



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월07일
(11) 등록번호 10-1458505
(24) 등록일자 2014년10월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0027130
(22) 출원일자 2014년03월07일
심사청구일자 2014년03월07일
(56) 선행기술조사문헌
JP10152328 A
논문1: 한밭대학교 산업대학원 응용화학생명공학과
석사학위논문(2013.02)

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
김상현
대전광역시 유성구 지족로364번길 91 (지족동, 경
남아너스빌1) 906호
(74) 대리인
권오식, 김종관, 박창희

전체 청구항 수 : 총 7 항

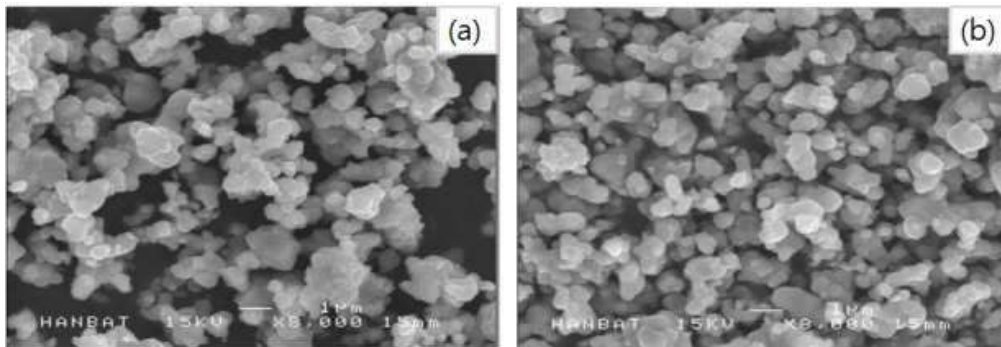
심사관 : 박상호

(54) 발명의 명칭 옥살산 음이온 열분해법을 이용한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 옥살산 음이온 열분해법을 이용한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법에 관한 것으로, 단순하고 친환경적인 공정이 가능한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법을 제공하고자 한다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

- A) 니켈 소스, 코발트 소스 및 망간 소스를 물에 용해하여 금속 전구체 수용액을 제조하는 단계;
 B) 상기 전구체 수용액에 옥살산계 침전제를 첨가하여 옥살산계 공침물을 형성하는 단계;
 C) 상기 옥살산계 공침물을 건조하여 상기 옥살산계 공침물을 무수화하는 단계; 및
 D) 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 리튬 소스를 혼합한 후 산소분위기하에서 열처리하는 단계; 를 포함하고,
 상기 D)단계에서 열처리는 a) 700~900 ℃에서 1차 열처리 및 b) 400~600 ℃에서 2차 열처리인 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 옥살산계 침전제는 옥살산 암모늄, 옥살산 암모늄과 탄산암모늄의 혼합물 또는 옥살산 암모늄과 탄산수소 암모늄의 혼합물인 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 무수화된 옥살산계 공침물은 하기 화학식1로 표시되는 것인 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법.

[화학식1]



(상기 화학식1에 있어서,

$$0.25 \leq x \leq 0.7, 0.15 \leq y \leq 0.4, 0.15 \leq z \leq 0.4, x+y+z = 1)$$

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 니켈 소스는 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 , NiI_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 또는 이들의 혼합물인 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 코발트 소스는 CoCl_2 , CoBr_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 또는 이들의 혼합물인 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 망간 소스는 MnI_2 , $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn(CH_3COO)_2$ 또는 이들의 혼합물인 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 3항에 있어서,

상기 무수화된 옥살산계 공침물과 리튬 소스를 몰비(mole fraction) 1:1 내지 1:1.1 의 비율로 포함하는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 옥살산 음이온 열분해법을 이용한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬이온 2차 전지는 소형, 경량, 대용량 전지로서 1991년에 등장한 이래, 휴대기기의 전원으로서 널리 사용되었다. 최근 들어 전자, 통신, 컴퓨터산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC등이 출현하여 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 이들 휴대용 전자정보통신기기들을 구동할 동력원으로서 리튬이온 2차전지에 대한 수요가 나날이 증가하고 있다. 현재 시판되는 소형 리튬이온 2차전지는 양극에 $LiCoO_2$ 를, 음극에 탄소를 사용한다. 현재 활발하게 연구 개발되고 있는 양극재료로서 $LiNiO_2$, $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ 와 $LiMn_2O_4$ 를 들 수 있다. $LiCoO_2$ 는 안정된 충·방전특성과 평탄한 방전전압 특성을 갖는 뛰어난 물질이나, Co는 매장량이 적고 고가인 데다가 인체에 대한 독성이 있기 때문에 다른 양극 재료 개발이 요망된다. $LiNiO_2$ 는 재료합성에 어려움이 있을 뿐만 아니라 열적 안정성에 문제가 있어 상품화되지 못하고 있으며, $LiMn_2O_4$ 는 저가격 제품에 일부가 상품화되고 있다. 그러나, 스핀넬 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$ 는 이론용량이 148mAh/g 정도로 다른 재료에 비해 작고, 3차원 터널 구조를 갖기 때문에 리튬이온의 삽입·탈리 시 확산저항이 커서 확산 계수가 2차원 구조를 갖는 $LiCoO_2$ 와 $LiNiO_2$ 에 비해 낮으며, 얇-텔러 효과(Jahn-Teller effect) 때문에 사이클 특성이 좋지 않다. 특히, 55℃에서의 고온특성이 $LiCoO_2$ 에 비해 열악하여 실제 전지에 널리 사용되고 있지 못하고 있는 실정이다. 그러나 층상구조의 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 소재는 $LiNiO_2$ 의 대용량성, $LiMnO_4$ 을 활용한 원가 경쟁력, $LiCoO_2$ 의 안정성을 결합하여, 서로의 단점을 보완할 수 있어 차세대 양극 활물질로 주목 받고 있다. 층상 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 의 분말 제조의 가장 일반적인 종래의 제법은 공침 반응법인데, 전이금속 및 희토류 금속으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 금속 원료물질을 투입하는 단계; 착화제 및 침전제를 반응기에 연속적으로 투입하는 단계; 상기 착화제와 상기 금속 원료물질로부터 형성된 착염과 상기 침전제의 반응을 통해 전구체를 수득하는 단계; 및 상기 반응기 내 니켈 농도를 조절하여 상기 전구체의 입도를 제어하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 전구체 제조로 이루어진 방법이다. 종래의 공침법은 착화제(complexing agent)로서 암모니아, 에틸렌디아민, 초산 및 아세틸아세톤으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용한다. 또한 종래의 제조 방법은 침전제로서 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨, 탄산수소칼륨, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄, 옥살산나트륨, 옥살산칼륨, 옥살산암모늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 사용한다. 종래의 방법은 착화제와 침전제를 각각 사용하는데 착화제로서 암모니아 수용액을 사용하고 침전제로서 NaOH를 이용하여 Ni, Co, Mn의 수산화물($Ni_xCo_yMn_z(OH)_2$)을 전구체로 하여 반응에 대한 제어를 국소 지역에서 측정되는 pH에 의존하기 때문에 투입된 원료가 전체적으로 균일하게 분포되었는지 대표할 수 없고, 반응기 내 수산화물과 산화물을 동시에 형성하여야 하므로, 산화가 완료된 제품만을 연속적으로 얻어내기가 매우 까다롭고 또한 분말입자의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하며 제조시간이 길다는 단점이 있다. 이러한 문제점은 제품의 양산화를 이루기 위해 반드시 해결되어야

하는 부분으로 공정제어가 보다 쉽고 안정적으로 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 생산할 수 있는 방법이 필요하다.

[0003] 본 발명에서는 상기 침전제 중에서 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 및 옥살산암모늄은 모두 착화작용이 있기 때문에, 탄산암모늄, 탄산수소암모늄 또는 옥살산 암모늄을 침전제로 사용하였을 경우에는 착화제를 첨가하지 않는 점을 이용하였다.

[0004] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 개선하기 위하여, 착화제와 침전제의 기능성을 동시에 가지고 있는 옥살산 암모늄을 니켈 소스, 코발트 소스 및 망간 소스와 반응시켜 옥살산계 공침물 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 전구체를 pH에 민감하지 않은 제조방법으로 제조하였다. 상기 전구체를 무수화합물로 얻고 리튬 소스와 혼합 후 열처리하여, 단순하고 환경 친화적 공정이 가능한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법을 제공하고자 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 옥살산 음이온 열분해법을 이용한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 A) 니켈 소스, 코발트 소스 및 망간 소스를 물에 용해하여 전구체 수용액을 제조하는 단계; B) 상기 전구체 수용액에 옥살산계 침전제를 첨가하여 옥살산계 공침물을 형성하는 단계; C) 상기 옥살산계 공침물을 건조하여 상기 옥살산계 공침물을 무수화하는 단계; 및 D) 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 리튬 소스를 혼합 후 산소분위기하에서 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법을 제공한다.

[0007] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 옥살산계 침전제는 옥살산 암모늄, 옥살산 암모늄과 탄산암모늄의 혼합물 또는 옥살산 암모늄과 탄산수소암모늄의 혼합물일 수 있다.

[0008] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 무수화된 옥살산계 공침물은 하기 화학식1로 표시되는 것 일 수 있다.

[0009] [화학식1]

[0010] $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{C}_2\text{O}_4$

[0011] (상기 화학식1에 있어서,

[0012] $0.25 \leq x \leq 0.7$, $0.15 \leq y \leq 0.4$, $0.15 \leq z \leq 0.4$, $x+y+z = 1$)

[0013] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 코발트 소스는 CoCl_2 , CoBr_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 망간 소스는 MnI_2 , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 D)단계에서 열처리는 a) 700~900 °C에서 1차 열처리 및 b) 400~600 °C에서 2차 열처리를 포함할 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 따른, 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 리튬 소스를 몰비(mole fraction) 1:1 내지 1:1.1의 비율로 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법은 옥살산 음이온 열분해법을 이용함으로써, 제조 공정이 단순하고, 공정 부산물로 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{H}_2(\text{g})$ 및 $\text{O}_2(\text{g})$ 를 배출하는 환경 친화적 공정을 제공할 수 있다는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명에 따른 옥살산계 공침물($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 분말의 TGA 결과를 나타낸 것이다.
- 도 2는 비교예1(a), 1차 열처리를 거친 실시예 1(b) 및 2차 열처리를 거친 실시예 1(c)의 XRD Patterns을 나타낸 것이다.
- 도 3은 비교예 1을 전자주사현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 4는 1차 열처리를 거친 실시예 1(a) 및 2차 열처리를 거친 실시예 1(b)을 전자주사현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 5는 비교예 1(a)과 실시예 1의 (b)의 충방전 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 6은 비교예 1(a)과 실시예 1의 (b)의 충전 속도에 따른 전지의 성능 특성평가를 나타낸 것이다.(충전 : 0.2C, 방전 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C)
- 도 7은 비교예 1(a)과 실시예 1(b)의 전지 수명 특성 그래프를 나타낸 것이다.(충전 : 1C, 방전 1C)
- 도 8은 비교예 2(a)와 2차 열처리를 거친 실시예 2(b)의 XRD Patterns을 나타낸 것이다.
- 도 9는 비교예 2를 전자주사현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 10은 1차 열처리를 거친 실시예 1(a) 및 2차 열처리를 거친 실시예 1(b)를 전자주사현미경으로 관찰한 사진을 나타낸 것이다.
- 도 11는 비교예 2(a)와 실시예 2(b)의 충방전 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 12는 비교예 2(a)와 실시예 2(b)의 충전 속도에 따른 전지의 성능 특성평가를 나타낸 것이다.(충전 : 0.2C, 방전 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C)
- 도 13은 비교예 2(a)와 실시예 2(a)의 전지 수명 특성 그래프를 나타낸 것이다. (충전 : 1C, 방전 1C)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

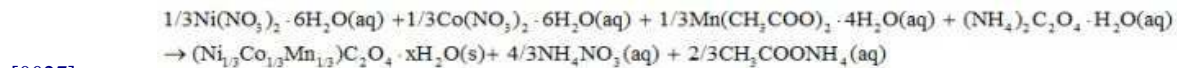
- [0019] 본 발명에 따른 옥살산 음이온 열분해법을 이용한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법에 대하여 이하 상술하나, 이때 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0020] 본 명세서에서 사용되는 “리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물”이란 층상구조를 가지는 양극 활물질로 상기 옥살산 음이온 열분해법을 이용하여 제조되는 물질을 의미한다.
- [0021] 통상적으로, 리튬 다성분계 전이금속 산화물은 고상반응법으로 제조될 수 있으나, 리튬 다성분계 전이금속 산화물 형성을 위한 원료물질들을 함께 잘게 뺄거나 가는 과정에서 다양한 전이금속 원료물질의 혼합이 어느 정도는 이루어지지만, 이러한 기계적인 혼합을 통한 원자 단위의 균일한 혼합은 거의 불가능하다. 또한, 고상반응의 하소 과정에서 전이금속별 선택적인 적정 산화수로 제어하기가 매우 어렵다. 상기와 같이, 산화 분위기에서 하소하여도 적정 산화수로 제어가 어렵기 때문에, 불순물의 생성이 억제되지 않거나 상기 하소 공정 동안 휘발되는 리튬을 보상하거나 리튬이차전지의 방전용량을 최대화 하기 위하여 통상적으로 과량의 리튬 소스를 반응물로 도입하게 되어, 리튬-과잉형 리튬 다성분계 전이금속 산화물을 형성하게 된다. 따라서, 상기 고상반응법을 이용해서는 원하는 조성, 균일한 조성 또는 바람직한 산화 상태가 용이하게 얻어지지 않는다. 또한 제조 시 높은 온도와 제조시간이 길다는 단점을 가진다.
- [0022] 본 발명은 A) 니켈 소스, 코발트 소스 및 망간 소스를 물에 용해하여 금속 전구체 수용액을 제조하는 단계; B) 상기 전구체 수용액에 옥살산계 침전제를 첨가하여 옥살산계 공침물을 형성하는 단계; C) 상기 옥살산계 공침물을 건조하여 상기 옥살산계 공침물을 무수화하는 단계; 및 D) 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 리튬 소스를 혼합 후 산소분위기하에서 열처리하는 단계; 를 포함하는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법을 제공함으로써, 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 제조함에 있어, 금속 성분의 조성비를 제어하는 변수인 금속 전구체 수용액 농도, 옥살산계 침전제의 농도, 혼합액의 pH, 반응 온도, 금속 전구체와 리튬 소스의 몰비 또는 열처리 조건을 조절함으로써, 상기 변수들의 조합에 따라 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 조성 비율을 제어할 수 있다.

[0023] 상기 니켈 소스는 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiCl_2 , NiI_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 일 수 있다. 또한 상기 코발트 소스는 CoCl_2 , CoBr_2 , $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 일 수 있고, 상기 망간 소스는 MnI_2 , MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 일 수 있다. 그러나 상기 니켈 소스, 코발트 소스 및 망간 소스는 이에 한정되는 것은 아니다.

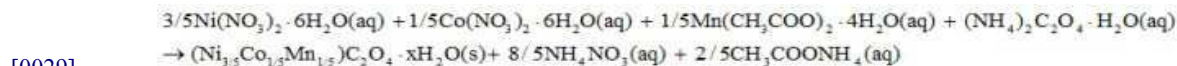
[0024] 또한 상기 니켈 소스, 코발트 소스 및 망간 소스를 용해하여 금속 전구체 수용액을 제조하고, 옥살산계 침전제를 첨가하여 옥살산계 공침물을 침전시킴으로서, 옥살산계 공침물을 제조할 수 있다. 이때, 착화와 침전의 두 가지 기능을 가진 상기 옥살산계 침전제는 옥살산 암모늄, 옥살산 암모늄과 탄산암모늄의 혼합물 또는 옥살산 암모늄과 탄산수소암모늄의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 옥살산 암모늄 단독 일 수 있다. 상기 옥살산계 침전제는 상기 금속 전구체 수용액의 전체 몰비(mole fraction) 대비, 1:1.0~1.3 조건에서 적절하게 조절 될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 본 발명에 따른 상기 옥살산계 공침물은 하기 반응식1 또는 반응식2의 경로를 통하여 제조 될 수 있으며, 이때, 니켈-코발트-망간의 몰비(mole fraction)는 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn} = 0.25\sim 0.70: 0.15\sim 0.40: 0.15\sim 0.40$ 조건에서 적절하게 조절 될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0026] (반응식1)



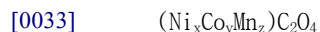
[0028] (반응식2)



[0030] 상기 옥살산계 공침물은 침전 반응이 끝난 후 침전된 상기 옥살산계 공침물은 여과 및 세척 공정을 수행하게 된다. 원심분리 및 세척 공정을 마친 후 상기 옥살산계 공침물은 120~250 °C 조건에서 건조 단계를 거쳐 무수화된 옥살산계 공침물을 수득 할 수 있다. 이렇게 제조된 상기 무수화된 옥살산계 공침물은 모양이 특정되지 않은 무작위의 형상을 가진다.

[0031] 상기 무수화된 옥살산계 공침물은 하기 화학식1로 표시 될 수 있으며, 하기 반응식3의 경로를 통하여 제조 될 수 있다.

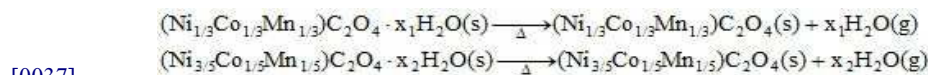
[0032] (화학식1)



[0034] (상기 화학식1에 있어서,

[0035]
$$0.25 \leq x \leq 0.7, 0.15 \leq y \leq 0.4, 0.15 \leq z \leq 0.4, x+y+z = 1)$$

[0036] (반응식3)



[0038] 본 발명에 따른 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 리튬 소스와 혼합 후 열처리 단계를 거쳐, $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 제조할 수 있다. 이때, 상기 열처리 단계는 1차 열처리 및 2차 열처리를 포함하고 있으며, 1차 열처리는 700~900 °C 조건에서, 2차 열처리는 400~600 °C 조건에서 수행되는 것이 바람직하다.

[0039] 이때, 상기 리튬 소스는 LiOH , LiNO_3 , Li_2CO_3 , LiCl , LiF 또는 이들의 혼합물일 수 있으며, 바람직하게는 LiOH 일 수 있다.

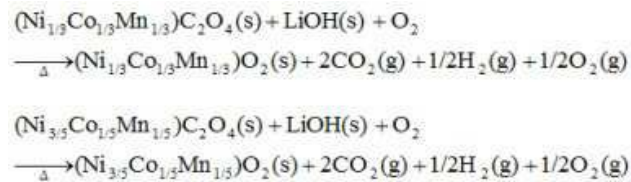
[0040] 도1에 따르면, 상기 건조 단계를 거쳐 생성된 상기 무수화된 옥살산계 공침물은 120~250 °C 범위에서 1차적으로

물이 제거되고, 250~450 ℃ 범위에서 옥살산 음이온(C_2O_4)이 2차적으로 제거되는 것을 알 수 있다. 이는 옥살산 음이온(C_2O_4)의 열분해가 250~450 ℃ 범위에서 완벽하게 이루어짐을 의미하는 것이라 할 수 있다.

[0041] 이때, 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 리튬 소스는 몰비(mole fraction) 1:1 내지 1:1.1의 비율에서 적절하게 조절될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 상기 열처리 단계를 거쳐 상기 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물은 하기 반응식4의 경로를 통하여 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 상기 옥살산 음이온 열분해법을 이용한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물의 제조방법은 상기 반응식4에 나타난 바와 같이, 반응 후 발생하는 부산물이 이산화탄소, 수소 및 산소를 포함하는 것으로, 환경 친화적인 공정임을 알 수 있다.

[0043] (반응식4)



[0044]

[0045] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의해 더욱 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 어떤 의미로든 본 발명의 범위가 이들에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0046] (실시예1)

[0047] $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 각각 0.1 mol을 증류수 200 mL에 첨가한 후 아르곤 가스를 불어 넣어 주면서 600rpm으로 교반하여 금속 전구체 수용액을 50 ℃에서 제조하였다. 상기 금속 전구체 수용액에 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 0.3 mol을 첨가하고, 동일 온도에서 24 시간 동안 반응을 진행하였다. 상기 반응으로 얻어지는 옥살산계 공침물을 원심분리하여 분리 후 상기 옥살산계 공침물을 CH_3OH 와 $CHCl_3$ 의 1:1 혼합용액으로 3~4회 세척하였다. 상기 옥살산계 공침물을 150℃에서 4시간 진공 건조시켜 무수화된 옥살산계 공침물을 수득하였다. 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 LiOH를 1:1.05의 몰비율로 혼합하여 마노 유발과 봉을 이용하여 고르게 혼합하고, 혼합된 분말을 산소분위기에서 850 ℃로 24 시간 동안 1차 열처리를 하였다. 상기 1차 열처리 후 산소분위기에서 500 ℃로 24 시간 동안 2차 열처리를 하여, $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 로 표시되는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 수득하였다.

[0048] 상기 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 의 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물, 도전재(Super-P) 및 결합재(PVdF)를 90 : 5 : 5(w/w/w)으로 포함하고, 상기 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물, 도전재(Super-P) 및 결합재(PVdF)의 총 중량 대비 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)를 3 중량%로 첨가 후 20분간 혼합하여 전극 슬러리를 제조하였다. 상기 전극 슬러리를 알루미늄 Foil에 덜어 Doctor Blade로 두께를 조절한 후 Casting하고, 알루미늄 Foil에 도포된 전극 슬러리를 130℃ 오븐에 60분 동안 건조하였다. 건조된 상기 전극을 Roll Press Machine을 이용해 Pressing 해준 후 12 mm로 Punching 하여 24시간 진공 건조하고, 이를 이용하여 Coin Half Cell을 제조하였다.

[0049] (실시예2)

[0050] $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 및 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 각각 0.06 mol, 0.02 mol 및 0.02 mol을 증류수 200 mL에 첨가한 후 아르곤 가스를 불어 넣어 주면서 600rpm으로 교반하여 금속 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 금속 전구체 수용액에 $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ 0.1 mol을 첨가하고, 24 시간 동안 반응을 진행하였다. 상기 반응으로 얻어지는 옥살산계 공침물을 원심분리하여 분리 후 상기 옥살산계 공침물을 CH_3OH 와 $CHCl_3$ 의 1:1 혼합용액으로 3~4회 세척하였다. 상기 옥살산계 공침물을 150℃에서 4시간 진공 건조시켜 무수화된 옥살산계 공침물을 수득하였다. 상기 무수화된 옥살산계 공침물과 LiOH를 1:1.05의 몰비율로 혼합하여 마노 유발과 봉을 이용하여 고르게 혼합하고, 혼합된 분말을 산소분위기에서 850 ℃로 24시간 동안 1차 열처리를 하였다. 상기 1차 열처리 후 산소분위기에서

500℃로 24시간 동안 2차 열처리를 하여, $\text{LiNi}_{3/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 수득하였다.

[0051] 상기 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$ 로 표시되는 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물과 도전재(Super-P) 및 결합재(PVdF)를 90 : 5 : 5(w/w/w)으로 포함하고, 상기 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물, 도전재(Super-P) 및 결합재(PVdF)의 총 중량 대비 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)를 3 중량%로 첨가 후 20분간 혼합하여 전극 슬러리를 제조하였다. 상기 전극 슬러리를 알루미늄 Foil에 덜어 Doctor Blade로 두께를 조절한 후 Casting하고, 알루미늄 Foil에 도포된 전극 슬러리를 130 ℃ 오븐에 60 분 동안 건조하였다. 건조된 상기 전극을 Roll Press Machine을 이용해 Pressing 해준 후 12 mm로 Punching 하여 24 시간 진공 건조하고, 이를 이용하여 Coin Half Cell을 제조하였다.

[0052] (비교예1)

[0053] 상용화된 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_4$ 를 이용하여 실시예1과 동일한 방법과 조건으로 Coin Half Cell을 제조하였다.

[0054] (비교예2)

[0055] 상용화된 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_4$ 를 이용하여 실시예1과 동일한 방법과 조건으로 Coin Half Cell을 제조하였다.

[0056] (시험예)

[0057] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물 및 이를 이용한 Coin Half Cell을 이용하여 전기화학적 평가를 실시하였다.

[0058]

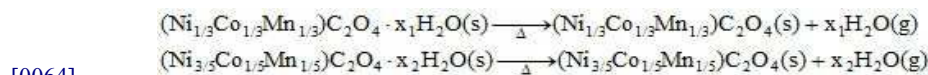
[0059] 본 발명에서 실시한 전기화학적 평가는 다음과 같다.

[0060] ① Thermogravimetric Analysis(TGA)

[0061] 온도변화에 따른 물질의 무게 변화를 분석하기 위해 TGA(TA Instrument- SDT2960)를 이용하였다. 조건은 공기 분위기, 승온 속도는 5 ℃/min으로 무게 변화를 측정하였다.

[0062] 하기 반응식5에 있어서, x_1 의 값은 Thermogravimetric Analysis(TGA)을 통하여 구할 수 있다. 수용액에서 반응시켜 얻은 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x_1\text{H}_2\text{O}$ 분말의 TGA 결과를 도 1에 나타내었다.

[0063] (반응식5)



[0065] 도1에 나타낸 바와같이, 120 ~ 250 ℃까지의 범위에서는 H_2O 가 제거되고, 250 ~ 450 ℃까지의 범위에서는 옥살산 음이온(C_2O_4)이 제거되어 무게 변화가 일어나는 것으로 예측된다. 600 ℃까지 꾸준히 무게감소가 일어나 이후로는 무게비가 43 %로 일정한 것으로 보아 옥살산 음이온이 열분해된 것이라고 추측된다. 250 ℃까지의 H_2O 감량 %인 21.51 %를 이용하여 x_1 의 값을 계산하면 다음과 같다.

[0066]
$$\frac{x_1\text{H}_2\text{O}}{(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot x_1\text{H}_2\text{O}} \times 100 = 21.51\%, \quad x_1 = 2.21$$

[0067] 계산되어진 x_1 을 이용하여 이론상 감량 %를 계산하면 다음과 같다.

[0068]
$$\frac{2.21\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2 - \text{O}_2}{(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2.21\text{H}_2\text{O}} \times 100 = 51.69\%$$

- [0069] 실제로는 TGA 상에서 총감량은 450 °C까지 56.82 %로 측정되었고 이론상 감량 %와 5.13 %의 오차를 보였으나, 이로부터 120 ~ 250 °C까지의 범위에서는 H₂O가 제거되고, 250 ~ 450 °C까지의 범위에서는 옥살산 음이온(C₂O₄)이 완전히 제거됨을 알 수 있었다.
- [0070] ② X-Ray 회절 분석
- [0071] 제조된 분말의 결정구조를 분석하기 위해 X-Ray Diffractometer(XRD, Rigaku, DMAX-2500 PC)를 이용하였다. 2θ는 10° ~ 80° 까지 범위로 측정하였다.
- [0072] 1차 열처리 후 실시예1(b)과 2차 열처리 후 실시예1(c) 및 비교예1(a)의 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 분말의 XRD분석 결과, 층상 구조를 나타내는 2θ가 35° ~ 40° 사이의 피크와 65° 부근에서의 피크가 명확하게 확인되었으며, 이는 실시예1이 층상 구조를 가지는 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂임을 확인 할 수 있었고(도2 참조), 2차 열처리 후 실시예2(b) 및 비교예2(a)의 LiNi_{3/5}Co_{1/5}Mn_{1/5}O₂ 분말의 XRD분석 결과, 2θ가 37° , 65° 부근에서 피크가 명확하게 확인되었으며, 이는 실시예2가 층상구조를 가지는 LiNi_{3/5}Co_{1/5}Mn_{1/5}O₂임을 확인 할 수 있었다(도8 참조).
- [0073] ③ Scanning Electron Microscopy(SEM) 분석
- [0074] 형광체 입자의 입자 크기와 형상을 관찰하기 위해 SEM(JEOL-JSM 6390)분석기기로 측정하였다.
- [0075] 그 결과, 비교예1의 LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ 분말의 입자는 구형으로 약 10μm의 크기가 많이 분포 되어있는 것을 확인 되었으며(도3 참조), 1차 열처리 후 실시예1(a)과 2차 열처리 후 실시예1(b)은 입자의 모양이 특징하게 이루어져 있지 않고 2차 열처리 후 실시예1(b)의 경우, 분말의 입자가 약 1μm의 크기가 많이 분포되어 있는 것을 확인 할 수 있었다(도4 참조).
- [0076] 또한 비교예1의 LiNi_{3/5}Co_{1/5}Mn_{1/5}O₂ 분말의 입자는 구형으로 약 10μm의 크기가 많이 분포 되어있는 것을 확인 되었 으며(도9 참조), 1차 열처리 후 실시예1(a)과 2차 열처리 후 실시예1(b)은 입자의 모양이 특징하게 이루어져 있지 않고 2차 열처리 후 실시예1(b)의 경우, 분말의 입자가 약 1μm의 크기가 많이 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다(도10 참조).
- [0077] ④ 전지의 전기화학적 평가
- [0078] 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 포함하는 Coin Half Cell은 10시간 열 처리 후 전기화학적 평가를 실시하였다(표1 및 도11 내지 도13 참조).

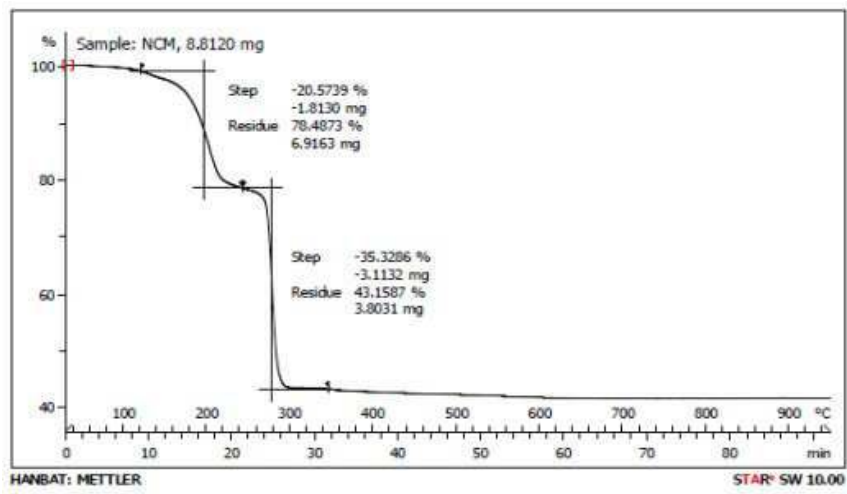
표 1

	실시예1	실시예2	비교예1	비교예2
전극의 두께(μm)	40	42	37	41
전극의 밀도(g/cm ³)	1.88	1.86	1.85	1.84
초기 충 방전 효율(%)	91	89	85	83
구현율(%)	105	98	95	92

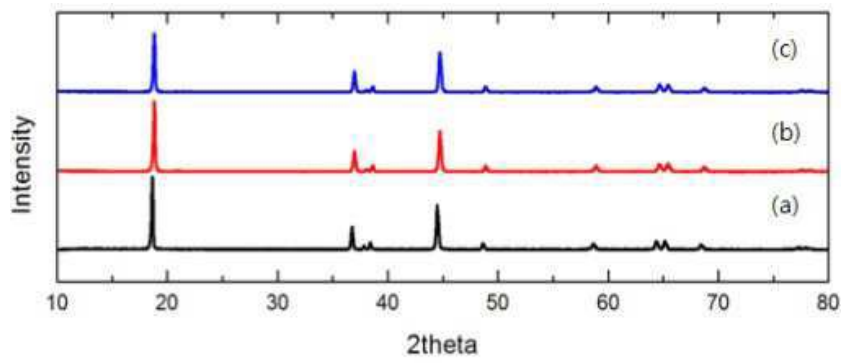
- [0079]
- [0080] 그 결과, 옥살산 음이온 열분해법을 이용한 리튬-니켈-코발트-망간 복합 산화물을 이용한 실시예1 내지 실시예2가 상용화되고 있는 비교예1 내지 비교예2 보다 우수한 전극의 밀도, 초기 충·방전 효율 및 전지의 수명특성이 탁월함을 확인할 수 있었으며, 구현율 또한 비교예와 비교시 103 % 이상의 효과를 나타냄을 확인 할 수 있었다.

도면

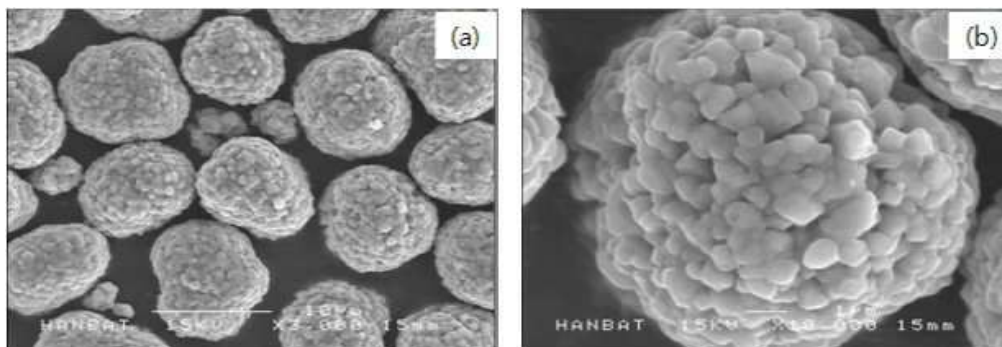
도면1



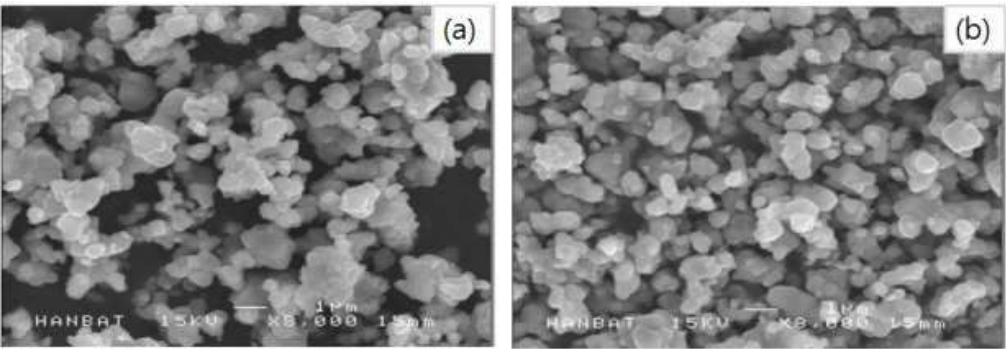
도면2



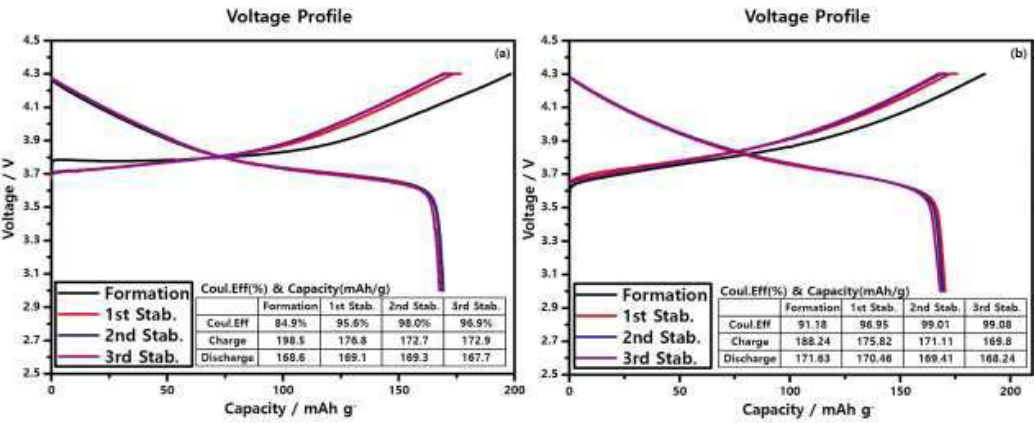
도면3



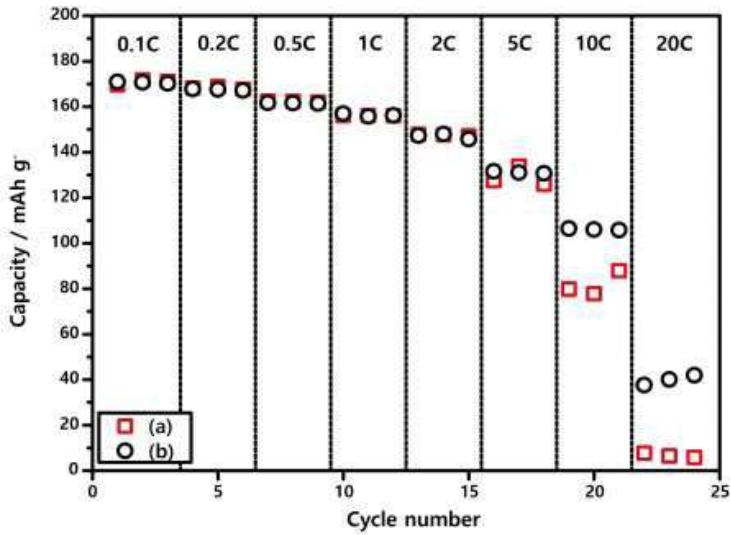
도면4



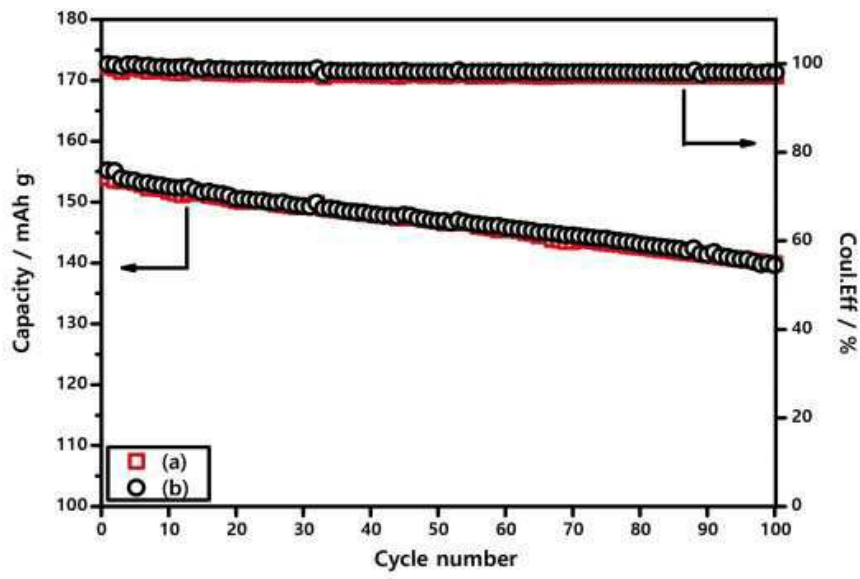
도면5



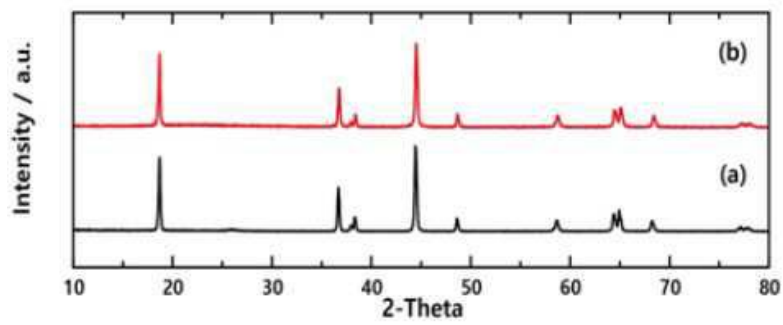
도면6



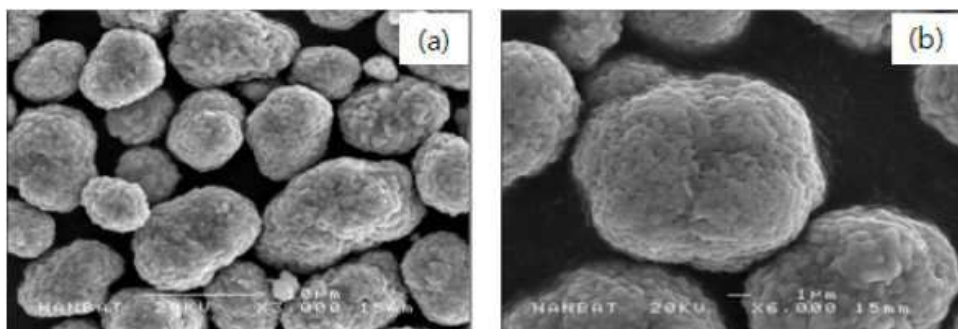
도면7



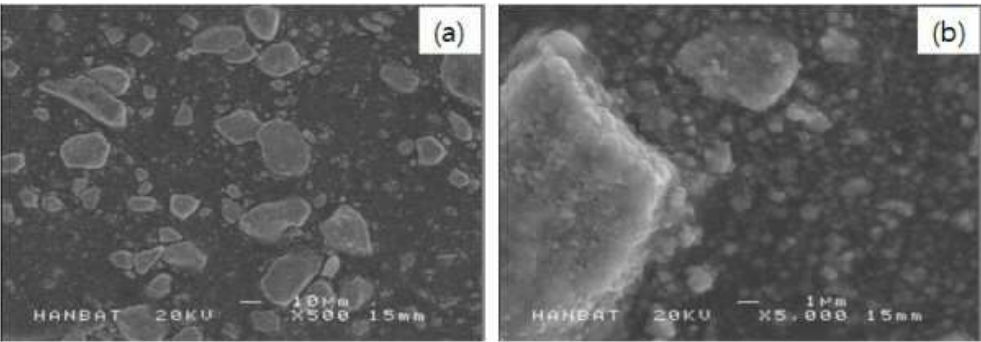
도면8



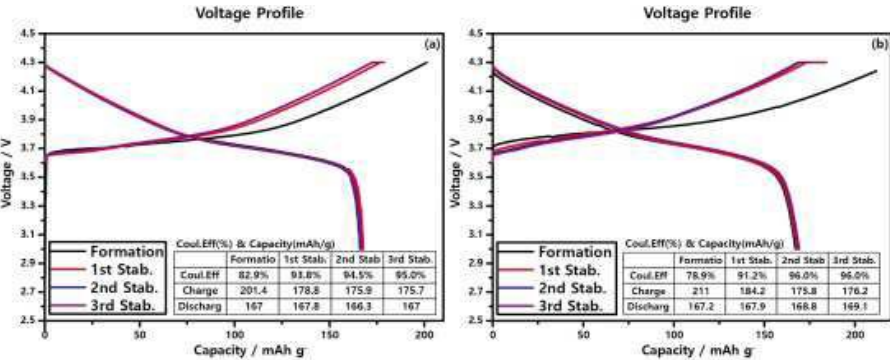
도면9



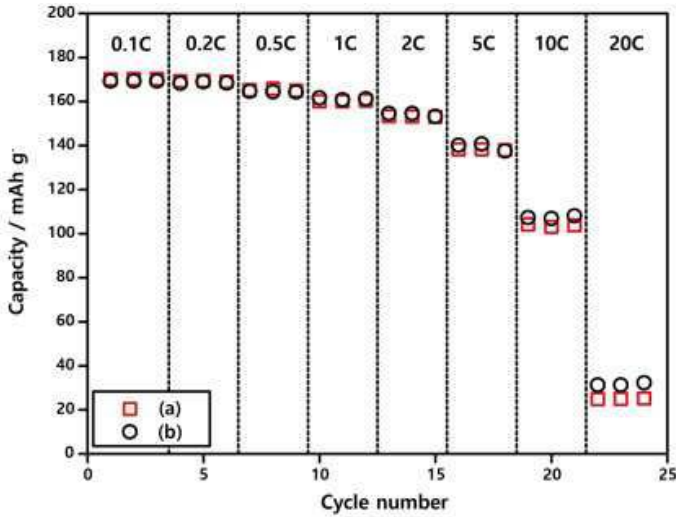
도면10



도면11



도면12



도면13

