

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7460708号
(P7460708)

(45)発行日 令和6年4月2日(2024.4.2)

(24)登録日 令和6年3月25日(2024.3.25)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 4/525(2010.01)	H 0 1 M 4/525	
H 0 1 M 4/36 (2006.01)	H 0 1 M 4/36	C
H 0 1 M 4/505(2010.01)	H 0 1 M 4/505	
H 0 1 M 4/131(2010.01)	H 0 1 M 4/131	
	H 0 1 M 4/36	D
請求項の数 30 (全112頁)		

(21)出願番号	特願2022-130808(P2022-130808)	(73)特許権者	590002817
(22)出願日	令和4年8月18日(2022.8.18)		三星エスディアイ株式会社
(65)公開番号	特開2023-29310(P2023-29310A)		S A M S U N G S D I C o . , L T
(43)公開日	令和5年3月3日(2023.3.3)		D .
審査請求日	令和4年8月18日(2022.8.18)		大韓民国京畿道龍仁市器興区貢稅路 1 5
(31)優先権主張番号	10-2021-0108960		0 - 2 0
(32)優先日	令和3年8月18日(2021.8.18)		1 5 0 - 2 0 G o n g s e - r o , G
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		i h e u n g - g u , Y o n g i n - s
		(74)代理人	1 0 0 1 0 8 4 5 3
			弁理士 村山 靖彦
		(74)代理人	1 0 0 1 3 3 4 0 0
			弁理士 阿部 達彦
最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法、それを含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の単結晶一次粒子を含むニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子であり、前記二次粒子は、内部に気孔を有する中空型構造であり、単結晶一次粒子サイズは、2ないし6 μ mであり、二次粒子サイズは、10ないし18 μ mであり、前記ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子の表面上に配されたコバルト化合物含有コーティング層を含み、前記中空型構造は、内部に一次粒子を有さない、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

前記複数の単結晶一次粒子の表面及び粒界のうちから選択される1以上が、コバルト化合物含有コーティング層を含む、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

前記コバルト化合物含有コーティング層において、コバルト化合物の含量は、正極活物質総含量を基準にし、0.1ないし5.0モル%である、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

前記コバルト化合物含有コーティング層の厚みは、1 nmないし50 nmである、請求項1に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

前記コバルト化合物含有コーティング層において、コバルト化合物は、酸化コバルト、リチウムコバルト酸化物、またはその組み合わせである、請求項1に記載のリチウム二次

電池用正極活物質。

【請求項 6】

前記コバルト化合物含有コーティング層は、ボロン、マンガン、リン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウム及びチタンのうちから選択された 1 以上をさらに含む、請求項 5 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 7】

前記正極活物質の内部の気孔サイズは、2 ないし 7 μm である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 8】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物は、下記化学式 1 で表される化合物である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質：

[化学式 1]



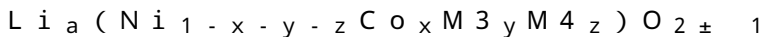
化学式 1 で、M₁ は、Co、Mn 及び Al のうちから選択される 1 以上の元素であり、M₂ は、ボロン (B)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu) 及びジルコニウム (Zr) によってなる群のうちから選択された 1 以上の元素であり、

$0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.6(1-x-y) < 1$ 、 $0 \leq x < 0.4$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 $0 \leq 1 - x - y < 0.1$ であり、x 及び y が同時に 0 である場合は、除かれる。

【請求項 9】

前記ニッケル系リチウム金属酸化物は、下記化学式 2 で表される化合物である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質：

[化学式 2]



化学式 2 で、M₃ は、Mn 及び Al のうちから選択される 1 以上の元素であり、M₄ は、ボロン (B)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu) 及びジルコニウム (Zr) によってなる群のうちから選択された 1 以上の元素であり、

$0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.6(1-x-y-z) < 1$ 、 $0 \leq x < 0.4$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 $0 \leq z < 0.4$ 、 $0 \leq 1 - x - y - z < 0.1$ であり、x、y 及び z が同時に 0 である場合は、除かれる。

【請求項 10】

前記一次粒子サイズは、2 ないし 4 μm であり、二次粒子サイズは、12 ないし 18 μm である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 11】

前記正極活物質に対する X 線回折分析法によって測定されたピーク強度比 ($I(003) / I(104)$) は、1.2 ないし 4.0 であり、面積比 $A(003) / A(104)$ は、1.1 ないし 1.4 である、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 12】

前記二次粒子は、2 層以内の単結晶一次粒子層を含む、請求項 1 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 13】

ニッケル前駆体と、M₁ 前駆体及び M₂ 前駆体のうちから選択された 1 以上と、塩基性溶液とを混合して混合物を得て、前記混合物の共沈反応を実施した後、それを乾燥させ、内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体を得る段階と、

前記内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体と、リチウム前駆体との混合物を得る段階と、

前記混合物の一次熱処理を実施する段階と、

10

20

30

40

50

一次熱処理された生成物の粉碎工程なしに、一次熱処理された生成物に、コバルト前駆体を付加して混合物を得て、前記混合物に対する二次熱処理を実施して、請求項 1 ないし 1 2 のうちいずれか 1 項に記載の正極活物質を製造する、段階と、を含み、

前記一次熱処理は、二次熱処理に比べて高い温度で実施し、

前記 M 1 前駆体は、コバルト前駆体、マンガン前駆体及びアルミニウム前駆体のうちから選択された 1 以上であり、

前記 M 2 前駆体は、ボロン (B)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、鉄 (F e)、銅 (C u) 及びジルコニウム (Z r) によってなる群のうちから選択された 1 以上の元素を含む前駆体である、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

10

【請求項 1 4】

前記ニッケル系金属前駆体において、内部の気孔領域の大きさは、2 ないし 7 μ m である、請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 1 5】

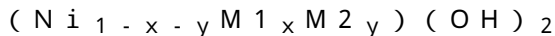
前記コバルト前駆体は、 $C o (O H) _ 2$ 、 $C o O O H$ 、 $C o O$ 、 $C o _ 2 O _ 3$ 、 $C o _ 3 O _ 4$ 、 $C o (O C O C H _ 3) _ 2 \cdot 4 H _ 2 O$ 、 $C o C l _ 2$ 、 $C o (N O _ 3) _ 2 \cdot 6 H _ 2 O$ 、 $C o S O _ 4$ 、 $C o (S O _ 4) _ 2 \cdot 7 H _ 2 O$ 、またはそれらの組み合わせである、請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項 1 6】

前記ニッケル系金属前駆体は、下記化学式 3 で表される化合物、化学式 4 で表される化合物、またはその組み合わせである、請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法：

20

[化学式 3]



化学式 3 で、M 1 は、C o、M n 及び A l のうちから選択される 1 以上の元素であり、M 2 は、ボロン (B)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、鉄 (F e)、銅 (C u) 及びジルコニウム (Z r) によってなる群のうちから選択された 1 以上の元素であり、

$0 . 6 (1 - x - y) < 1$ 、 $0 < x < 0 . 4$ 、 $0 < y < 0 . 4$ 、x 及び y が同時に 0 である場合は、除かれ、

30

[化学式 4]



化学式 4 で、M 1 は、C o、M n 及び A l のうちから選択される 1 以上の元素であり、M 2 は、ボロン (B)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、鉄 (F e)、銅 (C u) 及びジルコニウム (Z r) によってなる群のうちから選択された 1 以上の元素であり、

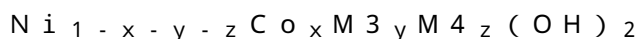
$0 . 6 (1 - x - y) < 1$ 、 $0 < x < 0 . 4$ 、 $0 < y < 0 . 4$ で、x 及び y が同時に 0 である場合は、除かれる。

40

【請求項 1 7】

前記ニッケル系金属前駆体は、下記化学式 5 の化合物、化学式 6 の化合物、またはそれらの組み合わせで表される、請求項 1 3 に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法：

[化学式 5]



化学式 5 で、M 3 は、M n 及び A l のうちから選択される 1 以上の元素であり、M 4 は、ボロン (B)、マグネシウム (M g)、カルシウム (C a)、ストロンチウム (S r)、バリウム (B a)、チタン (T i)、バナジウム (V)、クロム (C r)、鉄 (F e)、銅 (C u) 及びジルコニウム (Z r) によってなる群のうちから選択された 1

50

以上の元素であり、

$0.6(1-x-y-z) < 1$ 、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$
で、 x 、 y 及び z が同時に0である場合は、除かれ、

【化学式6】

$(Ni_{1-x-y-z}Co_xM_3yM_4z)O$

化学式6で、 M_3 は、 Mn 及び Al のうちから選択される1以上の元素であり、

M_4 は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)及びジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

$0.6(1-x-y-z) < 1$ 、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$
で、 x 、 y 及び z が同時に0である場合は、除かれる。

【請求項18】

前記ニッケル系金属前駆体と前記リチウム前駆体は、 Li/Me (Li を除いた金属)モル比が0.9以上1.1未満になるように混合される、請求項13に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項19】

前記リチウム前駆体は、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、またはそれらの組み合わせである、請求項13に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項20】

前記一次熱処理は、酸化性ガス雰囲気、800ないし1,200で実施する、請求項13に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項21】

前記二次熱処理は、酸化性ガス雰囲気、600ないし850で実施する、請求項13に記載のリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項22】

正極集電体、及び該正極集電体上に配された正極活物質層を含むリチウム二次電池用正極であり、

前記正極活物質層は、請求項1ないし12のうちいずれか1項に記載の正極活物質と、前記正極活物質と同一組成である単結晶単一粒子及びその凝集体のうちから選択される1以上と、を含む、リチウム二次電池用正極。

【請求項23】

前記正極活物質は、大きさが0.5 μm ないし4 μm である気孔を含む、請求項22に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項24】

前記正極は、正極集電体に隣接した中心部よりも、表面部において、単結晶単一粒子をさらに含む、請求項22に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項25】

前記正極は、表面部よりも正極集電体に隣接した中心部において、中空型構造の正極活物質がさらに含まれる正極活物質層を含む、請求項22に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項26】

前記正極は、2層以内の正極活物質層を含む、請求項22に記載のリチウム二次電池用正極。

【請求項27】

請求項22に記載の正極、負極、及びそれら間に介在された電解質を含む、リチウム二次電池。

【請求項28】

複数の単結晶一次粒子を含むニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子であり、前記二次粒子は、内部に気孔を有する中空型構造であり、単結晶一次粒子サイズは、2ないし6 μm

10

20

30

40

50

であり、二次粒子サイズは、1.0ないし1.8 μm であり、前記ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子の表面上に配されたコバルト化合物含有コーティング層を含み、前記正極活物質に対するX線回折分析法によって測定されたピーク強度比 ($I_{(003)} / I_{(104)}$) は、1.2ないし4.0であり、面積比 ($A_{(003)} / A_{(104)}$) は、1.1ないし1.4である、リチウム二次電池用正極活物質。

【請求項29】

複数の単結晶一次粒子を含むニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子であり、前記二次粒子は、内部に気孔を有する中空型構造であり、単結晶一次粒子サイズは、2ないし6 μm であり、二次粒子サイズは、1.0ないし1.8 μm であり、前記ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子の表面上に配されたコバルト化合物含有コーティング層を含み、前記二次粒子は、2層以内の単結晶一次粒子層を含む、リチウム二次電池用正極活物質。

10

【請求項30】

正極集電体、及び該正極集電体上に配された正極活物質層を含むリチウム二次電池用正極であり、

前記正極活物質層は、複数の単結晶一次粒子を含むニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子であり、前記二次粒子は、内部に気孔を有する中空型構造であり、単結晶一次粒子サイズは、2ないし6 μm であり、二次粒子サイズは、1.0ないし1.8 μm であり、前記ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子の表面上に配されたコバルト化合物含有コーティング層を含む正極活物質と、

前記正極活物質と同一組成である単結晶単一粒子及びその凝集体のうちから選択される1以上と、を含む、リチウム二次電池用正極。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム二次電池用正極活物質、その製造方法、それを含むリチウム二次電池用正極及びリチウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

携帯用電子機器、通信機器などの発展により、高エネルギー密度のリチウム二次電池開発の必要性が高まっている。しかしながら、高エネルギー密度のリチウム二次電池は、安全性が低下してしまい、それに対する改善が必要である。

30

【0003】

長寿命及びガスが低減されたりリチウム二次電池を製造するために、リチウム二次電池の正極活物質としては、単結晶正極活物質を利用することが検討されている。該単結晶正極活物質は、単結晶化のための高温における熱処理により、粒子凝集現象が生じたり、生産性が低下したりしてしまう問題点がある。

【0004】

該単結晶正極活物質の粒子凝集現象を解消するために、該単結晶正極活物質を利用する場合、粉碎工程を経ることになる。ところで、そのような粉碎工程を経れば、正極活物質の結晶性が低下され、表面欠陥が生じ、残余粉碎物が不純物として生じるため、それに対する改善が必要である。

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、粒子間凝集が抑制され、陽イオン混合比率が低下されたりリチウム二次電池用正極活物質を提供することである。

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、また、前述の正極活物質の製造方法を提供することである。

【0007】

50

本発明が解決しようとする課題は、また、前述の正極活物質を含む正極を提供することである。

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、また、前述の正極を含むリチウム二次電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

一態様により、

複数の単結晶一次粒子を含むニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子であり、前記二次粒子は、内部に気孔を有する中空型構造であり、該単結晶一次粒子の大きさは、2ないし6 μm であり、該二次粒子の大きさは、10ないし18 μm であり、前記ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子の表面上に配されたコバルト化合物含有コーティング層を含む、リチウム二次電池用正極活物質が提供される。

10

【0010】

他の態様により、ニッケル前駆体と、M1前駆体及びM2前駆体のうちから選択された1以上と、塩基性溶液とを混合して混合物を得て、前記混合物の共沈反応を実施した後、それを乾燥させ、内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体を得る段階と、

前記内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体と、リチウム前駆体との混合物を得る段階と、

前記混合物の一次熱処理を実施する段階と、

20

一次熱処理された生成物の粉碎工程なしに、一次熱処理された生成物に、コバルト前駆体を付加して混合物を得て、前記混合物に対する二次熱処理を実施して、前述の正極活物質を製造する、段階と、を含み、

前記一次熱処理は、該二次熱処理に比べ、高い温度で実施し、

前記M1前駆体は、コバルト前駆体、マンガン前駆体及びアルミニウム前駆体のうちから選択された1以上であり、

前記M2前駆体は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)及びジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素を含む前駆体である、リチウム二次電池用正極活物質の製造方法が提供される。

30

【0011】

さらに他の態様により、

正極集電体、及び該正極集電体上に配された正極活物質層を含むリチウム二次電池用正極であり、

前記正極活物質層は、前述の正極活物質と、前記正極活物質と同一組成である単結晶単一粒子及びその凝集体のうちから選択される1以上と、を含む、リチウム二次電池用正極が提供される。

【0012】

さらに他の態様により、前述の正極活物質を含む正極活物質層を含む正極、負極、及びそれら間に介在された電解質を含むリチウム二次電池が提供される。

40

【発明の効果】

【0013】

一態様によるリチウム二次電池用正極活物質を利用すれば、正極活物質の粉碎工程を省略することができ、粒子間凝集が抑制され、生産性が向上され、陽イオン混合比率が低下され、高容量が可能な単結晶リチウム二次電池用ニッケル系活物質を製造することができる。そのようなりチウム二次電池用ニッケル系活物質を利用して製造されたリチウム二次電池は、充放電効率が改善される。

【図面の簡単な説明】

【0014】

50

【図 1 A】実施例 1 によって製造された正極活物質の断面に係わる電子走査顕微鏡写真である。

【図 1 B】一具現例による、1 層構造を有する中空型正極活物質の構造を概略的に示した図である。

【図 1 C】他の一具現例による、2 層構造を有する中空型正極活物質の構造を概略的に示した図である。

【図 2 A】比較例 2 によって製造された正極活物質の断面に係わる電子走査顕微鏡写真である。

【図 2 B】比較例 4 によって製造された正極活物質の断面に係わる電子走査顕微鏡写真である。

【図 2 C】製造例 1 によって製造されたニッケル系金属前駆体の断面に係わる電子走査顕微鏡写真である。

【図 2 D】比較製造例 1 によって製造されたニッケル系金属前駆体の断面に係わる電子走査顕微鏡写真である。

【図 3 A】製作例 1 によって製造された正極の製造時の、プレスを実施する以前の状態を示した図である。

【図 3 B】製作例 1 によって製造された正極の製造時の、プレスを実施する以前の状態を示した図である。

【図 3 C】製作例 1 によって製造された正極の製造時の、プレスを実施した後の状態を示した図である。

【図 3 D】製作例 4 によって製造された正極の製造時の、プレスを実施した後の状態を示した図である。

【図 4】例示的な一具現例によるリチウム二次電池の模式図である。

【図 5】実施例 1 の正極活物質に対するエネルギー分散型分光分析法 (EDS) 結果を示した図であり、正極活物質内部におけるコバルトイオンの濃度分布を、EDS (energy dispersive spectroscopy) で測定した図である。

【図 6】比較例 1 の正極活物質に対するエネルギー分散型分光分析法 (EDS) 結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、一具現例によるリチウム二次電池用正極活物質、その製造方法、それを含む正極、及び前記正極を具備したリチウム二次電池について詳細に説明する。

【0016】

寿命特性が改善されたりリチウム二次電池を製造するために、単結晶正極活物質を含む正極が利用される。該単結晶正極活物質は、製造時、リチウムを過量で投入し、高温熱処理を行う過程を経るが、該高温熱処理により、粒子同士が塊になったり、生産性が低下したりし、残留リチウムが増大してしまう。また、そのような単結晶正極活物質を利用し、リチウム二次電池を製造する場合、容量及び充放電の効率が低下してしまう。

【0017】

該単結晶正極活物質は、粒子凝集現象が示されるため、正極の製造時、粉碎工程を経なければならない。そのような粉碎工程を経れば、正極活物質の単結晶特性が低下され、残余粉碎物が生じ、表面抵抗が高くなるため、それに対する改善が必要である。

【0018】

そのために、本発明者らは、前述の問題点を解決し、粒子塊になることがなく、粉碎工程が不要であり、表面抵抗特性が向上された単結晶正極活物質に係わる本願発明を完成した。

【0019】

一具現例によるリチウム二次電池用正極活物質は、複数の単結晶一次粒子を含むニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子であり、前記二次粒子は、内部に気孔を有する中空型構造であり、単結晶一次粒子の大きさは、2 ないし 6 μm であり、該二次粒子の大きさは、

10

20

30

40

50

10ないし18 μm であり、前記ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子の表面上に配されたコバルト化合物含有コーティング層を含む。

【0020】

本明細書において、粒子が球形である場合、「大きさ」は、平均粒径を示し、非球形である場合、長軸長（例えば、平均長軸長）を示す。粒子の大きさは、電子走査顕微鏡または粒子サイズ分析機を利用して測定可能である。該粒子サイズ分析機としては、例えば、LA-950 laser particle size analyzer（堀場製作所）を挙げることができる。粒子サイズを、粒子サイズ分析機を利用して測定する場合、平均粒径をD50と言う。D50は、粒度分布において、累積体積が50体積%に該当する粒子の平均径を意味し、粒子サイズが最も小さい粒子から、粒子サイズが最大である粒子の順に累積させた分布曲線において、全体粒子個数を100%にしたとき、最も小さい粒子から50%に該当する粒径の値を意味する。

10

【0021】

該正極活物質がコバルト化合物含有コーティング層を含めば、表面抵抗特性が改善され、それを利用した正極を具備したリチウム二次電池は、寿命特性が改善される。

【0022】

一具現例による正極活物質において二次粒子は、2層以内の単結晶一次粒子層を含むものである。

【0023】

一具現例による正極活物質10は、二次粒子であり、図1Bから分かるように、1層構造を有する中空型単結晶一次粒子層を含む。該中空型単結晶一次粒子層は、一次粒子11を含む。

20

【0024】

他の一具現例による正極活物質は、図1Cに示されているように、2層構造を有する中空型単結晶一次粒子層を含む。そのような構造を有することにより、プレス時に崩れる過程が容易に起こりうる。図1Cにおいて、参照番号11a及び参照番号11bは、第1一次粒子及び第2一次粒子を示し、それらは、それぞれ1層目の一次粒子層、及び2層目の一次粒子層を形成する。

【0025】

一具現例による正極活物質は、正極を製造するためのプレスによって崩れやすいクラスタ構造を有しており、粉碎工程が不要である。そのような正極活物質を利用すれば、正極板において、導電材及びバインダが連続して連結された形態を有する正極を製造することができる。

30

【0026】

一具現例による正極活物質は、プレス過程において一部崩れ、複数個の単結晶一次粒子と、前記一次粒子の凝集体である二次粒子と、を含むものである。

【0027】

一具現例による正極活物質において、一次粒子サイズは、例えば、2ないし6 μm 、2ないし4 μm 、または2ないし3.5 μm であり、二次粒子サイズは、10ないし18 μm 、例えば、12ないし18 μm 、または12ないし14 μm である。そして、正極活物質の内部の気孔サイズは、2ないし7 μm 、2ないし5 μm 、または2.5ないし4 μm である。該正極活物質の一次粒子、二次粒子サイズ、及び内部の気孔サイズが前記範囲であるとき、容量特性にすぐれる正極活物質を得ることができる。本明細書において気孔サイズは、主に水銀圧入法（mercury intrusion method）、ガス吸着法（gas adsorption method）、またはSEMを用いて測定する。ガス吸着法は、BET（Brunauer - Emmett - Teller）法またはBJH（Barrett-Joyner-Halenda）法がある。本明細書において気孔サイズは、平均気孔サイズを意味する。本発明の実施例において気孔サイズは、BET法を用いて測定する。そして、SEM法は、イメージ分析を用いて気孔サイズを評価する。BETまたはBJHの具体的な評価方法は、参考文献（タイトル:窒素吸着法を用いたPCMの中性化による空隙分布及び力学的特性変化、<https://www.auric.or.kr/User/Rdoc>

40

50

/DocRdoc.aspx?returnVal=rd_r&dn=214447#.YvxssnZByM8)に記載されている。

【0028】

本明細書において、用語『正極活物質の「内部」』は、該正極活物質の中心から表面までの総体積において、中心から50ないし70体積%、例えば、60体積%の領域、または該正極活物質の中心から表面までの総距離において、該正極活物質の最外郭から3 μm以内の領域(外部)を除いた残り領域を言う。

【0029】

一具現例による正極活物質において、複数個の一次粒子の表面及び粒界のうちから選択される1以上に、コバルト化合物含有コーティング層を含む。

【0030】

該コバルト化合物含有コーティング層は、正極活物質の表面の全部または一部をコーティングすることができる。例えば、前記コーティング層は、正極活物質の表面の90%以下、80%以下、70%以下、50%以下、40%以下、30%以下、20%以下、10%以下、または1ないし10%をコーティングすることができる。

【0031】

該コーティング層において、コバルト化合物の含量は、正極活物質総含量(100モル%)を基準に、0.1%ないし5.0モル%、0.5ないし5.0モル%、1ないし4モル%、または1.5ないし3モル%である。前記コバルト化合物の含量が前記範囲に属する場合、該正極活物質の合成過程において、金属層に多量存在するNi³⁺をNi²⁺に還元し、Co⁴⁺をCo³⁺/Co²⁺に還元し、あるいは2種類のイオンを同時に還元し、該正極活物質の界面と電解液との反応性を低下させることができる。

【0032】

前記コバルト化合物含有コーティング層は、酸化コバルト、リチウムコバルト酸化物、またはその組み合わせを含む。また、該コバルト含有コーティング層は、ボロン、マンガン、リン、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウム及びチタンのうちから選択された1以上をさらに含むものでもある。

【0033】

前記コーティング層の厚みは、1ないし50 nm、5ないし45 nm、または10ないし35 nmである。該コーティング層の厚みが前記範囲であるとき、表面抵抗特性が改善された正極活物質を得ることができる。

【0034】

該ニッケル系リチウム金属酸化物は、下記化学式1で表される化合物である。

【0035】

[化学式1]



化学式1で、M1は、Co、Mn及びAlのうちから選択される1以上の元素であり、M2は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)及びジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

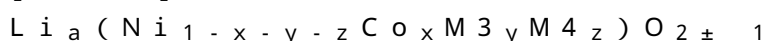
$0.95 \leq a \leq 1.1$ 、 $0.6 \leq (1-x-y) < 1$ 、 $0 \leq x < 0.4$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 $0 \leq z < 0.1$ であり、x及びyが同時に0である場合は、除かれる。

【0036】

該ニッケル系リチウム金属酸化物は、例えば、下記化学式2で表される化合物である。

【0037】

[化学式2]



化学式2で、M3は、Mn及びAlのうちから選択される1以上の元素であり、M4は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄

10

20

30

40

50

(Fe)、銅(Cu)及びジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

$0.95 - a - 1.1 \cdot 0.6 \cdot (1 - x - y - z) < 1$ 、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$ 、 $0 < 1 - 0.1$ であり、 x 、 y 及び z が同時に0である場合は、除かれる。

【0038】

一具現例による正極活物質のCu K radiation (1.54056 Å) を利用したX線回折分析法によって測定されたピーク強度比($I(003)/I(104)$)は、1.2ないし4.0、1.2ないし2.0、1.3ないし1.8、1.3ないし1.6、または1.3ないし1.4である。前記ピーク強度比($I(003)/I(104)$)が前記範囲内である場合、該正極活物質の結晶構造安定性が改善されうる。

10

【0039】

他の一具現例によれば、ニッケルの含量が88モル%である正極活物質の場合、ピーク強度比($I(003)/I(104)$)は、1.2ないし1.4であり、ニッケルの含量が93モル%である正極活物質の場合、ピーク強度比($I(003)/I(104)$)は、1.3ないし2.0である。

【0040】

前記正極活物質、及び該正極活物質を含む極板のピーク強度比($I(003)/I(104)$)がそれぞれ前記範囲内である場合、該正極活物質の結晶構造の安定性が改善され、リチウムの吸蔵/放出による膨脹率と収縮率とを改善させることができる。従って、電池の容量特性を向上させることができる。

20

【0041】

X線回折分析において、ピーク強度 $I(003)$ 及び $I(104)$ はそれぞれ、(003)面ピークの強度 $I(003)$ 及び(104)面ピークの強度 $I(104)$ を意味する。また、ピーク強度比($I(003)/I(104)$)は、(003)面ピークと(104)面ピークとの強度比であり、結晶粒の均一配向程度(配向性)を評価するために作られたパラメータであり、(003)面ピークと(104)面ピークとの強度比をもって、陽イオン混合(cation mixingまたはcation exchange)程度を評価することができる。具体的には、(104)面は、リチウムイオンの移動通路面に垂直である面を示し、特に、層状(layered)構造の結晶面の配向程度が増大するほど、(104)面のピーク強度が低下する。従って、配向性が高いほど、同一結晶配向面が増大するために、(104)面のピーク強度は低下し、ピーク強度比($I(003)/I(104)$)が増大する。すなわち、前記ピーク強度比($I(003)/I(104)$)が増大するほど、安定した正極活物質構造が形成されるということの意味する。

30

【0042】

一具現例による正極活物質のX線回折分析法によって測定された(003)面ピークの面積と、(104)面ピークとの面積との比($A(003)/A(104)$)は、1.1ないし1.4、1.12ないし1.38、1.15ないし1.35、または1.2ないし1.3である。

【0043】

一具現例による正極につき、X線回折分析法により、ピーク強度比($I(003)/I(104)$)を測定する場合、前記ピーク強度比は、正極中に含有された正極活物質に対してX線回折分析法によって測定されたピーク強度比($I(003)/I(104)$)と同一である。

40

【0044】

本発明の正極活物質は、FWHM(003)が 0.079° ないし 0.082° 、例えば、 0.081° レベルであり、FWHM(003)/FWHM(104)が0.800ないし0.900、例えば、0.850であり、単結晶であるということが分かる。ここで、FWHM(003)は、(003)面に該当するピークの半値幅(FWHM: full width at half maximum)を示し、FWHM(104)は、(104)面に該当するピークの半値幅

50

を示す。

【 0 0 4 5 】

また、一具現例による正極活物質は、電子走査顕微鏡を介して断面微細構造を観測するとき、サブマイクロ (sub-micro) スケール以上の結晶粒 (grain) 及び粒界 (grain boundary) の確認を介し、単結晶であるということが分かる。

【 0 0 4 6 】

前記正極活物質、及び該正極活物質を含む極板のピーク強度比 ($I(003)/I(104)$) が、それぞれ前記範囲内である場合、該正極活物質の結晶構造の安定性が改善され、リチウムの吸蔵/放出による膨脹率と収縮率とを改善させることができる。従って、電池の容量特性を向上させることができる。

10

【 0 0 4 7 】

以下、一具現例による正極活物質の製造方法について述べる。

【 0 0 4 8 】

まず、ニッケル前駆体と、M1前駆体及びM2前駆体のうちから選択された1以上の金属前駆体と、塩基性溶液とを混合して得た混合物の共沈反応を実施した後、乾燥させ、内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体を得る。該ニッケル系金属前駆体は、非晶質特性を有する。

【 0 0 4 9 】

前記M1前駆体は、化学式1のM1と同一であり、コバルト前駆体、マンガン前駆体及びアルミニウム前駆体のうちから選択された1以上である。そして、前記M2前駆体は、化学式1のM2と同一であり、ボロン (B)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、銅 (Cu) 及びジルコニウム (Zr) によってなる群のうちから選択された1以上の元素を含む前駆体である。

20

【 0 0 5 0 】

前記金属前駆体は、例えば、ニッケル前駆体、コバルト前駆体、マンガン前駆体及び金属 (M2) 前駆体のうちから選択された1以上を挙げるることができる。

【 0 0 5 1 】

前記共沈反応時、混合物のpHを2段階で調節する。第1段階は、気孔形成区間であり、混合物のpHを11.5ないし12に制御する。第2段階は、粒子成長区間であり、混合物のpHを、例えば、10.5ないし11.9に制御する。該第2段階は、該第1段階に比べ、低いpHで実施する。そのように、共沈速度を変化させ、ニッケル系金属前駆体の内部及び外部の合成速度差を生じさせる。その結果、内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体を得ることができる。ここで、該ニッケル系金属前駆体は、ニッケル系リチウム金属酸化物を得るための前駆体を示す。

30

【 0 0 5 2 】

該第1段階は、例えば、混合物のpHが、11.6ないし11.9、または11.7ないし11.8に調節される。該第2段階は、混合物のpHが、例えば、10.8ないし11.7、11.1ないし11.7、11.2ないし11.6、または11.3ないし11.6の範囲に調節される。該第2段階のpHと、該第1段階のpHとの差は、0.1ないし1.5、0.1ないし1.0、0.1ないし0.8、0.1ないし0.6、0.1ないし0.5、0.1ないし0.3、または0.1ないし0.2ほどである。そのように、該第2段階のpHを、該第1段階のpH対比で、前述の差に減らし、共沈速度を変化させ、ニッケル系金属前駆体の内部及び外部の合成速度差を生じさせる。その結果、内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体を得ることができる。ここで、該ニッケル系金属前駆体は、ニッケル系リチウム金属酸化物を得るための前駆体を示す。

40

【 0 0 5 3 】

該第1段階の攪拌時間は、第1段階のpH条件などによっても異なるが、例えば、8ないし12時間、または9ないし10時間の範囲である。

【 0 0 5 4 】

50

本発明において、前述の共沈反応は、一般的な正極活物質前駆体の製造方法と比べ、速い速度で進められ、コアの気孔分散を高く制御し、正極活物質に対する別途の粉碎工程を実施せずとも、正極活物質を容易に製造することができ、生産性が向上されうる。該気孔分散を高く制御すれば、熱処理後、活物質に気孔が多くなり、プレス時、該活物質が良好に崩れ、正極において、すぐれた電気化学特性を発揮することができることになる。ここで、該共沈反応を速い速度で進めることは、攪拌速度を速く進めながら、攪拌時間を短く調節することで可能になる。

【0055】

内部に気孔を有する金属前駆体は、正極活物質と同様に、複数の一次粒子を含む二次粒子を含み、内部に気孔を有する中空型構造を有する。前記二次粒子サイズは、10ないし18 μm である。そして、前記一次粒子サイズは、0.2ないし0.3 μm である。

10

【0056】

前述の内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体は、非晶質特性を示し、気孔が存在する内部と、内部に比べ、緻密な構造を有する外部と、を含む。該ニッケル系金属前駆体の非晶質特性は、X線回折分析で確認可能である。

【0057】

本明細書において、該ニッケル系金属前駆体の「内部」は、多数の気孔が存在する気孔領域を示し、前駆体の中心から表面までの総体積において、中心から50ないし70体積%、例えば、60体積%の領域、または前駆体の中心から表面までの総距離において、正極活物質の最外郭から3 μm 以内の領域（外部）を除いた残り領域を言う。

20

【0058】

他の一具現例によれば、該ニッケル系金属前駆体の内部は、気孔領域であり、長軸長が2 μm ないし7 μm 、例えば、3.5ないし5 μm である領域を示す。

【0059】

内部に気孔を有する金属前駆体において、気孔領域の大きさは、2ないし7 μm であり、二次粒子サイズは、10ないし18 μm 、10ないし15 μm 、または11ないし14 μm である。前記金属前駆体の気孔領域の大きさ、及び二次粒子サイズが前記範囲であるとき、相安定性にすぐれ、容量特性が改善された正極活物質を得ることができる。

【0060】

前記混合物には、錯化剤、pH調節剤などが含まれうる。

30

【0061】

該pH調節剤は、反応器内部において、金属イオンの溶解度を低くし、該金属イオンが水酸化物として析出されるようにする役割を行う。該pH調節剤は、例えば、水酸化アンモニウム (NH_4OH)、水酸化ナトリウム (NaOH)、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) などである。該pH調節剤は、例えば、水酸化ナトリウム (NaOH) である。

【0062】

該錯化剤は、共沈反応において、沈殿物の形成反応速度を調節する役割を行う。該錯化剤は、水酸化アンモニウム (NH_4OH) (アンモニア水)、クエン酸、アクリル酸、酒石酸、グリコール酸などである。該錯化剤の含量は、一般的なレベルで使用される。該錯化剤は、例えば、アンモニア水である。

40

【0063】

前記共沈反応によって得られた生成物を洗浄した後、それを乾燥させ、目的とするニッケル系金属前駆体を得ることができる。ここで、該乾燥は、一般的な条件で実施される。

【0064】

前述のニッケル前駆体と、M1前駆体及びM2前駆体のうちから選択された1以上の金属前駆体は、例えば、ニッケル前駆体、マンガン前駆体及びコバルト前駆体を含む。代案としては、前記金属前駆体は、例えば、ニッケル前駆体、コバルト前駆体及びアルミニウム前駆体を含む。

【0065】

該ニッケル前駆体の例としては、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 、 NiOOH 、 NiCO_3 ・

50

$2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NiSO_4 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、脂肪酸ニッケル塩、ニッケルハロゲン化物、またはその組み合わせを挙げることができる。該マンガン前駆体は、例えば、 Mn_2O_3 、 MnO_2 及び Mn_3O_4 のようなマンガン酸化物； MnCO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酢酸マンガン、ジカルボン酸マンガン塩、クエン酸マンガン及び脂肪酸マンガン塩のようなマンガン塩；オキシ水酸化物、塩化マンガンのようなハロゲン化物；またはその組み合わせを挙げることができる。

【0066】

該コバルト前駆体の例としては、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoOOH 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、またはその組み合わせを挙げることができる。

10

【0067】

該アルミニウム前駆体は、例えば、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、酸化アルミニウム、またはその組み合わせを挙げることができる。

【0068】

前述のM2前駆体において、各元素を含む前駆体としては、各元素を含む塩、水酸化物、オキシ水酸化物、ハロゲン化物、またはその組み合わせを挙げることができる。ここで、前述の元素を含む塩は、例えば、前述の元素を含む硫酸塩(sulfate)、アルコキシ化物(alkoxide)、シュウ酸塩(oxalate)、リン酸塩(phosphate)、ハロゲン化物(halide)、オキシハロゲン化物(oxyhalide)、硫化物(sulfide)、酸化物(oxide)、過酸化物(peroxide)、酢酸塩(acetate)、硝酸塩(nitrate)、炭酸塩(carbonate)、クエン酸塩(citrate)、フタル酸塩(phthalate)及び過塩素酸塩(perchlorate)のうちから選択される1種以上を挙げることができる。

20

【0069】

該ニッケル前駆体と、M1前駆体及びM2前駆体のうちから選択された1以上の金属前駆体の含量は、目的とするニッケル系金属前駆体得られるように、化学量論的に制御される。

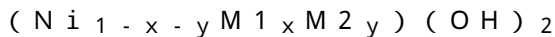
【0070】

前記ニッケル系金属前駆体は、下記化学式3で表される化合物、下記化学式4で表される化合物、またはその組み合わせである。

30

【0071】

[化学式3]



化学式3で、M1は、Co、Mn及びAlのうちから選択される1以上の元素であり、M2は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)及びジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

$0.95 \leq x + y \leq 1.1$ 、 $0.6 \leq (1 - x - y) < 1$ 、 $0 \leq x < 0.4$ 、 $0 \leq y < 0.4$ 、 x 及び y が同時に0である場合は、除かれ、

40

[化学式4]



化学式4で、M1は、Co、Mn及びAlのうちから選択される1以上の元素であり、M2は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)及びジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

$0.6 \leq (1 - x - y) < 1$ 、 $0 \leq x < 0.4$ 、 $0 \leq y < 0.4$ で、 x 及び y が同時に0である場合は、除かれる。

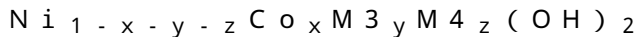
50

【0072】

該ニッケル系金属前駆体は、例えば、下記化学式5の化合物、下記化学式6の化合物、またはそれらの組み合わせで表される化合物である。

【0073】

[化学式5]



化学式5で、M₃は、Mn及びAlのうちから選択される1以上の元素であり、M₄は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)及びジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1

10

以上の元素であり、
 $0.6(1-x-y-z) < 1$ 、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$
 で、x、y及びzが同時に0である場合は、除かれ、

[化学式6]



化学式6で、M₃は、Mn及びAlのうちから選択される1以上の元素であり、M₄は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

20

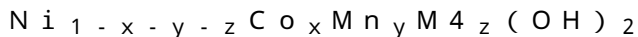
$0.6(1-x-y-z) < 1$ 、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$
 で、x、y及びzが同時に0である場合は、除かれる。

【0074】

前記ニッケル系金属前駆体は、例えば、化学式7で表される化合物、下記化学式8で表される化合物、またはその組み合わせである。

【0075】

[化学式7]



化学式7で、M₄は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)及びアルミニウムによってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

30

$0.6(1-x-y-z) < 1$ 、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$
 で、x、y及びzが同時に0である場合は、除かれ、

[化学式8]



化学式8で、M₄は、ボロン(B)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)、ストロンチウム(Sr)、バリウム(Ba)、チタン(Ti)、バナジウム(V)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、銅(Cu)、ジルコニウム(Zr)によってなる群のうちから選択された1以上の元素であり、

40

$0.6(1-x-y-z) < 1$ 、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.4$ 、 $0 < z < 0.4$
 で、x、y及びzが同時に0である場合は、除かれる。

【0076】

次に、前記内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体と、リチウム前駆体との混合物を得る。

【0077】

該リチウム前駆体と該ニッケル系金属前駆体との混合比は、目的とする正極活物質を製造することができるように、化学量論的に調節される。前記混合物の一次熱処理を実施する。該一次熱処理を介し、相変移及び粒子成長が進められる。

【0078】

50

一次熱処理された生成物の粉碎工程なしに、一次熱処理された生成物に、コバルト前駆体を付加し、混合物を得る。該コバルト前駆体は、ニッケル系リチウム金属酸化物の表面上に配されるコバルト化合物含有コーティング層の形成時に利用される。

【0079】

本明細書において「粉碎」は、二次粒子をなす一次粒子間に強い凝集がなされるため、そのような強い凝集を除去するために、強い力（空気圧、機械圧など）を加えるジェットミルのような装置を利用しても進められることを示す。

【0080】

前記過程によって得た混合物に二次熱処理を実施し、一具現例による正極活物質を製造する。

【0081】

前記二次熱処理は、該一次熱処理に比べ、低い温度で実施し、該二次熱処理を実施すれば、結晶性が回復される。もし該二次熱処理が一次熱処理に比べ、高い温度で実施されれば、相安定性にすぐれる単結晶を得難くなる。また、前記製造方法において、該一次熱処理された生成物の粉碎工程を経れば、中空型構造を有する正極活物質を得難くなる。

【0082】

前記ニッケル系金属前駆体とリチウム前駆体は、 Li/Me (Li を除いた金属)モル比が0.9以上1.1未満、1.0超過1.1未満、1.01ないし1.05、または1.02ないし1.04になるように混合することができる。そのようなニッケル系金属前駆体とリチウム前駆体との混合段階は、1回工程ではなく2回工程に分けて実施することができる。例えば、一次混合時、ニッケル系金属前駆体とリチウム前駆体は、 Li/Me (Metal) (Li を除いた金属)モル比が0.9であり、二次混合時、 Li/Me (Li を除いた金属)モル比が0.5に制御されうる。

【0083】

該リチウム前駆体としては、例えば、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硫酸リチウム、硝酸リチウム、またはそれらの組み合わせを挙げることができる。

【0084】

前記一次熱処理は、酸化性ガス雰囲気、800ないし1,200、830ないし1,150、850ないし1,100、850ないし950、870ないし920で実施し、該二次熱処理は、酸化性ガス雰囲気、600ないし850、600ないし800、650ないし800、700ないし800、または720ないし790で実施する。該一次熱処理及び該二次熱処理が前記条件で実施されるとき、高密度及び長寿命のリチウム二次電池を製造することができる。

【0085】

該一次熱処理時間は、該一次熱処理温度によって異なり、例えば、8ないし20時間実施する。

【0086】

酸化性ガス雰囲気は、酸素または空気のような酸化性ガスを利用し、例えば、前記酸化性ガスは、酸素または空気10ないし20体積%と、不活性ガス80~90体積%によってなる。

【0087】

前述の一次熱処理と二次熱処理との間に、解砕 (disintegration) 過程をさらに経ることができる。そのように、解砕過程を経れば、粒子凝集現象がさらに解消され、高密度及び長寿命のリチウム二次電池を製造することができる。

【0088】

本明細書において「解砕」は、一般的に、二次粒子間の弱い凝集を除去するために、カッターミル、ロールクラッシャー (roll crusher)、コールドミルのような装置を利用して進める。そのような解砕過程は、スクリーンのような分級機構を内蔵した回転式衝撃粉碎機や、カッターミル、ボールミル (ball mill) またはビードミル (beads mill) を利用し、適切な大きさへの分散を介して実施する。本明細書において「解砕」は、粒子凝集体や組み

10

20

30

40

50

立て物のような比較的弱い力で凝集された材料を分散させるものである。

【0089】

一具現例によれば、該解砕は、ロールクラッシャにおいて、100～300rpm、100ないし250rpm、または120ないし275rpmで実施される。該ロールクラッシャの間隔は、1ないし3mm、1.2ないし2.8mm、または1.5mmである。該解砕のための攪拌時間は、解砕条件によって異なるが、一般的に、10秒間ないし60秒間実施する。

【0090】

コバルト化合物含有コーティング層の形成時に利用されるコバルト前駆体としては、コバルト化合物含有水酸化物、硫酸塩、アルコキシ化物、シュウ酸塩、リン酸塩、ハロゲン化物、オキシハロゲン化物、硫化物、酸化物、過酸化物、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、クエン酸塩、フタル酸塩、過塩素酸塩、またはそれらの組み合わせを含むものでもある。例えば、前記コバルト前駆体は、 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 CoOOH 、 $\text{Co}(\text{COCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ のうちから選択される1種以上の化合物を含むものでもある。

【0091】

該コバルト前駆体の含量は、該コバルト化合物含有コーティング層に含有されたコバルト化合物の含量が、正極活物質総含量を基準にし、0.1%ないし5.0モル%、0.5ないし5.0モル%になるように、化学量論的に調節される。

【0092】

該ニッケル系金属前駆体と該リチウム前駆体との混合は、乾式混合でもあり、ミキサなどを利用して実施することができる。該乾式混合は、ミリングを利用して実施することができる。該ミリング条件は、特別に限定されるものではないが、出発物質として使用した前駆体の微粉化のような変形がほばないように実施することができる。該ニッケル系金属前駆体と混合されるリチウム前駆体の大きさを事前に制御することができる。該リチウム前駆体の大きさ(平均粒径)は、5ないし15 μm の範囲、例えば、約10 μm である。そのような大きさを有するリチウム前駆体を、該ニッケル系金属前駆体と、300ないし3,000rpmでミリングを実施することにより、要求される混合物を得ることができる。該ミリング過程において、ミキサ内部温度が30以上になる場合には、ミキサ内部温度を、常温(25)範囲に維持するように、冷却過程を経ることができる。

【0093】

該ニッケル系金属前駆体は、例えば、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.06}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ または $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ である。

【0094】

一具現例によるニッケル系リチウム金属酸化物は、例えば、 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ または $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ である。

0.3O_2 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.94}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ または $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ である。

【0095】

他の態様により、正極集電体及び前述の正極活物質と、前記正極活物質と同一組成である単結晶単一粒子 (single crystal particle) 及びその凝集体のうちから選択される1以上と、を含むリチウム二次電池用正極が提供される。

10

【0096】

一具現例による正極は、例えば、前述の正極活物質と、前記正極活物質と同一組成である単結晶単一粒子と、を含むものでもある。

【0097】

本明細書において「単結晶単一粒子」とは、モルフォロジー (morphology) 上に、粒子が相互凝集されていない独立した相 (phase) で存在する単一体 (monolith) 構造を意味し、粒子内に粒子境界を有さずに、単独で存在し、1つの粒子によってなる、例えば、単結晶粒子でもある。

【0098】

単結晶単一粒子は、正極活物質層製造時に利用された出発物質であるニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子ではなく、ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子が、正極プレス時、一部潰れるか、あるいは崩れて得られた生成物を示しうる。

20

【0099】

一具現例による正極の正極活物質は、大きさが0.5ないし4 μm 、または0.5ないし2 μm である気孔を含む。該気孔の大きさは、SEM (scanning electron microscope) 分析を介して確認することができる。

【0100】

前記正極のプレス後、正極活物質が解砕されて塊になっている一次粒子が分散されて、単結晶正極板を製造することができる。前記気孔は、例えば、閉気孔 (closed pore) である。プレス後、電極の密度は、3.3 g/cc以上である。

30

【0101】

前記正極は、正極集電体に隣接した中心部よりも、表面部においてさらに加圧され、粒子が崩れた構造を有する正極活物質層を含む。該正極活物質層が、前述の構造を有するのは、該正極集電体に隣接した中心部よりも、表面部においてさらに加圧されるためである。そのような正極活物質層の構造は、SEMのようなイメージの面積基準で評価することができる。

【0102】

中心部における正極活物質の大きさは、1 μm ないし7 μm であり、表面部における正極活物質の大きさは、1 μm ないし5 μm である。

40

【0103】

前記正極は、表面部よりも正極集電体に隣接した中心部において、中空型構造の正極活物質がさらに含まれた構造を有する、正極活物質層を含む。そのような正極活物質層の構造は、SEMのようなイメージの面積基準で評価することができる。そして、プレス後の正極における正極活物質の気孔サイズは、正極のプレス前の正極活物質の気孔サイズとも異なっている。

【0104】

一具現例による正極は、例えば、2層以内の正極活物質層を含むものでもある。そのような正極活物質層の構造は、SEM、TEM (transmission electron microscope) などを介して確認可能である。

50

【 0 1 0 5 】

本明細書において「表面部」は、正極集電体（基材）から遠い正極活物質層領域を示し、正極活物質層最表面から、30ないし50長さ%の領域（b）、例えば、40長さ%の領域（b）、または正極活物質層の最表面から20 μm 以内（極板40 μm 基準）の領域（基準：正極活物質層の総厚が40 μm である）であることを言う。

【 0 1 0 6 】

「中心部」は、正極集電体（基材）に隣接した正極活物質層領域を示し、正極集電体から正極活物質層最表面までの総距離のうち、中心から50ないし70長さ%、例えば、60長さ%の領域、またはニッケル系活物質において、最外郭から20 μm （正極活物質層の総厚40 μm 基準）以内の領域を除いた残り領域を言う。

10

【 0 1 0 7 】

一具現例による正極は、正極活物質に対する粉碎工程を実施せずとも製造することができ、生産性が向上されうる。

【 0 1 0 8 】

さらに他の一具現例によるリチウム二次電池は、前述の正極、負極、及びそれら間に介在された電解質を含む。

【 0 1 0 9 】

一具現例による正極活物質の製造方法を利用すれば、粒子間凝集を抑制することができ、生産性が改善されるだけでなく、粉碎工程なしに、単結晶正極活物質を製造することができる。そして、前記正極活物質を利用すれば、高密度であり、寿命が向上されたりリチウム二次電池を製造することができる。

20

【 0 1 1 0 】

以下、一具現例による正極活物質を含む正極、負極、リチウム塩含有非水電解質、及びセパレータを有するリチウム二次電池の製造方法を記述する。

【 0 1 1 1 】

該正極及び該負極は、集電体上に、正極活物質層形成用組成物及び負極活物質層形成用組成物をそれぞれ塗布して乾燥させ、正極活物質層及び負極活物質層を形成して作製される。

【 0 1 1 2 】

前記正極活物質形成用組成物は、正極活物質、導電材、バインダ及び溶媒を混合して製造されるが、前記正極活物質として一具現例によるニッケル系活物質を利用する。

30

【 0 1 1 3 】

正極バインダは、正極活物質粒子間の付着力、及び正極活物質と正極集電体との接着力を向上させる役割を行う。具体的な例としては、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、フッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（P V D F - c o - H F P）、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、カルボキシメチルセルロース（C M C）、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン・ジエンポリマー（E P D M）、スルホン化E P D M、スチレンブタジエンゴム（S B R）、フッ素ゴム、またはそれらの多様な共重合体などを挙げることができ、それらのうち、1種単独または2種以上の混合物が使用されうる。

40

【 0 1 1 4 】

前記導電材としては、当該電池に化学的変化を誘発せずに、導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛のような黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンエスブラック、ランプブラック、サーマルブラックのようなカーボン系物質；炭素ナノチューブ、炭素ファイバや金属ファイバのような導電性ファイバ；フッ化カーボン；アルミニウム、ニッケル粉末のような金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムのような導電性ウイスカ；酸化チタンのような導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体のような導電性素材などが使用されうる。

50

【0115】

前記導電材の含量は、正極活物質100重量部を基準にし、1ないし10重量部、または1ないし5重量部を使用する。該導電材の含量が前記範囲であるとき、最終的に得られる電極の伝導度特性にすぐれる。

【0116】

前記溶媒の非制限的例として、N-メチルピロリドンなどを使用し、該溶媒の含量は、正極活物質100重量部を基準にし、20ないし200重量部を使用する。該溶媒の含量が前記範囲であるとき、正極活物質層を形成するための作業が容易である。

【0117】

前記正極集電体は、3ないし500 μm の厚みであり、当該電池に化学的变化を誘発せず、高い導電性を有するものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、熱処理炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面をカーボン・ニッケル・チタン・銀などで表面処理したものなどが使用されうる。集電体は、その表面に、微細な凹凸を形成し、正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体のように、多様な形態が可能である。

10

【0118】

それと別途に、負極活物質、バインダ及び溶媒を混合し、負極活物質層形成用組成物を準備する。

【0119】

前記負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵/放出することができる物質、リチウム金属、リチウム金属の合金、リチウムへのドーピング及び脱ドーピングが可能な物質、遷移金属酸化物、またはその組み合わせを使用することができる。

20

【0120】

前記リチウムイオンを可逆的に吸蔵/放出することができる物質としては、その例として、炭素物質、すなわち、リチウム二次電池において一般的に使用される炭素系負極活物質を挙げることができる。炭素系負極活物質の代表的な例としては、結晶質炭素、非晶質炭素、またはそれらを共に使用するものでもある。前記結晶質炭素の例としては、無定形、板状、鱗状(flake)、球形またはファイバ型の天然黒鉛または人造黒鉛のような黒鉛を挙げることができ、前記非晶質炭素の例としては、ソフトカーボン(soft carbon)またはハードカーボン(hard carbon)、メゾ相ピッチ炭化物、焼成されたコークスなどを挙げることができる。

30

【0121】

前記リチウム金属の合金としては、リチウムと、Na、K、Rb、Cs、Fr、Be、Mg、Ca、Sr、Si、Sb、Pb、In、Zn、Ba、Ra、Ge、Al及びSnによってなる群のうちから選択される金属と、の合金が使用されうる。

【0122】

前記リチウムへのドーピング及び脱ドーピングが可能な物質としては、シリコン系物質、例えば、Si、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Si-Q合金(前記Qは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、金属、希土類元素、及びそれらの組み合わせによってなる群のうちから選択される元素であり、Siではない)、Si-炭素複合体、Sn、 SnO_2 、Sn-R(前記Rは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、13族元素、14族元素、15族元素、16族元素、金属、希土類元素、及びそれらの組み合わせによってなる群のうちから選択される元素であり、Snではない)、Sn-炭素複合体などを挙げることができ、またそれらのうち少なくとも一つと、 SiO_2 とを混合して使用することもできる。前述の元素Q及び元素Rとしては、Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po、及びそれらの組み合わせによってなる群のうち

40

50

から選択されるものを使用することができる。

【0123】

前記遷移金属酸化物としては、リチウムチタン酸化物を使用することができる。

【0124】

負極バインダは、非制限的な例として、ポリフッ化ビニリデン・ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース(CMC)、澱粉、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアクリル酸、エチレン・プロピレン・ジエンモノマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム(SBR)、フッ素

10

【0125】

前記負極活物質層は、増粘剤をさらに含むものでもある。

【0126】

前記増粘剤は、カルボキシメチルセルロース(CMC)、カルボキシエチルセルロース、澱粉、再生セルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース及びポリビニルアルコールのうち少なくともいずれか一つを使用することができ、例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)を使用することができる。

20

【0127】

前記溶媒の含量は、負極活物質の総重量100重量部を基準にし、100ないし300重量部を使用する。該溶媒の含量が前記範囲であるとき、負極活物質層を形成するための作業が容易である。

【0128】

前記負極活物質層は、導電性が確保された場合、導電材が不要である。該負極活物質層は、必要により、導電材をさらに含むものでもある。前記導電材は、当該電池に化学的変化を誘発せず、導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛のような黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックのようなカーボンブラック；炭素ファイバや金属ファイバのような導電性ファイバ；炭素ナノチューブのような導電性チューブ；フルオロカーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムのような導電性ウイスカ；酸化チタンのような導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体のような導電性素材などが使用される。前記導電材は、望ましくは、カーボンブラックでもあり、さらに具体的には、数十nmの平均粒径を有するカーボンブラックでもある。

30

【0129】

該負極活物質層が導電材を含む場合、該導電材の含量は、負極活物質層の総重量100重量部を基準にし、0.01重量部ないし10重量部、0.01重量部ないし5重量部、または0.1重量部ないし2重量部である。

40

【0130】

前記負極集電体は、一般的に、3ないし500µm厚に作られる。そのような負極集電体は、当該電池に化学的変化を誘発せずに、導電性を有したものであるならば、特別に制限されるものではなく、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、熱処理炭素、銅やステンレススチールの表面をカーボン・ニッケル・チタン・銀などで表面処理したもの、アルミニウム・カドミウム合金などが使用される。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成し、負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイール、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体のような多様な形態でもって使用される。

【0131】

50

前記過程によって作製された正極と負極との間に、セパレータを介在させる。

【0132】

前記セパレータは、気孔直径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、厚みは、一般的に、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であるものを使用する。具体的な例として、ポリプロピレン、ポリエチレンのようなオレフィン系ポリマー；またはガラスファイバで作られたシートや不織布などが使用される。電解質として、ポリマーのような固体電解質が使用される場合には、該固体電解質がセパレータを兼ねることもできる。

【0133】

リチウム塩含有非水系電解質は、非水電解液とリチウム塩とからなる。該非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質などが使用される。

10

【0134】

前記非水電解液としては、非制限的な例を挙げれば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ガンマ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキサラン、N,N-ホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジオキサラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキサラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、ピロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルのような非プロトン性有機溶媒が使用されうる。

20

【0135】

前記有機固体電解質としては、非制限的な例を挙げれば、ポリエチレン誘導体、ポリ・エチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデンなどが使用されうる。

【0136】

前記無機固体電解質としては、非制限的な例を挙げれば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI 、 $\text{Li}_3\text{N}-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{LiI}-\text{LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ のようなLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などが使用されうる。

30

【0137】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解されやすい物質であり、非制限的な例を挙げれば、 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 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ 、リチウムクロロボレート、またはその組み合わせが使用されうる。

【0138】

図4は、一具現例によるリチウム二次電池の代表的な構造を概略的に図示した断面図である。

【0139】

図4を参照し、リチウム二次電池41は、一具現例による正極43、負極42及びセパレータ44を含む。前述の正極43、負極42及びセパレータ44が巻き取られたり、折り畳まれたりした電極組み立て体が電池ケース45に収容される。電池形状により、正極43と負極42との間にセパレータ44が配され、相互に積層された電池構造体が形成されうる。次に、前記電池ケース45に有機電解液が注入され、キャップ(cap)アセンブリ46で密封され、リチウム二次電池41が完成される。前記電池ケース45は、円筒状、角形、薄膜型などでもある。例えば、前記リチウム二次電池41は、大型薄膜型電池でもある。前記リチウム二次電池は、リチウムイオン電池でもある。前記電池構造体がポーチに収容された後、有機電解液に含浸されて密封されれば、リチウムイオンポリマー電池が完成される。また、前記電池構造体は、複数個積層され、電池パックを形成し、そのよ

40

50

うな電池パックが、高容量及び高出力が要求される全ての機器に使用されうる。例えば、ノート型パソコン、スマートフォン、電気車両（EV：electric vehicle）などに使用されうる。

【0140】

また、前記リチウム二次電池は、高温において、保存安定性、寿命特性及び高率特性にすぐれるので、電気車両（EV）にも使用される。例えば、プラグインハイブリッド車（PHEV：plug-in hybrid electric vehicle）のようなハイブリッド車両にも使用される。

【0141】

以下の実施例及び比較例を介し、さらに詳細に説明される。ただし、該実施例は、例示するためのものであり、それらだけに限定されるものではない。

10

【0142】

（ニッケル系金属前駆体の製造）

製造例 1

共沈法を介し、ニッケル系金属前駆体（ $Ni_{0.92}Co_{0.06}Mn_{0.02}(OH)_2$ ）を合成した。

【0143】

硫酸ニッケル（ $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ）、硫酸コバルト（ $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ ）及び硫酸マンガン（ $MnSO_4 \cdot H_2O$ ）を、 $Ni : Co : Mn = 92 : 6 : 2$ モル比になるように、溶媒である蒸留水に溶かし、金属原料混合溶液を準備した。錯化合物形成のために、アンモニア水（ NH_4OH ）希薄液と、沈澱剤としての水酸化ナトリウム（ $NaOH$ ）と、を準備した。その後、前記金属原料混合溶液、アンモニア水、水酸化ナトリウムを、それぞれ反応器内部に投入した。該反応器内部のpHを維持するために、水酸化ナトリウムが投入された。

20

【0144】

混合物のpHを11.7に調節し、10時間攪拌した後、次に、混合物のpHを11.5に調節し、pHを、初期pH基準で0.2ほどに低減させ、共沈速度を変化させ、ニッケル系金属前駆体の内部及び外部の合成速度差を生じさせ、内部に気孔を有するニッケル系金属前駆体を得ることができる。

【0145】

前記反応混合物の攪拌を実施しながら、約20時間反応を実施した後、金属原料混合溶液投入を中止した。

30

【0146】

反応器内のスラリー溶液を濾過し、高純度の蒸留水で洗浄した後、200の熱風オーブンで24時間乾燥させ、内部に気孔を有する中空型構造のニッケル系金属前駆体（ $Ni_{0.92}Co_{0.06}Mn_{0.02}(OH)_2$ ）を得た。該ニッケル系金属前駆体は、一次粒子の凝集体である二次粒子であり、該二次粒子の平均粒径は、約14 μm である。

【0147】

比較製造例 1

混合物のpHを11.7に調節し、10時間攪拌した後、次に、混合物のpHを11.5に調節し、pHを、初期pH基準で0.2ほどに低減させる過程の代わりに、混合物のpHを変化させずに11.7に維持したことを除いては、製造例1と同一に実施し、中空型構造を有していないニッケル系金属前駆体（ $Ni_{0.92}Co_{0.06}Mn_{0.02}(OH)_2$ ）を得た。

40

【0148】

（リチウム二次電池用正極活物質の製造）

実施例 1

製造例1の中空型構造を有するニッケル系金属前駆体（ $Ni_{0.92}Co_{0.06}Mn_{0.02}(OH)_2$ ）に炭酸リチウムを付加し、第1混合物を得た。該第1混合物において、リチウムと金属との混合モル比（ Li / Me ）は、約1.04である。ここで、該金属の含

50

量は、Ni、Co及びMnの総含量である。前記混合物に対し、空気雰囲気、900において、15時間一次熱処理を実施した。

【0149】

該一次熱処理生成物を、ロールクラッシャ（間隔：0.1mm）を利用して解砕した後、コールドミル（colloidal mill）（間隔<100μm）を介する解砕を実施し、粒子サイズが13ないし14μmである生成物で作った。

【0150】

前記過程によって解砕が終わった生成物に、コバルト前駆体であるCo(OH)₂を付加し、約770で酸素雰囲気中で二次熱処理を実施することで、中空型構造を有し、コバルト化合物含有コーティング層を含む正極活物質（LiNi_{0.92}Co_{0.06}Mn_{0.02}O₂）を製造した。前記コバルト前駆体の含量は、コバルト化合物含有コーティング層において、コバルト化合物の含量が正極活物質総含量を基準にして2モル%になるように制御した。

10

【0151】

実施例1によって得た正極活物質は、一次粒子の凝集体である二次粒子状態を有し、該一次粒子サイズは、約3.5μmであり、該二次粒子の平均粒径は、約13μmであり、内部に大きさが3μmである気孔を有した。そして、該コバルト化合物の含量が、最終的に得た正極活物質総含量を基準にし、2モル%であり、コーティング層の厚みは、約20nmである。

【0152】

20

比較例1

製造例1の中空型構造を有するニッケル系金属前駆体（Ni_{0.92}Co_{0.06}Mn_{0.02}(OH)₂）に炭酸リチウムを付加し、第1混合物を得た。該第1混合物において、リチウムと金属との混合モル比（Li/Me）は、約1.04である。ここで、該金属の含量は、Ni、Co及びMnの総含量である。前記混合物を、空気雰囲気、900において15時間一次熱処理を実施した。

【0153】

前記過程によって得た一次熱処理生成物を、ホソカワジェットミル（blower 35Hz、AFG 8, 000rpm, air 4kgf/cm²）を利用して粉碎し、非中空型構造を有するニッケル系リチウム金属酸化物を製造した。

30

【0154】

前記非中空型構造を有するニッケル系リチウム金属酸化物に、コバルト前駆体であるCo(OH)₂を付加し、約770で酸素雰囲気中で二次熱処理を実施し、非中空型構造を有する正極活物質（粒子サイズ3~4μm）を製造した。

【0155】

比較例2

二次熱処理を実施しないことを除いては、比較例1と同一に実施し、非中空型構造を有するニッケル系リチウム金属酸化物、及び非中空型構造を有する正極活物質を製造した。

【0156】

比較例1及び比較例2によって製造された正極活物質は、ジェットミルを利用した粉碎工程が必須工程として追加され、粉碎後に得られた非中空型構造を有するニッケル系リチウム金属酸化物は、3~4μmの大きさを有する小粒単結晶形態を示した。そのような小粒単結晶は、粉体のフロー特性が良好ではなく、量産において、製造工程性が不良である。そして、比較例1及び2によって製造された正極活物質は、粉碎された一次粒子の形態を有するが、表面に欠陥（defect）が多く、粒子形態が多く崩れている様相を示した。前記欠陥は、粉碎工程で生じたものである。

40

【0157】

それに比べ、実施例1の正極活物質は、大粒形態を維持するために、比較例1及び2の正極活物質を利用した場合と比較し、比表面積が小さく、フロー性に優れ、量産工程性が改善される。

50

【 0 1 5 8 】

実施例 2 ないし実施例 7、比較例 2 - 1 及び比較例 2 - 2

下記表 1 に示されているような正極活物質を得ることができるように、製造工程が下記表 1 に記載された反応条件によって変わったことを除いては、実施例 1 と同一に実施し、正極活物質を製造した。

【 0 1 5 9 】

【表 1】

区分	正極活物質			反応条件
	一次粒子 サイズ (μm)	二次粒子 サイズ (μm)	内部の気孔 サイズ (μm)	
実施例 1	3.5	13	3	一次熱処理：900℃ 二次熱処理：770℃
実施例 2	2	15	5	実施例 1 対比で、一次熱処理温度を 870℃ に変えた点を除いて同一
実施例 3	6	15	5	実施例 1 対比で、一次熱処理温度を 930℃ に変えた点を除いて同一
実施例 4	3.5	10	5	ニッケル系金属前駆体の大きさを 11 μm に変えた点を除いては、実施例 1 と同一
実施例 5	3.5	18	5	ニッケル系金属前駆体の大きさを 19 μm に変えた点を除いては、実施例 1 と同一
実施例 6	3.5	15	2	ニッケル系金属前駆体の内部気孔の大きさが、実施例 1 の場合より小さい前駆体を使用した点を除いては、実施例 1 と同一
実施例 7	3.5	15	7	ニッケル系金属前駆体の内部気孔の大きさが、実施例 1 より大きい前駆体を使用した点を除いては、実施例 1 と同一
比較例 2-1	0.5	3	0	比較例 1 のジェットミル条件より高い圧力で粉砕したことを除いては、比較実施例 1 と同一
比較例 2-2	5	5	0	比較例 1 のジェットミル条件より低い圧力で粉砕した点を除いては、比較実施例 1 と同一

【 0 1 6 0 】

比較例 3

一次熱処理が 770 で実施され、二次熱処理が 900 で実施されたことを除いては、実施例 1 と同一方法によって実施し、単結晶粒子でありながら中空型構造を有するニッケル系リチウム金属酸化物及び正極活物質を製造した。

【 0 1 6 1 】

比較例 3 によって正極活物質を製造する場合、二次熱処理を一次熱処理に比べ、高い温度で実施した。その結果として得られた正極活物質は、実施例 1 の正極活物質と比較し、単結晶があまり成長しておらず、陽イオン混合比率 (mixing) 特性が不良であった。そして、比較例 3 によって正極活物質を製造する場合、二次熱処理を 900 で実施するために、Ni が層状構造をなすことが容易ではなく、多量の Ni がスピネル相またはキュービ

ック相に相転移され、水酸化コバルト形態で付加されたコバルトが、表面にコーティングされず、粒子内部に拡散された。その結果、比較例 3 の正極活物質は、実施例 1 の正極活物質と比較し、正極活物質の結晶特性自体がかなり異なっていた。

【0162】

比較例 4 (出発物質として気孔がないニッケル系金属前駆体を使用)

製造例 1 の中空構造を有するニッケル系金属前駆体の代わりに、比較製造例 1 によって得た中空型構造を有さないニッケル系金属前駆体 ($\text{Ni}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}(\text{OH})_2$) を使用したことを除いては、実施例 1 と同一方法によって実施し、正極活物質を製造した。

【0163】

比較例 4 によって一次熱処理を進める場合、実施例 1 の場合と比較し、正極活物質内部に中空型構造がなく、一次粒子が密集した形態の正極活物質が製造された。

【0164】

実施例 8, 9

コバルト前駆体の含量が、コバルト化合物含有コーティング層において、コバルト化合物の含量が正極活物質総含量を基準にして 0.1 モル% 及び 5.0 モル% になるように、それぞれ制御されたことを除いては、実施例 1 と同一に実施し、正極活物質を得た。

【0165】

製作例 1 : コインセル製造

正極活物質として、実施例 1 によって得た正極活物質 ($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$) を利用し、別途の粉碎過程なしに、コインセルを次のように製造した。

【0166】

実施例 1 によって得たニッケル系活物質 ($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$) 96 g、ポリフッ化ピロリデン 2 g、及び溶媒である N-メチルピロリドン 47 g、導電材であるカーボンブラック 2 g の混合物に対し、ミキサを利用して気泡を除去し、均一に分散された正極活物質層形成用スラリーを製造した。

【0167】

前記過程によって製造されたスラリーを、ドクターブレードを使用し、アルミニウム箔にコーティングし、薄極板形態にした後、それを、135 °C において 3 時間以上乾燥させた後、プレス過程と真空乾燥過程とを経て正極を作製した。

【0168】

前記正極と、対電極としてのリチウム金属対極とを使用し、2032 タイプのコインセル (coin cell) を製造した。前記正極とリチウム金属対極との間には、多孔質ポリエチレン (PE) フィルムによってなるセパレータ (厚み: 約 16 μm) を介在させ、電解液を注入し、2032 タイプコインセルを作製した。前記電解液として、エチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) とを 3 : 5 の体積比で混合させた溶媒に溶解された 1.1 M LiPF_6 が含まれた溶液を使用した。

【0169】

製作例 1 によってコインセルを製造すれば、正極の製造時、粉碎過程を経なくともよく、プレス過程において塊になっている一次粒子が分散されうる。従って、生産性が向上されうる。

【0170】

製作例 2 ~ 9 : コインセル製造

実施例 1 の正極活物質の代わりに、実施例 2 ~ 9 の正極活物質をそれぞれ使用したことを除いては、製作例 1 と同一方法によって実施し、コインセルを製造した。

【0171】

比較製作例 1 : コインセル製造

正極活物質として、比較例 1 によって得た正極活物質 ($\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$) を利用したことを除いては、実施例 1 と同一に実施し、コインセルを製造した。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 2 】

比較製作例 2

比較例 1 の正極活物質の代わりに、比較例 2 の正極活物質を使用したことを除いては、比較製作例 1 と同一方法によって実施し、コインセルを製造した。

【 0 1 7 3 】

比較製作例 3

比較例 1 の正極活物質の代わりに、比較例 3 の正極活物質を利用したことを除いては、比較製作例 1 と同一方法によって実施し、コインセルを製造した。

【 0 1 7 4 】

比較製作例 4

比較例 1 の正極活物質の代わりに、比較例 4 の正極活物質を使用したことを除いては、比較製作例 1 と同一方法によって実施し、コインセルを製造した。

【 0 1 7 5 】

評価例 1：電子走査顕微鏡

(1) 実施例 1、比較例 2 及び比較例 4

実施例 1、比較例 2 及び比較例 4 の正極活物質につき、電子走査顕微鏡 (S E M) 分析を実施した。該電子走査顕微鏡は、Magellan 4 0 0 L (F E I 社) を利用し、分析結果は、図 1 A 及び図 2 A 及び図 2 B に示されている。

【 0 1 7 6 】

図 1 A は、実施例 1 の正極活物質の断面に係わる S E M 写真であり、図 2 A は、比較例 2 の正極活物質の断面に係わる S E M 写真であり、図 2 B は、比較例 4 の正極活物質の断面に係わる S E M 写真である。

【 0 1 7 7 】

図 1 A を参照し、実施例 1 の正極活物質は、単結晶であり、内部に気孔を有する中空型構造を有し、大きさが 3 . 5 μm である一次粒子と、大きさが 1 3 μm である二次粒子とを含んでいる。

【 0 1 7 8 】

比較例 2 の正極活物質は、図 2 A に示されているように小粒 (1 ~ 5 μm) の形態を有し、気孔が存在していない。実施例 1 の正極活物質は、比較例 2 の小粒 (一次粒子) が粉碎される前の集合体 (二次粒子) である。

【 0 1 7 9 】

なお、比較例 4 の正極活物質は、図 2 B のように、単結晶ではあるが、中空型構造なしに密集した集合の形態を示した。

【 0 1 8 0 】

(2) 製造例 1 及び比較製造例 1

製造例 1 及び比較製造例 1 のニッケル系金属前駆体に対する電子走査顕微鏡分析を実施し、その分析結果を図 2 C 及び図 2 D に示した。

【 0 1 8 1 】

それを参照すれば、製造例 1 のニッケル系金属前駆体は、内部に気孔を有しており、大きさが 1 3 . 7 μm (約 1 4 μm) である二次粒子を含んでいる。気孔が存在する内部は、長軸長が約 5 . 7 6 μm であり、非晶質構造を示した。

【 0 1 8 2 】

それに反し、比較製造例 1 のニッケル系金属前駆体は、図 2 D に示されているように、製造例 1 のニッケル系金属前駆体と異なり、内部に気孔を有していない構造を示した。

【 0 1 8 3 】

評価例 2

実施例 1、比較例 1 及び比較例 2 の正極活物質の D 5 0、B E T (Brunauer - Emmett - Teller) 比表面積及び安息角 (angle of repose) を測定し、下記表 2 に示した。

【 0 1 8 4 】

安息角は、粉体がたまっている角度を測定する方法を利用する。P T - D 型パウダーテ

10

20

30

40

50

スタ（ホソカワミクロン社製）を利用して測定した。具体的には、内径 5 mm のノズルがある漏斗を、水平基板において 225 mm の位置に、漏斗上部 135 mm の位置にノズル下部が来るように、支持器を利用して設け、ノズル下部に 75 mm の位置に粉体捕集台を置いた。振動を与えないように留意しながら、漏斗に正極活物質が揮散しないように注入し、粉体捕集台に形成された円錐状粉体層の傾斜面が水平面となす辺の角度を測定する。同じ実験を 3 回反復し、その測定角の平均値を安息角とする。

【0185】

【表 2】

区分	D50 (μm)	BET比表面積 (m^2/g)	安息角 ($^\circ$)
実施例 1	13.8	0.203	27.5
比較例 1	3.3	0.675	43.2
比較例 2	2.8	0.858	49.4

10

【0186】

実施例 1 の正極活物質は、表 2 から分かるように、比較例 1 及び 2 の正極活物質対比で、D50 が大きく、BET 比表面積が小さく、安息角が小さく示され、フロー性にさらにすぐれるということが分かった。

20

【0187】

評価例 3：正極製造時のプレス後状態分析

製作例 1 及び比較製作例 4 の正極における、プレス後の粒子サイズ及び気孔有無比較のために、電子走査顕微鏡分析を実施した。

【0188】

該電子走査顕微鏡分析結果を、図 3 A 及び図 3 B に示した。図 3 A 及び図 3 B は、製作例 1 の正極製造時の、プレスする以前の状態をそれぞれ示したものである。そして、図 3 C は、製作例 1 によって製造された正極の製造時の、プレスを実施した後の状態を示したものであり、図 3 D は、比較製作例 4 によって製造された正極の製造時の、プレスを実施した後の状態を示したものである。

30

【0189】

製作例 1 の正極では、プレス後、気孔を有した正極活物質が、プレスで解砕されて分散される。その結果、図 3 C に示されているように、2 層構造を有しており、正極活物質層が、正極活物質である複数の単結晶一次粒子を含むニッケル系金属酸化物二次粒子を含む。

【0190】

製作例 1 の正極は、一次粒子 A と、一次粒子の凝集体である二次粒子 B との混合物を含む。そして、該正極活物質層に気孔が存在することを確認することができた。一次粒子 A は、複数の単結晶一次粒子であり、二次粒子 B は、ニッケル系リチウム金属酸化物二次粒子が正極プレスで一部つぶれるか、あるいは崩れた状態を示した。

40

【0191】

そして、該正極活物質層では、正極集電体に隣接した中心部よりも表面部において、さらに加圧され、粒子が崩れた状態を有するということを確認することができた。

【0192】

比較製作例 4 によって製造された正極は、中空構造がない比較例 4 の正極活物質を利用し、図 3 D に示されているように、正極の製造時の、プレスを実施した後、製作例 1 の正極と異なり、二次粒子分離が起こらず、製作例 1 の正極（図 3 C 参照）とはかなり異なる正極板状態を示した。そのような比較製作例 4 の正極を利用すれば、製作例 1 の場合対比で、電気化学特性が不良であるという結果を示した。

【0193】

50

評価例 4：X線回折分析

実施例 1 によって製造された正極活物質、比較例 1 ないし 3 によって製造された正極活物質につき、Cu K radiation (1.54056) を利用した X'pert pro (PANalytical) を利用し、X線回折分析を実施し、その結果を下記表 3 に示した。

【0194】

下記表 3 において、I(003) は、(003) 面に該当するピーク (2θ が約 18° ~ 19° であるピーク) の強度であり、I(104) は、(104) 面に該当するピーク (2θ が約 44.5° であるピーク) の強度を示す。そして、FWHM(003) は、(003) 面に該当するピークの半値幅 (FWHM) を示し、FWHM(104) は、(104) 面に該当するピークの半値幅を示す。下記表 3 において、A(003) は、(003) 面に該当するピークの面積を示し、A(104) は、(104) 面に該当するピーク

10

【0195】

【表 3】

区分	FWHM ₍₀₀₃₎ (°)	FWHM ₍₀₀₃₎ /FWHM ₍₁₀₄₎	I ₍₀₀₃₎ /I ₍₁₀₄₎	A ₍₀₀₃₎ /A ₍₁₀₄₎
実施例 1	0.0807	0.85	1.73	1.35
比較例 1	0.0818	0.73	1.66	1.21
比較例 2	0.0805	0.79	1.65	1.23
比較例 3	0.0850	0.63	1.31	1.12

20

【0196】

実施例 1 の正極活物質は、表 3 の FWHM(003) 及び FWHM(003)/FWHM(104) の特性から、単結晶であるということが分かった。そして、実施例 1 の正極活物質は、粉碎工程を実施せず、正極活物質の結晶損傷が少なく、比較例 1 ないし 3 に比べ、結晶特性にすぐれるということが分かった。該正極活物質の結晶損傷が少ないということは、前述の FWHM(003) 及び FWHM(003)/FWHM(104) の数値から確認が可能である。FWHM(003) が低いほど、活物質の結晶粒が (003) 方向に大きく、均一な結晶構造に成長したことを意味し、FWHM(003)/FWHM(104) 比率が高いほど、(104) 方向にも大きく、均一な結晶構造に成長したことを意味する。

30

【0197】

実施例 1 の正極活物質は、表 3 から分かるように、比較例 2 の単結晶特性と類似したレベルを示した。そのような実施例 1 の正極活物質を利用すれば、比較例 1 及び 2 の正極活物質を利用した場合と比較し、陽イオン混合比率が低下し、高容量化が可能であった。

【0198】

評価例 5：充放電特性

製作例 1、比較製作例 1、比較製作例 2 及び比較製作例 4 によって作製されたコインセルにおいて、充放電特性などを、充放電器 (製造社：TOYO、モデル：TOYO-3100) で評価した。

40

【0199】

最初充放電は、25、0.1C の電流で、4.2V に達するまで定電流充電した後、0.05C の電流に達するまで、定電圧充電を実施した。充電が完了したセルは、約 10 分間の休止期間を経た後、0.1C の電流で、電圧が 3V に至るまで定電流放電を行った。2 回目充放電サイクルは 0.2C の電流で 4.2V に達するまで定電流充電した後、0.05C の電流に達するまで、定電圧充電を実施した。充電が完了したセルは、約 10 分間の休止期間を経た後、0.2C の電流で、電圧が 3V に至るまで定電流放電を行った。

【0200】

50

寿命評価は、1 C の電流で、4 . 2 V に達するまで定電流充電した後、0 . 0 5 C の電流に達するまで、定電圧充電を実施した。充電が完了したセルは、約 1 0 分間の休止期間を経た後、1 C の電流で、電圧が 3 V に至るまで定電流放電を実施するサイクルを 5 0 回反復して実施して評価した。

【 0 2 0 1 】

容量維持率 (C R R : capacity retention ratio) は、下記数式 2 から計算され、充放電効率は、下記数式 3 から計算された。

【 0 2 0 2 】

[数式 2]

容量維持率 [%] = [5 0 回目サイクルの放電容量 / 最初サイクルの放電容量] X 1 0 0 10

【 0 2 0 3 】

[数式 3]

充放電効率 = [一次サイクルの放電電圧 / 一次サイクルの充電電圧] X 1 0 0

【 0 2 0 4 】

前述の容量維持率及び充放電効率を評価し、下記表 4 に示した。

【 0 2 0 5 】

【表 4】

区分	充放電効率 (%)	容量維持率 (%)
製作例 1	88	94
比較製作例 1	89	95
比較製作例 2	89	94
比較製作例 4	87	89

20

【 0 2 0 6 】

表 4 を参照し、製作例 1 によって製造されたコインセルは、気孔がなく、粉碎を行っていない比較製作例 4 のコインセルと比較すると、容量維持率及び充放電効率が改善された。そして、製作例 1 のコインセルは、表 4 から分かるように、比較製作例 1 , 2 のコインセル対比で、充放電効率及び容量維持率は、ほぼ同等なレベルであるが、前述の表 2 に示されているように、粒子の工程性 (フロー性) が、粉碎を進めた比較製作例 1 , 2 のコインセルと比較し、大きく改善され、量産することが容易である。

30

【 0 2 0 7 】

評価例 5 : エネルギー分散型分光分析 (E D S : energy dispersive spectroscopy) 分析

実施例 1 及び比較例 1 の正極活物質内部において、金属イオンの濃度分布を E D S によって測定し、その結果をそれぞれ図 5 及び図 6 に示した。

【 0 2 0 8 】

実施例 1 の正極活物質は、図 5 に示されているように、コバルトが表面側にさらに高い濃度で存在することが分かった。

40

【 0 2 0 9 】

それに反し、比較例 1 の正極活物質は、図 6 に示されているように、コバルトが全体的に均一に分散している分布を示した。比較例 1 の場合、粉碎後、3 ~ 4 μ m レベルの粒子表面にコバルトがコーティングされるために、表面から内部に浸透が容易であり、コバルトが全体的に均一な分布特性を示す。一方、実施例 1 の場合、1 3 μ m の粒子サイズを有しており、比較例 1 に比べて、コバルトが表面側にさらに高い濃度で存在する。

【 0 2 1 0 】

以上においては、図面及び実施例を参照し、一具現例について説明されたが、それらは、例示的なものに過ぎず、当該技術分野で通常の知識を有した者であるならば、それらか

50

ら多様な変形、及び均等な他の具現例が可能であるという点を理解することができるであろう。従って、本発明の保護範囲は、特許請求の範囲によって定められるものである。

【符号の説明】

【0211】

- 10 正極活物質
- 11 一次粒子
- 11 a 第1一次粒子
- 11 b 第2一次粒子
- 41 リチウム電池
- 42 負極
- 43 正極
- 44 セパレータ
- 45 電池ケース
- 46 キャップアセンブリ

【0212】

[参考文献]

10

20

30

40

50

공학석사학위논문

질소흡착법을 이용한 PCM의

중성화에 따른 공극분포 및

역학적 특성 변화

10

지도교수 오상균

20

2008년 2월

동의대학교대학원

30

건축공학과

김찬주

40

50

공학석사학위논문

질소흡착법을 이용한 PCM의
중성화에 따른 공극분포 및
역학적 특성 변화

10

Measurement of the Variation of the Mechanical Properties and
of the Pore Distribution Changes induced Carbonation for PCM
Using the Nitrogen Adsorption Method

20

지도교수 오상균

이 논문을 공학 석사학위논문으로 제출함

2007년 12월

동의대학교 대학원

30

건축공학과

김찬주

40

50

김찬주의 공학 석사학위논문 인준함

10

주 심 김 정 길 印

20

부 심 이 상 범 印

부 심 오 상 균 印

30

2007년 12월

동 의 대 학 교 대 학 원

40

50

질소흡착법을 이용한 PCM의 중성화에 따른 공극분포 및 역학적 특성 변화

김 찬 주

10

동의대학교 대학원 건축공학과

요 약

최근 건설 분야는 눈부신 발전을 이루었으며, 이러한 경향은 필연적으로 신재료 및 신공법에 관한 연구 개발로 이어졌다. 따라서 지금과는 달리 가장 광범위하게 사용되고 있는 포틀랜드 시멘트 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료의 단점을 보완하고 그 성능을 개선하기 위한 물리적·역학적으로 우수한 특성을 지닌 새로운 재료의 개발이 계속해서 진행되고 있다. 이러한 연구의 하나로, 석유화학공업의 산업부산물의 하나인 유기고분자 폴리머를 무기재료인 시멘트계 재료에 혼입한 고성능 복합재료인 폴리머-시멘트 복합체를 개발하여 건설 분야에 적용하고자 한다. 폴리머-시멘트 복합체는 조기에 고강도를 발현할 뿐만 아니라, 부착성, 방수성, 내약품성, 내마모성, 내동결융해성 등 기존의 시멘트 콘크리트에 비해 월등히 우수하다는 장점을 지니지만, 국내의 경우 최근 들어 연구와 관심이 고조되고 있으며, 아직도 규명, 보완해야 할 사항이 많아 이에 대한 지속적인 연구가 필요할 것이다.

20

우리나라와는 달리 폴리머와 시멘트계 재료의 혼화시스템인 폴리머-시멘트 복합체의 개념은 이미 1923년 영국에서 특허로 등록되었으며, 1920년대 이후 폴리머 시멘트 콘크리트에 대한 연구와 현장 적용은 미국을 비롯하여 러시아, 독일, 일본 및 영국의 선진 국가를 중심으로 계속해서 발전되었다.

30

이렇게 개발된 폴리머를 콘크리트 및 모르타르에 일부 치환하여 사용하는 것을 폴리머 시멘트 콘크리트(polymer cement concrete) 및 폴리머 시멘트

40

50

모르타르(polymer cement mortar)라 하며 본 연구에서는 폴리머 종류 VVA, EVA, PAE, CPAE를 모르타르에 일부 치환한 폴리머 시멘트 모르타르(polymer cement mortar, 이하 PCM)를 사용하였다.

하지만, 폴리머를 사용한 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM 역시, 외부의 열화 요인에 의해 내구성이 저하하며, 대표적으로 중성화에 의해 전세공량 등의 세공구조가 변하게 된다.

시멘트계 재료의 중성화 반응은 수화한 시멘트 페이스트 내부의 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 외부에서 침투하는 이산화탄소(CO_2)의 영향으로 인해 불용성의 탄산칼슘(CaCO_3)이 생성된다. 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)과 이산화탄소(CO_2)의 반응에 의해 발생한 탄산칼슘(CaCO_3)은 분자량이 커지므로 이로 인해 공극이 충전되어 밀실하게 된다. 시멘트에 폴리머를 치환한 PCM 역시 수화한 시멘트 페이스트의 탄산칼슘(CaCO_3)에 의한 중성화 영향과 동시에 폴리머의 필름 및 망의 형성에 의한 공극충전 효과로 공극은 더욱 밀실하게 되며, 따라서 중성화 반응이 진행되면 PCM의 전공극량 및 세공구조가 변화하게 된다.

이러한, 세공구조의 변화는 가스흡착법과 수은압입법을 통해 평가할 수 있다. 기존 연구에서의 세공구조 변화는 주로 수은압입법을 사용하였으나, 이 방법은 높은 압력으로 수은을 압입하는 과정에서 시료의 손상을 가져 오며, 한번 사용한 샘플을 재사용하지 못하는 단점이 있다. 또한, 세공의 측정범위가 Meso-Pore($20\text{ \AA} \sim 500\text{ \AA}$)에서 Macro-Pore(500 \AA 이상)까지의 큰 기공의 측정이 가능하다. 그러나 이에 반해, 가스흡착법의 세공 측정범위는 Micro-Pore(20 \AA 이하)에서 Meso-Pore까지의 미세기공의 측정이 가능하다. PCM 및 콘크리트 등의 시멘트계 재료는 내부에 미세한 공극과 크랙이 존재하는 다공재료이며, 이러한 다공재료의 중성화 반응은 주로 Meso-Pore영역의 미세공극 중에서 일어나므로, 세공구조의 변화 측정방법은 가스흡착법의 사용이 적합하다고 할 수 있다. 또한, 측정방법은 진공상태에서 대기상태로 만들어 가면서 서서히 질소가스를 주입하는 방법으로 샘플의 손상이 없고, 재사용이 가능하다는 장점을 지니며, 또한 세공분포 이외에 비표면적과 흡착 특성을 파악할 수 있다는 장점이 있다.

10

20

30

40

50

따라서 본 연구에서는 질소를 이용한 가스흡착법(이하 질소흡착법)을 통해 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 고찰하고, 강도시험용 공시체를 제작하여 압축강도 및 인장강도 시험을 통해 역학적 특성을 평가하여, 콘크리트 내구성 평가 및 수명예측에 필요한 기초적인 자료를 구축하는 것을 목적으로 한다.

본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1) PCM의 종류별 중성화에 따른 세공구조 변화는 폴리머의 종류와 함유율에 관계없이 모든 배합에서 촉진중성화 시험 후가 시험 전보다 공극량이 줄었다. 또한, 직경에 대한 공극량은 크기가 100~1000Å의 공극에서 보다 10~100Å사이의 공극에서 공극량의 차이가 더 크게 나타나, 공극의 직경이 10~100Å의 미세공극에서 그 변화가 더 잘 일어나는 것을 알 수 있었다. 따라서 실험을 통해 질소흡착법을 통해 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 정량적으로 파악할 수 있음을 알 수 있었다.

2) 촉진중성화 시험을 통해 8, 12, 24주간 측정된 PCM의 종류별 중성화 깊이 및 중성화 계수에서는 폴리머를 함유한 경우, 함유하지 않은 경우보다 중성화 깊이가 작게 나타났으며, 또한 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 중성화 계수는 감소하는 것을 실험결과를 통해 알 수 있었다.

3) 역학적 특성을 평가하기 위한 시험에서는 PCM의 탄성계수, 압축강도 및 인장강도 특성을 파악할 수 있었다. PCM의 종류별 탄성계수는 폴리머를 함유한 경우 함유하지 않은 것보다 탄성계수가 낮게 나타났으며, 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 낮은 결과를 보였다.

또한, 시험용 공시체를 제작하여 압축강도 및 인장강도 시험을 통해 살펴본 결과, 압축강도에서는 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 증가할수록 더 낮게 나타났다. 시멘트에 대한 폴리머의 함유율에 따른 인장강도는 전체적으로 거의 변화가 없었으며 폴리머 함유가 늘어남에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보였다.

본 연구를 통해 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료가 지니고 있는 단점을 폴리머를 치환함으로써 개선이 가능한 것을 알 수 있었다. 또한, 질소흡착법을 이용하여 PCM의 축진중성화 전후 세공크기 및 분포를 정량적으로 파악할 수 있었다. 따라서 질소흡착법을 콘크리트 세공구조 측정에 적용이 가능하였으며, 콘크리트 내구성 평가 및 수명예측에 필요한 기초적인 자료를 제시함으로써, 건설의 여러 분야에 크게 기여할 것을 알 수 있었다.

10

향후, PCM 외에 시멘트계 재료의 여러 조건들을 다양하게 변화시켜, 세공크기 및 분포의 측정에 질소흡착법의 사용에 관한 연구가 계속해서 필요할 것으로 사료된다.

주요어 : 폴리머 시멘트 모르타르, 축진중성화 시험, 질소흡착법

20

30

40

50

목 차

1. 서 론	1	
1.1 연구의 배경 및 목적	1	
1.2 연구의 계획 및 진행 방법	4	10
1.3 연구의 구성	5	
2. 이론적 고찰	6	
2.1 폴리머-시멘트 복합체(polymer cement composite)	6	
2.1.1 폴리머의 정의와 종류	8	
2.1.2 폴리머 시멘트 모르타르(polymer cement mortar, PCM)	9	
2.1.3 폴리머 시멘트 모르타르의 개질원리	10	
2.2 세공측정의 여러 가지 평가 방법	14	
2.2.1 수은압입법에 의한 세공분포 측정	16	20
2.2.2 가스흡착법에 의한 세공분포 측정	19	
2.3 가스흡착에 따른 비표면적 측정	23	
2.3.1 BET 이론	25	
2.4 가스흡착에 따른 세공경 분포 측정	26	
2.4.1 Kelvin 이론식	26	
2.4.2 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)법	28	
2.4.3 그 외 세공경 분포 측정방법	29	
3. 증성화에 의한 세공구조 변화	30	30
3.1 연구 배경 및 목적	30	
3.2 실험 개요	31	
3.2.1 사용재료 및 물성	31	
3.2.2 PCM의 배합	33	
3.3 실험 방법	35	
3.3.1 측정항목 및 측정방법	35	

3.4 실험 결과 및 고찰 37

 3.4.1 증성화에 의한 세공구조 변화 37

 3.4.2 증성화 계수 42

3.5 소 결 46

4. PCM의 역학적 특성 47

 4.1 연구의 배경 및 목적 47

 4.2 실험 개요 48

 4.2.1 사용재료 및 물성 48

 4.2.2 PCM의 배합 50

 4.3 실험 방법 52

 4.3.1 측정항목 및 측정방법 52

 4.4 실험 결과 및 고찰 53

 4.4.1 PCM의 종류별 탄성계수 53

 4.4.2 PCM의 종류별 압축강도 54

 4.4.4 PCM의 종류별 인장강도 55

 4.5 소 결 56

5. 결 론 57

 참고문헌 59

 Abstract 60

 Appendix 65

10

20

30

40

50

표 목 차

<표 2-1> IUPAC 및 ISO의 다공질 재료 특성	14	
<표 2-2> IUPAC에 따른 세공의 크기 분류	14	
<표 2-3> 수은압입법과 가스흡착법의 비교	15	10
<표 3-1> 사용재료의 물성	31	
<표 3-2> 폴리머의 물성	32	
<표 3-3> PCM의 배합과 역학적 특성	33	
<표 4-1> 사용재료의 물성	48	
<표 4-2> 폴리머의 물성	49	
<표 4-3> PCM의 배합과 역학적 특성	50	

10

20

30

40

50

그림 목 차

<그림 1-1> 연구의 계획 및 진행방법	4	
<그림 2-1> PCM의 개질원리	11	
<그림 2-2> 수은압입법과 가스흡착법의 비교	16	10
<그림 2-3> 다공재료 입자표면의 세공	16	
<그림 2-4> 수은압입 프로세스와 압력변화	18	
<그림 2-5> 가스흡착	19	
<그림 2-6> 가스흡착 프로세스와 흡착등온선	22	
<그림 2-7> 비표면적의 측정방법	23	
<그림 2-8> Kelvin 이론식	27	
<그림 2-9> BJH법	29	
<그림 3-1> 기호 설명	34	
<그림 3-2> NOVA 프로그램	36	
<그림 3-3> 촉진중성화 시험 후 시험체	36	
<그림 3-4> PCM의 종류별 중성화에 따른 세공구조 변화	38	20
<그림 3-5> PCM의 종류별 중성화 계수 I	44	
<그림 3-6> PCM의 종류별 중성화 계수 II	45	
<그림 4-1> 기호 설명	51	
<그림 4-2> PCM의 종류별 탄성계수	53	
<그림 4-4> PCM의 종류별 압축강도	54	
<그림 4-4> PCM의 종류별 인장강도	55	

30

40

50

1. 서론

1.1 연구의 배경 및 목적

10

포틀랜드 시멘트 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료는 현재 가장 광범위하게 사용되고 있는 건설재료 중의 하나로, 높은 압축강도 및 내화성 등의 장점이 있다. 그러나, 낮은 인장 및 휨강도와 높은 투수성 및 투기성 등의 단점을 지니며, 또한 고도의 산업화 과정에서 나타나는 환경오염 등의 각종 외부 열화 요인에 의해 내구성이 저하하게 된다.

따라서, 건설 분야에서는 포틀랜드 시멘트 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료의 단점을 보완하고 그 성능을 개선하기 위한 신재료의 개발을 목적으로 여러 방면에서 연구를 행했으며, 석유화학공업의 산업부산물의 하나인 폴리머를 시멘트계 재료와 혼화한 고성능 복합재료인 콘크리트-폴리머 복합체를 개발하였다.

20

폴리머와 시멘트계 재료의 혼화시스템 개념은 이미 1923년 영국에서 특허로 등록되었으며, 현재 사용하고 있는 폴리머 시멘트 콘크리트의 개질 원리와 같은 개념은 1924년 라텍스를 혼입한 폴리머 시멘트 시스템에서 처음 보고되었다. 이 같이 1920년대 이후 폴리머 시멘트 콘크리트에 대한 연구와 현장 적용은 미국을 비롯하여 러시아, 독일, 일본 및 영국의 선진 국가를 중심으로 계속해서 발전되었다. 1980년대 들어 재유화형 분말수지를 혼입한 PCM이 개발되었으며, 현재 EVA 또는 초산비닐-비닐 카르복실산 공중합체와 같은 재유화형 분말수지가 다양한 콘크리트 제품의 제조에 이용되고 있다.

30

이렇게 개발된 폴리머를 콘크리트 및 모르타르에 일부 치환하여 사용하는 것을 폴리머 시멘트 콘크리트(polymer cement concrete, PCC) 및 폴리머 시멘트 모르타르(polymer cement mortar)라 하며 본 연구에서는 폴리머 종류 VVA, EVA, PAE, CPAE를 모르타르에 일부 치환한 폴리머 시멘트 모르타

40

50

르(polymer cement mortar, 이하 PCM)를 사용하였다.

하지만, 폴리머를 사용한 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM 역시, 외부의 열화 요인에 의해 내구성이 저하하며, 대표적으로 중성화에 의해 전세공량 등의 세공구조가 변하게 된다.

시멘트계 재료의 중성화 반응은 수화한 시멘트 페이스트 내부의 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 외부에서 침투하는 이산화탄소(CO₂)의 영향으로 인해 불용성의 탄산칼슘(CaCO₃)이 생성된다. 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 이산화탄소(CO₂)의 반응에 의해 발생한 탄산칼슘(CaCO₃)은 분자량이 커지므로 부피가 11.7% 증가하고 이로 인해 공극이 충전되어 밀실하게 된다. 시멘트에 폴리머를 치환한 PCM 역시 수화한 시멘트 페이스트의 탄산칼슘(CaCO₃)에 의한 중성화 영향과 동시에 폴리머의 필름 및 망의 형성에 의한 공극충전 효과로 공극은 더욱 밀실하게 되며, 따라서 중성화 반응이 진행된다면 PCM의 전공극량 및 세공구조가 변화하게 된다.

10

이러한 세공구조의 변화는 가스흡착법과 수은압입법을 통해 평가할 수 있다. 기존 연구에서의 세공구조 변화는 주로 수은압입법을 사용하였으나, 이 방법은 높은 압력으로 수은을 압입하는 과정에서 샘플의 손상을 가져 오며, 한번 사용한 샘플을 재사용하지 못하는 단점이 있다. 또한, 세공의 측정범위가 Meso-Pore(20Å ~ 500Å)에서 Macro-Pore(500Å 이상)까지의 큰 공극의 측정이 가능하다. 그러나 이에 반해, 가스흡착법의 세공 측정범위는 Micro-Pore(20Å 이하)에서 Meso-Pore까지의 세공의 측정이 가능하다. PCM 및 콘크리트 등의 시멘트계 재료는 내부에 미세한 공극과 크랙이 존재하는 다공재료이며, 이러한 다공재료의 중성화 반응은 주로 Meso-Pore영역의 미세공극 중에서 일어나므로, 세공구조의 변화 측정방법은 가스흡착법의 사용이 적합하다고 할 수 있다. 또한, 가스흡착법은 진공상태에서 대기상태로 만들어 가면서 서서히 질소가스를 주입하는 방법으로 샘플의 손상이 없고, 재사용이 가능하다는 장점을 지니며, 또한 세공분포 이외에 비표면적과 흡착 특성을 파악할 수 있다는 장점이 있다.

20

30

따라서 본 연구에서는 질소를 이용한 가스흡착법(이하 질소흡착법)을 통해 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 고찰하고, 강도시험용 공시체를

40

50

제작하여 압축강도 및 인장강도 시험을 통해 역학적 특성을 평가하여, 콘크리트 내구성 평가 및 수명예측에 필요한 기초적인 자료를 구축하는 것을 목적으로 한다.

10

20

30

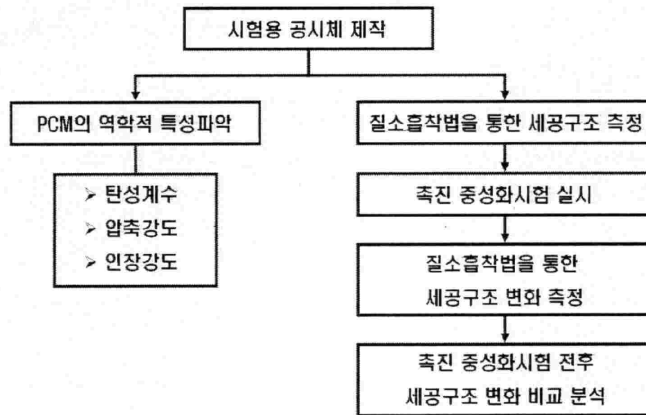
40

50

1.2 연구의 계획 및 진행 방법

본 연구의 계획 및 진행 방법은 <그림 1-1>과 같다.

먼저 압축강도, 인장강도, 축진중성화 시험을 위한 각각의 공시체를 제작한 후, PCM의 역학적 특성을 파악하기 위해 압축강도 및 인장강도 시험을 실시한다. 다음으로 축진중성화 시험 전의 세공구조를 질소흡착법을 통해 측정하고, 같은 공시체로 축진중성화 시험을 실시한다. 중성화된 PCM의 세공구조 변화를 질소흡착법을 통해 측정하고, 축진중성화 시험 전후의 세공구조 변화를 비교 분석함으로써 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 평가하고자 한다.



<그림 1-1> 연구의 계획 및 진행 방법

1.3 연구의 구성

본 논문의 구성에 관하여 각 장별로 다음과 같이 요약할 수 있다.

제 1장에서는 본 연구의 배경으로 문제점을 제시하였고, 문제점을 해결하기 위한 연구의 목적 그리고 연구의 계획 및 진행방법에 대하여 기술하고 있다.

10

제 2장에서는 PCM의 개질원리 및 중성화된 PCM의 특성에 대하여 서술하였으며, 또한 공극측정의 여러 가지 평가 방법 및 본 연구에서 사용한 질소흡착법을 이론적으로 서술하였다.

제 3장에서는 질소흡착법을 이용한 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 측정하기 위하여, 촉진중성화 시험을 실시하였으며 다공재료인 PCM에 질소흡착법의 적용성에 대해 기술하였다.

20

제 4장에서는 압축강도, 인장강도의 실험을 통해 PCM의 역학적인 특성을 파악하고자 하였다.

제 5장에서는 본 연구의 결론을 요약하였다.

30

40

50

2. 이론적 고찰

2.1 폴리머-시멘트 복합체(polymer cement composite)

10

포틀랜드 시멘트 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료는 현재 가장 광범위하게 사용되고 있는 건설재료 중의 하나로, 포틀랜드 시멘트 콘크리트 및 모르타르는 시멘트 수화물이라는 결합재로 구성되어 있다. 이들 시멘트계 재료는 취성재료로 높은 압축강도, 내구성 및 내화성 등의 장점과 경제적인 구조재료로서 각광을 받고 있다. 그러나, 낮은 인장 및 휨강도와 높은 투수성 및 투기성, 낮은 인성(toughness), 온·습도 변화에 따른 균열발생 등의 단점을 지니며, 강도에 비해 중량이 크다는 점을 지적하지 않을 수 없다. 또한 고도의 산업화 과정에서 나타나는 산성비, 염류 등의 환경오염에 의한 열화의 가속화와 양질의 시멘트 및 골재고갈, 피로하중, 동결융해작용 등의 각종 원인에 의해 시멘트 콘크리트 및 모르타르의 내구성이 저하하게 된다.

20

따라서, 건설 분야에서는 포틀랜드 시멘트 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료의 단점을 보완하고, 그 성능을 개선하여 물리적·역학적으로 우수한 특성을 지닌 새로운 재료의 개발과 함께 신공법이 여러 방면에서 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구의 하나로, 석유화학공업의 산업부산물의 하나인 유기고분자 폴리머를 무기재료인 시멘트계 재료에 혼입한 고성능 복합재료인 폴리머-시멘트 복합체를 개발하였다.

30

일반적으로 폴리머-시멘트 복합체는 조기에 고강도를 발현할 뿐만 아니라, 부착성, 방수성, 내약품성, 내마모성, 내동결융해성 등에 있어서 기존의 시멘트 콘크리트에 비해 월등히 우수하다는 장점을 지니고 있다. 따라서 폴리머-시멘트 복합체는 고강도 경량 구조 부재 이외에 도로의 덧씌우기 재료, 공장 제품 켈, 보수 보강용 재료로 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 국내의 경우 최근 들어 연구와 관심이 고조되고 있으나 아직도 규명 또는 보완해야 할 점들이 많아 이에 대한 더 많은 연구가 절실히 요구되고 있다.

40

50

특히, 우리나라에서의 폴리머-시멘트 복합체에 대한 연구는 폴리머 콘크리트, 폴리머 함침 콘크리트 등에서는 실용화 단계까지 추진되고 있으나, 폴리머 시멘트 콘크리트에 대한 연구는 경제성 면에서 별로 관심을 끌지 못했던 관계로 거의 없는 실정이다. 그러나 앞으로의 사용추세에 있어 증가할 것으로 예상되며 이에 따른 연구가 계속해서 진행되고 있으며, 실용화 가능한 PCM에 대해서는 어느 정도 어느 정도 활발한 연구가 진행되어 왔다.

10

우리나라와는 달리 이러한 폴리머와 시멘트계 재료의 혼화시스템인 폴리머-시멘트 복합체의 개념은 이미 1923년 영국에서 특허로 등록되었으며, 현재 사용하고 있는 폴리머 시멘트 콘크리트의 개질 원리와 같은 개념은 1924년 라텍스를 혼입한 폴리머 시멘트 시스템에서 처음 보고되었다. 이 같이 1920년대 이후 폴리머 시멘트 콘크리트에 대한 연구와 현장 적용은 미국을 비롯하여 러시아, 독일, 일본 및 영국의 선진 국가를 중심으로 계속해서 발전되었다. 1980년대 들어 재유화형 분말수지를 혼입한 PCM이 개발되었으며, 현재 EVA 또는 초산비닐-비닐 카르복실산 공중합체와 같은 재유화형 분말수지가 다양한 콘크리트 제품의 제조에 이용되고 있다.

20

30

40

50

2.1.1 폴리머의 정의와 종류

단위화합물 분자를 두개 이상 결합시키면 초기의 단위화합물보다 수배 또는 수천배의 분자량을 갖는 화합물이 생성되며, 이렇게 만들어진 생성물을 고분자(Polymer : 넓은 뜻으로 유기고분자 재료를 나타냄)라고 한다. 또, 이때의 화학반응을 중합(polymerization)이라고 하며, 기본단위가 되는 분자 또는 중합의 출발물질은 단량체(monomer), 생성물을 중합체(polymer)라고 한다. 이 들 중합체는 저중합체(low polymer)와 고중합체(high polymer)로 나누어지며, 여기서 고중합체는 고분자화합물과 같은 뜻으로서, 분자량이 보통 10,000 이상인 것을 말한다.

10

이러한 고분자에 관한 중요한 기본반응으로서는 다음 3종이 있으며 이것은 보통 유기화학 반응에서 볼 수 있다.

- (1) 중합반응(重合反應, polymerization)
- (2) 축합반응(縮合反應, condensation)
- (3) 부가반응(附加反應, addition)

20

콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료에 첨가하여 사용하는 폴리머의 종류는 다양하나 다음과 같이 크게 네 가지로 구분할 수 있다.

(1) 수성 폴리머 디스퍼전

수중에서 폴리머의 미립자(0.05 ~ 5 μ m)가 균일하게 떠 있는 상태의 재료로 보통 그 미립자가 고무인 경우를 라텍스(latex), 수지의 경우를 에멀전(emulsion)이라 한다. 일반적으로는 폴리머-디스퍼전(polymer-dispersion)이라고 칭한다. 시멘트 혼화용 폴리머 중에서 가장 많이 보급되어 있는 것으로 SBR(styrene-butadiene rubber)라텍스, EVA(ethylene-vinyl acetate) 및 PAE(poly-acrylic ester)에멀전 등이 있다.

30

40

50

(2) 재유화형 분말수지(powered emulsion)

분말 에멀전이라고도 하며 합성수지 에멀전을 분무, 건조한 것으로 물을 가하면 재유화한다.

(3) 수용성 폴리머(water-soluble polymer)

메틸셀룰로즈(MC), 폴리비닐알콜(PVA) 등의 수용성의 폴리머로 작업성 개선의 목적으로 사용된다.

10

(4) 액상 폴리머(liquid polymer)

에폭시 수지와 불포화 폴리에스테르수지와 같은 액상 폴리머로 기타의 시멘트 혼화용 폴리머와는 차이가 있고, 경화제, 개시제 등과 함께 사용된다.

2.1.2 폴리머 시멘트 모르타르(polymer cement mortar, PCM)

20

PCM은 시멘트 모르타르에 시멘트 일부를 폴리머로 치환하여 제조한 것으로 폴리머의 양은 시멘트에 약 0~60%까지 치환하여 사용하고 있다. 그리고 ACI 매뉴얼에 의하면 교량상판에는 시멘트에 약 15%를 사용하고, 보수용 팻칭(Patching)재료에는 약 14~19%를 사용할 것을 추천하고 있다. 그러나 국내에서 가장 많이 쓰이는 보수용 PCM은 5% 미만의 폴리머를 시멘트 대신 치환하여 접착력을 향상시킬 목적으로 사용하고 있다. 그리고 방수용 모르타르나 표면 코팅제는 10% 이상의 폴리머를 사용해서 방수성 및 접착력을 향상시키고 있다.

30

40

50

2.1.3 PCM의 개질 원리

콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료의 성능개선을 목적으로 사용되는 AE제나 감수제 등의 화학 혼화제는 대부분 재료의 굳지 않은 상태에서 그 성능을 발휘하여 조직구조를 개선하지만, 굳은 후에는 혼화제 자체가 성능개선에 영향을 주지 않는다. 또한, 시멘트의 혼화용 폴리머 중 수용성 폴리머도 주로 굳지 않은 상태의 시멘트계 재료의 작업성을 개선하지만 경화 후에는 거의 기능을 발휘하지 않는다.

10

그러나 이에 반해, 폴리머 디스퍼션, 재유화형 분말수지 및 액상 폴리머 등을 이용한 폴리머 시멘트 콘크리트(polymer cement concrete, PCC) 및 폴리머 시멘트 모르타르(polymer cement mortar, PCM)는 시멘트 수화물과 폴리머상이 일체로 된 결합재 조직(co-matrix)을 형성하여 굳지 않은 상태 및 굳은 상태에서도 다양한 성능개선 효과를 발휘한다. 폴리머 입자는 시멘트 수화에 따른 세공용적과 수분 증발을 감소시켜 연속된 폴리머 필름의 망상구조 형성에 기여하게 된다. 폴리머의 종류에 따라서는 연속 폴리머 필름을 형성하지 않고 폴리머 입자 자체가 모세관 공극을 충전하여 입자분산형 조직구조를 형성하는 것도 있다. 이와 같은 폴리머의 거동이 폴리머를 사용한 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM의 성질에 영향을 주게 된다.

20

폴리머의 개질원리는 폴리머의 종류에 따라 크게 폴리머 디스퍼션, 재유화형 분말수지, 수용성 폴리머, 액상 폴리머에 의한 개질원리로 나뉘며, 본 연구에서는 재유화형 분말수지를 사용하였다.

굳지 않은 상태에서는 폴리머 디스퍼션 중 계면활성제의 분산효과와 폴리머 입자의 불베어링 효과 등에 의해 워커빌리티, 공기연행성, 재료분리에 대한 저항성 등이 개선된다. 또한 폴리머 입자의 응집에 따라 접착성이 개선되며, 이러한 성질은 결국 폴리머 시멘트 콘크리트의 접착성 개선에 큰 역할을 한다. 굳은 후의 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM은 시멘트 수화물과 폴리머 필름이 서로 일체화되어 수밀성, 기밀성, 내약품성, 내동결융해성 등이 개선되며, 인장강도나 휨강도, 신장능력, 내마모성 등의 기계적 성질이 개선된다. 이와 같은 성능개선효과는 폴리머-시멘트비(시멘트에 대한 폴리

30

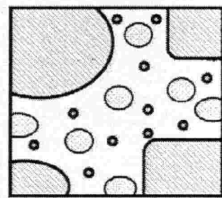
40

50

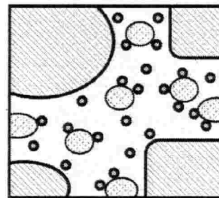
며 고형물의 질량비, P/C)에 지배되며, 기본적으로 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM 중에 형성되는 연속 폴리머 필름의 효과에 좌우된다.

또한, 이러한 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM의 결합은 시멘트 수화반응과 폴리머의 필름망 형성과정에 영향을 받으며, 일반적으로 시멘트 수화반응은 폴리머 결합반응보다 먼저 일어난다. <그림 2-1>은 3단계로 이루어지는 재유화형 분말수지의 개질원리를 나타낸 것이다.

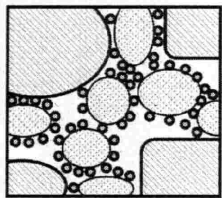
10



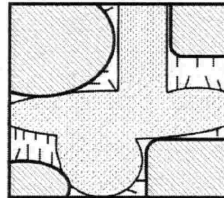
(a) 혼합된 직후



(b) 제 1단계



(c) 제 2단계



(d) 제 3단계

20

○ 미수화 시멘트 입자 ● 폴리머 입자 □ 골재

<그림 2-1> PCM의 개질원리

30

40

50

(1) 제 1단계

재유화형 분말수지를 시멘트 콘크리트 및 모르타르 중에 혼입하면, 재료를 섞는 과정에서 바로 재유화하고, 그 후에는 폴리머 디스퍼션과 같은 양상의 거동을 하여 성능을 개선한다.

먼저, 폴리머가 균지 않은 콘크리트 및 모르타르와 혼합되었을 때, 폴리머 입자는 균일하게 시멘트 페이스트 속으로 분산된다. 시멘트 페이스트는 점차적으로 수화반응을 일으키며, 물속에는 시멘트가 수화반응을 하는 동안 생성되는 수산화칼슘이 용해되는 반면, 폴리머 입자는 시멘트겔이나 수화반응을 하지 못한 시멘트 입자의 혼합물 표면에 부분적으로 부착하게 된다. 이 때 물속에 있는 수산화칼슘을 골재의 실리카 성분과 반응하여 칼슘-실리 게이트층을 형성한다.

10

(2) 제 2단계

시멘트 페이스트 속에서 수화반응을 하지 못한 시멘트 입자와 혼합수와의 반응으로 수분이 감소하는 상태에서 폴리머 입자는 점차적으로 모세관 공극에 충전된다. 시멘트의 수화반응이 활성화됨에 따라 모세관 속의 수분은 계속해서 감소하고, 폴리머 입자들은 시멘트겔이나 수화반응을 하지 못한 비수화 시멘트 입자의 표면에 연속되는 폴리머의 밀실한 층을 형성하기 위해 응집되고, 동시에 혼합물이나 골재 표면의 실리게이트층에 부착된다. 이러한 경우 혼합물의 큰 공극은 결합재에 의해 충전된다. 이것은 시멘트 페이스트의 영역 안에서 수 Å ~ 수천 Å에 이르는 공극이 있는 반면에 폴리머 입자의 크기는 500Å ~ 5000Å 이므로 가능하다.

20

(3) 제 3단계

시멘트 수화반응에 의한 물의 감소상태에서 시멘트 수화물 위에 있는 밀집한 폴리머 입자는 서로 결합하여 연속적인 얇은 필름이나 망을 형성한다. 이것은 시멘트 수화물에 침투하여 수화물과 함께 모노리크 네트워크(Monolithic network)를 형성하여, 폴리머를 사용한 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM의 인장력을 향상시키고, 화학적 저항성을 향상시킨다. 그러나 폴리머로 인한

30

40

50

과다한 공기의 생성은 오히려 강도를 저하시키는 원인이 되므로, 적절한 양의 소포제를 함께 사용하여야 한다. 또한, 이러한 구조는 폴리머를 사용한 폴리머 시멘트 콘크리트 및 PCM에서 매트릭스 상태로 작용하며 골재들은 매트릭스 상태에 의해 결합되어 경화콘크리트가 된다.

10

20

30

40

50

2.2 세공측정의 여러 가지 평가 방법

<표 2-1>은 국제 순수 및 응용화학 연맹인 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 및 국제표준화 기구인 ISO(International Standard Organization)에서 추천하여 장려하고 있는 다공재료의 추천평가 방법을 나타낸 것이다. IUPAC에 의하면 Macro-Pore를 제외한 나머지 다공재료의 세공구조 해석에는 가스흡착법을 사용하며, 특히 77.4K(-196℃)에서의 질소가스 흡착측정이 일반적으로 사용되고 있음을 알 수 있다.

<표 2-2>는 IUPAC에 따른 세공의 크기 분류를 나타낸 것이다. 세공분포의 평가에서는 세공의 크기에 따라 크게 3개로 분류되어 있는 것이 특징이며, 세공의 크기에 따라 그 평가방법을 가스흡착법이나 수은압입법으로 나누어 사용해야 한다.

<표 2-1> IUPAC 및 ISO의 다공질 재료 특성

특 정	이 론	방 법	매 질
Surface Area	BET	가스흡착법	N ₂ , Kr
Macro Pore	washburn	수은압입법	hg
Meso Pore	BJH, DFT	가스흡착법	N ₂
Micro Pore	HK, SF, DFT	가스흡착법	N ₂ , Ar
Density	Bovle	비중시험	He

<표 2-2> IUPAC에 따른 세공의 크기 분류

Pore Width(w)	Pore Classification
w>50nm	Macro-Pore
2nm<w<50nm	Meso-Pore
w<2nm	Micro-Pore
0.7nm<w<2nm	super Micro-Pore
w<0.7nm	Ultra Micro-Pore

수은압입법과 가스흡착법의 차이는 세공의 측정범위 외에도 차이점이 있는데, 기존의 연구에서 주로 사용하였던 수은압입법은 세공의 측정범위가 Meso-Pore(20Å ~ 500Å)에서 Macro-Pore(500Å 이상)까지 큰 공극의 측정이 가능했다면, 가스흡착법은 Micro-Pore(20Å 이하)에서 Meso-Pore까지 작은 세공의 측정이 가능하다. 또한 측정샘플의 재사용에 관한 내용에서 수은압입법은 높은 압력으로 수은을 압입하는 과정에서 다공재료 샘플의 손상을 가져오며 재사용이 불가능하다는 단점이 있는 반면, 가스흡착법은 진공 상태에서 대기상태로 서서히 가스를 주입하는 방법으로 샘플의 손상이 없어 재사용이 가능함과 동시에 비표면적 및 흡착특성을 파악할 수 있다는 장점이 있다. 이것은 <표 2-3>와 <그림 2-2>를 통해서도 알 수 있다.

10

<표 2-3> 수은압입법과 가스흡착법의 비교

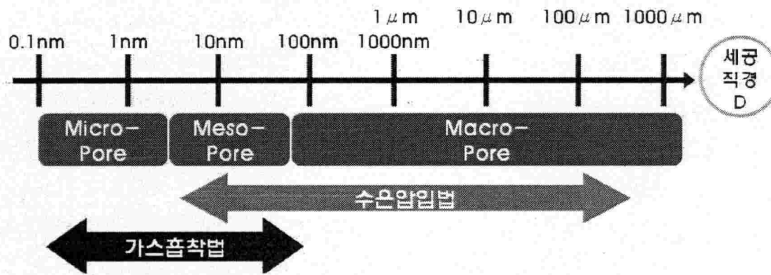
비교항목	수은압입법	가스흡착법
세공측정범위	Meso-Pore ~ Macro-Pore	Micro-Pore ~ Meso-Pore
측정샘플의 재사용	불가능	가능
세공분포 이외에 얻을 수 있는 물성	의관밀도, 기공율, 세공 표면적 (원통 모델) 외	비표면적, 흡착특성

20

30

40

50



10

<그림 2-2> 수은압입법과 가스흡착법의 비교

2.2.1 수은압입법에 의한 세공분포 측정

<그림 2-3>과 같이 다공재료의 표면에는 세공이라 불리는 작은 구멍들이 많이 있다. 이 세공은 입자나 고체의 촉매 작용, 흡착 작용, 보존, 방음 효과, 재료의 강도나 보수도 등의 재료의 물성과 깊은 관련을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 다공재료의 세공분포 및 비표면적을 구하는 식은 여러 가지가 있으나, 그 중 가장 일반적으로 사용하는 방법으로 수은압입법과 가스흡착법이 있다.

20



30

<그림 2-3> 다공재료 입자표면의 세공

40

50

먼저, 수은압입법은 표면장력이 큰 수은을 이용하여 다공재료의 비표면적 및 세공특성을 구하는 방법으로 <그림 2-4>는 수은압입법의 수은압입 프로세스를 나타낸 것이다.

측정하고자 하는 다공재료의 샘플을 셀에 넣은 후 셀을 진공 배기하고 수은을 채운다. 수은은 표면장력이 크며, 물질을 적시지 않는 성질이 있기 때문에, 압력을 가하지 않은 상태에서는 수은이 샘플의 세공으로 들어가지 않는다. 그러나 압력을 가하면 수은이 세공 속으로 침투하게 되며, 수은에 가해지는 압력을 서서히 늘리게 되면 큰 세공부터 작은 세공까지 세공의 크기 별로 수은이 압입된다.

10

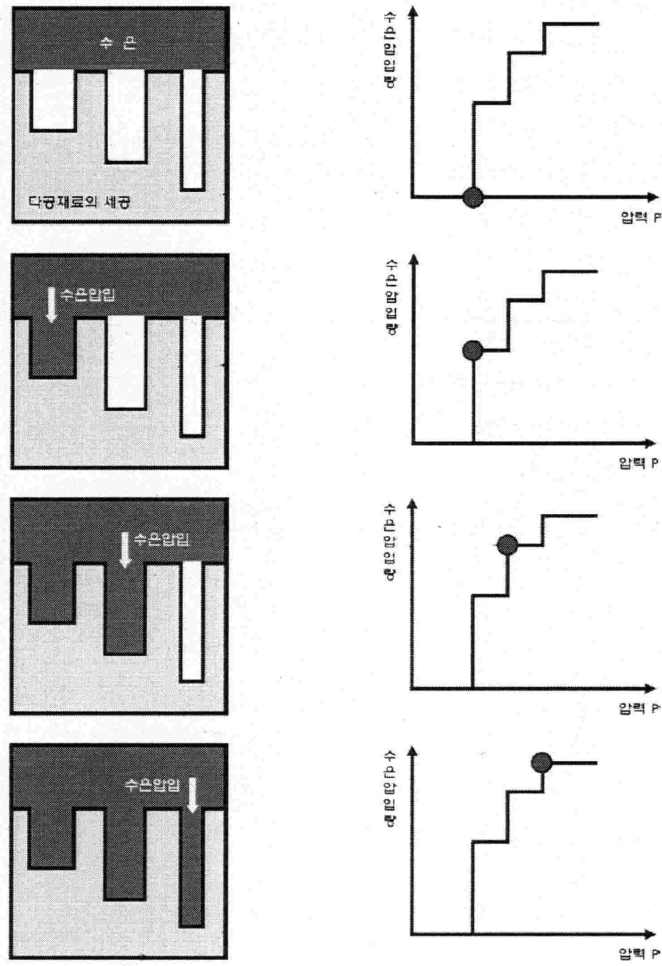
이렇게 다공재료 샘플의 세공에 높은 압력을 가해 수은을 침투시켜 압입된 수은의 양으로부터 다공재료의 비표면적이나 세공분포를 구하는 방법으로, 가한 압력과 다공재료의 세공크기의 관계는 이론적으로 계산이 가능하다. 따라서, 가한 압력을 연속적으로 증가시키면서, 수은 액면의 표면 변화, 즉 세공으로 들어간 수은의 침입량을 검출하면 샘플 표면의 세공 크기와 그 체적을 측정할 수 있다.

20

30

40

50



<그림 2-4> 수은압입 프로세스와 압력변화

10

20

30

40

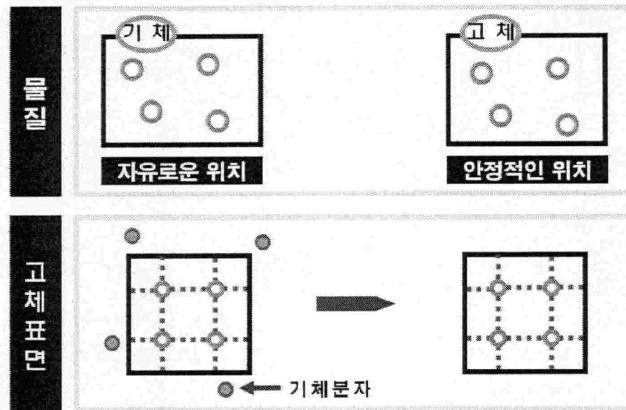
50

2.2.2 가스흡착법에 의한 세공분포 측정

(1) 가스흡착

물질은 모두 원자로 구성되어 있다. 그 중 기체는 원자나 분자가 공간을 자유롭게 돌아다니고 있지만, 이에 반해 고체 중의 분자는 인접하는 원자간의 전기적인 힘에 의해 안정적인 위치에 있다. 그러나 고체 중의 표면 원자는 내부에 있는 원자와 비교해 인접하는 원자가 적다. 따라서 전기적인 힘의 불균형이 일어나며, 이를 없애기 위해 표면의 원자는 주위에 있는 기체 분자를 끌어당기려고 한다. 이것이 가스흡착이라고 불리는 현상이며, <그림 2-5>에 나타나 있다.

10



20

30

<그림 2-5> 가스흡착

흡착은 일반적으로 흡착 온도가 일정하면, 가스분자의 수는 압력에만 의존하는 단조성을 가지며, 흡착작용에는 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 분류할 수 있다. 먼저 물리적 흡착은 저온으로 분자간력에 의한 흡착작용으로,

40

50

일반적으로 가역변화가 일어난다. 화학적 흡착은 고온으로의 화학적 작용에 근거하는 흡착으로, 일반적으로 불가역변화가 일어난다. 주로 비표면적이나 세공분포 측정법으로서 이용되는 것은 전자의 물리적 흡착이며, 금속 촉매의 금속 분산도 등의 측정에는 후자의 화학적 흡착이 이용되고 있다.

흡착과 반대로 흡착하고 있는 분자가 기상으로 돌아오는 현상을 탈착(desorption)이라고 한다. 일정한 압력으로 흡착의 진행이 멈춘 것처럼 보이는 상태(흡착 분자수 = 탈착 분자수)를 흡착평형상태라고 말하며, 이 때의 압력을 흡착 평형압(P)이라고 한다. 또 흡착 평형압(P)과 포화 증기압(P₀)의 비를 상대압(relative pressure, P/P₀)이라고 하며 상대압은 0~1 사이의 값이 존재한다. 압력을 변화시켜 그 때의 흡착량을 측정해 그 결과를 가로축에 상대압을, 세로축에 흡착한 양을 취해 플롯한 것을 등온선(isotherm)이라고 하며, 특히 압력이 증가한 것을 흡착측 등온선, 압력이 감소한 것을 탈착측 등온선이라 한다. 등온선은 세공의 유무나 그 크기와 흡착 에너지의 대소 등에 의해 그 형태가 바뀐다.

10

20

30

40

50

(2) 가스흡착 프로세스

가스흡착은 사전처리를 끝낸 다공재료 샘플에 진공상태에서 서서히 대기 상태로 만들어 가면서 가스를 주입하여 샘플의 표면에 가스분자가 흡착하게 되며, 압력의 변화에 대한 흡착량의 변화로서 표현이 가능하다. <그림 2-6>은 각 단계에서의 다공재료 샘플과 가스분자의 상호 모식단면도와 흡착등온선을 나타낸 것이다.

10

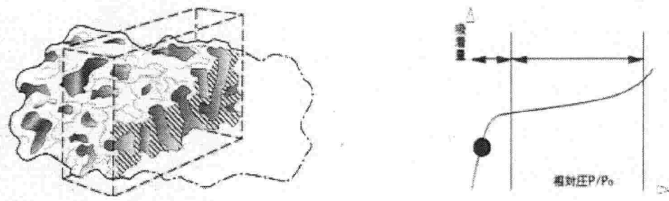
먼저, a)는 가스분자의 흡착 전(Before Adsorption)으로 다공재료 샘플에 부착하고 있는 수분 및 불순물 등을 처리할 후를 나타낸 것이다. 그림을 통해 다공재료 표면에는 다양한 형상의 세공과 미세한 크랙이 존재하는 것을 확인할 수 있다. b)는 상대압력이 0.3일 때, 단분자층(Mono-layer)이 형성된 모습이다. 사전처리 후의 다공재료 샘플에 소량의 흡착가스를 단계적으로 도입하게 되면, 가스분자가 다공재료 중의 세공표면에 흡착하여 단분자층, 즉 한 층의 가스분자층을 형성하게 된다. c)는 상대압력이 0.7일 때, 다분자층(Multi-layer)을 형성한 모습이다. 단분자층이 형성된 후에도 계속해서 가스를 주입하게 되면, 상대압력이 계속해서 증가하며 개개의 단분자층 위에 다층으로 가스분자층이 형성된다. d)는 상대압력이 1과 가까울 때의 모습으로 다분자층의 형성 이후에도 계속해서 가스를 주입하게 되면, 상대압력이 포화상태에 가까워지며, 세공은 가스분자로 완전하게 충전되는 모관응축이 일어나게 되고, 다공재료 샘플은 가스분자로 완전하게 충전된다.

20

30

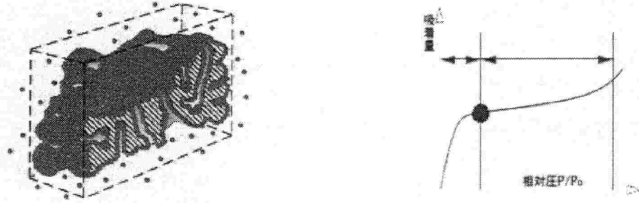
40

50



a) Before Adsorption

10

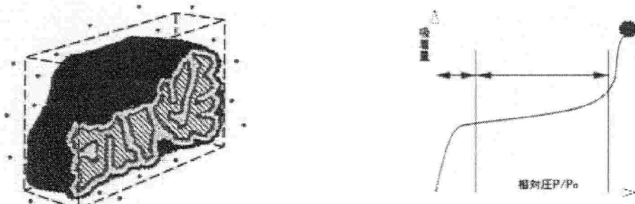


b) Mono-layer($P/P_0=0.3$)



c) Multi-layer($P/P_0=0.7$)

20



d) Full Adsorption($P/P_0=0.995$)

30

<그림 2-6> 가스흡착 프로세스와 흡착등온선

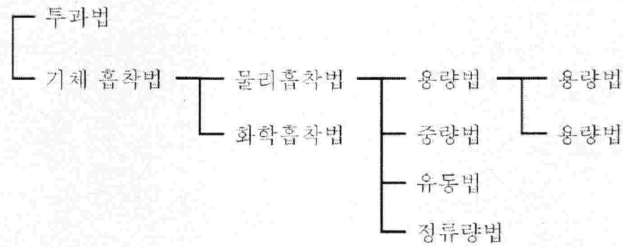
40

50

2.3 가스흡착에 따른 비표면적 측정

<그림 2-7>은 여러 가지 비표면적 측정방법에 대해 나타낸 것으로, 비표면적의 측정방법에는 크게 투과법과 기체 흡착법이 있다.

10



<그림 2-7> 비표면적의 측정방법

20

(1) 투과법

다공재료의 세공에 물, 공기 등의 유체를 흘려보내면, 다공재료 입자의 세공은 작기 때문에 흐르기 어렵게 된다. 이렇게 다공재료의 입경과 유체의 투과성과의 사이의 상관관계에 의해 다공재료의 비표면적을 요구하는 방법이 투과법이다. Kozeny-Carman은 투과법의 기초가 되는 식으로 유체로 충전된 다공재료를 통해 그 때의 압력 강하와 유속을 측정하여, 다공재료의 비표면적을 측정할 수 있다. 투과법을 이용해 다공재료의 외부 비표면적을 구할 수 있으며 유체의 흐름에 영향을 주지 않는 균열이나 세공은 측정되지 않는다.

30

(2) 기체흡착

기체흡착법은 다공재료의 세공보다 작은 기체의 분자를 흡착시켜 그 개수를 세어 기체분자가 차지하는 면적을 곱하여 비표면적을 구하는 방법이다.

40

50

기체분자는 일반적으로 질소 등의 기체분자가 이용되며, 이것을 다공재료 표면에 붙는 흡착이라는 현상이 이용된다. 기체흡착법에는 물리적 인력에 의하는 물리흡착법과, 화학적 인력에 의한 화학흡착법이 사용된다. 여기서 물리흡착법에는 용량법과 중량법, 유동법 및 정류량법이 있다.

(3) 용량법

흡착 전후의 가스분자 수의 변화로부터 흡착량을 구하는 식으로 정용법과 정압법으로 구분된다. 먼저, 정용법은 일정 용적내의 압력 변화를 검출하는 방식이며, 정압법은 일정 압력으로 가스 도입량을 검출하는 방식이다.

10

(4) 중량법

흡착에 의한 다공재료 샘플의 중량 증가를 직접 검출하는 방식

(5) 유동법

흡착 gas와 캐리어 gas의 혼합 gas를 흘려보내, 흡착시의 혼합비를 검출하는 방식

20

본 연구에서 사용된 비표면적 측정방식은 기체흡착법 중의 하나로, 질소 가스를 이용한 질소가스흡착측정에 의해 결정된 세공구조의 특성치로 비표면적, 세공용적 등 세공분포를 구하는 방식이다. 질소흡착법에 의한 비표면적 측정은 사전처리를 끝낸 다공재료 샘플에 서서히 질소가스를 주입하게 되면 세공의 표면에 질소가스분자가 흡착되어 한 층의 질소가스분자층 즉, 단분자층이 형성되며, BET 이론을 통해 세공의 비표면적 평가가 가능하다.

30

40

50

2.3.1 BET 이론

BET 이론은 Brunauer, Emmett, Teller의 3명의 유명한 공학자에 의해 개발된 수식으로 다공재료 샘플의 표면에 질소가스분자(N₂)를 흡착시켜 물리적 및 화학적으로 흡착된 질소가스분자의 양을 측정하여 소재와 관계없이 다공재료 샘플의 비표면적을 구하는 이론이다.

10

BET 이론은 일정한 온도에서 기체의 압력을 변화시켜 가면서 고체 표면에 흡착한 기체의 양을 측정하는 방법이다. 일정 온도에서 고체 표면에 물리적으로 흡착한 기체의 분자량이 기체의 부분압력의 함수이며, 이렇게 흡착한 기체는 다층 구조를 이룬다는 것으로, 이전에 사용되던 단분자층 흡착 이론을 가정한 Langmuir 이론을 보완하여 식(1)을 유도했다. 이 식은 (a) 표면에너지가 균일하고, (b) 흡착분자의 상호작용이 없으며, (c) 2층 이상의 흡착열이 전부 동일할 때, 이를 사용하며, 일반적으로 상대압력이 0.05 ~ 0.3 범위에서 적용이 가능하다.

20

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C - 1}{C V_m} \times \frac{P}{P_0} \quad (1)$$

V_m = 단분자층흡착량

P = 흡착평형압력

V = 평형압력P의 흡착량

P₀ = 포화증기압

C = e^{(q1-qL)/RT} (BET 정수 C)

30

40

50

2.4 가스흡착에 따른 세공경 분포 측정

사전처리를 끝낸 다공재료 샘플에 질소가스분자의 단분자층이 형성된 후에도 계속해서 질소가스를 주입하게 되면, 단분자층 위에 다층으로 질소가스분자의 흡착이 진행되며, 다분자층을 형성하게 된다. 그러나 상대압력이 0.4 이상이 된 후에도 계속해서 질소가스를 주입하게 되면, 다분자층의 형성과 동시에 다공재료 샘플의 세공 내에서 질소가스분자가 응축하는 모관응축 현상이 일어나며, 여러 가지 이론식에 의해 세공경 분포의 평가가 가능하다.

10

세공경 분포 이론에는 최근 Kelvin 이론식 및 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 법이 일반적으로 사용되고 있으며, 마이크로 세공경 분포의 평가 방법으로는 HK(Horvaath-Kawazoe)법이나 SF(Saito Eoley)법 등이 있다. 또한 최근 컴퓨터 처리능력의 발달로 DET(Density Functional Theory)법이나, GCMD(Grand Canonical Monte Carlo)법에 의해 세공경 분포의 평가가 가능하다.

20

2.4.1 Kelvin 이론식

실험의 결과로 얻어진 흡착등온선은 재료 표면에 있는 질소가스 분자의 다분자층 흡착등온선과 다공재료 샘플 중의 여러 가지 크기의 세공에 모관응축을 동반하는 흡착등온선의 합성이다. 상대압력이 0.4 이상까지 질소가스의 압력이 상승하고 다분자층 흡착이 진행하면, 흡착된 질소가스분자가 다공재료의 세공 내에서 응축을 시작하는 모관응축현상이 발생하며 최근 이러한 세공경 분포의 평가방법으로 Kelvin 이론식이 가장 일반적으로 사용되고 있다. Kelvin 이론식은 Meso-Pore의 크기를 원통형이라 가정하고, 식(2)에 의해서 계산된다.

30

40

50

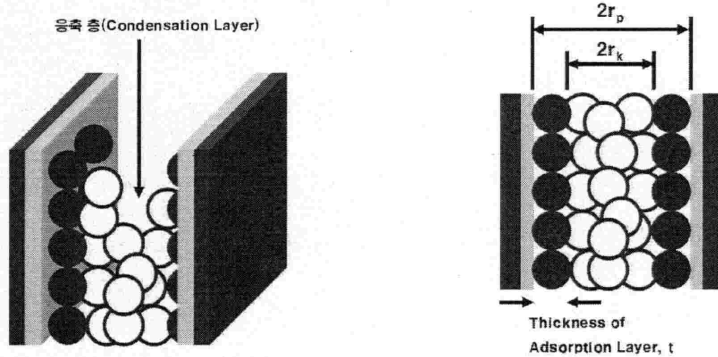
$$r_k = \frac{2\gamma V_L}{RT \times \ln(P/P_0)} \quad (2)$$

r_k = Kelvin 반경 γ = 표면장력 V_L = 몰체적
 R = 기체상수 T = 액체질소의 끓는점

10

이 식의 Kelvin 반경 r_k 는 세공의 상대압력에서 응축이 일어나는 세공의 반경이다. 그러나, <그림 2-8>에서와 같이 응축이 일어나기 전에 세공 표면의 벽에서 약간의 흡착이 일어나 있기 때문에, r_k 는 실제 세공의 반경이 아니다. 이것은 탈착이 일어나는 동안에 흡착된 층이 증발할 때에도 벽에 남게 된다. 따라서 응축이 일어날 때의 흡착층의 두께를 t 로 하면, 실제의 세공 반경 r_p 는 $r_p = r_k + t$ 가 된다.

20

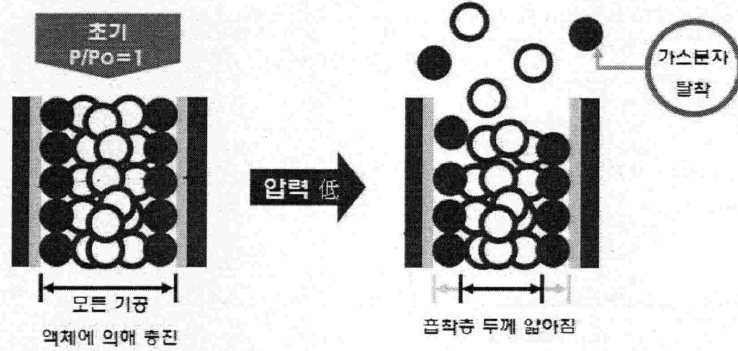


30

<그림 2-8> Kelvin 이론식

40

50



<그림 2-9> BJH법

2.4.3 그 외 세공경 분포 측정방법

Kelvin 이론식과 BJH법 이 외에도 여러 가지 세공경 분포 측정방법이 있다. 그 중 Micro-Pore를 가지는 활성탄이나 제올라이트의 세공경 분포 측정 방법에는 HK(Horvaath-Kawazoe)법이나 SF(Saito Eoley)법이 잘 이용되고 있다. 또한, 최근 컴퓨터 계산 처리 능력의 발달에 의해, 분자간의 상호작용을 계산식에 의해 시뮬레이션 할 수 있게 되었으며, 그 결과에 의해 나타난 이론이, DET(Density Functional Theory)나 GCMC(Grand Canonical Monte Carlo)에 의한 세공 분포 해석이다. 이러한 해석 이론은 세공경, 세공 형태, 고체 표면 원자, 흡착 분자를 결정해 모델 등온선을 여러 가지 세공경 지름에 대해 컴퓨터로 계산할 수 있다.

3. 중성화에 의한 세공구조 변화

3.1 연구 배경 및 목적

시멘트계 재료의 중성화는 외부 탄산가스(CO₂)의 침투로 불용성의 탄산칼슘(CaCO₃)이 생성되며 이로 인해 공극이 충전되어 밀실하게 된다. 최근 콘크리트 등 시멘트계 재료의 성능개선의 목적으로 사용되는 폴리머 시멘트 모르타르(polymer cement mortar, 이하 PCM)의 경우도 탄산가스의 영향과 동시에 폴리머에 의한 공극충전효과로 인해 더욱 밀실하게 된다.

이러한 중성화 반응은 재료의 Meso-Pore영역(20Å ~ 500Å) 중에서 일어나며 가스흡착법과 수은압입법을 통해 콘크리트 등과 같은 다공재료의 중성화에 따른 세공구조 변화를 평가할 수 있다. 기존의 연구에서는 주로 수은압입법을 사용하였으나, 높은 압력으로 수은을 압입하는 과정에서 샘플의 손상을 가져오며, 한번 사용한 샘플을 재사용하지 못하는 단점이 있다. 그러나 이에 반해 가스흡착법은 진공상태에서 서서히 대기상태로 만들어 가면서 질소가스를 주입하는 방법으로 샘플의 손상이 없고, 재사용이 가능한 장점을 지니며 또한, 세공분포 이외에 비표면적과 흡착 특성을 파악할 수 있다는 장점이 있다.

따라서 본 연구에서는 질소를 이용한 가스흡착법(이하 질소흡착법)을 통해 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 평가하여, 콘크리트 내구성 평가 및 수명예측에 필요한 기초적인 자료를 구축하고자 한다.

10

20

30

40

50

3.2 실험 개요

3.2.1 사용재료 및 물성

본 연구에서 사용한 각 재료의 물리적 특성과 기호는 <표 3-1>, <표 3-2>와 같다. 시멘트는 비중이 3.16(g/cm³), 비표면적인 3,310(cm²/g)인 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 잔골재는 표건밀도가 2.59(g/cm³)인 강모래를 사용하였다. 폴리머는 기본 주성분이 Vinyl acetate/VelVa/Acrylate, Vinyl acetate/Ethylene, Acrylic acid ester/meta-acrylic acid ester, Acrylic acid ester/meta-Acrylic acid ester(Cation)를 사용하였으며, 본 연구에서는 각각 VVA, EVA, PAE, CPAE로 표기하였다.

<표 3-1> 사용재료의 물성

		항목	실험값	
시멘트		밀도(g/cm ³)	3.16	
		비표면적(cm ² /g)	3310	
		압축강도(N/mm ²)	63	
		수화열(J/g)	375	
	화학성분		Magnesia	1.24
			Sulfur trioxide	2.09
			Loss on ignition	1.74
			Total alkalies	0.50
			Chloride ion	0.013
잔골재		절건밀도(g/cm ³)	2.54	
		표건밀도(g/cm ³)	2.59	
		흡수율(%)	2.03	
		FM	2.65	

<표 3-2> 폴리머의 물성

폴리머의 종류	고형분 함유율 (%)	겔보기 비중 (mg/ℓ)	Tg(°C)	MFT(°C)
VVA	99±1	0.53±0.10	-14	0
EVA	99±1	0.40±0.10	-10	0
PAE	99±1	0.50±0.10	-8	0
CPAE	99±1	0.50±0.10	-8	0

10

20

30

40

50

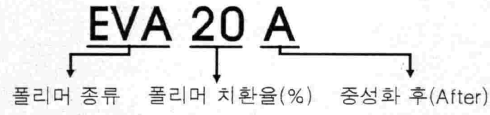
3.2.2 PCM의 배합

<표 3-3>은 본 실험에 사용한 PCM의 배합으로, 실험의 정량적인 비교를 위하여 물시멘트비는 50%로 고정하였으며, 시멘트와 잔골재의 비율은 1 : 3으로 하였다. 소포제는 분말수지의 1%로 하였고, 폴리머의 함유율은 시멘트에 대해 각각 5, 10, 20%로 하였다.

<표 3-3> PCM의 배합과 역학적 특성

물시멘트비 (%)	시멘트 : 잔골재	소포제 (%)	폴리머 종류	폴리머 시멘트비 (%)	플로우(mm)
50	1 : 3	분말수지의 1%	-	0	150
			VVA	5	169
				10	179
				20	180
			EVA	5	160
				10	168
				20	172
			PAE	5	161
				10	196
				20	173
			CPAE	5	153
				10	166
20	183				

<그림 3-1>은 본 실험에 사용한 기호에 대한 설명으로 VVA, EVA, PAE, CPAE는 각각 폴리머의 종류를 나타내며 5, 10, 20%는 시멘트에 대한 폴리머의 함유율을 나타낸다. 또한 B는 촉진 중성화 시험 전(Before)을 A는 촉진 중성화 시험 후(After)를 나타낸다.



<그림 3-1> 기호 설명

10

20

30

40

50

3.3 실험 방법

3.3.1 측정항목 및 측정방법

본 연구에 있어 측정항목으로 시험용 공시체를 제작하여 측진 중성화 시험을 통해 PCM의 중성화에 따른 공극구조 변화를 파악하고자 하였으며, 질소흡착법 측정 장치인 NOVA e 시리즈를 이용하여 이를 측정하였다.

10

(1) 질소흡착법 측정 장치(NOVA e 시리즈)

질소흡착법은 사전처리를 끝낸 샘플에 질소가스를 주입하여 샘플 표면에 질소가스분자가 흡착하게 되면, 질소가스분자의 흡착량을 통해 다공재료 샘플의 비표면적 및 세공구조 특성을 파악하는 방법이다.

이러한 질소흡착법은 NOVA e 시리즈를 통해 측정이 가능하며, <그림 3-2>는 그 측정 장치를 나타낸 것이다.

20

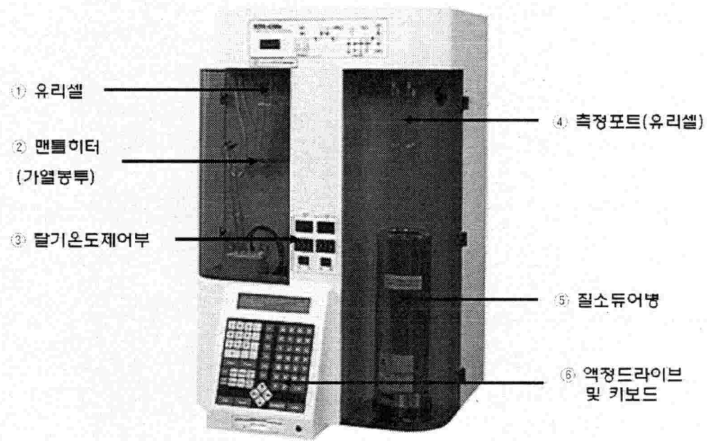
NOVA e 시리즈는 사전처리부와 측정부로 구성되어 있으며, 질소흡착 측정을 행하기 전에 먼저 다공재료 샘플의 변질없이 부착하고 있는 수분 및 불순물의 제거를 위해 사전처리를 실시한다. 사전처리는 유리셀에 2~2.5g 정도의 샘플을 넣은 후 유리셀을 장착한 다음, 공기를 빨아들여 진공상태를 만든 후 맨틀히터(가열봉투)로 감싼다. 그 다음 탈기온도 제어부에서 온도를 설정한 후 사전처리를 시작하게 된다. 보통 가열온도는 수분의 증발을 위해 100℃ 이상에서 처리하지만, 본 실험에서는 폴리머의 변질을 막기 위해 60℃에서 처리하였다.

30

이렇게 사전처리가 끝나면 듀어에 액체 질소를 주입하고 사전처리 된 유리셀을 측정부로 옮겨 장착한다. 다음, 다공재료 샘플의 무게, 유리셀의 번호, 측정 포인트(40Point) 등을 설정하여 질소가스 흡착 측정을 하게 된다.

40

50



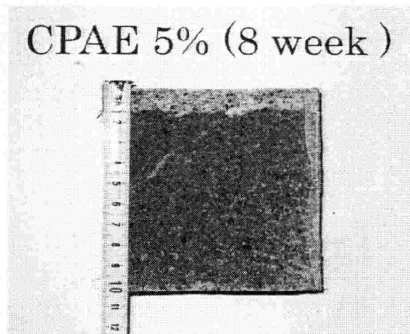
10

<그림 3-2> NOVA 프로그램

(2) 촉진중성화 시험

20

촉진중성화 시험을 위해 10×10×40cm의 시험용 공시체를 제작하여 한 면을 제외한 나머지 면에 에폭시 코팅처리를 실시하였다. 다음 온도 20℃, 상대습도 60±5%, 탄산가스 농도 5±0.2%로 하여 8주, 12주, 24주간 촉진중성화 시험을 실시하였으며, <그림 3-3>은 촉진중성화 시험 후의 사진이다.



30

<그림 3-3> 촉진중성화 시험 후 시험체

40

50

3.4 실험 결과 및 고찰

3.4.1 중성화에 의한 세공구조 변화

PCM의 종류별 중성화에 따른 세공구조 변화는 <그림 3-4>와 같다. 폴리머의 종류와 함유율에 관계없이 모든 배합에서 촉진중성화 시험 후가 시험 전보다 공극량이 줄어들었으며, 이는 중성화 시험 후 수화한 시멘트 페이스트 내의 수산화칼슘($\text{Ca}(\text{OH})_2$)보다 외부에서 침투한 이산화탄소(CO_2)와 수산화칼슘의 반응에 의해 발생한 탄산칼슘(CaCO_3)의 분자량이 커지므로 공극이 더 치밀해졌기 때문으로 판단된다. 그 중 직경에 대한 공극량은 EVA의 경우 가장 낮게 나타났다.

또한, 직경에 대한 공극량은 $100 \sim 100\text{\AA}$ 에서 증가하고, $100 \sim 1000\text{\AA}$ 에서 감소했으며, 촉진 중성화시험 후도 같은 결과를 보였다. 하지만 $100 \sim 1000\text{\AA}$ 의 공극에서보다 $10 \sim 100\text{\AA}$ 사이의 공극에서 공극량의 차이가 더 크게 나타나, 공극의 직경이 $10 \sim 100\text{\AA}$ 의 미세공극에서 그 변화가 더 잘 일어나는 것으로 판단된다.

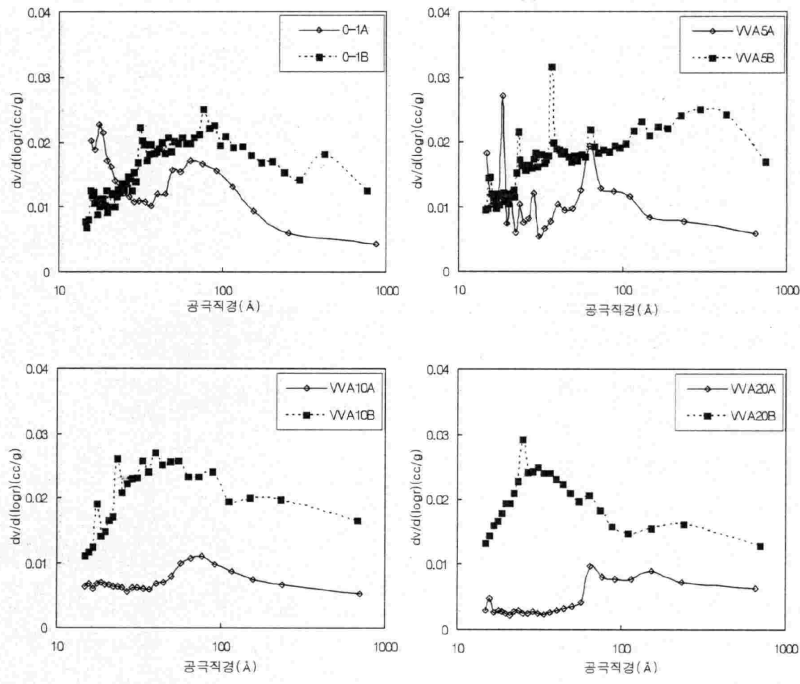
10

20

30

40

50



10

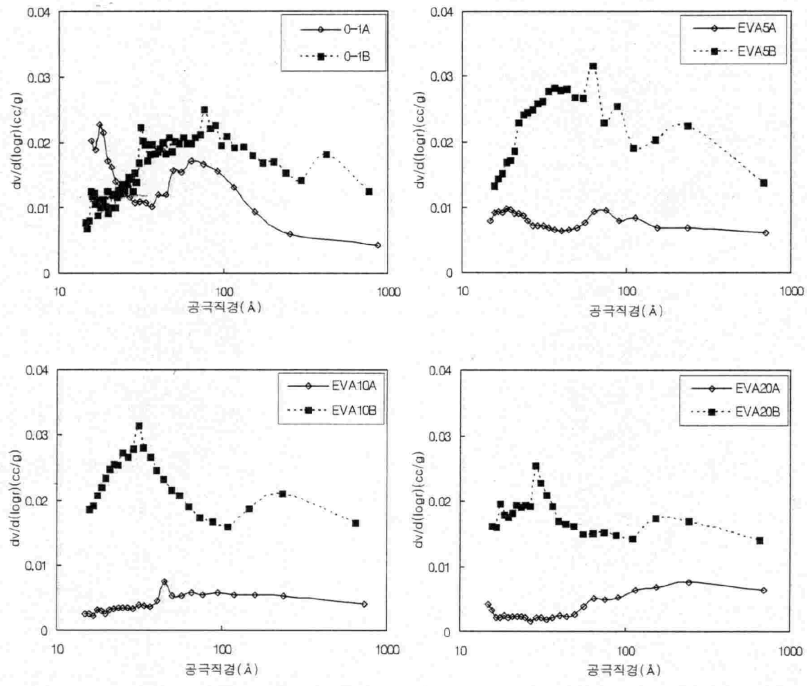
20

a) 폴리머의 종류 :VVA, 함유율 : 0, 5, 10, 20%

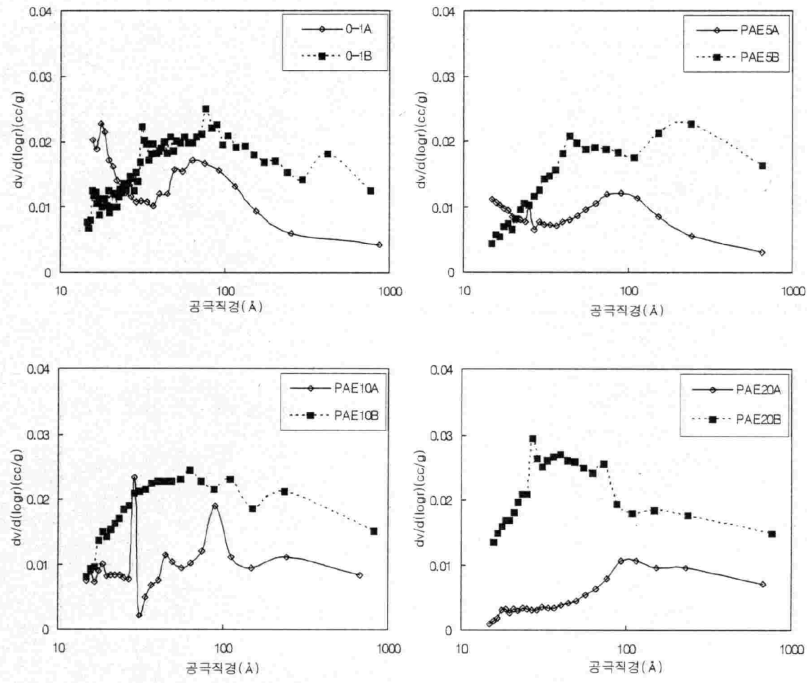
30

40

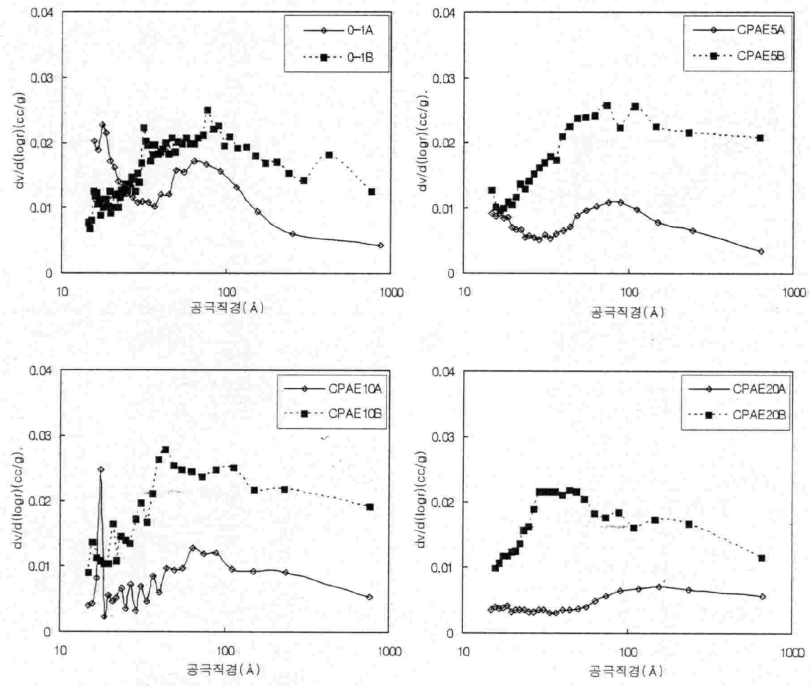
50



b) 폴리머의 종류 : EVA, 함유율 : 0, 5, 10, 20%



c) 폴리머의 종류 : PAE, 함유율 : 0, 5, 10, 20%



10

20

d) 폴리머의 종류 : CPAE, 함유율 : 0, 5, 10, 20%

<그림 3-4> PCM의 종류별 중성화에 따른 세공구조 변화

30

40

50

3.4.2 중성화 계수

촉진중성화 시험을 통해 8, 12, 24주간 측정된 PCM의 종류별 중성화 깊이 및 중성화 계수는 <그림 3-5>와 같다.

먼저, 폴리머를 함유한 경우, 함유하지 않은 경우보다 중성화 깊이가 작게 나타났으며 이는 그래프의 중성화 계수를 통해서도 알 수 있다. 또한, 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 중성화 계수는 감소하는 것을 실험 결과를 통해 알 수 있었다.

이는 폴리머 입자의 공극충진 효과로, 시멘트 수화 반응에 의한 물의 감소상태에서 수화물 위에 밀집한 폴리머 입자가 서로 결합하여, 연속적인 필름이나 망을 형성하여 공극을 충전한 것이 그 원인으로 판단된다. 폴리머의 공극충진 효과는 시멘트 페이스트의 영역 안에는 수Å ~ 수천Å에 이르는 공극이 존재하는 반면에 폴리머 입자의 크기는 500Å ~ 5000Å 정도이므로 가능하다.

<그림 3-6>은 촉진중성화 시험 후 PCM의 종류별 중성화 계수만을 비교하기 위해 나타낸 그래프이다. 이를 통해서도 앞의 중성화 깊이와 같이 폴리머를 함유한 경우, 함유하지 않은 경우보다 중성화 계수가 작게 나타났으며, 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 중성화 계수를 감소하는 결과를 보였다.

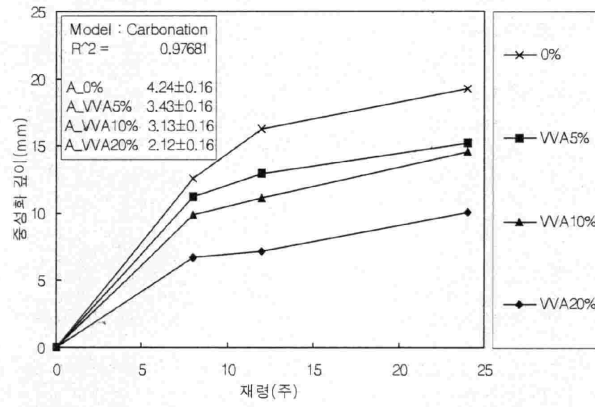
10

20

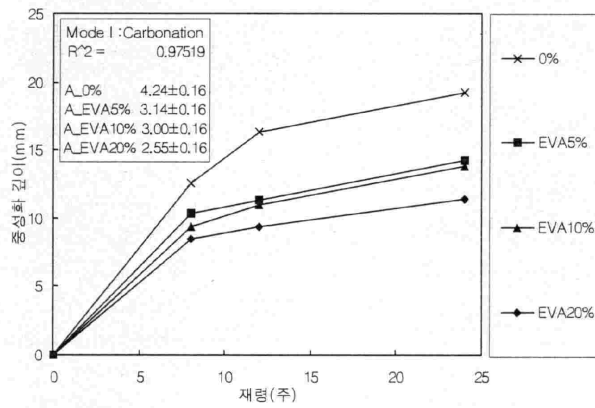
30

40

50



a) 폴리머 종류 : VVA, 함유율 : 0, 5, 10, 20%



b) 폴리머 종류 : EVA, 함유율 : 0, 5, 10, 20%

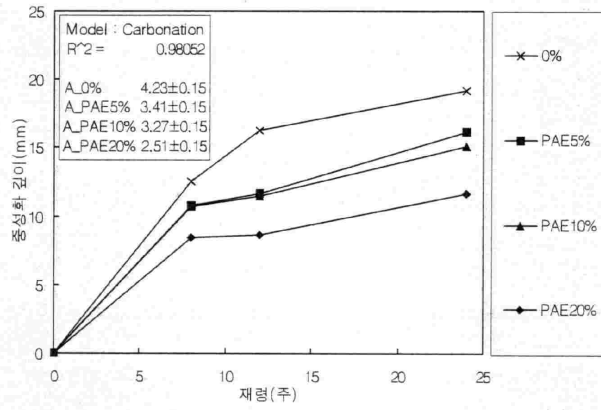
10

20

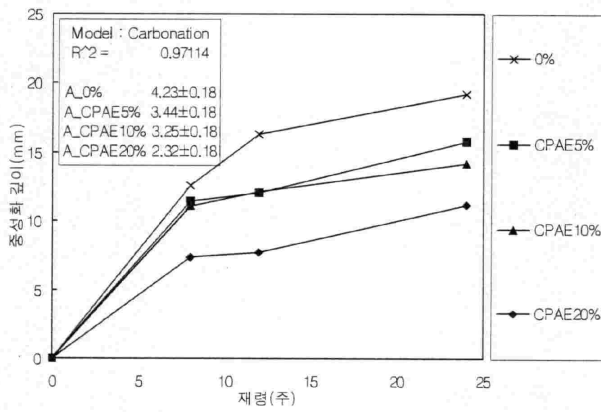
30

40

50

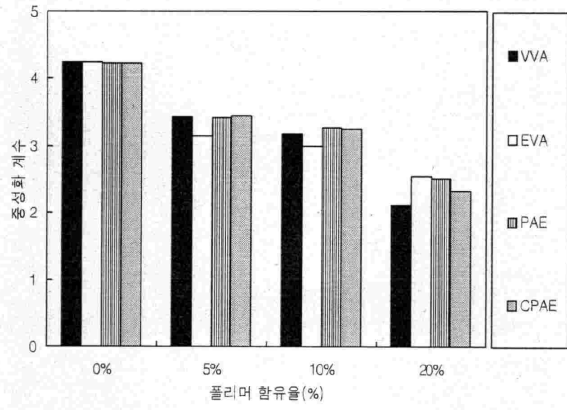


c) 폴리머 종류 : PAE, 함유율 : 0, 5, 10, 20%



d) 폴리머 종류 : CPAE, 함유율 : 0, 5, 10, 20%

<그림 3-5> PCM의 종류별 중성화 깊이 및 중성화 계수



<그림 3-6> PCM의 종류별 중성화 계수

3.5 소 결

질소흡착법을 이용한 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 측정하는 것을 목적으로 촉진중성화 시험을 통해 중성화 전후의 공극분포 변화를 질소흡착법을 이용하여 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

10

1) 질소흡착법을 통해 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 정량적으로 파악 할 수 있음을 실험을 통해 확인할 수 있었다.

2) PCM의 종류별 중성화에 따른 세공구조 변화는 폴리머의 종류와 함유율에 관계없이 모든 배합에서 촉진중성화 시험 후가 시험전보다 공극량이 줄었으며, 폴리머의 종류에 따라서는 EVA의 경우 촉진중성화 시험 후 공극량이 가장 많이 줄었음을 알 수 있다.

20

3) 직경에 대한 공극량은 100~100Å에서 증가하고, 100~1000Å에서 감소했으며, 촉진 중성화시험 후도 같은 결과를 보였다. 하지만 100~1000Å의 공극에서보다 10~100Å사이의 공극에서 공극량의 차이가 더 크게 나타나, 공극의 직경이 10~100Å의 미세공극에서 그 변화가 더 잘 일어나는 것으로 판단된다.

4) 촉진중성화 시험을 통해 8, 12, 24주간 측정한 PCM의 종류별 중성화 깊이 및 중성화 계수에서는 폴리머를 함유한 경우, 함유하지 않은 경우보다 중성화 깊이가 작게 나타났으며, 또한 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 중성화 계수는 감소하는 것을 실험결과를 통해 알 수 있었다. 따라서 폴리머를 함유한 경우 내구성에 더 좋은 영향을 미치는 것으로 판단된다.

30

40

50

4. PCM의 역학적 특성

4.1 연구의 배경 및 목적

포틀랜드 시멘트 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료는 현재 가장 광범위하게 사용되고 있는 건설재료 중의 하나로, 높은 압축강도 및 내구성 등의 장점을 지닌다. 그러나 이에 반해, 낮은 인장 및 휨강도와 높은 투수성 및 투기성 등의 단점과 함께 고도의 산업화 과정에서 발생하는 환경오염 등의 외부 열화 요인에 의해 시멘트계 재료의 내구성이 저하하게 된다. 이러한 시멘트계 재료의 단점을 보완하기 위하여 산업부산물인 폴리머와 시멘트계 재료와의 혼화시스템의 개발이 진행되고 있다.

이러한 폴리머와 시멘트계 재료의 혼화시스템 개념은 이미 1923년 영국에서 특허로 등록되었으며, 현재 사용하고 있는 폴리머 시멘트 콘크리트의 개질 원리와 같은 개념은 1924년 라텍스를 혼입한 폴리머 시멘트 시스템에서 처음 보고되었다. 이 같이 1920년대 이후 폴리머 시멘트 콘크리트에 대한 연구와 현장 적용은 미국을 비롯하여 러시아, 독일, 일본 및 영국의 선진국가를 중심으로 계속해서 발전되었다. 1980년대 들어 재유화형 분말수지를 혼입한 PCM이 개발되었으며, 현재 EVA 또는 초산비닐-비닐 카르복실산 공중합체와 같은 재유화형 분말수지가 다양한 콘크리트 제품의 제조에 이용되고 있다.

본 연구에서는 VVA, EVA, PAE, CPAE를 모르타르에 일부 치환한 폴리머 시멘트 모르타르(polymer cement mortar, 이하 PCM)를 사용하여 시험용 공시체를 제작하였으며, 압축강도 및 인장강도 시험을 통해 PCM의 역학적 특성을 파악하고자 한다.

10

20

30

40

50

4.2 실험 개요

4.2.1 사용재료 및 물성

본 연구에서 사용한 각 재료의 물리적 특성과 기호는 <표 4-1>, <표 4-2>와 같다. 시멘트는 비중이 3.16(g/cm³), 비표면적인 3,310(cm²/g)인 보통포틀랜드 시멘트를 사용하였고, 잔골재는 표준밀도가 2.59(g/cm³)인 강모래를 사용하였다. 폴리머는 기본 주성분이 Vinyl acetate/VelVa/Acrylate, Vinyl acetate/Ethylene, Acrylic acid ester/meta-acrylic acid ester, Acrylic acid ester/meta-Acrylic acid ester(Cation)를 사용하였으며, 본 연구에서는 각각 VVA, EVA, PAE, CPAE로 표기하였다.

<표 4-1> 사용재료의 물성

항목		실험값	
시멘트	밀도(g/cm ³)	3.16	
	비표면적(cm ² /g)	3310	
	압축강도(N/mm ²)	63	
	수화열(J/g)	375	
	화학성분	Magnesia	1.24
		Sulfur trioxide	2.09
		Loss on ignition	1.74
		Total alkalies	0.50
		Chloride ion	0.013
잔골재	절건밀도(g/cm ³)	2.54	
	표건밀도(g/cm ³)	2.59	
	흡수율(%)	2.03	
	FM	2.65	

<표 4-2> 폴리머의 물성

폴리머의 종류	고형분 함유율 (%)	겔보기 비중 (mg/l)	Tg(°C)	MFT(°C)
VVA	99±1	0.53±0.10	-14	0
EVA	99±1	0.40±0.10	-10	0
PAE	99±1	0.50±0.10	-8	0
CPAE	99±1	0.50±0.10	-8	0

10

20

30

40

50

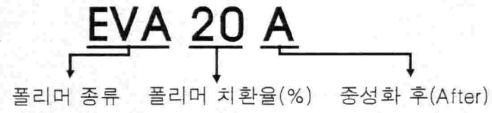
4.2.2 PCM의 배합

<표 4-3>은 본 실험에 사용한 PCM의 배합으로, 실험의 정량적인 비교를 위하여 물시멘트비는 50%로 고정하였으며, 시멘트와 잔골재의 비율은 1 : 3으로 하였다. 소포제는 분말수지의 1%로 하였고, 폴리머의 함유율은 시멘트에 대해 각각 5, 10, 20%로 하였다.

<표 4-3> PCM의 배합과 역학적 특성

물시멘트비 (%)	시멘트 : 잔골재	소포제 (%)	폴리머 종류	폴리머 시멘트비 (%)	플로우(mm)
50	1 : 3	분말수지의 1%	-	0	150
				5	169
				10	179
			VVA	20	180
				5	160
				10	168
			EVA	20	172
				5	161
				10	196
			PAE	20	173
				5	153
				10	166
CPAE	20	183			

<그림 4-1>은 본 실험에 사용한 기호에 대한 설명으로 VVA, EVA, PAE, CPAE는 각각 폴리머의 종류를 나타내며 5, 10, 20%는 시멘트에 대한 폴리머의 함유율을 나타낸다. 또한 B는 촉진 중성화 시험 전(Before)을 A는 촉진 중성화 시험 후(After)를 나타낸다.



<그림 4-1> 기호 설명

10

20

30

40

50

4.3 실험 방법

4.3.1 측정항목 및 측정방법

본 연구에 있어 측정항목으로 PCM의 역학적인 특성을 파악하기 위하여, 시험용 공시체를 제작하여 압축강도 시험 및 인장강도 시험을 실시하였으며, 측정방법은 다음과 같다.

(1) 압축강도 시험 및 인장강도 시험

PCM의 압축강도 시험용 공시체는 $\Phi 5 \times 10\text{cm}$ 의 원통형 몰드를 제작하여 실시하였다. 타설 24시간 경과한 후, 탈형하여 28일간 20°C 에서 수중양생을 실시하였으며, 그 후 상대습도 60%의 항온항습실에서 60일간 기중양생을 하였다. 인장강도 시험은 $\Phi 10 \times 20\text{cm}$ 의 PCM공시체를 제작하여 KS F 2423의 콘크리트 인장강도 시험에 의하여 실시하였다.

10

20

30

40

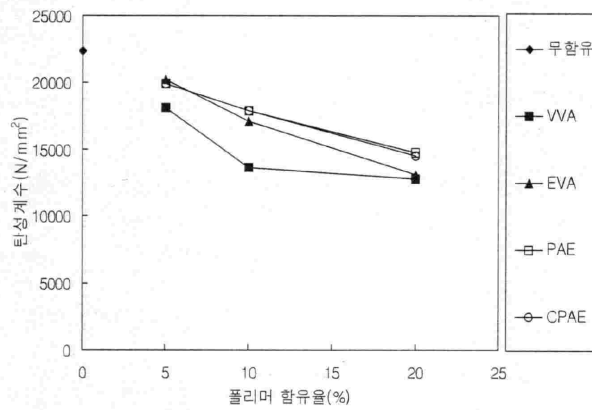
50

4.4 실험 결과 및 고찰

4.4.1 PCM의 종류별 탄성계수

PCM의 종류별 탄성계수는 <그림 4-2>와 같다. 폴리머를 함유한 경우, 함유하지 않은 것보다 탄성계수가 낮았으며, 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 낮은 결과를 보였다.

이는 폴리머를 함유하지 않은 경우 탄성계수가 크게 나타나 변형은 잘 일어나지 않은 반면 취성적인 것과 반대로, 폴리머의 필름막 효과로 인해 연성이 증가한 것으로 판단된다.

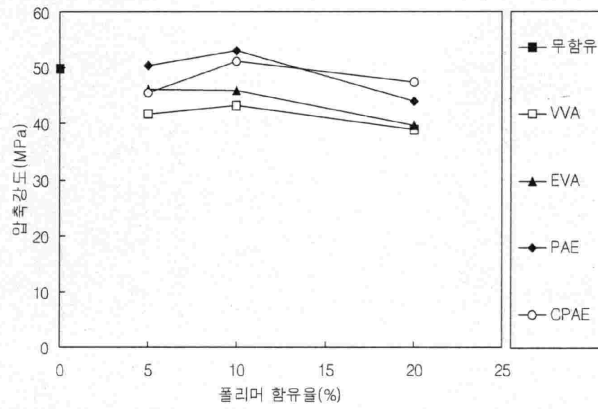


<그림 4-2> PCM의 종류별 탄성계수

4.4.2 PCM의 종류별 압축강도

PCM의 종류별 압축강도 그래프는 <그림 4-3>과 같다. 압축강도의 경우, 폴리머를 함유하지 않은 것이 압축강도가 더 높게 나타났으며, 또한 시멘트에 대한 폴리머의 함유율에 따라서는 함유율이 증가할수록 압축강도가 더 낮게 나타났다.

이는 시멘트에 대한 폴리머의 함유율로 인해 단위시멘트량이 줄어드는 것이 강도 저하의 원인으로 판단된다.

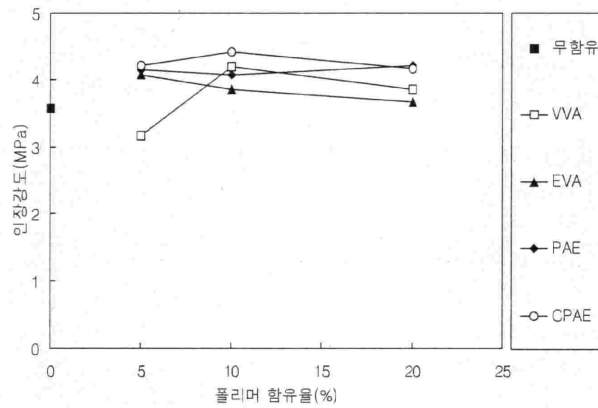


<그림 4-3> PCM의 종류별 압축강도

4.4.3 PCM의 종류별 인장강도

PCM의 종류별 인장강도는 <그림 4-4>와 같다. 시멘트에 대한 폴리머의 함유율에 따른 인장강도는 전체적으로 거의 변화가 없었으며, 폴리머의 함유가 늘어남에 따라 증가하는 경향을 보였다.

이는 PCM에 관한 기존의 연구 결과와 일치하는 것으로 폴리머 입자의 필름막 형성이 그 원인으로 사료된다. 밀집한 폴리머 입자가 서로 결합하여 연속적인 필름이나 망을 형성하며, 그 필름이나 망은 인성이 강하여 인장강도를 높인 것으로 판단된다.⁶⁾



<그림 4-4> PCM의 종류별 인장강도

4.5 소 결

PCM의 역학적인 특성을 파악하는 것을 목적으로 시험용 공시체를 제작하여 압축강도 및 인장강도 시험을 이용하여 PCM의 강도특성 및 탄성계수를 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

10

1) PCM의 종류별 탄성계수는 폴리머를 함유한 경우 함유하지 않은 것보다 탄성계수가 낮게 나타났으며, 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 낮은 결과를 보였으며, 이는 폴리머의 필름막 효과로 인해 연성이 증가한 것으로 판단된다.

2) 시험용 공시체를 제작하여 압축강도 시험을 통해 살펴본 결과, 폴리머를 함유하지 않은 것이 더 높은 압축강도를 보였다. 또한, 시멘트에 대한 폴리머의 함유율에 따라서는 함유율이 증가할수록 더 낮게 나타났으며, 이는 폴리머의 함유율에 의해 단위시멘트량이 줄어들어 강도가 저하한 것으로 폴리머의 사용이 압축강도 증진에는 효과가 없는 것으로 판단된다.

20

3) PCM의 종류별 인장강도 시험에서는 시멘트에 대한 폴리머의 함유율에 따라서는 뚜렷한 차이를 보이지 않았지만, 폴리머 종류 VVA 5%를 제외한 나머지 배합에서 폴리머를 함유하지 않은 경우보다 폴리머를 함유한 경우, 인장강도가 더 높게 나타났다. 따라서, 폴리머를 사용할 경우 인장강도 증진에 효과가 높을 것으로 기대된다.

30

40

50

5. 결 론

본 연구에서는 시멘트계 재료의 성능개선을 목적으로 사용되고 있는 폴리머를 모르타르에 첨가한 PCM을 대상으로 촉진중성화 시험을 통해 중성화 전후의 공극변화를 질소흡착법을 이용하여 알아보았다. 또한 시험용 공시체를 제작하여 압축강도 및 인장강도 시험을 통해 PCM의 역학적 특성을 평가하여, 콘크리트 내구성 평가 및 수명예측에 필요한 기초적인 자료를 구축하는 것을 목적으로 한다.

10

1) PCM의 종류별 중성화에 따른 세공구조 변화는 폴리머의 종류와 함유율에 관계없이 모든 배합에서 촉진중성화 시험 후가 시험 전보다 공극량이 줄었다. 또한, 직경에 대한 공극량은 크기가 100~1000Å의 공극에서 보다 10~100Å사이의 공극에서 공극량의 차이가 더 크게 나타나, 공극의 직경이 10~100Å의 미세공극에서 그 변화가 더 잘 일어나는 것을 알 수 있었다. 따라서 실험을 통해 질소흡착법을 통해 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화를 정량적으로 파악할 수 있음을 알 수 있었다.

20

2) 촉진중성화 시험을 통해 8, 12, 24주간 측정된 PCM의 종류별 중성화 깊이 및 중성화 계수에서는 폴리머를 함유한 경우, 함유하지 않은 경우보다 중성화 깊이가 작게 나타났으며, 또한 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 중성화 계수는 감소하는 것을 실험결과를 통해 알 수 있었다.

30

3) 역학적 특성을 평가하기 위한 시험에서는 PCM의 탄성계수, 압축강도 및 인장강도 특성을 파악할 수 있었다. PCM의 종류별 탄성계수는 폴리머를 함유한 경우 함유하지 않은 것보다 탄성계수가 낮게 나타났으며, 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 높을수록 낮은 결과를 보였다.

또한, 시험용 공시체를 제작하여 압축강도 및 인장강도 시험을 통해 살펴본 결과, 압축강도에서는 시멘트에 대한 폴리머의 함유율이 증가할수록 더

40

50

낮게 나타났다. 시멘트에 대한 폴리머의 함유율에 따른 인장강도는 전체적으로 거의 변화가 없었으며 폴리머 함유가 늘어남에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보였다.

본 연구를 통해 콘크리트 및 모르타르 등의 시멘트계 재료가 지니고 있는 단점을 폴리머를 치환함으로써 개선이 가능한 것을 알 수 있었다. 또한, 질소흡착법을 이용하여 PCM의 축진중성화 전후 세공크기 및 분포를 정량적으로 파악할 수 있었다. 따라서 질소흡착법을 콘크리트 세공구조 측정에 적용이 가능하였으며, 콘크리트 내구성 평가 및 수명예측에 필요한 기초적인 자료를 제시함으로써, 건설의 여러 분야에 크게 기여할 것을 알 수 있었다.

향후, PCM 외에 시멘트계 재료의 여러 조건들을 다양하게 변화시켜, 세공크기 및 분포의 측정에 질소흡착법의 사용에 관한 연구가 계속해서 필요할 것으로 사료된다.

10

20

30

40

50

참고문헌

- 1) 김찬주 외 3명, 질소흡착법을 이용한 PCM의 중성화에 따른 공극분포 변화 측정, 대한건축학회 제 27권 제 1호, 2007
- 2) 官澤活司, 가스흡착法による細孔構造解析の進展, ゼオライト Vol. 19, No.4, 2002 10
- 3) 官澤活司, 가스흡착法・水銀壓入法による機能性多孔材料の微細構造評價, YUASA-JIHO NO. 94, 2003
- 4) 윤의식, 산화물 수소환원에 의한 W-Cu 나노복합분말의 합성과 분말 사출성형체의 소결거동. 한양대학교 대학원, 2002
- 5) 이정우, 가스 흡착 및 유체침투법에 의한 활성탄의 세공구조, 전남대학교 대학원, 1984. 1
- 6) 이기원, Polystyrene Beads를 사용한 경량 폴리머 시멘트 모르타르의 물리·역학적 특성, 강원대학교 대학원, 2001. 2 20
- 7) 이병기 외 3명, 분쇄된 FRP 폐기물을 사용한 폴리머 시멘트 모르타르의 물성, 한국 콘크리트 학회지 제 10권 5호, 1998
- 8) 황의환 외 2명, 폴리머-시멘트 모르타르의 강도와 내구성, 한국공업화학회 학회지, 제 5권 5호, 1994
- 9) 이종득, 콘크리트 구조물의 조기열화 내구성 진단, 일광, 2002
- 10) 이진용, 박운계, 콘크리트 구조물 유지관리, 구미서관, 2006. 7
- 11) 한국콘크리트학회, 최신 콘크리트공학, 기문당, 2005. 2
- 12) P. Kumar Mehta · Paulo J. M. Monteiro, 이종득, 콘크리트 공학(미시구조와 재료특성), 일광, 2004. 3 30

Measurement of the Variation of the Mechanical
Properties and of the Pore Distribution Changes
induced Carbonation for PCM Using the Nitrogen
Adsorption Method

10

Chan-Joo, Kim

*Dept. of Architectural Engineering, Graduate School,
Dong-Eui University*

Abstract

20

The field of construction made dazzling development recently, and, was indispensable for such a tendency, and it was connected for research and development about new materials and a new method of construction. Therefore, development of the new materials which had a physical characteristic excellent dynamically the first person difference is wide now, and a fault of person in charge of cement materials such as used portland cement concrete and mortar is supplemented, and to improve the performance is traveled then subsequently. The polymer cement complex which is the high efficiency composite material which the person in charge of cement materials which is weapon materials were contaminated with is developed, and one abandonment a high molecule polymer of an industrial department product of the, petroleum-chemical industry is going to be applied to the field of construction in one of such a study. Polymer - the cement complex will be revealed a high strength only the bay knows in early rising, in the cement concrete of waterproofing-related,

30

40

50

chemical resistance, wear resistance, freeze-thawing resistance back existing to compare and excellent is extraordinary it keeps a strong point the continuous research the fact and must examine closely must complement against many hereupon will be necessary, but case recent listening to research and interest of domestic to be culminating, yet it means.

It was different from my country, and British, the general idea of the polymer - cement complex which was a polymer and a mixture system of person in charge of cement materials was already registered by a patent in 1923, and study as opposed to polymer cement concrete and spot application included America in, after 1920's, and it developed mainly on the Russia, Germany, Japan and British developed nations then subsequently.

Part it replaces Polymer which is developed like this in the concrete and the mortar it uses the fact that the Polymer cement concrete (polymer cement concrete) and the Polymer cement mortar (polymer cement mortar). Which changed polymer kind VVA, EVA, PAE, CPAE to mortar by a watched study partly was used.

However, polymer cement concrete using a, polymer and pore structure of quantity of after all the durability deteriorates by means of an enraged fire factor of the, outside, and to work in front of by means of a carbonation for a, representative PCM come to change.

As for the carbonation reaction of cement materials, calcium carbonate (CaCO_3) is generated by means of influence of carbon dioxide (CO_2) outside with sign language done cement paste internal potassium hydroxide (Ca(OH)_2). A cavity is charged in molecular weight becoming big by this, and calcium carbonate (CaCO_3) which occurred by means of reaction of potassium hydroxide (Ca(OH)_2) and carbon dioxide (CO_2) comes to do a tight.

The PCM which replaces Polymer in the cement the mountain calcium

which the receiving one cement paste burns as well (CaCO_3) the neutral angle effect due to and the gap more the secret room is done with the gap charging effect simultaneously due to the formation of the Polymer film and watch and when and the neutral angle reaction is advanced consequently, the military merit maximum dose and formation structure of the PCM change and.

10

A change of such a, pore structure can be estimated as gas absorption method through mercury intrusion porosimetry. There is the fault that cannot reuse the sample which a pore structure change by an existing study brings the damage of a sample by the process when mercury intrusion porosimetry was used mainly, and horsefly Eve does mercury by the pressure force that, is high in this method, and, used once. Also, the measurement of the perforation where the measuring range of formation from the Meso-Pore ($20\text{\AA} \sim 500\text{\AA}$) until the Macro-Pore ($20\text{\AA} \sim 500\text{\AA}$) is big is possible. However, as for the work measurement range of, gas absorption method, the measurement of Micro-pore from Micro-Pore ($20\text{\AA} \sim 500\text{\AA}$) to Meso-Pore is possible against this. Because PCM and person in charge of cement materials of concrete are the porous materials which there are a minute cavity and crack inside, and carbonation reaction of such a porous materials is important, and, gets up in a minute cavity of a Meso-Pore domain it may be said that use of gas absorption method deserves to be a change measurement method of, pore structure. In addition, there is a good point a, measurement method puts nitrogen gas in a wait state in spite of being the making of in a vacuum state slowly, and, recycling has a good point to be possible in the absence of the damage of a sample by a method to be crowded, and to be able to grasp non-surface area and an absorption characteristic aside from, and work distribution.

20

30

Therefore, it is done for the purpose of a cavity distribution change by

40

50

a carbonation of PCM is contemplated through gas absorption method using nitrogen (following nitrogen adsorption method) by this study, and specimen for, robbery examinations is produced, and a dynamic characteristic is evaluated through compression robbery and a seal robbery examination, and building the fundamental document that it is necessary in, concrete durability evaluation and life expectancy.

10

A conclusion got by a study of a book seems to be next.

1) Pore volume decreased by all combination regardless of a kind and a component rate of a polymer a pore structure change by a carbonation according to a kind of PCM from in front of an examination the accelerated carbonation examination back. In addition, size 100 depended on pore volume as opposed to a, diameter in a cavity of $100\sim 1000\text{\AA}$, and a difference of pore volume appeared more greatly in a cavity between $10\text{\AA}\sim 100\text{\AA}$, and diameter 10\AA of a, cavity understood that the change better got up in a minute pore of $10\text{\AA}\sim 100\text{\AA}$.

20

2) That carbonation depth was small, and it appeared than a case a carbonation according to a kind of PCM which measured through an accelerated carbonation examination for 8, 12, 24 weeks was deep and did not include case, including a polymer by a carbonation coefficient, and carbonation coefficients decreased so that, and a component rate of a polymer as opposed to cement were high was understood through an experiment result.

30

3) Elasticity coefficient, compression robbery of PCM and a seal robbery characteristic were able to be grasped by an examination to evaluate a dynamic characteristic. Than an elasticity coefficient according to a kind of PCM does not include a case including a polymer

40

50

containing ratio an elasticity coefficient appeared low, and the noon showed a result so that a component rate of a polymer as opposed to, cement was high.

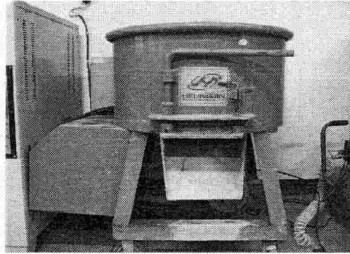
In addition, as a result of specimen for, examinations was produced, and having watched through compression robbery and a seal robbery examination well containing ratio it appeared lower so that component rates of a polymer as opposed to cement increased by, compression robbery. If the seal robbery by a component rate of a polymer as opposed to cement did not have most of changes generally, and polymer components of increase containing ratio, therefore, seal robbery showed a tendency to increase.

It was found in it having been possible for improvement by changing a polymer with the fault that concrete and person in charge of cement materials of mortar were having through a study of a book. In addition, accelerated carbonation front and back work size of PCM and distribution were able to be grasped using, nitrogen adsorption method quantitatively. Therefore, an application was possible, and the, concrete durability evaluated nitrogen adsorption method in the concrete pore structure measurement and that a field of most of, construction was contributed to greatly by showing the fundamental document that it was necessary was understood in life expectancy.

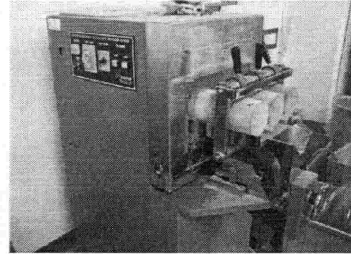
It is out of , PCM in future, and it is various, and change many conditions of person in charge of cement materials, and a study about use of nitrogen adsorption method continues in, work size and the measurement of distribution, and it is necessary, and it is done an idea.

Key word: Polymer cement mortar, accelerated carbonation examination, nitrogen adsorption method

Appendix

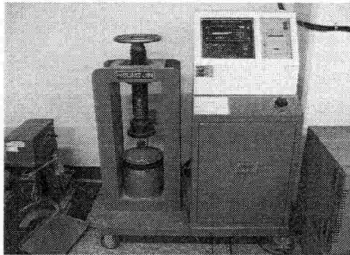


· 사진 1 콘크리트 믹서

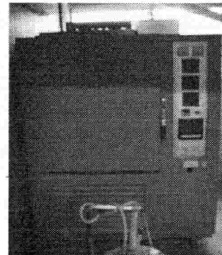


· 사진 2 연마기

10



· 사진 3 압축강도 시험기



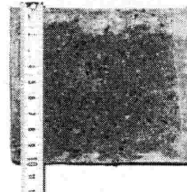
· 사진 4 촉진중성화 시험기

20



· 사진 5 페놀프탈레인 용액

0% (8 week)



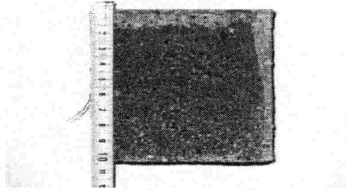
· 사진 6
촉진중성화 시험 후 시험체
- 0%(8주)

30

40

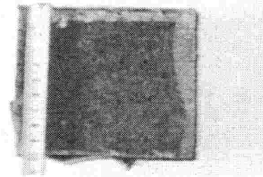
50

VVA 5% (8 week)



· 사진 7
촉진중성화 시험 후 시험체
- VVA 5%(8주)

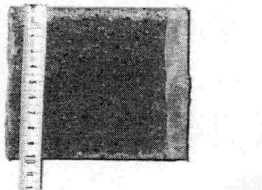
VVA 10% (8 week)



· 사진 8
촉진중성화 시험 후 시험체
- VVA 10%(8주)

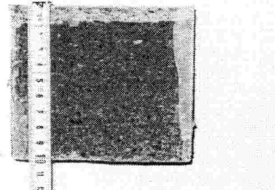
10

VVA 20% (8 week)



· 사진 9
촉진중성화 시험 후 시험체
- VVA 20%(8주)

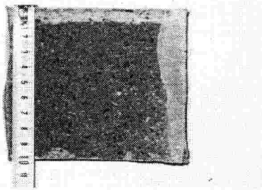
EVA 5% (8 week)



· 사진 10
촉진중성화 시험 후 시험체
- EVA 5%(8주)

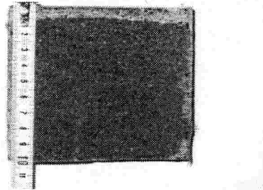
20

EVA 10% (8 week)



· 사진 11
촉진중성화 시험 후 시험체
- EVA 10%(8주)

EVA 20% (8 week)



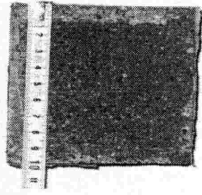
· 사진 12
촉진중성화 시험 후 시험체
- EVA 20%(8주)

30

40

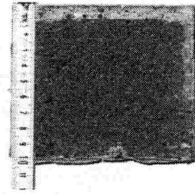
50

PAE 5% (8 week)



· 사진 13
촉진중성화 시험 후 시험체
- PAE 5%(8주)

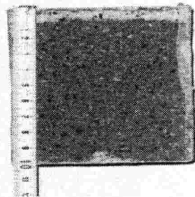
PAE 10% (8 week)



· 사진 14
촉진중성화 시험 후 시험체
- PAE 10%(8주)

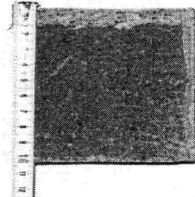
10

PAE 20% (8 week)



· 사진 15
촉진중성화 시험 후 시험체
- PAE 20%(8주)

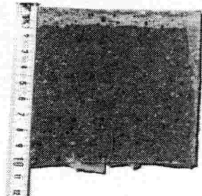
CPAE 5% (8 week)



· 사진 16
촉진중성화 시험 후 시험체
- CPAE 5%(8주)

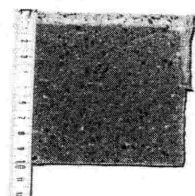
20

CPAE 10% (8 week)



· 사진 17
촉진중성화 시험 후 시험체
- CPAE 10%(8주)

CPAE 20% (8 week)



· 사진 18
촉진중성화 시험 후 시험체
- CPAE 20%(8주)

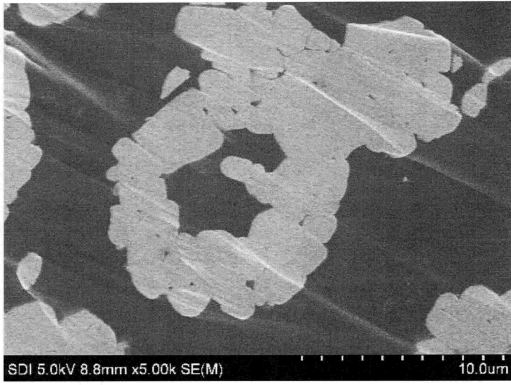
30

40

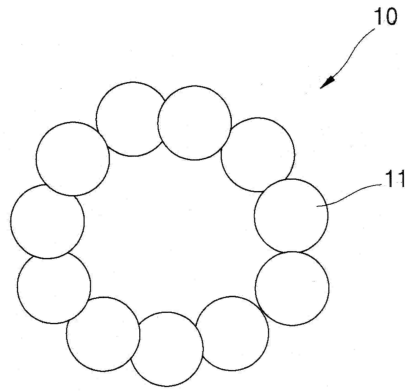
50

【図面】

【図 1 A】

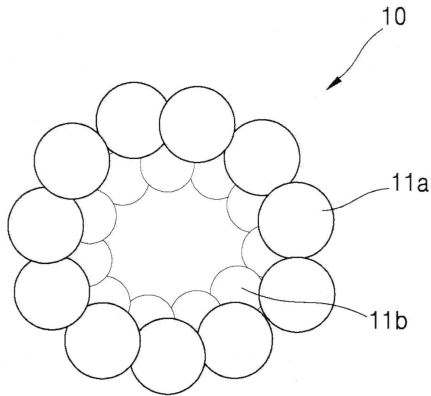


【図 1 B】

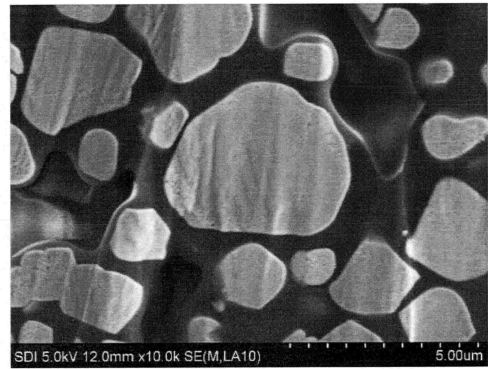


10

【図 1 C】



【図 2 A】



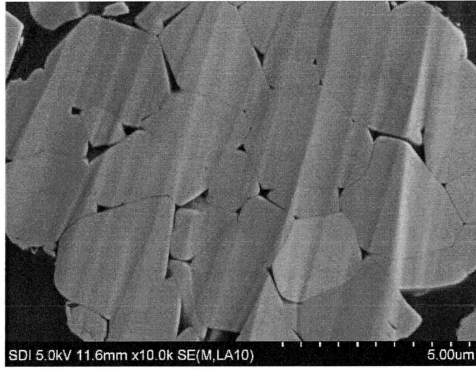
20

30

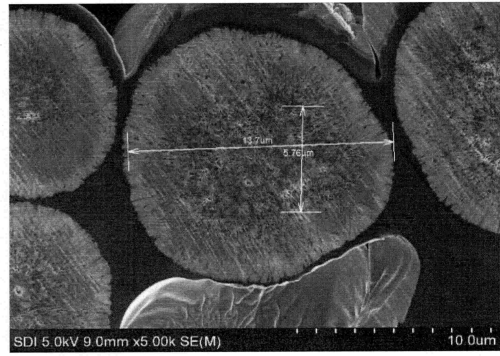
40

50

【 2 B 】

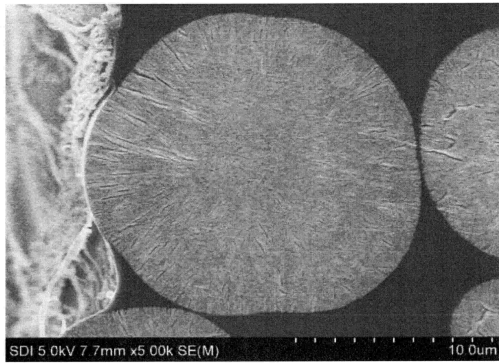


【 2 C 】

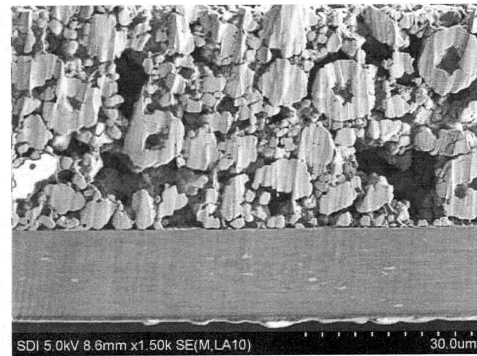


10

【 2 D 】

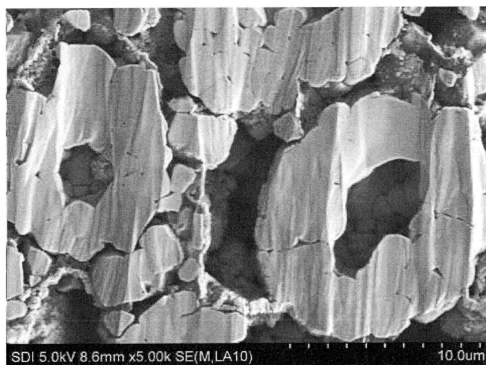


【 3 A 】

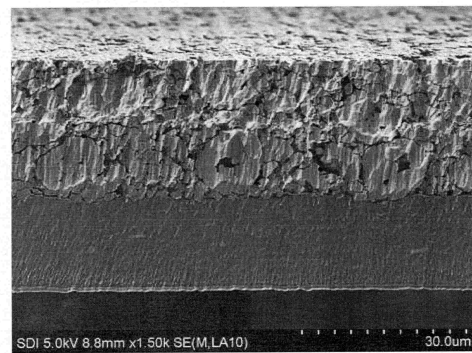


20

【 3 B 】



【 3 C 】

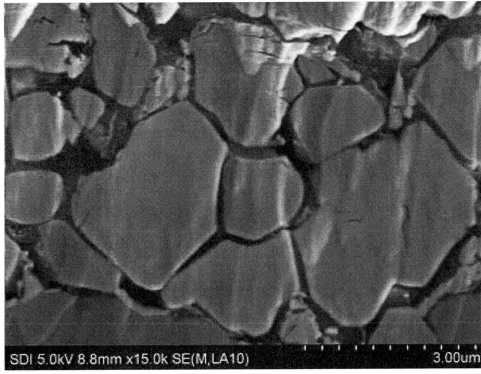


30

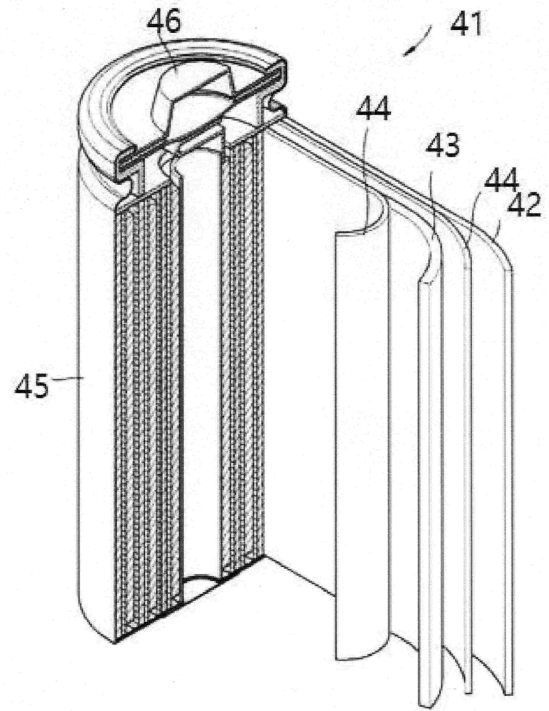
40

50

【 3 D 】



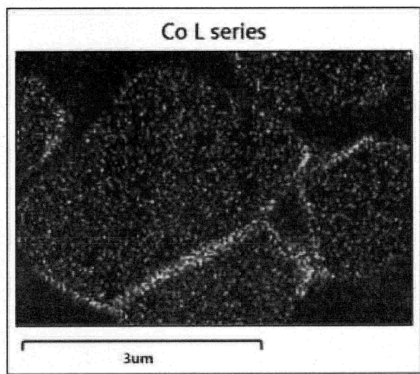
【 4 】



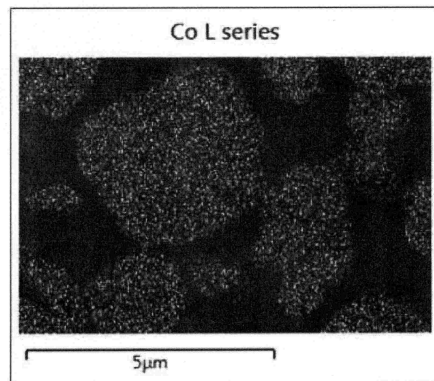
10

20

【 5 】



【 6 】



30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 李 章旭
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式會社内
- (72)発明者 梁 祐榮
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式會社内
- (72)発明者 崔 益圭
大韓民国京畿道龍仁市器興區貢税路 1 5 0 - 2 0 三星エスディアイ株式會社内
- 審査官 前田 寛之
- (56)参考文献 国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 7 3 9 1 (W O , A 1)
特開 2 0 2 0 - 0 6 8 2 1 0 (J P , A)
特表 2 0 2 1 - 5 0 8 1 6 1 (J P , A)
特表 2 0 2 0 - 5 2 5 9 9 3 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 4 / 5 0 5
H 0 1 M 4 / 5 2 5
H 0 1 M 4 / 1 3 1
H 0 1 M 4 / 3 6
C 0 1 G 5 3 / 0 0