증진시킬 수 있다.
- [0057] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자의 비표면적은 $1.5m^2/g$ 이하일 수 있다. 상기 비표면적이 $1.5m^2/g$ 초과일 경우, 상기 복합 수산화물 입자로부터 제조되는 리튬 복합 산화물 입자의 비표면적이 현저히 증가할 수 있다. 이 경우, 양극 활물질의 표면 구조가 고온 조건에서 불안정해질 수 있다. 바람직하게는, 상기 복합 수산화물 입자의 비표면적은 $1m^2/g$ 이하일 수 있다. 상기 복합 수산화물 입자의 비표면적은, 특별히 제한되는 것은 아니나, $0.2m^2/g$ 이상 또는 $0.4m^2/g$ 이상일 수 있다.
- [0058] 상기 복합 수산화물 입자는 금속염(금속 소스)들의 공침반응을 통해 제조될 수 있다. 상기 금속염들은 니켈염, 코발트염 및/또는 망간염을 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 니켈염의 예로서 니켈 설페이트, 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트, 니켈 아세테이트, 이들의 수화물 등을 들 수 있다. 상기 코발트 염의 예로서 코발트 설페이트, 코발트 나이트레이트, 코발트 카보네이트, 이들의 수화물 등을 들 수 있다. 상기 망간염의 예로서 망간 설페이트, 망간 아세테이트, 이들의 수화물 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 금속염들은 화학식 2를 참조로 설명한 각 금속의 함량 또는 농도비를 만족하는 비율로 침전제 및/또는 킬레이팅제와 함께 혼합되어 수용액을 형성할 수 있다. 상기 수용액을 반응기 내에서 공침시켜 복합 수산화물 입자를 제조할 수 있다.
- [0061] 상기 침전제는 수산화 나트륨(NaOH), 탄산 나트륨(Na_2CO_3) 등과 같은 알칼리성 화합물을 포함할 수 있다. 상기 킬레이팅제는 예를 들면, 암모니아수(예를 들면, $NH_3 \cdot H_2O$), 탄산 암모늄(예를 들면, NH_4HCO_3) 등을 포함할 수 있다.
- [0062] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 공침 반응이 일어나는 반응 용액은 금속 소스 및 공침물을 포함할 수 있다. 상기 공침 반응 시 상기 반응 용액 중 고형분은 약 50중량% 이상으로 유지될 수 있다. 예를 들면, 상기 공침물의 총 중량비는 상기 반응 용액의 약 50중량% 이상일 수 있다. 반응 용액 중 고형분 함량이 50% 미만일 경우, 통상의 침상형 전구체가 형성될 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 반응 용액 중 고형분이 50% 이상일 경우, 삼각형 형상을 갖는 1차 전구체 입자가 형성될 수 있다.
- [0063] 상기 공침 반응의 온도는 예를 들면 약 $40^{\circ}C$ 내지 $60^{\circ}C$ 범위에서 조절될 수 있다. 반응 시간은 약 120시간 이상일 수 있다.
- [0064] 상기 공침 반응 시간이 120시간 이상일 경우, 상기 공침 반응의 종료 후 상기 반응 용액 내 고형분의 함량이 50% 이상일 수 있다. 이 경우, 목적하는 삼각형 형상의 상기 1차 전구체 입자를 효과적으로 형성할 수 있다.
- [0065] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 공침 반응은 pH가 11.8 이상으로부터 10.8 이하로 변경되는 조건에서 수행될 수 있다. 상기 pH 변동 조건에서 삼각형 형상의 1차 전구체 입자가 효과적으로 형성될 수 있다.
- [0066] 일부 실시예들에 있어서, 상기 공침 반응은 산소 농도 0.1% 이하에서 수행될 수 있다. 산소 농도가 상기 범위를 벗어날 경우, 생성되는 복합 수산화물 입자의 형상이 침상형으로 나타날 수 있으며, 비표면적이 증가할 수 있다.
- [0067] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 1차 전구체 입자는 약 80 내지 $160^{\circ}C$ 에서 건조될 수 있다. 이 경우, 복수개의 상기 1차 전구체 입자들이 응집되어 2차 입자 형태의 상기 복합 수산화물 입자를 형성할 수 있다. 상기 1차 전구체 입자는 상기 건조 전 알칼리수용액 및/또는 물을 통해 세정될 수 있다.

- [0068] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자와 리튬 소스를 혼합 및 반응시켜 상기 리튬 복합 산화물 입자(양극 활물질)를 제조할 수 있다. 상기 리튬 소스는 예를 들면, 리튬 카보네이트, 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 옥사이드, 리튬 수산화물 등의 리튬염을 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.
- [0069] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 복합 수산화물 입자와 상기 리튬 소스의 반응은 열처리(1차 소성)를 포함할 수 있다. 예를 들면, 일 실시예에 있어서, 상기 열처리 온도는 약 600℃ 내지 1000℃ 범위일 수 있다.
- [0070] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 1차 소성에 의해 형성된 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자의 비표면적은 0.12m²/g 이하일 수 있다. 양극 활물질이 비표면적 0.12m²/g 이하의 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자를 거쳐 형성될 경우, 고온 안정성이 보다 향상될 수 있다.
- [0071] 일부 실시예들에 있어서, 상기 1차 소성 리튬 복합 산화물 입자의 비표면적은 0.06m²/g 이상일 수 있다. 상기 비표면적이 0.06m²/g 미만일 경우, 리튬 이온의 이동 및 전달이 제한될 수 있다. 이 경우, 이차 전지의 출력 및 용량이 감소할 수 있다.
- [0072] 상기 1차 소성 리튬 복합 산화물은 코팅, 추가 열처리(2차 소성), 수세, 건조 등의 후처리 공정을 거쳐 양극 활물질을 형성할 수 있다.
- [0073] 예를 들면 수세 공정은 통해 리튬 불순물 또는 미반응 수용성 불순물들을 제거할 수 있으며, 추가 열처리(소성) 공정은 금속 입자들을 고정하고 결정도를 상승시킬 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 코팅 시 2차 소성이 수행될 수도 있다.
- [0074] 상기 리튬 복합 산화물 입자는 리튬 및 전이금속 등의 타 원소를 함께 포함하는 산화물일 수 있다.
- [0075] 상기 리튬 복합 산화물 입자는 니켈을 포함할 수 있다. 니켈은 상기 리튬 복합 산화물 입자의 리튬 및 산소를 제외한 원소 중 과량으로 포함될 수 있다.
- [0076] 니켈은 리튬 이차 전지의 용량과 연관된 금속으로 제공될 수 있다. 예시적인 실시예들에 있어서, 니켈은 리튬 및 산소를 제외한 원소 중 과량으로 포함되어 이차 전지의 용량을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0077] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물 입자의 리튬 및 산소를 제외한 원소 중 니켈의 몰분율은 0.8 이상일 수 있다.
- [0078] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물 입자는 코발트를 더 포함하는 니켈-코발트계 리튬 복합 산화물일 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물 입자는 코발트 및 망간을 더 포함하는 니켈-코발트-망간(NCM)계 리튬 복합 산화물일 수 있다.
- [0079] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물 입자는 하기 화학식 1으로 표현될 수 있다.
- [0080] [화학식 1]
- [0081] $Li_xNi_aCo_bM_cO_y$
- [0082] 화학식 1 중, M은 Al, Zr, Ti, B, Mg, Mn, Ba, Si, W, 및 Sr 중 적어도 하나이고, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $1.9 \leq y \leq 2.1$, $0.8 \leq a \leq 0.95$, $0 \leq c/(a+b) \leq 0.13$, $0 \leq c \leq 0.11$ 일 수 있다.
- [0083] 예를 들면, 니켈의 함량이 높을수록 리튬 이차 전지의 용량 및 출력이 향상될 수 있으나, 니켈의 함량이 지나치게 증가하는 경우 수명이 저하되며 기계적, 전기적 안정성 측면에서 불리할 수 있다. 예를 들면, 니켈의 함량이 지나치게 증가하는 경우 외부 물체에 의한 관통 발생시 발화, 단락 등의 불량률이 충분히 억제되지 않을 수 있다. 따라서, 예시적인 실시예들에 따르면, 망간(Mn)을 함께 입자 전체적으로 분포시켜 니켈에 의한 화학적, 기계적 불안정성을 보완할 수 있다.
- [0084] 망간(Mn)은 리튬 이차 전지의 기계적, 전기적 안정성과 관련된 금속으로 제공될 수 있다. 예를 들면, 망간에 의해 양극이 외부 물체에 의해 관통되는 경우 발생하는 발화, 단락 등의 불량률을 억제 또는 감소시킬 수 있으며, 리튬 이차 전지의 수명을 증가시킬 수 있다. 또한, 코발트(Co)는 리튬 이차 전지의 전도성 또는 저항과 연관된 금속일 수 있다.
- [0085] 니켈 몰분율의 하한이 0.8 미만인 경우 용량 및 출력이 지나치게 저하될 수 있다. 니켈 몰분율의 상한이 0.95를

초과하는 수명 저하, 기계적 불안정이 초래될 수 있다.

- [0086] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1 중 $0.05 \leq b \leq 0.2$, $0.03 \leq c \leq 0.11$, $0.95 < a+b+c+d \leq 1.1$ 일 수 있다. 상기 조성 범위에서 상기 리튬 복합 산화물 입자의 균형잡힌 출력, 용량, 수명 및 안정성이 확보될 수 있다.
- [0087] 예시적인 실시예들에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물 입자는 1차 입자(예를 들면, 화학식 1의 화합물의 결정)가 응집되어 형성된 2차 입자 구조를 가질 수 있다.
- [0088] 상기 1차 입자의 평균 입경(D_{50})은 예를 들면, 약 0.5 내지 $1.2 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 2차 입자의 평균 입경(D_{50})은 예를 들면, 약 9 내지 $12 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 입경 범위에서 상기 1차 입자들 간의 응집력 및 결합력이 향상될 수 있으며, 고온 안정성이 향상될 수 있다.
- [0089] 비교예에 있어서, 통상의 침상형 전구체 입자로부터 형성된 리튬 복합 산화물 입자는 소성 후 표면의 형태가 사각형 이상의 각진 형태의 모양으로 육면체, 팔면체를 가지는 사각 플레이트, 사각 기둥, 육면체 및 팔면체 구조 등의 결정 형태를 가질 수 있다.
- [0090] 예시적인 실시예들에 있어서, 본 발명에 따른 상기 리튬 복합 산화물 입자는 표면이 사각형 및 오각형 이상의 다면체의 각진 형태가 아니면서 모서리 각이 없는 무정형으로서 특정한 결정 형태를 갖지 않을 수 있다.
- [0091] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도이다.
- [0092] 도 1을 참조하면, 리튬 이차 전지는 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극(130), 음극(140) 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막(150)을 포함할 수 있다.
- [0093] 양극(130)은 양극 집전체(110) 및 양극 활물질을 양극 집전체(110)에 도포하여 형성된 양극 활물질 층(115)을 포함할 수 있다.
- [0094] 양극(130)은 양극 슬러리를 양극 집전체(110)에 코팅한 후 압축 및 건조하여 제조될 수 있다. 상기 양극 슬러리는 상기 양극 활물질을 용매 내에서 바인더, 도전제 및/또는 분산제 등과 혼합 및 교반하여 제조될 수 있다.
- [0095] 양극 집전체(110)는 예를 들면, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 바인더는, 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더, 또는 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 포함할 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 형성용 바인더로서 PVDF 계열 바인더를 사용할 수 있다. 이 경우, 양극 활물질 층 형성을 위한 바인더의 양을 감소시키고 이에 따라 이차 전지의 출력, 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0097] 상기 도전제는 활물질 입자들 사이의 전자 이동을 촉진하기 위해 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 도전제는 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등과 같은 탄소계열 도전제 및/또는 주석, 산화주석, 산화티타늄, LaSrCoO_3 , LaSrMnO_3 와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질 등을 포함하는 금속 계열 도전제를 포함할 수 있다.
- [0098] 예시적인 실시예들에 따르면, 음극(140)은 음극 집전체(120) 및 음극 활물질을 음극 집전체(120)에 코팅하여 형성된 음극 활물질 층(125)을 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는, 당 분야에서 공지된 것이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들면 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등의 탄소 계열 재료; 리튬 합금; 규소 또는 주석 등이 사용될 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로서 하드카본, 코크스, 1500°C 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead: MCMB), 메조페이스피치계 탄소섬유(mesophase pitch-based carbon fiber: MPCF) 등을 들 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로서 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등과 같은 흑연계 탄소를 들 수 있다. 상기 리튬 합금에 포함되는 원소로서 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐 등을 들 수 있다.
- [0100] 음극 집전체(120)는 예를 들면, 금, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 구리 또는 구리 합금을 포함할 수 있다.
- [0101] 일부 실시예들에 있어서, 상기 음극 활물질을 용매 내에서 바인더, 도전제 및/또는 분산제 등과 혼합 및 교반하

여 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 슬러리를 음극 집전체(120)에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 음극(140)을 제조할 수 있다.

- [0102] 상기 바인더 및 도전재로서 상술한 물질들과 실질적으로 동일하거나 유사한 물질들이 사용될 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 음극 형성을 위한 바인더는 예를 들면, 탄소 계열 활물질과의 적합성을 위해 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 포함할 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.
- [0103] 양극(130) 및 음극(140) 사이에는 분리막(150)이 개재될 수 있다. 분리막(150)은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다. 상기 분리막은 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 형성된 부직포를 포함할 수도 있다.
- [0104] 일부 실시예들에 있어서, 음극(140)의 면적(예를 들면, 분리막(150)과 접촉 면적) 및/또는 부피는 양극(130)보다 클 수 있다. 이에 따라, 양극(130)으로부터 생성된 리튬 이온이 예를 들면, 중간에 석출되지 않고 음극(140)으로 원활히 이동될 수 있다. 따라서, 상술한 복합 수산화물 입자 또는 양극 활물질과의 조합을 통한 출력 및 안정성의 동시 향상의 효과를 보다 용이하게 구현할 수 있다.
- [0105] 예시적인 실시예들에 따르면, 양극(130), 음극(140) 및 분리막(150)에 의해 전극 셀(160)이 정의되며, 복수의 전극 셀(160)들이 적층되어 예를 들면, 젤리 롤(jelly roll) 형태의 전극 조립체가 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막의 권취(winding), 적층(lamination), 접음(folding) 등을 통해 상기 전극 조립체를 형성할 수 있다.
- [0106] 상기 전극 조립체가 외장 케이스(170) 내에 전해질과 함께 수용되어 리튬 이차 전지가 정의될 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 전해질로서 비수 전해액을 사용할 수 있다.
- [0107] 비수 전해액은 전해질인 리튬염과 유기 용매를 포함하며, 상기 리튬염은 예를 들면 Li^+X^- 로 표현되며 상기 리튬염의 음이온(X^-)으로서 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 등을 예시할 수 있다.
- [0108] 상기 유기 용매로서 예를 들면, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.
- [0109] 각 전극 셀에 속한 양극 집전체(110) 및 음극 집전체(120)로부터 각각 전극 탭이 형성되어 외장 케이스(170)의 일 측부까지 연장될 수 있다. 상기 전극 탭들은 외장 케이스(170)의 상기 일측부와 함께 융착되어 외장 케이스(170)의 외부로 연장 또는 노출된 전극 리드를 형성할 수 있다.
- [0110] 상기 리튬 이차 전지는 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수 있다.
- [0111] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 구체적인 실시예 및 비교예들을 포함하는 실험예를 제시하나, 이는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0112] **실시예 1**
- [0113] **(1) 복합 수산화물 입자의 제조**
- [0114] 교반기 및 농축기가 장착되고 5.5m³ 용적을 갖는 밀폐형 공침 반응기에 물 5m³를 넣고 내부 온도를 63℃로 유지하면서 질소 가스를 4시간 이상 버블링하여 내부 용존 산소를 제거하였다. 추가로 15.1kg의 NaOH를 반응기에 넣

고 28% 암모니아수를 반응기에 투입하여 NH₃의 농도를 24g/L로 조절하였다. 이 때, 반응 용액의 pH는 11.9이었다.

[0115] 초기에 반응 용액을 175rpm으로 교반시키면서 NiSO₄·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, 및 MnSO₄·H₂O를 이용하여 Ni:Co:Mn=0.8:0.1:0.1의 몰 비율로 2.0M의 금속 혼합 수용액을 제조하였으며, pH 조절제로 2.2M의 NaOH용액과 킬레이팅제로 4.5M의 암모니아 용액을 N₂ 버블링을 하면서 동시에 연속적으로 투입하여 공침 반응을 진행하였다.

[0116] 반응 중에 장착된 농축 장치에 의해 여액이 연속적으로 반응기 외부로 배출되었으며 형성된 고형분은 반응조에 체류된 채로 157시간 반응이 진행되었다.

[0117] 반응이 진행됨에 따라 고형분이 증가하면서 새로운 미립자가 발생할 수 있기 때문에 초기의 pH 11.9 및 교반 속도 175rpm을 반응 종료까지 pH 10.4와 교반 속도 141rpm으로 점차적으로 감소시켰다.

[0118] 최종 반응기 내의 고형분은 69.6wt%이었다. 반응이 종료된 모액(mother liquor)을 2.2M의 NaOH용액과 순수를 이용하여 순차적으로 수세하고 여과한 후 120℃에서 12시간 건조시켜 평균입도(D₅₀) 12.1 μ m, 탭밀도 2.17g/cc, BET 0.89m²/g를 가지는 고밀도의 금속 복합 수산화물 전구체 A인 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂ 6.5톤을 얻었다.

[0119] **(2) 1차 소성 입자 제조**

[0120] 상기 전구체 A 1kg과 수산화리튬(LiOH·H₂O)를 Li/M 몰비 1.06의 비율로 고속 혼합기에서 혼합하였으며, Noritake사 소성로(RHK Simulator)에서 2.5℃/min의 승온 속도로 760℃까지 승온하고, 760℃에서 10시간 동안 유지시켰다. 승온 및 유지 동안 연속적으로 40mL/min의 유속으로 산소를 통과시켰다. 소성 종료 후 실온까지 자연냉각을 진행하고 분쇄, 분급을 거쳐 1차 소성 입자를 얻었다.

[0121] **(3) 후처리 공정**

[0122] 상기 양극활물질 200g에 나노 스케일의 입경을 갖는 Al₂O₃, TiO₂ 및 ZrO₂ 각각 0.5, 0.2, 0.1wt%를 고속코팅기를 통해 건식코팅한 후, Box형 소성로에서 700℃, 산소 유속 5ml/min 조건 하에서 6시간 열처리하였다. 건식 코팅 및 열처리된 양극 활물질을 순수와 1:1 중량비로 20분 동안 교반하고 부호너 깔대기를 이용하여 감압여과 하였다. 여과된 리튬 금속 복합 산화물을 진공 하에서 250℃로 24시간 건조하고, 325mesh로 분급하여 최종적으로 니켈계 리튬 금속 복합 산화물인 양극 활물질 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂을 얻었다.

[0123] **실시예 2**

[0124] 1차 소성 입자 제조 공정에서 Li/M ratio를 1.08로 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0125] **실시예 3**

[0126] 1차 소성 입자 제조 공정에서 소성 온도를 775℃로 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0127] **실시예 4**

[0128] 1차 소성 입자 제조 공정에서 Li/M ratio를 1.08로 한 것을 제외하고 실시예 3과 동일하게 진행하였다.

[0129] **실시예 5**

[0130] 1차 소성 입자 제조 공정에서 소성 온도를 790℃로 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

[0131] **실시예 6**

[0132] 1차 소성 입자 제조 공정에서 Li/M ratio를 1.08로 한 것을 제외하고 실시예 5와 동일하게 진행하였다.

[0133] **실시예 7**

[0134] 실시예 3에 있어서, 1차 소성 입자 및 후처리 공정을 아래와 같이 scale up하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0135] **1) 1차 소성 입자 제조**

[0136] 전구체 A 25kg과 수산화리튬(LiOH·H₂O)를 Li/M 몰비 1.06의 비율로 고속 혼합기에서 혼합한 후 세라믹도가니(Codilite Sagger)에 6.5kg씩 충전하였다.

- [0137] 연속식 밀폐형 분위기 소성로(RHK, Roller Hearth Kiln)에서 2.5°C/min의 승온 속도로 775°C까지 승온하고, 775°C에서 10시간 동안 유지하는 조건으로 1차 소성하였다.
- [0138] 소성로 내의 상기 유지 구간에서 산소 농도는 93%이상이었다. 배출된 cake를 분쇄, 분급하여 1차 소성 입자를 얻었다.
- [0139] **2) 후처리 공정**
- [0140] 상기 1차 소성 입자 25kg에 나노 스케일의 입경을 갖는 Al₂O₃, TiO₂ 및 ZrO₂ 각각 0.5, 0.2, 0.1wt%를 고속코팅기를 통해 건식코팅한 후, 연속식 소성로(RHK)에서 700°C, 산소 흐름 조건 하에서 6시간 열처리하였다. 건식 코팅 및 열처리된 양극 활물질을 순수와 1:1 중량비로 20분 동안 교반하고 필터프레스를 이용하여 여과하였다. 여과된 리튬 금속 복합 산화물을 회전형 진공 건조기를 이용해 진공 하에서 250°C로 24시간 건조하고, 325mesh로 분급하여 최종적으로 니켈계 리튬 금속 복합 산화물인 양극 활물질 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂을 얻었다.
- [0141] **비교예 1**
- [0142] 교반기 및 농축기가 장착되고 5.5m³ 용적을 갖는 밀폐형 공침 반응기에 물 5m³를 넣고 내부 온도를 63°C로 유지하면서 질소 가스를 4시간 이상 버블링하여 내부 용존 산소를 제거하였다. 추가로 12.1kg의 NaOH를 반응기에 넣고 28% 암모니아수를 반응기에 투입하여 NH₃의 농도를 24g/L로 조절하였다. 이 때, 반응 용액의 pH는 11.6이었다.
- [0143] 초기에 반응 용액을 175rpm으로 교반시키면서 NiSO₄·6H₂O, CoSO₄·7H₂O, 및 MnSO₄·H₂O를 이용하여 Ni:Co:Mn=0.8:0.1:0.1의 몰 비율로 2.0M의 금속 혼합 수용액을 제조하였으며, pH 조절제로 2.2M의 NaOH용액과 킬레이팅제로 4.5M의 암모니아 용액을 N₂ 버블링을 하면서 동시에 연속적으로 투입하여 공침 반응을 진행하였다.
- [0144] 반응 중에 장착된 농축 장치에 의해 여액이 연속적으로 반응기 외부로 배출되었으며 형성된 고형분은 반응조에 체류된 채로 77시간 반응이 진행되었다.
- [0145] 반응이 진행됨에 따라 고형분이 증가하면서 새로운 미립자가 발생할 수 있기 때문에 초기의 pH 11.6 및 교반 속도 175rpm을 반응 종료까지 pH 10.08와 교반 속도 135rpm으로 점차적으로 감소시켰다.
- [0146] 최종 반응기 내의 고형분은 37.2wt%이었다. 반응이 종료된 모액을 2.2M의 NaOH용액과 순수를 이용하여 순차적으로 수세하고 여과한 후 120°C에서 12시간 건조시켜 평균입도(D₅₀) 13.7µm, 탭밀도 2.03g/cc, BET 9.80m²/g를 가지는 고밀도의 금속 복합 수산화물 전구체 C인 Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)₂ 3.3톤을 얻었다.
- [0147] 상기 전구체 C를 이용하는 것을 제외하고 1차 소성 입자 제조 및 후처리 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0148] **비교예 2**
- [0149] 상기 전구체 C를 이용하면서 1차 소성 입자 제조 공정에서 Li/M ratio를 1.08로 한 것을 제외하고 비교예 1과 동일하게 진행하였다.
- [0150] **비교예 3**
- [0151] 비교예 2에 있어서 1차 소성 입자 및 후처리 공정을 아래와 같이 scale up하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0152] **1) 1차 소성 입자 제조**
- [0153] 전구체 C 25kg과 수산화리튬(LiOH·H₂O)를 Li/M 몰비 1.08의 비율로 고속 혼합기에서 혼합한 후 세라믹도가니(Codilite Sagger)에 6.5kg씩 충전하였다.
- [0154] 연속식 밀폐형 분위기 소성로(RHK, Roller Hearth Kiln)에서 2.5°C/min의 승온 속도로 760°C까지 승온하고, 760°C에서 10시간 동안 유지하는 조건으로 1차 소성하였다.
- [0155] 소성로 내의 상기 유지 구간에서 산소 농도는 93%이상이었다. 배출된 cake를 분쇄, 분급하여 1차 소성 입자를 얻었다.

[0156] **2) 후처리 공정**

[0157] 상기 1차 소성 입자를 실시예 7과 동일한 방법으로 후처리하여 니켈계 리튬 금속 복합 산화물인 양극 활물질 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 을 얻었다

[0158] **비교예 4**

[0159] 교반기 및 농축기가 장착되고 5.5m^3 용적을 갖는 밀폐형 공침 반응기에 물 5m^3 를 넣고 내부 온도를 63°C 로 유지 하면서 질소 가스를 4시간 이상 버블링하여 내부 용존 산소를 제거하였다. 추가로 13.5kg 의 NaOH 를 반응기에 넣고 28% 암모니아수를 반응기에 투입하여 NH_3 의 농도를 24g/L 로 조절하였다. 이 때, 반응 용액의 pH는 11.75이었다.

[0160] 초기에 반응 용액을 175rpm으로 교반시키면서 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=0.8:0.1:0.1$ 의 몰 비율로 2.0M의 금속 혼합 수용액을 제조하였으며, pH 조절제로 2.2M의 NaOH 용액과 킬레이팅제로 4.5M의 암모니아 용액을 N_2 버블링을 하면서 동시에 연속적으로 투입하여 공침 반응을 진행하였다.

[0161] 반응 중에 장착된 농축 장치에 의해 여액이 연속적으로 반응기 외부로 배출되었으며 형성된 고형분은 반응조에 체류된 채로 90시간 반응이 진행되었다.

[0162] 반응이 진행됨에 따라 고형분이 증가하면서 새로운 미립자가 발생할 수 있기 때문에 초기의 pH 11.75 및 교반 속도 175rpm을 반응 종료까지 pH 10.21와 교반 속도 130rpm으로 점차적으로 감소시켰다.

[0163] 최종 반응기 내의 고형분은 43.0wt%이었다. 반응이 종료된 모액을 2.2M의 NaOH 용액과 순수를 이용하여 순차적으로 수세하고 여과한 후 120°C 에서 12시간 건조시켜 평균입도(D_{50}) $13.3\mu\text{m}$, 탭밀도 2.06g/cc , BET $6.81\text{m}^2/\text{g}$ 를 가지는 고밀도의 금속 복합 수산화물 전구체 B인 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 4톤을 얻었다.

[0164] 상기 전구체 B를 이용하는 것을 제외하고 1차 소성 입자 제조 및 후처리 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하였다

[0165] **비교예 5**

[0166] 상기 전구체 B를 이용하면서 1차 소성 입자 제조 공정에서 온도를 775°C 로 한 것을 제외하고 비교예 3과 동일하게 진행하였다

[0167] **비교예 6**

[0168] 상기 전구체 B를 이용하면서 1차 소성 입자 제조 공정에서 온도를 790°C 로 한 것을 제외하고 비교예 3과 동일하게 진행하였다

[0169] **실험예 1**

[0170] **(1) 표면 구조 분석**

[0171] SEM(Scanning Electron Microscope, 주사전자현미경)을 이용하여 실시예 및 비교예에 따른 복합 수산화물 입자의 표면 이미지를 획득하였다.

[0172] 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 양극 활물질용 전구체(복합 수산화물 입자) 입자의 SEM이미지이다.

[0173] 도 2를 참고하면, 실시예 1에 따른 복합 수산화물 입자는 1차 입자들이 응집된 2차 입자 구조를 갖는 것이 확인되었다. 또한, 상기 1차 입자들의 표면 형상이 대략적으로 삼각형 형상이고 삼각형의 장변과 단변의 길이 비율(형상비)은 0.5이상이었다.

[0174] 도 3은 비교예 1 내지 3에 사용된 복합 수산화물 입자의 SEM 이미지이다. 도 4는 비교예 4 내지 6에 사용된 복합 수산화물 입자의 SEM 이미지이다.

[0175] 도 3 및 도 4를 참조하면, 비교예들의 전구체 1차 입자는 침상형인 것이 확인되었다. 침상형 입자의 형상비는 장축(입자 내의 가장 긴 축)의 길이 대비 단축(입자 내의 가장 짧은 축)의 길이의 비율로 계산되었다. 비교예들의 복합 수산화물 입자는 현저히 큰 비표면적을 갖는 것이 확인되었다.

[0176] 도 5는 실시예 1의 복합 수산화물 입자로부터 형성된 1차 소성 입자에 대한 SEM 이미지이다. 도 6 및 도 7은 각각 비교예 1 및 비교예 4의 복합 수산화물 입자들로부터 형성된 1차 소성 입자들에 대한 SEM 이미지들이다.

[0177] 도 5 내지 도 7을 참조하면 같은 조건(760℃, Li/M=1.06)으로 1차 소성한다고 할지라도 복합 수산화물 입자의 표면 형상 및 비표면적에 따라 양극활물질의 표면형상 및 비표면적이 변화하였다. 즉, 복합 수산화물 입자의 1차 입자의 크기와 비표면적이 1차 소성 입자의 1차 입자의 크기 및 비표면적과 실질적으로 비례하였다.

[0178] 도 8 및 도 9는 실시예 7 및 비교예 3의 이차 전지용 양극 활물질들에 대한 SEM 이미지들이다. 도 8 및 도 9를 참조하면, 1차 소성 및 후처리 공정이 대형화되더라도 복합 수산화물 입자의 1차 입자의 크기 및 비표면적과 1차 소성 입자의 크기 및 비표면적과 실질적으로 비례하였다.

[0179] (2) BET(비표면적) 분석

[0180] Micrometrics사의 BET 측정기(ASAP2420)로 가스 흡탈착법을 이용하여 실시예 및 비교예에 따른 복합 수산화물 입자, 및 1차 소성 입자의 BET를 측정하여 표 1에 나타내었다.

[0181] 실시예 1 내지 7에 사용된 전구체 A의 비표면적은 1.0m²/g 이하로 비교예들에 비하여 현저히 작았으며, 1차 소성 입자의 비표면적도 0.12 m²/g 이하를 유지하였다.

표 1

[0182]

구분	전구체			1차 소성 입자			결정형
	종류	BET (m ² /g)	1차 입자 형상 (형상비)	소성온도 (℃)	Li/M ratio	BET (m ² /g)	
실시예1	A	0.89	삼각형(0.87)	760	1.06	0.111	무정형
실시예2				760	1.08	0.101	
실시예3				775	1.06	0.095	
실시예4				775	1.08	0.093	
실시예5				790	1.06	0.094	
실시예6				790	1.08	0.091	
실시예7				775	1.06	0.095	
비교예1	C	9.80	침상(0.1 이하)	760	1.06	0.141	육면체
비교예2				760	1.08	0.133	
비교예3				760	1.08	0.132	
비교예4	B	6.81	침상(0.05 이하)	760	1.06	0.136	육면체
비교예5				775	1.06	0.129	
비교예6				790	1.06	0.122	

[0183] 실험예 2: 코인 셀 제조 및 평가

[0184] (1) 코인 셀(Coin Half Cell) 제조

[0185] 실시예 및 비교예들의 리튬 금속 산화물 입자, carbon black 도전제 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 바인더를 92:5:3의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 15μm 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포하고, 130℃에서 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 상기 양극, 상대 전극으로서 리튬 호일, 세퍼레이터로서 다공성 폴리에틸렌 막(두께: 21μm)을 사용하여 전극 조립체를 형성하였다. 상기 전극 조립체를 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸카보네이트가 부피비로 3:7로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1.0M 농도로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여 통상적으로 알려져 있는 제조공정에 따라 코인 하프 셀 형태의 전지 셀을 제조하고 3.0V 내지 4.3V 전압에서 평가를 실시하였다.

[0186] (2) 초기 충전량 측정

[0187] 제조된 전지 셀에 대하여 충전(CC/CV 0.1C 4.3V 0.05CA CUT-OFF)과 방전(CC 0.1C 3.0V CUT-OFF)을 1회 수행하여 초기 충전 및 방전 용량을 측정하였다. (CC: constant current, CV: Constant voltage)

[0188] (3) 초기 효율 측정

[0189] 초기 방전 용량을 초기 충전 용량으로 나눈 백분율 값으로 초기 효율을 계산하였다.

[0190] (4) 상온 수명 평가

[0191] 실시예 및 비교예들에 따른 전지 셀에 대하여 충전(CC/CV 0.5C 4.3V 0.05CA CUT-OFF)과 방전(CC 1.0C 3.0V CUT-OFF)을 상온 25°C에서 300회 반복하여 300회에서의 방전 용량을 1회에서의 방전 용량으로 나눈 값의 백분율로 용량 유지율을 평가하였다.

[0192] (5) 고온 수명 평가

[0193] 실시예 및 비교예들에 따른 전지 셀에 대하여 충전(CC/CV 0.33C 4.3V 0.05CA CUT-OFF)과 방전(CC 0.33C 3.0V CUT-OFF)을 고온 45°C에서 100회 반복하여 300회에서의 방전 용량을 1회에서의 방전 용량으로 나눈 값의 백분율로 용량 유지율을 평가하였다.

표 2

[0194]

구분	방전용량	효율(%)	상온 용량 유지율(%) @300cycle	고온 용량 유지율(%) @100cycle
실시예1	195	88.2	89	88
실시예2	199	89.6	88	89
실시예3	198	89.1	90	92
실시예4	197	89.9	89	91
실시예5	192	87.9	88	90
실시예6	195	88.3	87	90
실시예7	201	89.6	90	91
비교예1	196	88.3	91	72
비교예2	199	89.8	90	73
비교예3	203	90.7	91	70
비교예4	200	89.7	91	75
비교예5	196	88.9	87	73
비교예6	194	88.8	85	75

[0195] 표 2를 참조하면, 실시예들의 전구체부터 형성된 양극 활물질을 포함하는 이차 전지는 비교예들에 비하여 실질적으로 동등한 수준의 용량 및 상온 수명 특성을 유지하면서도, 고온 수명 특성이 현저히 향상되었다.

[0196] **실험예 3: 리튬 이차 전지 (Full Cell) 제조 및 평가**

[0197] (1) 리튬 이차 전지 (Full Cell) 제조

[0198] 실시예 7 및 비교예 3에서 제조된 양극 활물질, Denka Black 도전재 및 PVDF 바인더를 92:5:3의 질량비로 혼합하여 양극 합제를 제조한 후, 상기 양극 합제를 알루미늄 기재 위에 코팅, 건조 및 프레스하여 양극을 제조하였다

[0199] 음극 활물질로 천연 흑연(d₀₀₂ 3.358Å 93중량%, flake type 도전재인 KS6 5중량%, SBR 바인더 1중량% 및 CMC 증점제 1중량%를 포함하는 음극 합제를 구리 기재 위에 코팅, 건조 및 프레스하여 음극을 제조하였다.

[0200] 제조된 양극 및 음극을 각각 소정 사이즈로 Notching하여 적층하고, 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터(폴리에틸렌, 두께 25μm)를 개재하여 전지 셀을 형성한 후, 양극의 탭부분과 음극의 탭부분을 각각 용접하였다. 용접된 양극/세퍼레이터/음극의 조립체를 파우치안에 넣고 전해액 주액부면을 제외한 3면을 실링을 하였다. 이때 전극 탭이 있는 부분은 실링 영역에 함께 포함시켰다. 실링 영역을 제외한 나머지 일 면으로 통해 전해액을 주액하고 상기 일 면을 실링하고 12시간이상 함침 시켰다. 전해액은 EC/EMC/DEC (25/45/30; 부피비)의 혼합 용매에 1M LiPF₆ 용액을 용해시킨 후, 비닐렌 카보네이트(VC) 1wt%, 1,3-프로펜설톤(PRS) 0.5wt% 및 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB) 0.5wt%를 첨가한 것을 사용하였다.

[0201] 이후 예비 충전(Pre-charging)을 0.25C에 해당하는 전류(5A)로 36분 동안 실시하였다. 1시간 후, 탈기(Degasing) 하고 24시간 이상 에이징(aging)을 실시한 후 화성 충방전을 실시하였다(충전조건 CC-CV 0.2C 4.2V 0.05C CUT-OFF, 방전조건 CC 0.2C 2.5V CUT-OFF). 이 후 표준 충방전을 실시하였다(충전조건 CC-CV 1.0C 4.2V 0.05C CUT-OFF, 방전조건 CC 1.0C 2.5V CUT-OFF).

[0202] (2) 수명 평가

[0203] 제조된 리튬 이차 전지 각각에 대해 충전(CC-CV 1.0 C 4.15V 0.05C CUT-OFF) 및 방전(CC 1.0C 3.1V CUT-OFF)을 2,000회 반복한 후, 1회 방전 용량 대비 800회 및 2,000회에서의 방전 용량의 비율(%)을 계산하여 상온 수명 특성을 평가하였다.

[0204] (3) 고온 저장 특성 평가

[0205] 제조된 리튬 이차 전지 각각을 CC-CV 1.0 C 4.2V 0.05C CUT-OFF의 조건으로 충전한 후 60℃오븐에 8주간 저장하였다. 이후, CC 0.5C 2.5V CUT-OFF 조건으로 방전시킨 후, CC-CV 0.5 C 4.2V 0.05C CUT-OFF 조건으로 충전하고, 다시 CC 0.5C 2.5V CUT-OFF 조건에서의 방전량을 측정하였다. 상기 방전 용량을 표준충방전시의 방전 용량과 비교하여 용량 유지율을 계산하여 아래 표 3에 나타내었다.

표 3

[0206]

구분	상온 용량 유지율(%)		고온 저장 후 용량 유지율(%)	
	800회	2,000회	8주	12주
실시예7	96%	85%	90%	76%
비교예3	96%	86%	80%	58%

[0207] 표 3을 참조하면, 실시예 7의 이차 전지는 비교예 3의 이차 전지에 비하여 동등한 수준의 상온 수명 특성을 가지면서도 고온 저장 특성이 현저히 향상되었다.

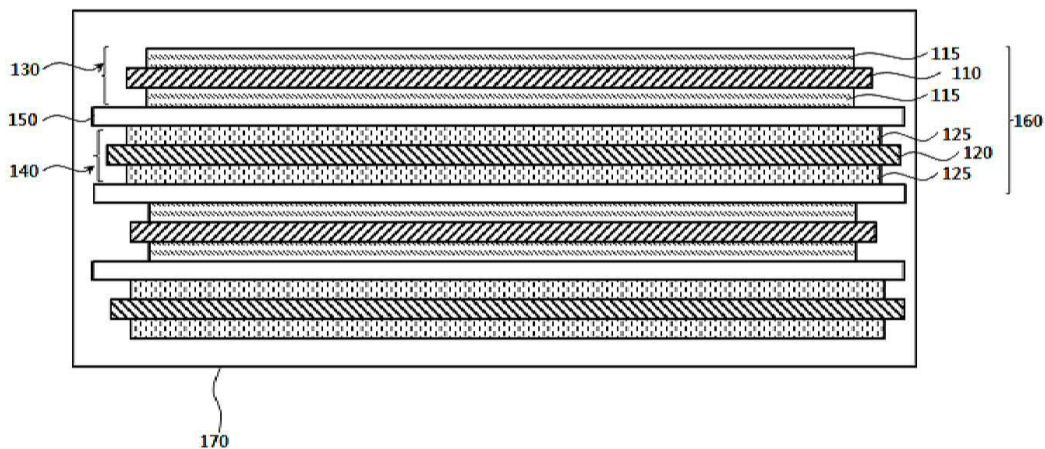
부호의 설명

[0209]

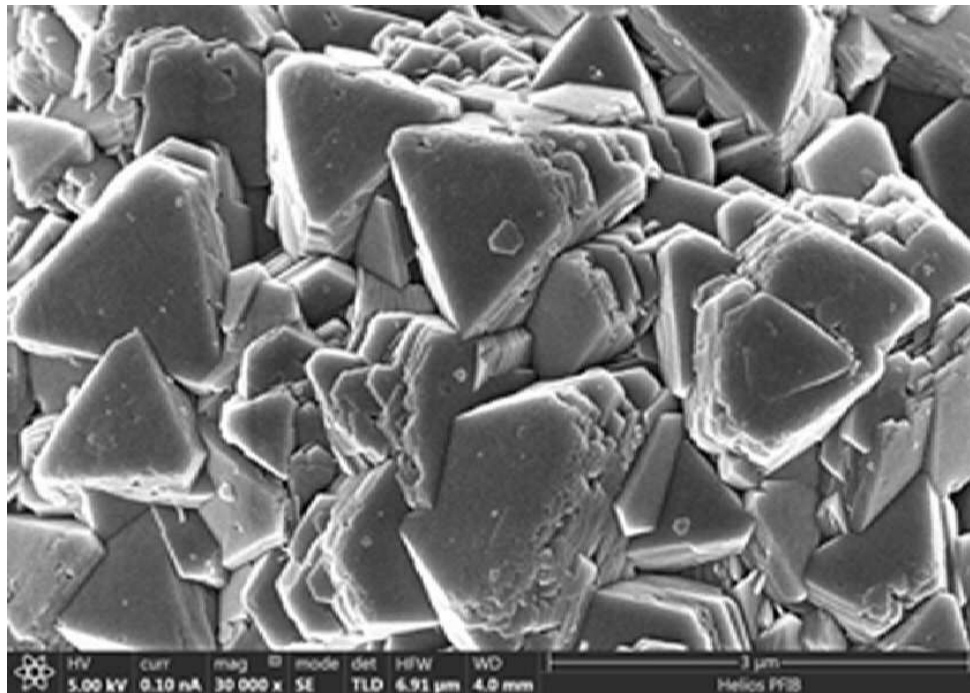
- 110: 양극 집전체 115: 양극 활물질 층
- 120: 음극 집전체 125: 음극 활물질 층
- 130: 양극 140: 음극
- 150: 분리막 160: 전극 셀
- 170: 외장 케이스

도면

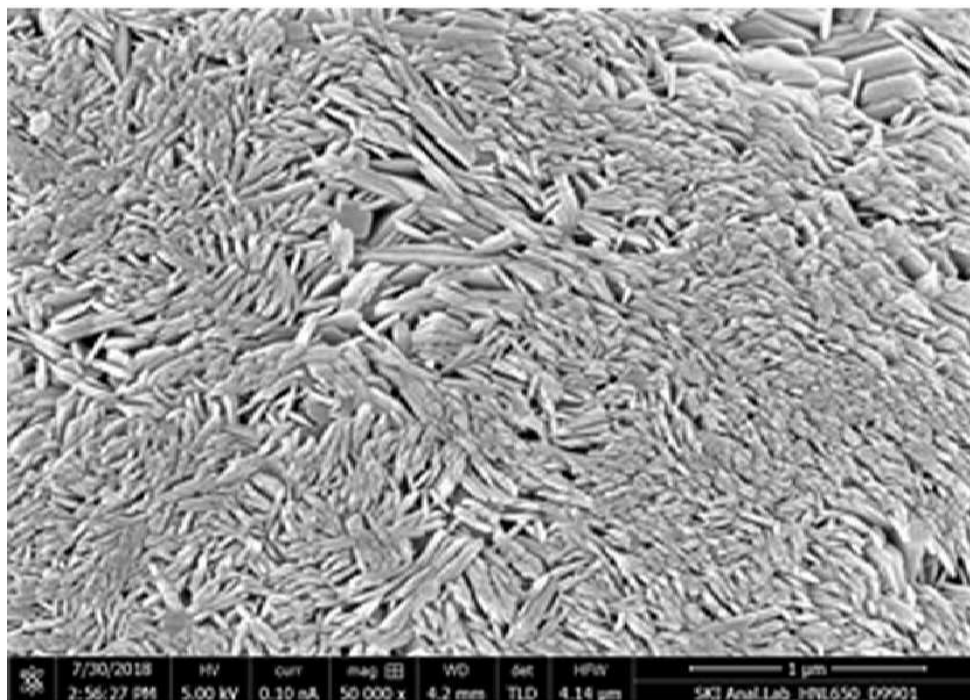
도면1



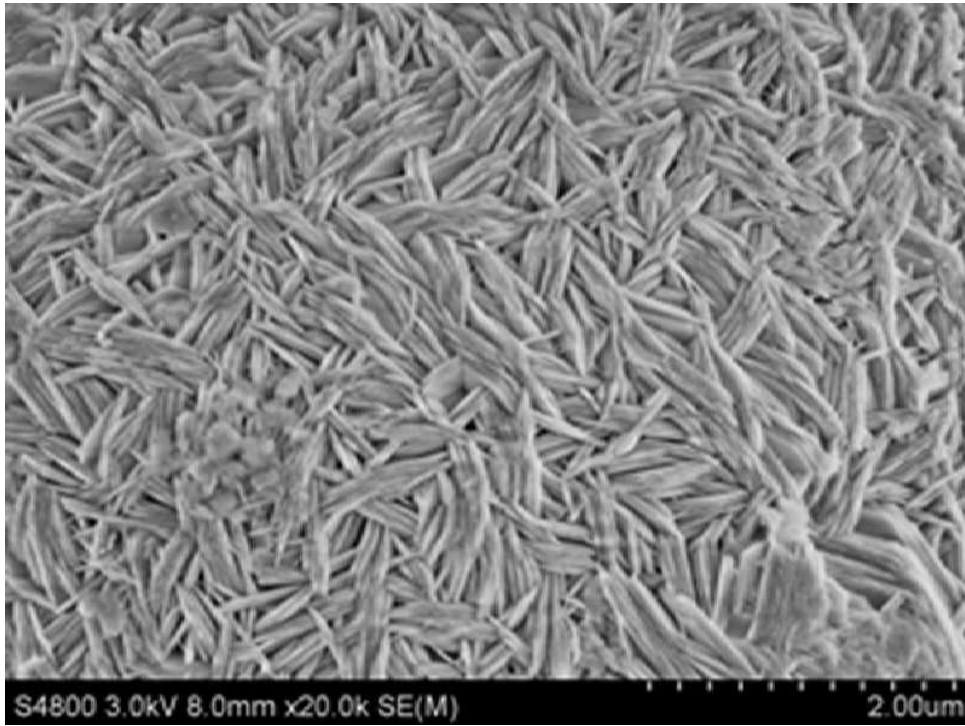
도면2



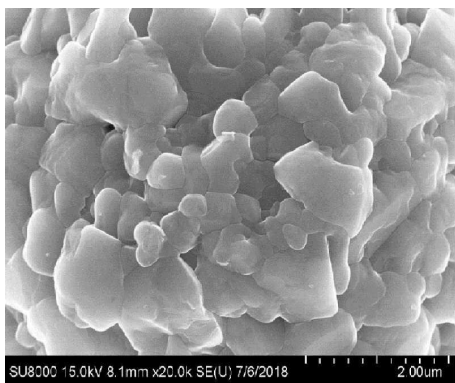
도면3



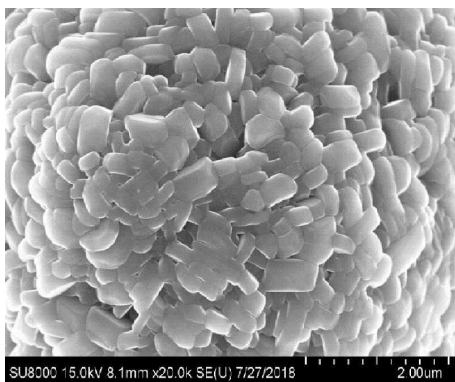
도면4



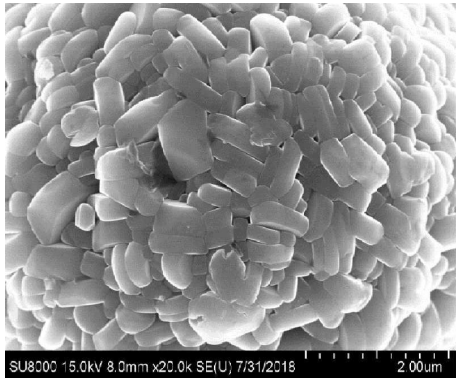
도면5



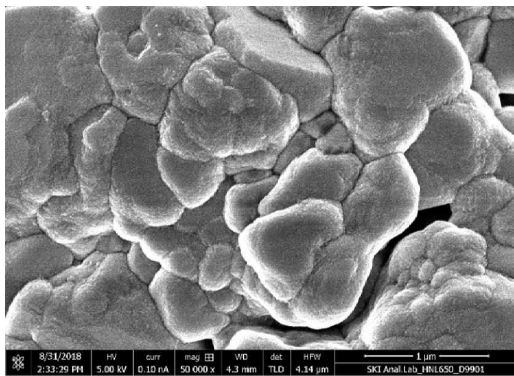
도면6



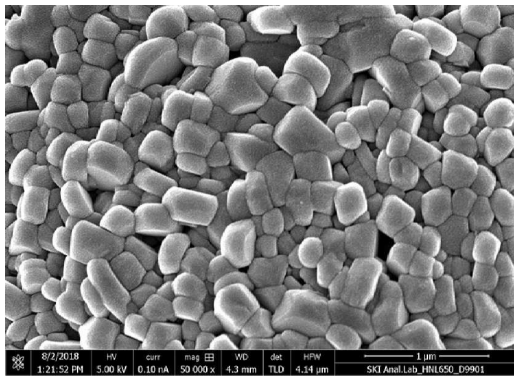
도면7



도면8



도면9



도면10

