(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0144456
(43) 공개일자 2021년11월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/1391* (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)
*H01M 10/052* (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
*H01M 4/505* (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
*H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*H01M 4/1391* (2013.01)
*C01G 53/50* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0061846
(22) 출원일자 2020년05월22일
심사청구일자 2020년05월22일

(71) 출원인
**인하대학교 산학협력단**
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
**김용선**
서울특별시 금천구 금하로 816 (시흥동, 벽산5단지아파트) 514동 1003호
(74) 대리인
**이원희**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지용 양극재 포함 수산화리튬 처리방법 및 이를 적용한 양극재를 포함한 슬러리 제조방법**

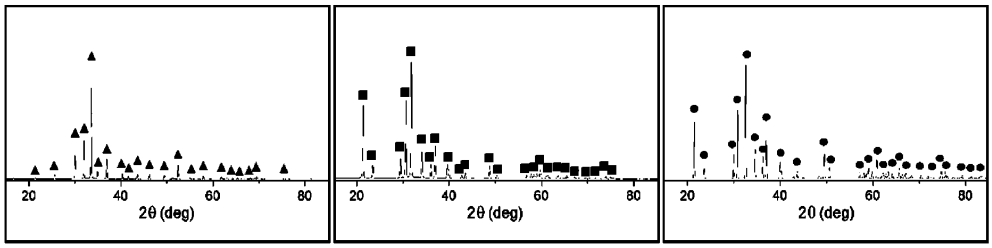
## (57) 요 약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극재 처리방법 및 이를 적용한 양극재를 포함한 슬러리 제조방법에 관한 것으로,

본 발명은 양극재를 카보네이트계 용매와 혼합하여 양극재에 포함된 수산화리튬을 탄산리튬으로 전환시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법을 제공한다. 또한 상기 방법으로 처리된 양극재를 용매 내에서 도전재 및 바인더와 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법을 제공한다.

본 발명은 저가의 카보네이트계 용매를 양극재와 반응시키는 간단한 공정을 통해 양극재 표면의 수산화리튬을 보다 안정한 탄산리튬으로 전환시켜 양전극 제조시 양극재에 포함된 수산화리튬이 야기하는 슬러리 점도 변화 및 경화 문제를 해결가능한 효과가 있다. 또한, 수세정 방식의 수산화리튬 제거 방식과 비교하여 전극의 충방전 용량의 손실이 없어 양극재의 성능 유지가 가능한 효과가 있다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***H01M 10/052*** (2013.01)
***H01M 4/04*** (2013.01)
***H01M 4/131*** (2013.01)
***H01M 4/505*** (2013.01)
***H01M 4/525*** (2013.01)
***H01M 4/623*** (2013.01)
*H01M 2004/028* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | P0006219 |
| 과제번호 | 61783-1 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 사기업 |
| 연구사업명 | 경제협력권산업육성사업 |
| 연구과제명 | 분산전원 시스템용 코발트 극저감 리튬이온전지 양극 소재(2차년도) |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 과제수행기관명 | (주)이엠티 |
| 연구기간 | 2019.10.01 ~ 2020.09.30 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

양극재를 카보네이트계 용매와 혼합하여 양극재에 포함된 수산화리튬을 탄산리튬으로 전환시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 처리방법은 양극재를 카보네이트계 용매와 혼합한 후 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법.

### 청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 가열은 30 내지 100℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법.

### 청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 가열은 50 내지 70℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법.

### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법.

### 청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 카보네이트계 용매의 분산매는 에탄올인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극재 처리방법.

### 청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 양극재는 층상계, 스피넬계, 올리빈계 및 리튬 과량형 양극재로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법.

**청구항 8**

제 1항의 방법으로 제조되고, 잔존하는 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량비로 0 내지 20% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

**청구항 9**

제 1항의 방법으로 양극재를 처리하는 단계; 및

상기 처리된 양극재를 용매 내에서 도전재 및 바인더와 혼합하는 단계;

를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법.

**청구항 11**

제 9항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법.

**청구항 12**

제 9항에 있어서,

상기 양극재를 처리하는 단계는 양극재를 카보네이트계 용매와 혼합한 후 가열하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법.

**청구항 13**

제 12항에 있어서,

상기 가열은 30 내지 100℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법.

**청구항 14**

제 12항에 있어서,

상기 가열은 50 내지 70 ℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법.

**청구항 15**

제 9항의 방법으로 제조되고, 양극재 내에 잔존하는 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 0 내지 20% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리.

## *발명의 설명*

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극재 관련 기술로서, 구체적으로는 양극재 합성 후 잔류하는 수산화리튬의 처리방법에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0003] 각종 전자기기의 소형화 경량화 및 전기자동차 시장 확대로 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 갖고 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 상용의 리튬이차전지용 양극재는 니켈, 코발트, 망간 등의 전이금속 원료와, 탄산리튬 또는 수산화리튬 등의 리튬 원료를 혼합한 후, 이를 고온에서 열처리하여 합성하는 고상합성법으로 제조된다. 합성된 양극재에는 미반응의 잔류 리튬이 탄산리튬 및 수산화리튬의 형태로 남게 된다. 이러한 잔류 리튬은 전지의 제조 공정 및 완성된 전지의 구동 과정에서 여러 가지 문제점을 발생시킨다. 특히, 수산화리튬의 경우, 리튬이차전지의 양전극 제조 시 문제점을 발생시키는데, 그 구체적인 내용은 다음과 같다:

[0006] 리튬이온전지의 제조 공정에서, 분말 상태의 양극재를 알루미늄 집전체에 도포하여 양전극을 제조한다. 이를 위해 도포용 양극재 슬러리가 필요하고, 여기에는 양극재, 도전재, 그리고 이들을 부착시키기 위한 바인더 물질이 함유된다. 양극 바인더로는 통상적으로 polyvinylidene fluoride (PVDF)가 가장 널리 사용되고, 이를 용해시키기 위한 용매로 N-methyl pyrrolidone (NMP)를 사용한다. 균일한 양전극 제조를 위해 양극 및 도전재 분말은 고도로 분산되어야 하며, 슬러리의 점도가 일정하게 유지되어야 한다. 분산도가 낮거나 점도가 변할 경우, 전극 제조 후 응집된 부분이 발생하거나 전극의 두께가 균일하지 못하게 되며, 이는 전지 구동 시 전류의 불균일 분포를 발생시켜 전지 성능 저하 및 발열 등의 문제를 야기하게 된다.

[0007] 양극재에 잔류하는 수산화리튬은 PVDF의 축합 반응에 영향을 미치고 슬러리의 점도 변화, 응집, 조기 경화 등을 유발하여 전극 공정에 문제를 발생시키며, 전극 및 이를 채용하는 전지의 불량 요인이 되므로 적절히 제거될 필요가 있다.

[0009] 양극재 잔류 수산화리튬을 처리하는 방법과 관련된 선행하는 특허문헌1(대한민국 공개 특허 제 10-2018-0096313호)은 양극활물질의 잔류 리튬 제어방법에 관한 발명이다. 구체적으로, 양극활물질을 증류수와 알코올을 혼합한 공용매로 수세한 후, 열처리를 수행하는 것으로 구성되는 잔류리튬을 제어하는 방법을 개시하고 있다.

[0010] 또한, 관련 선행하는 또 다른 특허문헌 2(대한민국 등록 특허 제 10-1718668호)는 잔류리튬 감소를 위한 붕산 세척된 양극활물질 제조방법에 관한 발명으로, 구체적으로, 양극 활물질을 제조하는 제1단계; 증류수에 붕산을 혼합하여 붕산수용액을 제조하는 제2단계; 상기 붕산수용액에 상기 양극활물질을 넣고 교반하는 제3단계; 및 열처리하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 잔류리튬 감소를 위해 붕산으로 세척된 양극활물질 제조방법을 개시하고 있다.

[0011] 특허문헌1과 같이 수산화리튬의 제거를 위해 물을 이용해 세정하는 방법이 있다. 리튬 염은 물에 매우 잘 녹으므로, 이 방법을 통해 잔류 리튬을 제거할 수 있다. 그러나 수분은 전지 구동 시 전해질 분해 반응의 주 요인이 되며, 니켈 함량이 높은 양극재의 경우 수 세정 시 양극재의 용량 저하를 발생시킨다. 특허문헌2도 붕산수용액을 이용한 세정 방법으로 수분을 포함하여 이후 600℃ 이상에서 장시간 가열 단계를 거친다. 이와 같이 수 세정 후 재열처리를 통해 양극재의 용량을 회복시킬 수 있으나 이러한 방법은 공정 비용의 추가를 야기한다. 그러므로, 물을 사용하지 않고 추가적 열처리도 필요하지 않은 저가의 수산화리튬 제거 방법이 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 대한민국 공개 특허 제 10-2018-0096313호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록 특허 제 10-1718668호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 카보네이트계 유기용매를 이용한 리튬이차전지용 양극재 포함 수산화리튬 처리방법 및 이를 적용한 양극재를 포함한 슬러리 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 측면에서는 양극재를 카보네이트계 용매와 혼합하여 양극재에 포함된 수산화리튬을 탄산리튬으로 전환시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 다른 일 측면에서는 상기 양극재 처리방법으로 제조되고, 잔존하는 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 0 내지 20% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재를 제공한다.

[0018] 본 발명의 다른 일 측면에서는 상기 양극재 처리방법으로 양극재를 처리하는 단계; 및 상기 처리된 양극재를 용매 내에서 도전재 및 바인더와 혼합하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 다른 일 측면에서는 상기 양극 슬러리 제조방법으로 제조되고, 양극재 내에 잔존하는 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 0 내지 20% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리를 제공한다.

### 발명의 효과

[0021] 본 발명은 저가의 카보네이트계 용매를 양극재와 반응시키는 간단한 공정을 통해 양극재 표면의 수산화리튬을 보다 안정한 탄산리튬으로 전환시켜 양전극 제조시 양극재에 포함된 수산화리튬이 야기하는 슬러리 점도 변화 및 경화 문제를 해결 가능한 효과가 있다. 또한, 수세정 방식의 수산화리튬 제거 방식과 비교하여 전극의 충방전 용량의 손실이 없어 양극재의 성능 유지가 가능한 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023] 도1은 본 발명의 일 실험예에 따라, 실시예1의 양극재 전처리 전과 후의 XRD 결과를 나타낸 것이다.

도2는 본 발명의 일 실험예에 따라, 실시예1 및 비교예1의 양극 슬러리를 50℃에서 가열시, 시간에 따른 점도 변화를 나타낸 그래프이다.

도3은 본 발명의 일 실험예에 따라, 실시예1 및 비교예1의 양극 슬러리를 50℃에서 15분간 가열한 후 상태를 보여주는 이미지이다.

도4는 본 발명의 일 실험예에 따라, 실시예1 및 비교예1의 양극 슬러리를 집전체에 도포한 직후의 도포 막 상태를 보여주는 이미지이다.

도5는 본 발명의 일 실험예에 따라, 실시예1, 비교예1 및 2를 적용한 리튬이온전지의 충방전 성능을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은 여러 변경을 가할 수 있으며 이에 따라 다양한 실시예가 나올 수 있는 바, 특정 실시예를 하단에 제시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0025] 또한 특별히 정의가 되지 않은 본 명세서의 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술분야의 통상적인 지식을 가진

자 모두에게 이해가 가능한 의미로 사용할 수 있을 것이다.

[0026] 그러나 이는 본 발명은 하단에 기술될 특정한 실시예에만 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0027] 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 다른 균등물과 변형 예들이 있을 수 있으며, 본 명세서에서 제시하는 실시예는 가장 바람직한 실시예 일 뿐이다.

[0029] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0031] 본 발명의 일 측면은,

[0032] 양극재를 카보네이트계 용매와 혼합하여 양극재에 포함된 수산화리튬을 탄산리튬으로 전환시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 처리방법을 제공한다.

[0033] 리튬이차전지용 양극재는 일반적으로 니켈, 코발트, 망간 등의 전이금속 원소와 탄산리튬 또는 수산화리튬 등의 리튬 원료를 혼합한 후, 이를 고온에서 열처리하는 고온 고상법으로 제조된다. 고온 고상법은 고체 상태인 원료 분말을 기계적으로 그대로 혼합한 원료 분말에 포함된 무기물을 날려버리는 하소 공정(calcination)및 균일한 조성의 산화물을 형성하는 소결 공정(sintering)에 의해 분말을 제조하는 방법으로, 합성된 양극재에는 미반응 리튬이 원료 분말인 탄산 리튬 및 수산화리튬 형태로 잔존한다.

[0034] 수산화리튬은 분말 상태의 양극재를 바인더, 도전재와 혼합한 슬러리를 집전체에 도포하여 양전극을 만드는 과정에서, 슬러리의 균일한 도포와 관련되는 슬러리의 점도, 경화 등에 영향을 미친다. 구체적으로 양극재에 포함된 수산화리튬은 바인더로 사용되는 PVDF의 축합 반응에 영향을 미쳐 슬러리 점도 변화, 응집, 조기 경화 등을 유발한다. 이는 전극 및 이를 채용하는 전지의 불량 요인이 될 수 있다.

[0035] 다만, 수산화리튬(LiOH)과 달리 탄산리튬($Li_2CO_3$)은 슬러리 제조시 점도 변화, 응집, 경화 등의 문제를 야기하지 않는다. 따라서, 상기 문제점을 해결하기 위해 수산화리튬을 물을 포함하지 않고 탄소 성분을 갖는 카보네이트계 유기용매와 반응시켜 탄산리튬으로 전환하여, 양극재에 포함된 수산화리튬을 처리하는 방법을 제공한다. 카보네이트 유기 용매 중 하나인 디메틸카보네이트(DMC, dimethylcarbonate)와 수산화리튬의 반응을 통한 탄산리튬으로의 전환 과정은 다음의 반응식으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] $2LiOH + CH_3OCO_2CH_3\ (DMC) \rightarrow C_2H_5OH + H_2O + LiOCO_2Li\ (Li_2CO_3)$

[0039] 본 발명의 양극재 처리방법은 양극재를 카보네이트계 용매와 혼합한 후 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 가열은 양극재에 포함된 수산화리튬과 카보네이트계 용매의 반응성을 증가시켜, 수산화리튬의 탄산리튬 전환율을 증가시키는 역할을 한다.

[0041] 상기 가열은 30 내지 100℃ 에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 50 내지 70℃에서 수행될 수 있다. 상기 가열 온도가 30℃ 미만인 경우 수산화리튬의 탄산리튬으로의 전환이 충분히 수행되지 않는 문제점이 있고, 100℃를 초과하는 경우 용매가 끓는 문제점이 있다. 또한, 가열 온도가 50℃ 미만인 경우 용매에 따라 반응 시간이 오래 걸리는 문제점이 있고, 70℃를 초과하는 경우 DMC 등 끓는 점이 낮은 용매의 경우 증발이 일어나는 문제점이 있다.

[0043] 상기 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상 일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 상기 카보네이트계 용매의 분산매는 에탄올일 수 있고, 이에 한정되지 않는다.

[0047] 상기 양극재는 층상계, 스피넬계, 올리빈계 및 리튬 과량형 양극재로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 일 수 있다. 양극재는 결정 구조에 따라, 층상계, 스피넬계, 올리빈계 등으로 구분될 수 있다. 구체적 예로, 니켈계 층상계 양극재의 경우 잔류 수산화리튬 발생이 용이하므로 본 발명의 양극재 처리방법 적용에 따른 효과가 우수할 수 있다.

[0049] 본 발명의 양극재 처리방법은 저가의 카보네이트계 용매를 양극재와 반응시키는 간단한 공정을 통해 양극재 표면의 수산화리튬을 보다 안정한 탄산리튬으로 전환시켜 양전극 제조시 양극재에 포함된 수산화리튬이 야기하는 슬러리 점도 변화 및 경화 문제를 해결하는 효과가 있다. 또한, 수세정 수산화리튬 제거 방식과 비교하여 전극의 충방전 용량의 손실이 없어 양극재의 성능 유지가 가능한 효과가 있다.

[0051] 본 발명의 다른 일 측면은,

[0052] 본 발명의 양극재 처리방법으로 제조되고, 잔존하는 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 0 내지 20%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재를 제공한다.

[0053] 수산화리튬(LiOH)과 달리 탄산리튬($Li_2CO_3$)은 슬러리 제조시 점도 변화, 응집, 경화 등의 문제를 야기하지 않는다. 따라서, 상기 문제점을 해결하기 위해 수산화리튬을 물을 포함하지 않고 탄소 성분을 갖는 카보네이트계 유기용매와 반응시켜 탄산리튬으로 전환하여, 양극재에 포함된 수산화리튬을 처리한 양극재를 제공한다.

[0054] 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 0%라는 것은 표면 수산화리튬이 모두 탄산리튬으로 전환되어 수산화리튬이 존재하지 않는 것을 의미한다. 보다 바람직하게는, 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 5 내지 15% 일 수 있다.

[0056] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 리튬 이차전지용 양극재는 저가의 카보네이트계 용매를 양극재와 반응시키는 간단한 공정 처리를 거쳐 제조되어 양극재 표면의 수산화리튬을 보다 안정한 탄산리튬으로 전환시켜 양전극 제조시 양극재에 포함된 수산화리튬이 야기하는 슬러리 점도 변화 및 경화 문제를 해결하는 효과가 있다. 또한, 수세정 수산화리튬 제거 방식 처리되어 제조된 경우와 비교하여 전극의 충방전 용량의 손실이 없어 양극재의 성능 유지가 가능한 효과가 있다.

[0058] 본 발명의 다른 일 측면은,

[0059] 본 발명의 양극재 처리방법으로 양극재를 처리하는 단계; 및 상기 처리된 양극재를 용매 내에서 도전재 및 바인더와 혼합하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리 제조방법을 제공한다.

[0061] 본 발명의 양극 슬러리 제조방법은 본 발명의 양극재 처리방법으로 양극재를 처리하는 단계를 포함한다.

[0062] 수산화리튬은 분말 상태의 양극재를 바인더, 도전재와 혼합한 슬러리를 집전체에 도포하여 양전극을 만드는 과정에서, 슬러리의 균일한 도포와 관련되는 슬러리의 점도, 경화 등에 영향을 미친다. 구체적으로 양극재에 포함된 수산화리튬은 바인더로 사용되는 PVDF의 축합 반응에 영향을 미쳐 슬러리 점도 변화, 응집, 조기 경화 등을 유발한다. 이는 전극 및 이를 채용하는 전지의 불량 요인이 될 수 있다.

[0063] 다만, 수산화리튬(LiOH)과 달리 탄산리튬($Li_2CO_3$)은 슬러리 제조시 점도 변화, 응집, 경화 등의 문제를 야기하지 않는다. 따라서, 상기 문제점을 해결하기 위해 수산화리튬을 물을 포함하지 않고 탄소 성분을 갖는 카보네이트계 유기용매와 반응시켜 탄산리튬으로 전환하여, 양극재에 포함된 수산화리튬을 처리하는 방법을 제공한다. 카보네이트 유기 용매 중 하나인 디메틸카보네이트(DMC)와 수산화리튬의 반응을 통한 탄산리튬으로의 전환 과정은 다음의 반응식으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] $2LiOH + CH_3OCO_2CH_3$ (DMC) → $C_2H_5OH + H_2O + LiOCO_2Li$ ($Li_2CO_3$)

[0067] 본 발명의 양극 슬러리 제조방법은 상기 처리된 양극재를 용매 내에서 도전재 및 바인더와 혼합하는 단계를 포함한다.

[0068] 합성된 분말 상태의 양극재를 도전재 및 바인더와 혼합해 양극 제조를 위한 양극 슬러리를 형성한다. 도전재는 양극재 입자 간의 전자 전도성을 높임으로써 전극 반응 속도를 향상시키는 역할을 한다. 바인더는 양극재 입자 간의 결착력 및 양극재 입자와 양극 슬러리가 도포되는 집전체 사이의 결착력을 확보하기 위한 목적으로 사용된다. 집전체는 충방전 중에 발생한 전자의 흐름을 모아서 외부 도선과 연결시켜주는 역할을 한다. 최종적 제조된 양극 슬러리는 집전체에 도포하여 양전극을 제조하는데 사용된다.

[0070] 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)일 수 있다.

[0071] 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 양극재 입자 및 도전재에 대한 분산성과 결착력이 우수할 뿐 아니라, 유기 전해액에 대한 내산화성, 전기화학적 산화 환원 안정성이 우수하여 리튬 이차전지용 바인더로 사용될 수 있다.

[0072] 양극재 분말에 포함된 수산화리튬은 고분자 바인더로 사용된 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 축합반응에 영향을 미쳐 양극 슬러리의 점도를 변화시키고 응집 및 경화가 일어나게 한다. 수산화리튬을 탄산리튬으로 전환시키는 처리한 양극재 분말로 양극 슬러리를 제조하는 경우에는 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 사용하여도 슬러리 점도 변화, 경화 등의 문제가 생기지 않는 장점이 있다.

[0074] 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 일 수 있다.

[0075] N-메틸-2-피롤리돈(NMP)은 내열성이 우수하고 화학적으로 안정하며 용해도가 높은 강한 극성을 갖는 용매이다. 다양한 화학 반응의 매체로 유용하며, 리튬 이온배터리의 전극 제조에도 주로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 바인더와 함께 사용될 수 있다.

[0077] 상기 양극재 처리방법은 양극재를 카보네이트계 용매와 혼합한 후 가열하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 가열은 양극재에 포함된 수산화리튬과 카보네이트계 용매의 반응성을 증가시켜, 수산화리튬의 탄산리튬 전환율을 증가시키는 역할을 한다.

[0079] 상기 가열은 30 내지 100 ℃ 에서 수행될 수 있다. 바람직하게는 50 내지 70 ℃ 에서 수행될 수 있다. 상기 가열 온도가 30℃ 미만인 경우 수산화리튬의 탄산리튬으로의 전환이 충분히 수행되지 않는 문제점이 있고, 100℃를 초과하는 경우 용매가 끓는 문제점이 있다. 또한, 가열 온도가 50℃ 미만인 경우 용매에 따라 반응 시간이 오래 걸리는 문제점이 있고, 70℃를 초과하는 경우 DMC 등 끓는 점이 낮은 용매의 경우 증발이 일어나는 문제점이 있다.

[0081] 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 슬러리 제조방법은 저가의 카보네이트계 용매를 양극재와 반응시키는 간단한 양극재 처리 공정을 통해 양극재 표면의 수산화리튬을 보다 안정한 탄산리튬으로 전환시켜 양전극 제조시 양극재에 포함된 수산화리튬이 야기하는 슬러리 점도 변화 및 경화 문제를 해결 가능한 효과가 있다. 슬러리 경시 점도 안정성이 개선되어 제조된 전극 특성의 산포가 줄어들고 불량 발생이 억제된다. 전지 구동시 전류 불균일한 분산으로 인한 발열 및 발화의 원인이 되는 응집이 감소한다. 또한, 수세정 수산화리튬 제거 방식으로 양극재를 처리한 경우와 비교하여 전극의 충방전 용량의 손실이 없어 양극재의 성능 유지가 가능한 효과가 있다.

[0083] 본 발명의 또 다른 일 측면은,

[0084] 상기 양극 슬러리 제조방법으로 제조되고, 양극재 내에 잔존하는 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 0 내지 20% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 슬러리를 제공한다.

[0085] 수산화리튬(LiOH)과 달리 탄산리튬($Li_2CO_3$)은 슬러리 제조시 점도 변화, 응집, 경화 등의 문제를 야기하지 않는다. 따라서, 상기 문제점을 해결하기 위해 수산화리튬을 물을 포함하지 않고 탄소 성분을 갖는 카보네이트계 유기용매와 반응시켜 탄산리튬으로 전환하여, 양극재에 포함된 수산화리튬을 처리하여 제조된 양극슬러리를 제공한다.

[0086] 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 0%라는 것은 표면 수산화리튬이 모두 탄산리튬으로 전환되어 수산화리튬이 존재하지 않는 것을 의미한다. 보다 바람직하게는, 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 비가 중량 비로 5 내지 15% 일 수 있다.

[0088] 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 리튬 이차전지용 양극 슬러리는 저가의 카보네이트계 용매를 양극재와 반응시키는 간단한 공정 처리 단계를 포함하여 제조되어 양극재 표면의 수산화리튬을 보다 안정한 탄산리튬으로 전환시켜 양전극 제조시 양극재에 포함된 수산화리튬이 야기하는 슬러리 점도 변화 및 경화 문제를 해결하는 효과가 있다. 또한, 수세정 수산화리튬 제거 방식의 양극재 처리 단계를 거친 경우와 비교하여 전극의 충방전 용량의 손실이 없어 양극재의 성능 유지가 가능한 효과가 있다.

[0090] 이하 본 발명을 실시예, 비교예 및 실험예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예, 비교예 및 실험예는 구체적인 설명을 위한 예시적인 기재일 뿐, 이에 의하여 본 발명의 권리범위가 한정되어 해석되는 것을 의도하는 것은 아니다.

[0092] **<실시예1>** 카보네이트계 유기용매 반응 처리한 양극재를 포함하는 슬러리

[0093] LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 양극재 분말 10g을 슬러리와 혼합 전에 카보네이트계 유기용매를 이용해 잔류 수산화리튬 제거를 위한 처리를 하였다. 에탄올 10g과 디메틸카보네이트 1g을 혼합하고, 마그네틱 교반기를 사용해 교반하였다. 여기에 LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 양극재 분말 10g을 첨가하여 교반을 지속하고, 디메틸카보네이트와 양극재 표면 수산화리튬의 반응을 위해 60℃로 가열 후 온도를 유지하였다. 약 30분간 교반 후 양극재 분말을 침전시키고 상등액은 제거하였다. 세정을 위해 에탄올을 투입하고 10분간 교반 후 다시 양극재를 침전시키고 상등액을 제거하였다. 80℃에서 오븐에서 건조하였다.

[0095] 상기 처리한 양극재를 PVDF(Polyvinylidene fluoride, 폴리비닐리덴 플루오라이드) 바인더를 NMP(N-메틸-2-피롤리돈, N-Methyl-2-pyrrolidone) 용매에 용해시키고 도전재인 카본 블랙(Acetylene black) 을 분산한 슬러리에 혼합하고 초음파로 분산시켰다. 슬러리에서의 양극재, PVDF, 도전재의 중량비가 90:5:5가 되도록 하였다.

[0097] **<실시예2>**

[0098] 상기 실시예 1의 양극재 처리방법에서 반응 온도를 50℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 양극재 처리방법과 동일하게 양극재를 처리하였다.

[0100] **<실시예3>**

[0101] 상기 실시예 1의 양극재 처리방법에서 반응 온도를 70℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 양극재 처리방법과 동일하게 양극재를 처리하였다.

[0103] **<실시예4>**

[0104] 상기 실시예 1의 양극재 처리방법에서 카보네이트계 유기용매로 에틸메틸카보네이트를 사용하고 반응 온도를 50

℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 양극재 처리방법과 동일하게 양극재를 처리하였다.

[0106] **<실시예5>**

[0107] 상기 실시예 1의 양극재 처리방법에서 카보네이트계 유기용매로 에틸메틸카보네이트를 사용하고 반응 온도를 70℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 양극재 처리방법과 동일하게 양극재를 처리하였다.

[0108]

[0109] **<실시예6>**

[0110] 상기 실시예 1의 양극재 처리방법에서 카보네이트계 유기용매로 디에틸카보네이트를 사용하고 반응 온도를 70℃로 한 것을 제외하고는 실시예 1의 양극재 처리방법과 동일하게 양극재를 처리하였다.

[0112] **<비교예1>** 전처리하지 않은 양극재를 포함하는 슬러리

[0113] 아무 처리하지 않은 LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 양극재 분말 10g을, PVDF(Polyvinylidene fluoride, 폴리비닐리덴 플루오라이드) 바인더를 NMP(N-메틸-2-피롤리돈, N-Methyl-2-pyrrolidone) 용매에 용해시키고 도전재인 카본 블랙(Acetylene black) 을 분산한 슬러리에 혼합하고 초음파로 분산시켰다. 슬러리에서의 양극재, PVDF, 도전재의 중량비가 90:5:5가 되도록 하였다.

[0115] **<비교예2>** 수세정 처리한 양극재를 포함하는 슬러리

[0116] LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 양극재 분말 10g을 20cc 증류수에 혼합하여 상온에서 10분간 교반하여 세정하였다. 양극재 분말을 여과한 뒤 건조하였다.

[0118] 상기 처리한 양극재를, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매에 용해시키고 도전재인 카본 블랙(Acetylene black)을 분산한 슬러리에 혼합하고 초음파로 분산시켰다. 슬러리에서의 양극재, PVDF, 도전재의 중량비가 90:5:5가 되도록 하였다.

[0120] **<실험예1>**

[0121] 실시예1에서 양극재 전처리 전 및 전처리 후 슬러리 혼합 전의 양극재에 대하여 X선회절법(XRD)을 이용해 전처리 과정에서 표면 잔류 수산화 리튬이 탄산리튬으로 전환되었는지 여부를 확인하였다. 그 결과를 도 1에 도시하였다.

[0123] 상기 도1을 살펴보면, 도1(좌)는 전처리 전 양극재, 도1(중)은 전처리 후 슬러리 혼합 전의 양극재, 도1(우)는 탄산리튬의 XRD 데이터이다. 유기용매와 반응시키는 전처리 후의 양극재 XRD 데이터가 탄산리튬 XRD 데이터와 동일한 것이 확인되었다. 이를 통해 본 발명이 제시한 공정을 통해 수산리튬을 탄산리튬으로 전환시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0125] **<실험예 2>**

[0126] 카보네이트계 유기용매와의 반응을 통한 양극재 처리 과정에서 양극재에 포함된 수산화리튬이 탄산리튬으로 효과적 전환되는지 확인하기 위해, 카보네이트계 유기용매의 종류와 반응 온도를 달리한 실시예 2 내지 6의 양극재 처리한 후 양극재에 포함된 수산화리튬과 탄산리튬 간의 중량 비를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[0128] [표1]

| | 수산화리튬/탄산리튬 ($LiOH/Li_2CO_3$) 중량비 |
|---|---|
| 실시예2 | 6.5% |
| 실시예3 | 4.8% |
| 실시예4 | 8.9% |
| 실시예5 | 7.2% |
| 실시예6 | 11.5% |

[0129]

[0130] 상기 표 1에 도시된 바와 같이, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디에틸카보네이트와 같은 카보네이트계 유기용매를 50 내지 70℃ 에서 30분 동안 반응 처리한 결과, 모두 탄산리튬에 대한 수산화리튬의 중량비가 12% 내로 측정되어 수산화리튬이 탄산리튬으로 효과적으로 전환된 것이 확인되었다.

[0132] **<실험예3>** 양극재를 포함한 슬러리 점도 안정성 평가

[0133] 슬러리 점도 안정성을 확인하기 위해, 실시예1, 비교예 1의 슬러리 50cc를 50도의 핫플레이트 위에 두어 가열하며 5분 간격으로 점도를 측정하였다. 그 결과를 도2에 도시하였다.

[0135] 상기 도2를 살펴보면, 비교예1의 슬러리의 점도가 시간에 따라 크게 변하는 반면, 실시예1에서는 슬러리 점도가 안정하게 유지되었다. 이는, 리튬 이차 전지의 양전극을 제조하는 경우 양극재 도포용 슬러리의 경시 점도 안정성이 실시예1의 처리를 통해 크게 개선됨을 보여준다.

[0137] **<실험예4>** 양극재를 포함한 슬러리 보관 안정성 평가

[0138] 슬러리 보관 안정성을 확인하기 위해, 실시예1 및 비교예 1의 슬러리 50cc를 50도의 핫플레이트 위에 15분간 놔둔 후 경화 여부를 확인하였다. 그 결과는 도3에 도시하였다.

[0140] 상기 도3에서 실시예1은 좌측, 비교예1은 우측에 위치한다. 상기 도 3에 따르면, 실시예1의 경우 여전히 균일한 분산 및 적절한 점도의 상태를 보이는 반면, 비교예의 슬러리는 경화가 진행됨을 알 수 있다. 이는 표면 잔류 수산화리튬로 인한 바인더로 사용된 PVDF의 축합반응에 따른 결과로 보인다. 본 발명의 실시예1의 양극재 슬러리의 보관 안정성이 비교예1에 비해 향상됨을 알 수 있다.

[0142] **<실험예5>** 양극재를 포함한 슬러리 도포 상태 평가

[0143] 슬러리 도포 상태 평가를 위해, 실시예1 및 비교예 1의 양극재 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포하였다. 도포양은 20~25 mg/cm2으로 조절하였다. 그 결과는 도 4에 도시하였다.

[0145] 상기 도4에서 실시예1은 좌측, 비교예1은 우측 그림에 해당한다. 상기 도 4를 살펴보면, 초음파 분산시 발생한 열에 의해 비교예의 슬러리는 작은 응집이 다량 발생하여 도포 막 상태가 균일하지 않다. 반면에, 실시예1의 경우 응집이 없는 매끄러운 도포 막 상태를 나타낸다. 실시예1의 양극재는 도포시 응집 발생이 억제됨이

확인된다. 도포 막에 발생한 응집은 전지를 구동하는 경우 전류의 불균일한 분산으로 발열 및 발화를 야기할 수 있다. 따라서, 실시예1의 전처리를 통해 전지의 안정성이 향상됨을 확인할 수 있다.

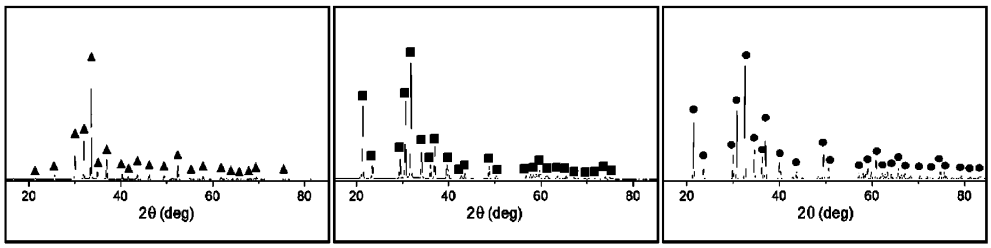
[0147] **<실험예6>** 양극재를 적용한 전극 성능 평가

[0148] 실시예1, 비교예 1 및 2의 슬러리 양극재 성능 평가를 위해, 양극재 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포하였다. 도포하는 양은 20~25 mg/cm2으로 조절하였다. 이를 진공 건조 후 사용하여 CR2032형 코인셀을 제작하였다. 대극으로는 0.3 mm 두께의 리튬 호일을 사용하였고, 전해질은 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트가 3:3:4의 부피 비로 혼합된 용매에 1 몰농도의 LiPF6가 용해된 용액을 사용하였다. 제작된 코인셀은 약 10시간의 에이징 후 0.2C의 구동 율속으로 3.0~4.3V 범위에서 충방전 테스트하였다. 그 결과를 도5에 도시하였다.

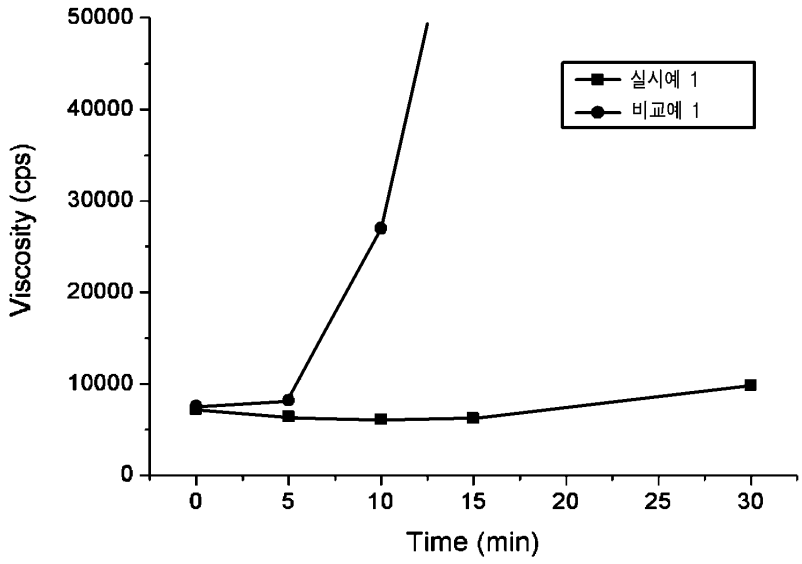
[0150] 상기 도5를 살펴보면, 수세정 처리한 비교예2의 경우 전지 용량이 크게 떨어지는 것으로 나타난다. 반면, 실시예1은 아무 처리하지 않은 비교예1과 거의 유사한 충방전 성능을 보인다. 따라서, 본 발명의 실시예1의 경우 수세정 처리한 비교예2와 달리 양극재의 성능 저하 없이 표면 잔류 수산화리튬 제거가 가능함을 알 수 있다.

## 도면

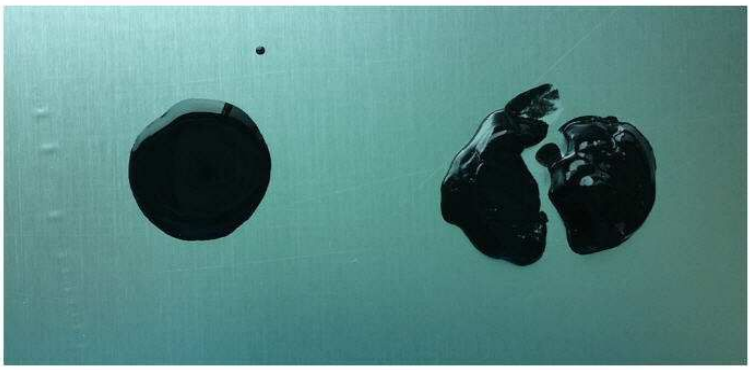
### 도면1




### 도면2

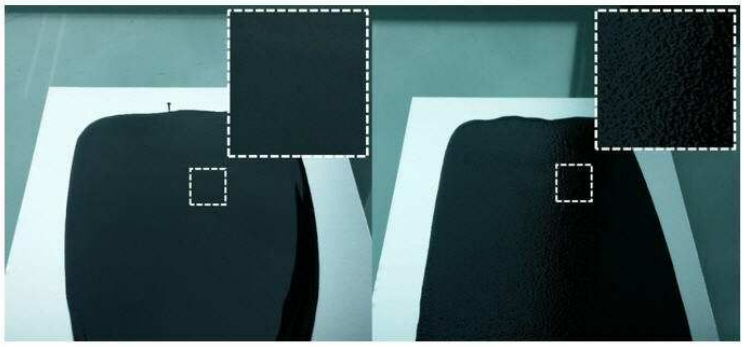


도면3



실시예 1　　비교예 1

도면4



실시예 1　　비교예 1

도면5

