



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0136763
(43) 공개일자 2019년12월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
C01G 53/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/006 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-0062893
- (22) 출원일자 2018년05월31일
심사청구일자 2019년04월04일
- (71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
- (72) 발명자
차민아
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
- 현장석
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
- (74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체, 이의 제조방법, 이로부터 형성된 리튬이차전지용 니켈계 활물질 및 이를 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지

(57) 요약

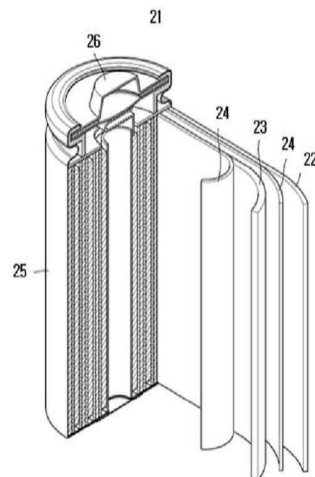
탭 밀도가 2.0 g/cc 이상인 하기 화학식 1로 표시되는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체, 이의 제조방법, 이로부터 형성된 리튬이차전지용 니켈계 활물질 및 이를 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지를 제공한다.

<화학식 1>



여기서, M은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M'는 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 불소(F), 바륨(Ba)또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 53/04 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

C01P 2006/11 (2013.01)

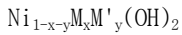
명세서

청구범위

청구항 1

탭 밀도가 2.0 g/cc 이상인 하기 화학식 1로 표시되는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체:

<화학식 1>



여기서, M은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M'는 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 불소(F), 바륨(Ba)또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 $0.05 \leq x \leq 0.2$ 인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 또는 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 인 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체.

청구항 4

히드록시기(OH) 함유 화합물, 암모니아(NH₃) 함유 화합물, 니켈(Ni) 함유 화합물 및 금속(M) 함유 화합물을 회분식 반응기에 투입하여 반응시키는 단계를 포함하고,

상기 히드록시기(OH) 함유 화합물 및 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 몰 농도비는 1:5 내지 1:20인,

하기 화학식 1로 표시되는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법:

<화학식 1>



여기서, M은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M'는 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 불소(F), 바륨(Ba)또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$ 이고, $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 히드록시기(OH) 함유 화합물은 NaOH 또는 KOH이고, 상기 암모니아(NH₃) 함유 화합물은 암모니아 수용액(NH₄OH), 황산암모늄((NH₄)₂SO₄), 질산암모늄(NH₄NO₃) 또는 제1 인산암모늄((NH₄)₂HPO₄)인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 제1 금속(M) 함유 화합물은 황산망간, 질산망간, 염화망간, 불화망간, 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트 및 불화코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 반응 혼합물의 pH는 10 내지 12인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 반응 혼합물의 교반동력은 0.5 내지 6 kW/m²인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 니켈계 활물질 전구체의 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상인, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 항의 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어진, 리튬이차전지용 니켈계 활물질.

청구항 11

제10항의 리튬이차전지용 니켈계 활물질을 포함하는 양극, 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하는, 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체, 이의 제조방법, 이로부터 형성된 리튬이차전지용 니켈계 활물질 및 이를 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재충전이 가능한 리튬이차전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하다. 상기 리튬이차전지의 양극에 포함되는 양극활물질은 리튬함유 금속산화물이 통상적으로 사용된다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈(Ni) 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물이 사용될 수 있으며, 이중 Ni을 많이 함유한 Ni 고함유 양극활물질의 경우, 기존의 리튬코발트 산화물과 비교하여 고용량의 전지를 구현할 수 있다는 점에서 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 그러나, Ni 고함유 리튬금속산화물은 Ni 함량이 높을수록 전구체 합성시 착화합물의 형성으로 인해 Ni 소모가 발생하고, 결국 원하는 전구체 조성을 얻지 못하고 이로 인해 전지의 효율 및 수명 특성이 저하되는 단점이 있다.

[0004] 상기 문제점을 해결하기 위하여, 반응기에 투입되는 금속원료에 Ni의 예상 소모량만큼을 추가로 투입하는 방법이 있으나, 이 경우 비용이 상승하고 발생한 니켈 착화합물이 반응시 발생한 폐수와 함께 버려져 환경 오염을 유발하는 문제가 발생한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 일 측면은 탭 밀도가 향상된 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체를 제공하는 것이다.
- [0006] 다른 측면은 상술한 니켈계 활물질 전구체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 또 다른 측면은 상술한 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어진 니켈계 활물질과 이를 함유한 양극을 포함한 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 일 측면에 따라, 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상인 하기 화학식 1로 표시되는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체가 제공된다.
- [0009] <화학식 1>
- [0010] $Ni_{1-x-y}M_xM'_y(OH)_2$
- [0011] 여기서, M은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물이고, M'는 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 불소(F), 바륨(Ba)또는 이들의 혼합물이고, $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.1$ 이다.
- [0012] 다른 측면에 따라, 히드록시기(OH) 함유 화합물, 암모니아(NH₃) 함유 화합물, 니켈(Ni) 함유 화합물 및 금속(M) 함유 화합물을 회분식 반응기에 투입하여 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 히드록시기(OH) 함유 화합물 및 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 몰 농도비는 1:5 내지 1:20인, 상기 화학식 1로 표시되는, 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체의 제조방법이 제공된다.
- [0013] 또 다른 측면에 따라, 상기 니켈계 활물질 전구체로부터 얻어진 리튬이차전지용 니켈계 활물질이 제공된다.
- [0014] 또 다른 측면에 따라, 상기 리튬이차전지용 니켈계 활물질을 포함하는 양극을 함유한 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 니켈계 활물질 전구체의 제조방법은 니켈 착화합물의 형성을 방지하고, 균일한 크기 및 향상된 탭 밀도를 갖는 전구체를 제공함으로써 이를 이용한 충방전 효율 및 수명 특성이 향상된 니켈 고풍유 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 예시적인 구현예에 따른 리튬이차전지의 모식도이다.
- <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- 21: 리튬전지 22: 음극
 - 23: 양극 24: 분리막
 - 25: 전지케이스 26: 캡 어셈블리

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체, 이의 제조방법, 이로부터 형성된 니켈계 활물질 및 이를 포함한 양극을 구비한 리튬이차전지에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이하는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0018] 일구현예에 따른 리튬이차전지용 니켈계 활물질 전구체는 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상인 하기 화학식 1로 표시되는 니켈계 활물질 전구체일 수 있다.
- [0019] <화학식 1>

- [0020] $Ni_{1-x-y}M_xM'y(OH)_2$
- [0021] 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속(M)은 코발트(Co) 및 망간(Mn)일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co) 또는 망간(Mn)일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co)일 수 있다.
- [0022] 상기 제2 금속(M')은 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 불소(F), 바륨(Ba) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0023] 일구현예에 따르면, 화학식 1에서 x는 0 내지 0.2일 수 있다. 예를 들어, x는 0.05 내지 0.2, 보다 더 구체적으로 0.15 내지 0.2일 수 있다.
- [0024] 일구현예에 따르면, 화학식 1에서 y는 0 내지 0.1일 수 있다. 예를 들어, y는 0.01 내지 0.1, 보다 더 구체적으로 0.01 내지 0.05일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 니켈계 활물질 전구체는 니켈(Ni)의 함량이 금속(M)의 함량에 비하여 클 수 있다. 예를 들어, 금속원료 중 니켈의 함량이 80% 이상일 수 있다. 이러한 Ni 고함유 전구체로부터 얻은 리튬금속산화물은 200mAh/g 이상의 고용량 발현이 가능한 장점이 있다. 이러한 니켈계 활물질 전구체의 구체적인 예로는 $Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)_2$, $Ni_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}(OH)_2$, $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 또는 $Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}(OH)_2$ 을 들 수 있다.
- [0026] 일구현예에 따르면, 상기 니켈계 활물질 전구체는 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상일 수 있다. 예를 들어, 니켈계 활물질 전구체는 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상, 3.0 g/cc 이하, 구체적으로 2.0 g/cc 이상 3.0 g/cc 이하, 보다 구체적으로 2.0 g/cc 이상 2.5 g/cc 이하 일 수 있다. 예를 들어, 니켈계 활물질 전구체는 탭 밀도가 2.0 초과, 2.5 g/cc 이하일 수 있다. 니켈계 활물질 전구체가 상기 범위의 탭 밀도를 가짐에 따라 이로부터 얻은 전극이 높은 전극밀도를 나타내며 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.
- [0027] 이하, 일구현예에 따른 니켈계 활물질 전구체의 제조방법을 살펴보기로 한다.
- [0028] 일구현예에 따른 하기 화학식 1로 표시되는 니켈계 활물질 전구체는 히드록시기(OH) 함유 화합물, 암모니아(NH₃) 함유 화합물, 니켈(Ni) 함유 화합물 및 금속(M) 함유 화합물을 회분식 반응기에 투입하여 반응시키는 단계를 포함하고, 상기 히드록시기(OH) 함유 화합물 및 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 몰 농도비를 1:5 내지 1:20로 조절하여 제조될 수 있다.
- [0029] <화학식 1>
- [0030] $Ni_{1-x-y}M_xM'y(OH)_2$
- [0031] 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속(M)은 코발트(Co) 및 망간(Mn)일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co) 또는 망간(Mn)일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co)일 수 있다.
- [0032] 상기 제2 금속(M')은 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 불소(F) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0033] 일구현예에 따르면, 화학식 1에서 x는 0 내지 0.2일 수 있다. 예를 들어, x는 0.05 내지 0.2, 보다 더 구체적으로 0.15 내지 0.2일 수 있다.
- [0034] 일구현예에 따르면, 화학식 1에서 y는 0 내지 0.1일 수 있다. 예를 들어, y는 0.01 내지 0.1, 보다 더 구체적으로 0.01 내지 0.05일 수 있다.
- [0035] 이러한 Ni 고함유 전구체로부터 얻은 리튬금속산화물은 200mAh/g 이상의 고용량 발현이 가능한 장점이 있다.
- [0036] 상기 전구체의 제조과정에서 사용되는 반응기는 회분식 반응기일 수 있다. 이러한 반응기는 연속식 반응기에 비해 반응기 안정화 시간이 불필요하며 작은 입도 분포를 갖는 전구체 입자를 얻을 수 있다. 또한, 상기 반응기 내 투입되는 히드록시기(OH) 함유 화합물과 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 상대 농도비를 제어함으로써 니켈 착화합물의 발생을 억제할 수 있고, 이로써 원료 손실 문제를 방지하고, 원하는 입도 분포 및 탭 밀도를 갖는 니켈

계 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

- [0037] 상기 니켈계 활물질 전구체의 제조방법에서, 히드록시기(OH) 함유 화합물은 pH 조절제일 수 있다. pH 조절제는 반응기 내부에서 금속이온의 용해도를 낮추어 금속이온이 수산화물로 석출되도록 하는 역할을 하며, 그 예로는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH) 등을 들 수 있다. 예를 들어 수산화나트륨(NaOH)을 사용할 수 있다. 상기 수산화나트륨의 함량은 0.01 내지 0.1 mol/L(M), 예를 들어 0.02 내지 0.08M 범위로 사용될 수 있다.
- [0038] 상기 니켈계 활물질 전구체의 제조방법에서, 암모니아(NH₃) 함유 화합물은 착화제일 수 있다. 착화제는 공침반응에서 침전물의 형성 반응 속도를 조절해주는 역할을 하며, 그 예로는 암모니아 수용액(NH₄OH), 황산암모늄((NH₄)₂SO₄), 질산암모늄(NH₄NO₃) 또는 제1 인산암모늄((NH₄)₂HPO₄) 등을 들 수 있다. 착화제의 함량은 통상적인 수준으로 사용될 수 있다. 일구현예에 따르면, 착화제는 예를 들어 암모니아수를 사용할 수 있다. 상기 암모니아수의 함량은 0.1 내지 1 mol/L(M), 예를 들어 0.2 내지 0.8M 범위로 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 니켈계 활물질 전구체의 구조 및 특성은 상기 히드록시기(OH) 함유 화합물 및 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 상대 몰 농도비에 영향을 받을 수 있다.
- [0040] 일구현예에 따르면, 상기 히드록시기(OH) 함유 화합물 및 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 몰 농도비는 1:2 내지 1:30일 수 있다. 예를 들어, 히드록시기(OH) 함유 화합물 및 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 몰 농도비는 1:5 내지 1:20일 수 있다. 예를 들어, 히드록시기(OH) 함유 화합물 및 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 몰 농도비는 1:8 내지 1:15일 수 있다. 반응기 내 투입되는 히드록시기(OH) 함유 화합물과 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 상대 농도비를 상기 범위 내로 제어함으로써 니켈 착화합물의 발생을 억제하고, 탭 밀도를 증가시키며 이로써 리튬이차전지의 효율 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0041] 상기 니켈계 활물질 전구체의 제조방법에서, 니켈(Ni) 함유 화합물 및 금속(M) 함유 화합물의 혼합 용액을 회분식 반응기 내부에 투입하면서 히드록시기(OH) 함유 화합물과 암모니아(NH₃) 함유 화합물의 염기성 용액 상에서 반응시켜 수산화물 형태의 전구체를 제조할 수 있다. 이 때, 혼합 용액의 투입 및 반응은 수득되는 니켈계 금속 전구체의 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상이 되는 수준까지 진행될 수 있다.
- [0042] 따라서, 상기 제조방법에 의해 제조된 니켈계 활물질 전구체는 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상일 수 있다. 예를 들어, 니켈계 활물질 전구체는 탭 밀도가 2.0 g/cc 이상, 3.0 g/cc이하, 구체적으로 2.0 g/cc 이상 3.0 g/cc 이하, 보다 구체적으로 2.0 g/cc 이상 2.5 g/cc 이하 일 수 있다. 예를 들어, 니켈계 활물질 전구체는 탭 밀도가 2.0 초과, 2.5 g/cc이하일 수 있다. 상기 제조방법에 의해 제조된 니켈계 활물질 전구체가 상기 범위의 탭 밀도를 가짐에 따라 이로부터 얻은 전극이 높은 전극밀도를 나타내며 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.
- [0043] 일구현예에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 니켈계 활물질 전구체는 입경(D50(μm))이 5 내지 25μm일 수 있다. 예를 들어, 상기 니켈계 활물질 전구체는 입경(D50(μm))이 8 내지 20μm일 수 있다. 니켈계 활물질 전구체의 입경이 상기 범위일 때, 니켈계 활물질 전구체에서 탭 밀도가 향상되며 리튬 이온의 이용이 용이해진다.
- [0044] 상기 니켈(Ni) 함유 화합물은 황산니켈, 질산니켈, 염화니켈 및 불화니켈로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 황산니켈일 수 있다.
- [0045] 상기 제1 금속(M) 함유 화합물은 황산망간, 질산망간, 염화망간, 불화망간, 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트 및 불화코발트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 황산코발트일 수 있다.
- [0046] 상기 니켈(Ni) 함유 화합물 및 제1 금속(M) 함유 화합물을 원하는 물비가 되도록 용매에 녹인 혼합 용액을 반응기에 투입할 수 있다.
- [0047] 상기 니켈계 활물질 전구체의 크기 및 특성은 반응 혼합물의 pH 및 교반속도에 영향을 받을 수 있다.
- [0048] 일구현예에 따르면, 상기 반응 혼합물의 pH는 10 내지 12일 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물의 pH는 10.5 내지 11.5일 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물의 pH는 10.8 내지 11.2일 수 있다. pH 범위를 상기 범위로 조절함으로써 원하는 크기 및 탭 밀도를 갖는 니켈계 활물질 전구체를 제조할 수 있다.
- [0049] 일구현예에 따르면, 상기 반응 혼합물의 교반동력은 0.5 내지 6 kW/m² 일 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물의

교반동력은 1 내지 5 kW/m² 일 수 있다. 예를 들어, 반응 혼합물의 교반동력은 2 내지 4 kW/m² 일 수 있다. 교반동력 범위를 상기 범위로 조절함으로써 원하는 크기 및 탭 밀도를 갖는 니켈계 활물질 전구체를 제조할 수 있다.

- [0050] 일구현예에 따른 니켈계 활물질 전구체를 이용하면 니켈계 활물질을 얻을 수 있다. 일구현예에 따른 니켈계 활물질은 예를 들어 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0051] [화학식 2]
- [0052] $Li_a(Ni_{1-x-y}M_xM'_y)O_2$
- [0053] 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co), 망간(Mn), 알루미늄(Al) 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속(M)은 코발트(Co) 및 망간(Mn)일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co) 또는 망간(Mn)일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속(M)은 코발트(Co)일 수 있다.
- [0054] 상기 제2 금속(M')은 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 칼슘(Ca), 티탄(Ti), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu), 아연(Zn), 갈륨(Ga), 스트론튬(Sr), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 바륨(Ba), 불소(F) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0055] 일구현예에 따르면, 화학식 2에서, a는 1 내지 1.3일 수 있다. 예를 들어, a는 1일 수 있다. 일구현예에 따르면, 화학식 2에서 x는 0 내지 0.2일 수 있다. 예를 들어, x는 0.05 내지 0.2, 보다 더 구체적으로 0.15 내지 0.2일 수 있다.
- [0056] 일구현예에 따르면, 화학식 1에서 y는 0 내지 0.1일 수 있다. 예를 들어, y는 0.01 내지 0.1, 보다 더 구체적으로 0.01 내지 0.05일 수 있다.
- [0057] 이러한 Ni 고함유 리튬금속산화물은 200mAh/g 이상의 고용량 발현이 가능한 장점이 있다.
- [0058] 이러한 니켈계 활물질은 예를 들어, $LiNi_{0.85}Co_{0.15}O_2$, $LiNi_{0.85}Co_{0.1}Al_{0.05}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 또는 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ 일 수 있다.
- [0059] 일구현예에 따른 니켈계 활물질 전구체를 이용하여 니켈계 활물질을 제조하는 과정을 살펴 보면 다음과 같다.
- [0060] 리튬 전구체 및 니켈계 활물질 전구체를 일정 몰비로 혼합하고 이를 600 내지 800°C에서 1차 열처리(저온 열처리)하는 것을 포함하여 니켈계 활물질을 제조할 수 있다.
- [0061] 상기 리튬 전구체는 예를 들어 수산화리튬, 플루오르화리튬, 탄산리튬, 또는 그 혼합물을 사용한다. 리튬 전구체와 니켈계 활물질 전구체의 혼합비는 예를 들어 상기 화학식 2의 니켈계 활물질을 제조할 수 있도록 화학양론적으로 조절된다.
- [0062] 상기 혼합은 건식 혼합일 수 있고, 믹서 등을 이용하여 실시할 수 있다. 건식 혼합은 밀링을 이용하여 실시할 수 있다. 이 때 밀링 조건을 살펴 보면, 출발물질로 사용한 전구체의 미분화 등과 같은 변형이 거의 없도록 실시한다. 이를 위해서는 니켈계 활물질 전구체와 혼합되는 리튬 전구체의 크기를 미리 제어하는 과정이 필요하다. 리튬 전구체의 크기(평균입경)는 5 내지 15μm, 예를 들어 약 10μm 범위일 수 있다. 이러한 크기를 갖는 리튬 전구체를 니켈계 활물질 전구체와 300 내지 3,000 rpm으로 밀링을 실시하면 목적하는 혼합물을 얻을 수 있다.
- [0063] 상술한 밀링 과정에서 믹서 내부 온도가 30°C 이상으로 올라가는 경우에는 믹서 내부 온도를 상온(25°C) 범위로 유지할 수 있도록 냉각 과정을 거칠 수 있다.
- [0064] 상기 저온 열처리는 산화성 가스 분위기하에서 실시된다. 상기 산화성 가스 분위기는 산소 또는 공기와 같은 산화성 가스를 이용하며, 예를 들어 상기 산화성 가스는 산소 또는 공기 10 내지 20 부피%와 불활성가스 80-90 부피%로 이루어진다.
- [0065] 저온 열처리는 리튬 전구체 및 니켈계 활물질 전구체의 반응이 진행되면서 치밀화온도 이하의 범위에서 실시하는 것이 적절하다. 여기에서 치밀화온도는 결정화가 충분히 이루어져 활물질이 낼 수 있는 충전용량을 구현할 수 있는 온도를 의미한다.
- [0066] 저온 열처리는 예를 들어 600 내지 800°C, 구체적으로 650 내지 800°C에서 실시된다. 저온 열처리 시간은 열처

리 온도 등에 따라 가변적이지만 예를 들어 3 내지 10시간 동안 실시한다.

- [0067] 니켈계 활물질 이차 입자는 배기를 억제하고 산화성 가스 분위기에서 2차 열처리(고온 열처리)하는 것을 거칠 수 있다. 고온 열처리는 예를 들어 700 내지 900℃에서 실시된다. 고온 열처리 시간은 고온 열처리 온도 등에 따라 가변적이지만 예를 들어 3 내지 10시간 동안 실시할 수 있다.
- [0068] 이러한 제조방법에 따라 얻은, 일구현예에 따른 니켈계 활물질은 니켈계 활물질 전구체의 구조 및 특성을 그대로 포함할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 니켈계 활물질은 상술한 구조를 가짐으로써 동일한 조성을 갖는 일반적인 니켈계 활물질과 비교하여 용량 및 수명 특성을 안정적으로 구현할 수 있다.
- [0070] 이하, 일구현예에 따른 니켈계 활물질을 포함한 양극, 음극, 리튬염 함유 비수전해질, 및 세퍼레이터를 갖는 리튬이차전지의 제조방법을 기술하기로 한다.
- [0071] 양극 및 음극은 집전체상에 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물을 각각 도포 및 건조하여 제작된다.
- [0072] 상기 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 상기 양극 활물질로서 일구현예에 따른 양극 활물질을 이용한다.
- [0073] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 활물질의 총중량 100중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0074] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.
- [0076] 바인더, 도전제 및 용매는 통상적인 수준이다.
- [0077] 상기 양극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 집착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0078] 이와 별도로 음극 활물질, 바인더, 도전제, 용매를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 준비한다. 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질이 사용된다. 상기 음극 활물질의 비제한적인 예로서, 흑연, 탄소와 같은 탄소계 재료, 리튬 금속, 그 합금, 실리콘 옥사이드계 물질 등을 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 바인더는 음극 활물질의 총중량 100중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예는 양극과 동일한 종류를 사용할 수 있다.
- [0080] 도전제는 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 5 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.
- [0081] 상기 용매의 함량은 음극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 음극 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.
- [0082] 상기 도전제 및 용매는 양극 제조시와 동일한 종류의 물질을 사용할 수 있다.
- [0083] 상기 음극 집전체로는, 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등

으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0084] 상기 과정에 따라 제작된 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재한다.
- [0085] 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 인 것을 사용한다. 구체적인 예로서, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 폴리머; 또는 유리섬유로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 세퍼레이터를 겸할 수도 있다.
- [0086] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0087] 상기 비수 전해액으로는, 비제한적인 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소란, N,N-포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0088] 상기 유기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 등이 사용될 수 있다. 상기 무기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등이 사용될 수 있다.
- [0089] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 비제한적인 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르복실산 리튬, 테트라페닐 붕산 리튬 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0090] 도 1은 일구현예에 따른 리튬이차전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 단면도이다.
- [0091] 도 1을 참조하면, 리튬이차전지 (21)는 양극 (23), 음극 (22) 및 세퍼레이터(24)를 포함한다. 상술한 양극 (23), 음극 (22) 및 세퍼레이터 (24)가 와인딩되거나 접혀서 전지 케이스 (25)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 케이스 (25)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리 (26)로 밀봉되어 리튬이차전지 (21)가 완성된다. 상기 전지 케이스 (25)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬이차전지 (21)는 대형 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬이차전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [0092] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다. 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지 팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트 폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0093] 또한, 상기 리튬 이차 전지는 고온에서 저장 안정성, 수명특성 및 고출 특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있다.
- [0094] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 한정되는 것이 아니다.
- [0095] **제조예 1: 니켈계 활물질 전구체의 제조**
- [0096] 후술하는 공침법을 통해 니켈계 활물질 전구체($\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$)를 합성하였다. 니켈계 활물질 전구체를 형성하는 금속원료로서 황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 및 황산코발트($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 8.5:1.5 몰비가 되도록 용매인 증류수에 녹인 혼합 용액을 준비하였다. 또한, 착화합물 형성을 위해 암모니아수(NH_4OH)와 침전제로서 수산화나트륨(NaOH)을 준비하였다. 상기 제조과정을 구체적으로 기술하면 하기와 같다.

- [0097] 먼저, 질소 가스를 유입하고 암모니아수 희석액이 담겨 있는 회분식(batch) 반응기에 금속원료(황산니켈 및 황산코발트의 혼합용액) 및 암모니아수(NH₄OH)를 투입하였다. 이때, 반응기 내 암모니아수 농도는 0.8 mol/L(M)가 되도록 하였다. 이어서 수산화나트륨(NaOH) 0.04 mol/L(M)을 pH 조절기에 의해 투입한 후, 반응 혼합물을 4 kW/m²로 교반하면서 약 50℃에서 약 13시간 동안 반응을 실시하였다. 이때 반응기의 pH는 11이 되도록 하였다.
- [0098] 그 후, 반응기 내의 슬러리 용액을 여과 및 고순도의 증류수로 세척 후, 150℃의 열풍 오븐에서 24 시간 동안 건조하여 니켈계 활물질 전구체(Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂) 제조하였다.
- [0099] **제조예 2: 니켈계 활물질 전구체의 제조**
- [0100] 제조예 1에서 반응기 내 암모니아수 농도를 (NH₃(aq)) 0.8 mol/L(M) 대신 0.4 mol/L(M)가 되도록 암모니아수를 투입한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂) 제조하였다.
- [0101] **제조예 3: 니켈계 활물질 전구체의 제조**
- [0102] 제조예 1에서 반응기 내 암모니아수(NH₃(aq)) 농도가 0.8 mol/L(M) 대신 0.2 mol/L(M)가 되도록 암모니아수를 투입한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂) 제조하였다.
- [0103] **비교제조예 1: 니켈계 활물질 전구체의 제조**
- [0104] 제조예 1에서 수산화나트륨(NaOH)을 투입하지 않은 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂) 제조하였다.
- [0105] **비교제조예 2: 니켈계 활물질 전구체의 제조**
- [0106] 제조예 1에서 반응기 내 암모니아수(NH₃(aq)) 농도가 0.8 mol/L(M) 대신 0.6 mol/L(M)가 되도록 암모니아수를 투입하고, 수산화나트륨(NaOH) 0.04 mol/L(M) 대신 0.02 mol/L(M)를 투입한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂) 제조하였다.
- [0107] **비교제조예 3: 니켈계 활물질 전구체의 제조**
- [0108] 제조예 1에서 반응기 내 암모니아수(NH₃(aq)) 농도가 0.8 mol/L(M) 대신 0.13 mol/L(M)가 되도록 암모니아수를 투입한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법으로 니켈계 활물질 전구체(Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂) 제조하였다.
- [0109] **실시예 1: 니켈계 활물질의 제조**
- [0110] 제조예 1에 따른 니켈계 활물질 전구체(Ni_{0.85}Co_{0.15}(OH)₂) 및 수산화리튬(LiOH)을 건식으로 1:1 몰비로 혼합하고 이를 산소 분위기에서 약 700℃에서 6시간 동안 열처리를 실시하였다. 그 후, 공기 분위기에서 약 800℃에서 6시간 동안 2차 열처리를 실시하여 니켈계 활물질(LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂)를 제조하였다.
- [0111] **실시예 2: 니켈계 활물질의 제조**
- [0112] 제조예 1의 니켈계 활물질 전구체 대신 제조예 2의 니켈계 활물질 전구체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 니켈계 활물질을 제조하였다.
- [0113] **실시예 3: 니켈계 활물질의 제조**
- [0114] 제조예 1의 니켈계 활물질 전구체 대신 제조예 3의 니켈계 활물질 전구체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 니켈계 활물질을 제조하였다.
- [0115] **비교예 1 내지 3: 니켈계 활물질의 제조**
- [0116] 제조예 1의 니켈계 활물질 전구체 대신 각각 비교제조예 1 내지 3의 니켈계 활물질 전구체를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 니켈계 활물질을 제조하였다.
- [0117] **평가예 1: 니켈 착화합물 생성 여부 평가**
- [0118] 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 3에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체에 대하여 청색을 나타내는 니켈 착화합물의 생성 여부를 육안으로 평가하였다. 이의 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	상대 농도비 (OH 함유 화합물:NH ₃ 함유 화합물)	착화합물 생성 여부
제조예 1	1:20	생성 안됨 (무색)
제조예 2	1:10	생성 안됨 (무색)
제조예 3	1:5	생성 안됨 (무색)
비교제조예 1	0	다수 생성됨(진한 청색)
비교제조예 2	1:30	약간 생성됨(엷은 청색)
비교제조예 3	1:3.25	생성 안됨 (무색)

[0120] 표 1에 나타난 바와 같이, 제조예 1 내지 3에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체의 경우 니켈 착화합물이 생성되지 않은 것을 알 수 있다. 그러나, 비교제조예 1 내지 2의 니켈계 활물질 전구체의 경우 니켈 착화합물이 생성되었으며, 특히 비교제조예 1의 경우 다수의 니켈 착화합물이 생성되었다.

[0121] **평가예 2: 전구체의 입경 평가**

[0122] 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 3에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체에 대하여 입경 분석을 실시하였다. 니켈계 활물질 전구체의 입경은 입자 크기 분석기(USA)를 이용하여 평가하였다. 입경(D50(μm)) 결과를 표 2에 나타내었다. 여기서 D50(μm)은 입자의 입경을 측정하여 작은 입자부터 부피를 누적할 경우 50%에 해당하는 입경을 의미한다.

[0123] (입경분포 = (D90-D10) / D50 의 값으로 계산하였음)

표 2

구분	D50(μm)	입경 분포
제조예 1	12.5	0.70
제조예 2	11.0	0.65
제조예 3	10.4	0.75
비교제조예 1	14.9	1.05
비교제조예 2	13.6	0.80
비교제조예 3	4.5	1.71

[0125] 표 2에 나타난 바와 같이, 제조예 1내지 3의 니켈계 활물질 전구체는 균일한 입경을 나타냈으며, 비교제조예 1의 경우와 비교하여 좁은 입경 분포를 갖는 것을 알 수 있다.

[0126] **평가예 3: 니켈 함량 및 전구체의 탭 밀도 평가**

[0127] 제조예 1 내지 3 및 비교제조예 1 내지 3에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체에 대하여 니켈 함량 및 탭 밀도를 평가하였다. 니켈 함량은 ICP질량 분석법을 이용하여 측정하였다. 탭 밀도는 100cc 메스실린더에 50cc의 니켈계 활물질 전구체 분말을 채운 후 매초 마다 3mm의 높이를 왕복시키는 탭핑(tapping)을 1000회 수행한 후, 질량을 부피로 나누어 측정하였다.

[0128] 상기 방법으로 측정된 니켈 함량 및 전구체 탭 밀도에 대한 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

구분	니켈(Ni) 함량 (%)	탭 밀도 (g/cc)
제조예 1	84.25	2.02
제조예 2	84.35	2.14
제조예 3	84.35	2.16
비교제조예 1	83.60	1.94
비교제조예 2	84.12	1.98
비교제조예 3	84.37	1.85

[0130] 표 3에 나타난 바와 같이, 니켈계 활물질 전구체 모두에 대하여 니켈(Ni) 함량은 80% 이상인 것으로 나타났다.

다만, 탭 밀도는 제조예 1 내지 3에 따라 제조된 니켈계 활물질 전구체의 경우 비교제조예 1 내지 3의 니켈계 활물질 전구체에 비해 향상된 것으로 나타났다.

[0131] **평가예 4: 초기 충전 효율(Initial charge efficiency: I.C.E)**

[0132] 양극 활물질로서 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 니켈계 활물질(LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂)을 이용하여 코인셀을 다음과 같이 제조하였다.

[0133] 실시예 1 내지 3 또는 비교예 1 내지 3에 따라 얻은 니켈계 활물질(LiNi_{0.85}Co_{0.15}O₂) 96g, 폴리비닐리덴플로라이드 2g, 용매인 N-메틸피롤리돈 47g, 및 도전제인 카본블랙 2g의 혼합물을 믹서기를 이용하여 기포를 제거하고 균일하게 분산된 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0134] 상기 과정에 따라 제조된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 박상에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 이를 135℃에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연과 진공 건조 과정을 거쳐 양극을 제작하였다.

[0135] 상기 양극과 상대극으로서 리튬 금속 대극을 사용하여 2032 타입의 코인셀(coin cell)을 제조하였다. 상기 양극과 리튬 금속 대극 사이에는 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 세퍼레이터(두께: 약 16μm)를 개재하고, 전해액을 주입하여 2032 타입 코인셀을 제작하였다. 상기 전해액으로서 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:5의 부피비로 혼합한 용매에 용해된 1.1M LiPF₆가 포함된 용액을 사용하였다.

[0136] 이와 같이 제조된 코인셀에 있어서 먼저 0.1C에서 1회 충방전을 실시하여 화성 (formation)을 진행하였다. 충전 시에는 0.2C의 CC (constant current) 모드로 시작하여 이후 CV (constant voltage)로 바꾸어서 4.3V, 0.05C에서 컷오프되도록 셋팅하였으며 방전시에는 0.2C의 CC (constant current) 모드에서 3.0V에서 컷오프로 셋팅하였다. 하기 식 1에 따라 초기 충전 효율(Initial charge efficiency: I.C.E)을 측정하여 표 4에 나타내었다. 또한, 화성 충방전을 거친 코인셀의 첫번째 충방전 사이클에서의 0.2C 방전용량을 측정하여 표 4에 나타내었다.

[0137] [식 1]

[0138] 초기 충전 효율[%]=[1st 사이클 방전용량/1st 사이클 충전용량]×100

표 4

[0139]

구분	초기 충전용량 (mAh/g)	초기 방전용량 (mAh/g)	I.C.E (%)	0.2C 방전용량 (mAh/g)
실시예 1	218.1	202.2	92.7	197.3
실시예 2	218.1	202.8	93.0	198.6
실시예 3	219.1	203.3	92.8	198.8
비교예 1	212.2	189.9	89.5	186.1
비교예 2	215.2	193.7	90.0	189.3
비교예 3	213.7	190.6	89.2	186.5

[0140] 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3에 따라 제조된 양극활물질을 포함하는 코인셀은 비교예 1 내지 3에서 제조된 양극활물질을 포함하는 코인셀의 경우와 비교하여 0.1C에서의 초기 충전 효율 및 0.2C에서의 방전 용량이 향상되는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

