



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0055700
(43) 공개일자 2019년05월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
C01G 53/40 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0058622
(22) 출원일자 2018년05월23일
심사청구일자 2018년05월23일
(30) 우선권주장
1020170152435 2017년11월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 에코프로비엠
충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단로 100
(72) 발명자
남지현
충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단4로 45, 30
5동 802호(오창모아미래도와이드파크)
최문호
충청북도 청주시 흥덕구 대농로 55, 205동 2906호
(복대동, 두산위브지웰시티2차)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태선

전체 청구항 수 : 총 8 항

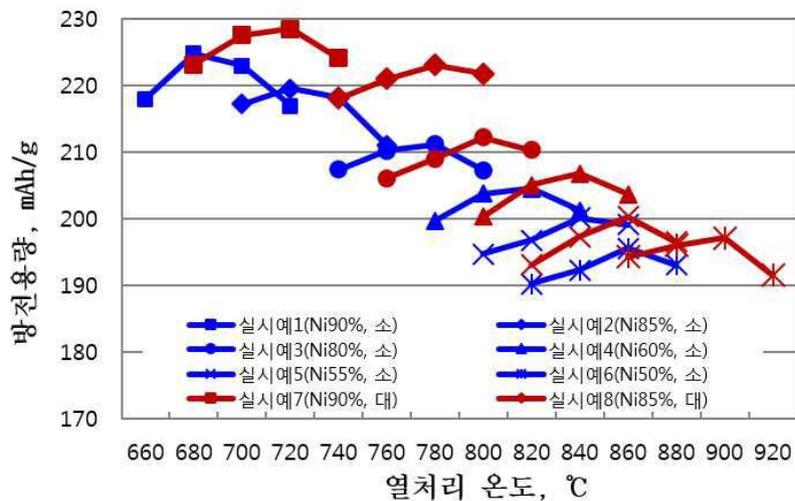
(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 Ni 조성 및 입자 크기를 다르게 하여 동일 온도에서 열처리한 입자의 혼합물로 이루어진 리튬이차전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 대립자 및 소립자의 Ni 함량을 조절하여 대립자 및 소립자의 최적 용량 발현 온도를 유사하게 조절할 수 있으며, 이에 따라 출력 및 수명이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
CO1P 2004/61 (2013.01)

장성진

충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청택지로
 124-35, 302호

최승우

충청북도 청주시 청원구 오창읍 양청5길 17-7, 30
 7호

- (72) 발명자

서준원

서울특별시 송파구 올림픽로 99, 119동 2202호 (잠
 실동, 잠실엘스아파트)

이중환

충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 64,
 501동 1506호 (대원칸타빌레아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2521844

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 월드클래스300 프로젝트 기술개발지원사업

연구과제명 BEV용 리튬이차전지(300Wh/kg급) 상용화를 위한 초고용량 2세대 Core-shell NCM계 양극 소
 재 개발

기여율 1/1

주관기관 ㈜에코프로비엠

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

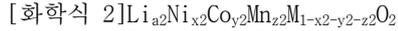
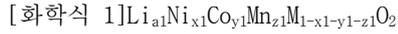
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 입자 1 및

하기 화학식 2로 표시되는 입자 2로 구성된 양극 활물질 조성물에 있어서,



(상기 화학식 1 및 2 에서 $0.6 \leq x1 \leq 0.99$, $0.59 \leq x2 \leq 0.98$ 이고, $0.5 \leq a1 \leq 1.5$, $0.5 \leq a2 \leq 1.5$, $0.0 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z2 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$ 이고,

M은 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, Sr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이다.)

상기 $x1$, $x2$ 는 $0.01 \leq x1-x2 \leq 0.4$ 의 조건을 만족하는 것인

양극 활물질 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 입자 2는 양극 활물질 조성물 총 중량 대비 5 내지 40중량%의 비율로 혼합되는 것인

리튬이차전지용 양극 활물질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 입자 1의 크기는 6 μ m 내지 30 μ m 이며, 상기 화학식 2로 표시되는 입자 2의 크기는 1 μ m 내지 6 μ m 인 것인

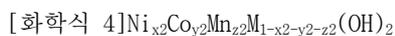
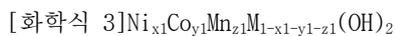
리튬이차전지용 양극 활물질 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 5

아래 화학식 3 으로 표시되는 제 1 전구체 및 화학식 4로 표시되는 제 2 전구체를 제조하는 단계;



(상기 화학식 3 및 4 에서 $0.6 \leq x1 \leq 0.99$, $0.59 \leq x2 \leq 0.98$, $0.0 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq$

$z2 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$ 이고,

M은 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, Sr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이다.)

리튬 화합물과 상기 전구체 조성물을 혼합하고 제 1 온도에서 제1 열처리하는 단계;

상기 리튬 화합물과 상기 전구체 조성물 혼합물에 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, Sr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 혼합하고 제 2 온도에서 제2 열처리하는 단계; 및

상기 2차 열처리한 혼합물을 증류수로 수세 및 건조하는 단계; 를 포함하는

제 1 항에 의한 양극 활물질 조성물의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 $x1$, $x2$ 는 $0.01 \leq x1-x2 \leq 0.4$ 의 조건을 만족하는 것인

양극 활물질 조성물의 제조 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 전구체 조성물을 혼합하는 단계에서는 상기 제 2 전구체는 전구체 조성물 총 중량 대비 5 내지 40중량%의 비율로 혼합되는 것인

양극 활물질 조성물의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

상기 화학식 3으로 표시되는 제 1 전구체 입자의 크기는 6 μ m 내지 30 μ m 이며, 상기 화학식 4로 표시되는 제 2 전구체 입자의 크기는 1 μ m 내지 6 μ m 인 것인

양극 활물질 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 Ni 조성 및 크기가 다르지만 열처리 온도를 동일하게 제조한 입자의 혼합물로 이루어진 리튬이차전지용 양극 활물질 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차전지, 이 중에서 리튬이차전지는 모바일 기기, 노트북 컴퓨터 등의 소형 첨단 전자기기분야에서 널리 사용되고 있다. 중·대형 전지개발 또한 이루어지고 있는데, 특히 전기자동차(EV)의 보급으로 인해 고용량의 전기화학적으로 안정한 리튬이차전지의 개발이 진행 중이다.

- [0004] 리튬 이차전지의 구성요소들 중에서 양극 활물질은 전지 내에서 전지의 용량 및 성능을 좌우하는데 중요한 역할을 한다.
- [0005] 이차전지 제조업체에서는 양극 활물질의 평균 입도 및 입도 분포 최적화를 기반으로 하여, 양극 극판의 합제 밀도를 향상시켜 이차전지의 용량을 높여가고 있다.
- [0006] 양극 활물질로는 우수한 사이클 특성 등 제반 물성이 상대적으로 우수한 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)이 주로 사용되고 있으나, LiCoO₂에 이용되는 코발트는 소위 희귀 금속이라고 불리는 금속으로 매장량이 적고 생산지가 편재되어 있어서 공급 면에서 불안정한 문제가 있다. 또한, 이러한 코발트의 공급 불안정 및 리튬 이차전지의 수요 증가로 인해 LiCoO₂는 고가라는 문제가 있다.
- [0007] 이러한 배경에서, LiCoO₂를 대체할 수 있는 양극 활물질에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔고, LiMnO₂, 스피넬 결정구조의 LiMn₂O₄ 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO₂)의 사용도 고려되었으나, LiNiO₂는 그것의 제조방법에 따른 특성상, 합리적인 비용으로 실제 양산공정에 적용하기에 어려움이 있고, LiMnO₂, LiMn₂O₄ 등의 리튬 망간 산화물은 사이클 특성 등이 나쁘다는 단점을 가지고 있다.
- [0008] 이에, 최근에는 대표적인 대체 물질로서 니켈(Ni), 망간(Mn), 코발트(Co) 중 2종 이상의 전이금속을 포함하는 리튬 복합 전이금속 산화물 또는 리튬 전이금속 인산화물을 양극 활물질로서 이용하는 방법이 연구되고 있고, 특히 Ni, Mn, Co의 3성분계 층상 산화물을 사용하는 것에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다.
- [0009] 한편, 양극 활물질의 에너지 밀도를 높이기 위해서는 대립자와 소립자를 적절히 혼합하여 밀도를 증가시키는 것이 유리하다. 대립자와 소립자는 니켈(Ni)의 함량에 따라 각각의 최적 열처리 온도를 가지고 있는데, 소립자는 비표면적이 대립자보다 넓기 때문에 상대적으로 낮은 열처리 온도에서도 많은 리튬(Li)을 흡수할 수 있다. 하지만, 소립자의 최적 용량을 발현하는 온도 구간은 대립자보다 낮을 수 밖에 없게 된다.
- [0010] 또한, 혼합 조성물에서 최적의 성능을 내는 온도구간은 혼합비율이 높은 대립자의 온도에 의존하기 때문에 상대적으로 혼합비율이 낮은 소립자는 혼합 조성물에서 최적의 성능을 내기 어려웠다.
- [0011] 따라서, 대립자와 소립자의 최적온도를 동시에 만족시킬 수 있는 양극 활물질의 개발이 필요한 실정이다.
- [0012] 이에, 본 발명자들은 상기 종래기술들의 문제점들을 극복하기 위하여 예의 연구노력한 결과, 대립자 및 소립자의 Ni 조성과 혼합 조성물에서 소립자의 비율을 조절한 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물의 경우, 대립자 및 소립자의 Ni의 조성을 조절하여 열처리 온도를 최적화함으로써 출력 및 수명이 향상된 혼합 조성물을 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) KR 10-2014-0098433 A

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 크기가 다른 입자가 혼합된 양극 활물질 조성물에 있어서, 입자의 크기에 따라 조성을 다르게 하는 새로운 양극 활물질 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [0016] 본 발명은 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여,
- [0019] 하기 화학식 1로 표시되는 입자 1 및
- [0020] 하기 화학식 2로 표시되는 입자 2로 구성된 양극 활물질 조성물에 있어서,
- [0021] [화학식 1] $Li_{a1}Ni_{x1}Co_{y1}Mn_{z1}M_{1-x1-y1-z1}O_2$
- [0022] [화학식 2] $Li_{a2}Ni_{x2}Co_{y2}Mn_{z2}M_{1-x2-y2-z2}O_2$
- [0023] (상기 화학식 1 및 2 에서 $0.6 \leq x1 \leq 0.99$, $0.59 \leq x2 \leq 0.98$ 이고, $0.5 \leq a1 \leq 1.5$, $0.5 \leq a2 \leq 1.5$, $0.0 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z2 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$ 이고,
- [0024] M은 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, Sr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이다.)
- [0025] 상기 $x1$, $x2$ 는 $0.01 \leq x1-x2 \leq 0.4$ 의 조건을 만족하는 양극 활물질을 제공한다.
- [0026] 종래 대립자 및 소립자 혼합 조성물에서 대립자 및 소립자가 최적 용량을 발현하는 온도 구간이 다르고, 혼합 비율이 높은 대립자의 온도 구간에 의존하기 때문에 혼합 조성물에서 소립자의 최적의 성능을 발휘하기 어려웠다.
- [0027] 이에, 본 발명자들은 대립자와 소립자의 니켈(Ni) 조성을 조절하여 대립자 및 소립자의 최적 용량을 조절하면서, 대립자 및 소립자의 열처리 온도도 동일하게 할 수 있도록 하여 이에 따라 출력 및 수명이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0028] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물에 있어서, 상기 $x1$, $x2$ 는 $0.01 \leq x1-x2 \leq 0.4$ 의 조건을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [0029] 즉, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물에 있어서, 상기 입자 2의 Ni 조성은 입자 1의 Ni 조성보다 1 내지 40 % 낮은 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 5 내지 40% 낮은 것을 특징으로 한다.
- [0030] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물에 있어서, 상기 입자 2의 비율이 혼합 조성물 총 중량 대비 1 내지 40중량%인 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 5 내지 40중량%인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 혼합 조성물에서 소립자의 비율에 따른 최적 용량 발현을 확인한 결과, 소립자의 Ni 조성이 대립자 보다 5% 낮고, 소립자의 비율이 20 내지 40%일 때 최적의 용량이 발현된 것에 반해 소립자의 비율이 20몰% 일지라도 소립자의 Ni 조성이 대립자와 동일하거나 10몰% 낮을 경우에는 최적의 용량이 발현되지 못하였다.
- [0032] 또한, 소립자의 Ni 조성이 대립자 보다 5% 낮고, 소립자의 비율이 20%일 때 출력 특성 및 수명 특성이 향상된 것을 확인하였다. 이러한 결과는, 대립자 대비 소립자의 Ni 조성과 전체 입자에서 혼합되는 소립자의 비율이 모두 충족되어야 혼합 조성물에서 최적의 용량을 발휘할 수 있고, 출력 특성 및 수명 특성이 개선될 수 있음을 의미한다.
- [0033] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 입자 1의 크기는 6 μ m 내지 30 μ m 이며, 상기 화학식 2로 표시되는 입자 2의 크기는 1 μ m 내지 6 μ m 인 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 본원 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 입자 1의 크기와 화학식 2로 표시되는 입자 2의 크기는 입도측정기에서 분석된 D50 값을 나타낸다.
- [0035] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물에 있어서, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질 조성물의 전체 평균 Ni 의 몰분율이 60 내지 99% 인 것을 특징으로 한다.
- [0036] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물에 있어서, 본 발명에 따른 양극 활물질의 대립자 및 소립자의 최적용량 발현온도는 860 내지 720 $^{\circ}$ C인 것을 특징으로 한다.
- [0037] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 1차 열처리품의 니켈 함량에 따른 최적 용량 발현 온도를 확인한 결과, 니켈의 함량에 따라 1차 열처리품의 최적 성능을 발현하는 온도가 변하는 것을 확인하였다. 또한, 소립자의 니켈 함량이 대립자의 니켈 함량보다 5% 낮을 때, 대립자 및 소립자의 최적 용량 발현 온도가 유사해지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는, 소립자의 니켈 함량을 조절하여 최적 용량 발현 온도를 대립자의 최적 용량 발현 온도가 유

사해지도록 함으로써 제 1 열처리 온도를 동일하게 하고, 결과적으로 소립자의 최적 성능을 최대한 발휘할 수 있음을 의미한다.

- [0038] 본 발명은 또한, 상기 양극 활물질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0039] 본 발명은 또한,
- [0040] 아래 화학식 3 으로 표시되는 제 1 전구체 및 화학식 4로 표시되는 제 2 전구체를 제조하고 혼합하여 전구체 조성물을 제조하는 단계;
- [0041] [화학식 3] $Ni_{x1}Co_{y1}Mn_{z1}M_{1-x1-y1-z1}(OH)_2$
- [0042] [화학식 4] $Ni_{x2}Co_{y2}Mn_{z2}M_{1-x2-y2-z2}(OH)_2$
- [0043] (상기 화학식 3 및 4 에서 $0.6 \leq x1 \leq 0.99$, $0.59 \leq x2 \leq 0.98$, $0.0 \leq y1 \leq 0.3$, $0.0 \leq z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x1-y1-z1 \leq 0.3$, $0.0 \leq y2 \leq 0.3$, $0.0 \leq z2 \leq 0.3$, $0.0 \leq 1-x2-y2-z2 \leq 0.3$ 이고,
- [0044] M은 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, Sr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이다.)
- [0045] 리튬 화합물과 상기 전구체 조성물을 혼합하고 제 1 온도에서 제1 열처리하는 단계;
- [0046] 상기 혼합물에 B, Ba, Ce, Cr, F, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, P, Sr 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 혼합하고 제 2 온도에서 제2 열처리하는 단계;를 포함하는 본 발명에 의한 양극 활물질 조성물의 제조 방법을 제공한다.
- [0047] 본 발명에 의한 양극 활물질 조성물의 제조 방법은 상기 2차 열처리한 혼합물을 증류수로 수세 및 건조하는 단계; 를 더 포함하는 것이 가능하다.
- [0048] 본 발명에 의한 양극 활물질 조성물의 제조 방법은 입자 크기 및 Ni 함량이 다른 제1 전구체 및 제 2 전구체를 각각 제조하고, 상기 제1 전구체 및 제 2 전구체를 혼합한 후, 제1 전구체 및 제 2 전구체를 같은 온도에서 제 1 열처리하는 것을 특징으로 한다.
- [0049] 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물에 있어서, 본 발명에 따른 양극 활물질의 대립자 및 소립자의 최적용량 발현온도는 860 내지 720℃인 것을 특징으로 한다.
- [0050] 본 발명에 있어서 양극 활물질의 니켈 함량에 따른 최적 용량 발현 온도를 확인한 결과, 니켈의 함량에 따라 열처리온도의 최적 성능을 발현하는 온도가 변하며, 크기가 작은 입자의 니켈 함량이 크기가 큰 입자의 니켈 함량보다 5% 낮을 때, 크기가 큰 입자 및 크기가 작은 입자의 최적 용량 발현 온도가 유사해지는 것을 확인하였다.
- [0051] 이로부터 본 발명은 크기가 작은 입자의 니켈 함량을 조절하여 최적 용량 발현 온도를 크기가 큰 입자의 최적 용량 발현 온도가 유사해지도록 함으로써 제1 전구체 및 제 2 전구체를 같은 온도에서 제 1 열처리하고, 크기가 작은 입자도 최적 용량을 발휘하여 양극 활물질 조성물이 최적 성능을 최대한 발휘하도록 하는 것을 특징으로 한다.
- [0052] 본 발명에 의한 양극 활물질 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 $x1$, $x2$ 는 $0.01 \leq x1-x2 \leq 0.4$ 의 조건을 만족하는 것을 특징으로 한다.
- [0053] 본 발명에 의한 양극 활물질 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 전구체 조성물을 혼합하는 단계에서는 상기 제 2 전구체는 전구체 조성물 총 중량 대비 5 내지 40 중량%의 비율로 혼합되는 것을 특징으로 한다.
- [0054] 본 발명에 의한 양극 활물질 조성물의 제조 방법에 있어서, 상기 화학식 3으로 표시되는 제 1 전구체 입자의 크기는 6um 내지 30um 이며, 상기 화학식 4로 표시되는 제 2 전구체 입자의 크기는 1um 내지 6um 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0056] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질 조성물은 크기가 다른 입자의 혼합물로 이루어지고, 크기가 큰 입자의 Ni 조성 대비 크기가 작은 입자의 Ni 조성 및 혼합물 전체 조성물에 대한 크기가 작은 입자의 혼합 비율을

조절함으로써 최적 용량 발현 온도를 유사하게 조절할 수 있으며, 이에 따라 출력 및 수명이 향상된 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1은 열처리 온도에 따른 본 발명의 양극 활물질의 방전 용량을 확인한 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 양극 활물질(실시예 1)을 SEM으로 촬영한 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 혼합 조성물을 포함하는 리튬 이차전지의 최적 용량 발현을 확인한 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 혼합 조성물을 포함하는 리튬 이차전지의 출력 특성을 확인한 결과를 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명의 혼합 조성물을 포함하는 리튬 이차전지의 수명 특성을 확인한 결과를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이므로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다.

[0061] **제조예: 양극 활물질의 제조**

[0062] 양극 활물질을 제조하기 위하여 먼저 공침반응에 의하여 NiCoMn(OH)₂ 로 표시되는 전구체를 제조하였다. 전구체의 Ni 조성은 하기 표 1과 같이 하여 제조하였다.

표 1

구분	전구체	니켈(Ni)의 함량
제조예 1	소립자	90%
제조예 2	소립자	85%
제조예 3	소립자	80%
제조예 4	소립자	60%
제조예 5	소립자	55%
제조예 6	소립자	50%
제조예 7	대립자	90%
제조예 8	대립자	85%
제조예 9	대립자	80%
제조예 10	대립자	60%
제조예 11	대립자	55%
제조예 12	대립자	50%

[0066] 제조된 전구체에 LiOH 또는 Li₂CO₃의 리튬 화합물을 첨가하여 N₂, O₂/(1~100 LPM) 존재하에 1℃/min ~ 20℃/min의 승온 속도로 4~20시간 동안(유지 구간 기준) 1차 열처리 후, Al을 포함하는 화합물을 0 내지 10 mol % 혼합하여 2차 열처리하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[0067] 그 다음, 증류수를 준비하고, 증류수를 5~40℃로 일정하게 유지한 후, 상기 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 증류수에 투입하여 온도를 유지시키면서 0.1 시간 내지 10시간 동안 수세하였다.

[0068] 수세된 양극 활물질을 filter press 후, 50 내지 300℃로 3 내지 24시간 동안 건조를 하였다.

[0070] **실험예 1: 최적 용량 발현 온도 및 방전 용량의 확인**

[0071] 제조예 1 내지 12의 입자에 대한 최적 용량을 발현하는 1차 열처리 온도를 확인하는 실험을 진행하였다.

[0072] 또한, 제조된 입자를 포함하는 전지를 제조하여 용량을 측정하고, 그 결과는 하기 표 2 및 도 1에 나타내었다.

표 2

구분	최적 용량 발현 온도(℃)	용량(mAh/g)
제조예 1(Ni 90%, 소립자)	680	224.8
제조예 2(Ni 85%, 소립자)	720	219.6
제조예 3(Ni 80%, 소립자)	780	211.1
제조예 4(Ni 60%, 소립자)	820	204.5
제조예 5(Ni 55%, 소립자)	840	200.1
제조예 6(Ni 50%, 소립자)	860	195.6
제조예 7(Ni 90%, 대립자)	720	228.5
제조예 8(Ni 85%, 대립자)	780	223.1
제조예 9(Ni 80%, 대립자)	800	212.2
제조예 10(Ni 60%, 대립자)	840	206.8
제조예 11(Ni 55%, 대립자)	860	200.3
제조예 12(Ni 50%, 대립자)	900	197.1

[0076] 그 결과, 상기 표 2 및 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 소립자의 Ni 함량이 대립자보다 약 5% 낮을 때 소립자의 최적 용량을 발현하는 1차 열처리 온도가 대립자와 유사해지는 것을 알 수 있다.

[0078] **비교예 1 내지 4, 및 실시예 1 내지 6: 혼합 양극 활물질 조성물의 제조**

[0079] 하기 표 3의 Ni 조성에 따라 전구체를 먼저 제조하였다. 그 다음, 상기에서 제조된 전구체에 LiOH 또는 Li₂CO₃의 리튬 화합물을 첨가하여 N₂, O₂/(1~100 LPM) 존재하에 1℃/min ~ 20℃/min의 승온 속도로 4~20시간 동안(유지 구간 기준) 1차 열처리 후, Al을 포함하는 화합물을 0 내지 10 mol % 혼합하여 2차 열처리하여 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[0080] 그 다음, 증류수를 준비하고, 증류수를 5~40℃로 일정하게 유지한 후, 상기 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 증류수에 투입하여 온도를 유지시키면서 0.1 시간 내지 10시간 동안 수세하였다.

[0081] 수세된 양극 활물질을 filter press 후, 50 내지 300℃로 3 내지 24시간 동안 건조를 하였다.

표 3

구분	활물질 조성	Ni 조성		소립자
	Ni:Co:Mn	대립자	소립자	비율
비교예 1	90:8:2	90.0	90.0	20
비교예 2	88:8:4	90.0	80.0	20
비교예 3	60:20:20	60.0	60.0	20
비교예 4	58:20:22	60.0	50.0	20
실시예 1	88:8:4	90.0	85.0	40

실시예 2	89:8:3	90.0	85.0	20
실시예 3	90:8:2	90.0	85.0	5
실시예 4	58:20:22	60.0	55.0	40
실시예 5	59:20:21	60.0	55.0	20
실시예 6	60:20:20	60.0	55.0	5

[0085] **실험예 2: 양극 활물질의 SEM 측정**

[0086] 상기 실시예에서 제조된 모든 양극 활물질(실시예 1)의 입자 크기를 확인하기 위하여 전자 주사현미경(SEM)으로 입자를 관찰하여 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0088] **제조예: 전지의 제조**

[0089] 하기 혼합 양극 활물질 조성물을 포함하는 전지를 제조하였다.

[0090] 1) 양극 슬러리 제조 [5g 기준] 및 극판 제작

[0091] 활물질 94wt.%, 도전제(super-P) 3wt.%, Binder(PVDF) 3wt.%를 4.7g : 0.15g : 0.15g 비율로 Auto Mixer를 이용하여 1900rpm/10min 혼합한다. 그 다음, Al-foil[15um]에 도포 후, Micro film-applicator로 밀어 제작한다. 제작한 다음, 135℃ Dry-oven에서 4시간 동안 건조한다.

[0093] 2) Coin-cell 제작

[0094] 양극으로서 Coating 극판을 단위 면적 2cm²로 punching하여 준비하고, 음극으로서 lithium metal foil을, 분리막으로서 W-Scope-20um 폴리프로필렌을, 전해액으로서 in EC/EMC=7/3의 조성을 가지는 1.15M LiPF₆을 사용한다. 또한, Coin-cell size는 CR2016, CR2032 type을 사용하여 통상의 방법으로 Argon-filled glove box 에서 조립 제작한다.

[0096] **실험예 3: 혼합 조성물에서 소립자의 비율에 따른 최적 용량 발현 확인**

[0097] 상기 실시예 1 내지 6 및, 비교예 1 및 4의 코인 셀의 최적 용량 발현을 확인하고, 그 결과를 하기 표 4 및 도 3에 나타내었다.

표 4

구분	Charge Capacity (mAh/g)	Discharge Capacity (mAh/g)	1 st Efficiency (%)
실시예 1	241.9	223.7	92.5
실시예 2	241.6	226.3	93.7
실시예 3	241.6	224.2	92.8
실시예 4	224.3	205.6	91.7
실시예 5	225.3	206.5	91.7
실시예 6	225.5	204.9	90.9
비교예 1	241.7	222.8	92.2
비교예 2	236.6	219.1	92.6
비교예 3	222.6	203.5	91.4
비교예 4	223.5	204.1	91.3

[0100] 상기 표 4 및 도 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 소립의 Ni 조성이 대립자 보다 5% 낮고, 혼합 조성물에서 소립자의 비율이 20%일 때 최적의 용량이 발현되는 것을 확인하였다.

[0102] **실험예 4: 대소립 혼합 조성물의 출력 특성 확인**

[0103] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 및 4의 코인 셀의 출력 특성을 확인하고 그 결과를 하기 표 5 및 도 4에 나타내었다.

표 5

[0105]

구분	단위	0.2C	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C	5.0C
실시예 1	mAh/g	215.9	205.8	198.6	195.5	193	183.8
	%	96.5	92	88.8	87.4	86.3	82.2
실시예 2	mAh/g	219.2	208.7	201.3	197.8	195.2	186.4
	%	96.9	92.2	89	87.4	86.3	82.4
실시예 3	mAh/g	216.9	206.5	199.5	196	193.9	184.8
	%	96.7	92.1	89	87.4	86.5	82.4
실시예 4	mAh/g	200.0	192.4	185.0	181.3	178.5	167.0
	%	97.2	93.5	89.9	88.2	86.8	81.2
실시예 5	mAh/g	200.9	193.1	186.0	182.3	179.8	169.2
	%	97.3	93.5	90.1	88.3	87.1	81.9
실시예 6	mAh/g	198.8	190.8	183.6	179.7	176.2	164.7
	%	97.0	93.1	89.6	87.7	86.0	80.4
비교예 1	mAh/g	214.7	204.3	196.6	193.1	191.1	181.7
	%	96.3	91.7	88.2	86.6	85.8	81.5
비교예 2	mAh/g	211.7	201.9	195.1	192	189.5	180.5
	%	96.6	92.2	89	87.6	86.5	82.4
비교예 3	mAh/g	198.7	189.9	182.9	179.3	176.1	164.2
	%	97.6	93.3	89.8	88.1	86.5	80.7
비교예 4	mAh/g	198.3	190.6	182.9	179.0	176.0	164.0
	%	97.1	93.4	89.6	87.7	86.2	80.3

[0107] **실험예 5: 대소립 혼합 조성물의 수명특성**

[0108] 상기 실시예 1 내지 6 및, 비교예 1 및 4의 코인 셀의 수명 특성을 확인하고, 그 결과를 하기 표 6 및 도 5에 나타내었다.

표 6

[0110]

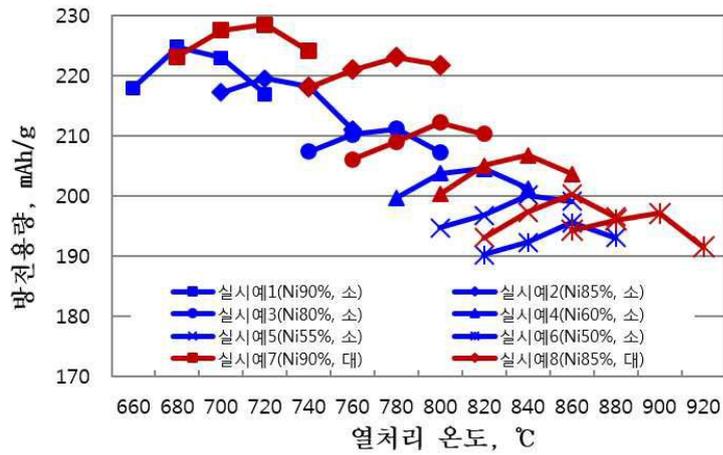
구분	Capacity Retention (50 cycle, %)
비교예 1	91.7
비교예 2	89.9
비교예 3	88.2
비교예 4	89.8
실시예 1	93.7
실시예 2	95.0
실시예 3	93.1
실시예 4	94.4
실시예 5	94.9

실시예 6	94.3
-------	------

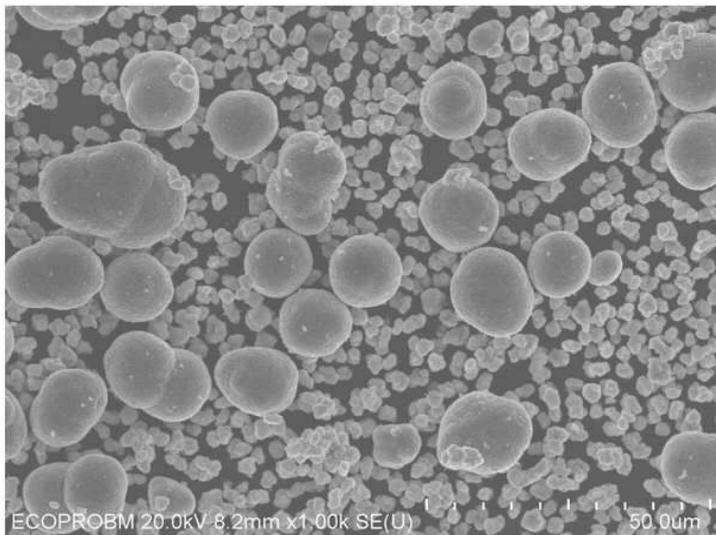
[0111] 그 결과, 상기 표 6 및 도 5에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 2의 수명이 가장 높다는 것을 알 수 있다.

도면

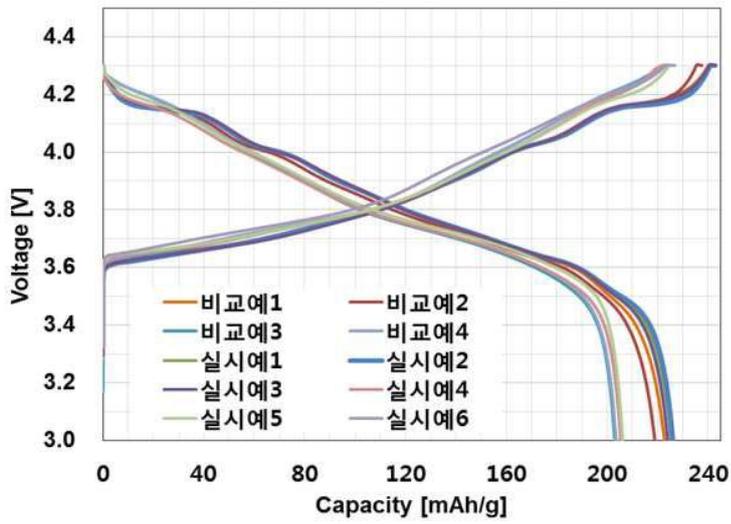
도면1



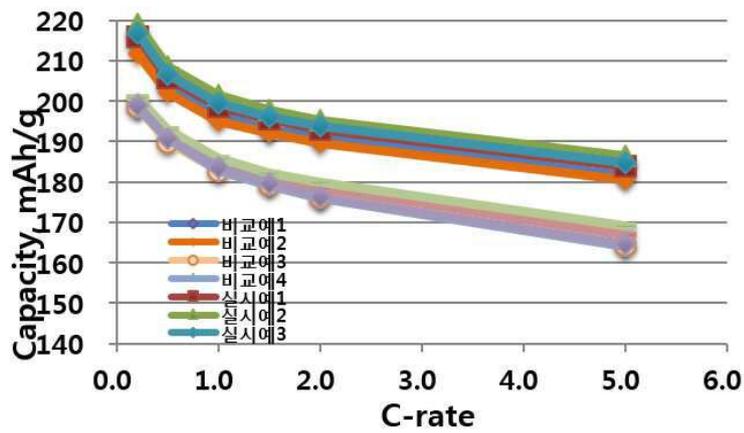
도면2



도면3



도면4



도면5

