



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0030559
(43) 공개일자 2017년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01G 53/44 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7003145
(22) 출원일자(국제) 2015년07월23일
심사청구일자 2017년02월03일
(85) 번역문제출일자 2017년02월03일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/084908
(87) 국제공개번호 WO 2016/011962
국제공개일자 2016년01월28일
(30) 우선권주장
62/029,117 2014년07월25일 미국(US)

(71) 출원인
어드밴스드 리튬 일렉트로케미스트리 컴퍼니 리미티드
중화민국 타이완 타오유안 컨트리 330 타오유안
시티 싱후아 로드 넘버 2-1
(72) 발명자
황 천-명
중화민국 타이완 타오유안 컨트리 330 타오유안
시티 싱후아 로드 넘버 2-1, 씨/오 어드밴스드 리
튬 일렉트로케미스트리 컴퍼니 리미티드
린 상-핀
중화민국 타이완 타오유안 컨트리 330 타오유안
시티 싱후아 로드 넘버 2-1, 씨/오 어드밴스드 리
튬 일렉트로케미스트리 컴퍼니 리미티드
셰이 한-위
중화민국 타이완 타오유안 컨트리 330 타오유안
시티 싱후아 로드 넘버 2-1, 씨/오 어드밴스드 리
튬 일렉트로케미스트리 컴퍼니 리미티드
(74) 대리인
강명구

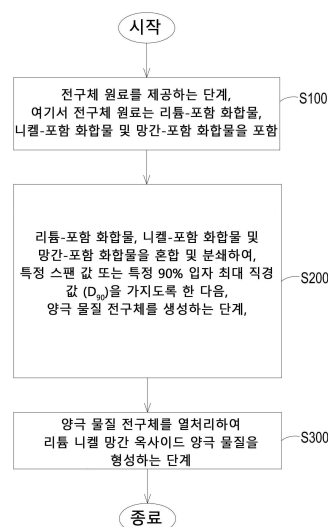
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질 제조 방법

(57) 요약

리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법은 다음의 단계를 포함한다: (a) 전구체 원료를 제공하는 단계, 여기서 전구체 원료는 리튬-포함 화합물, 니켈-포함 화합물 및 망간-포함 화합물을 포함함, (b) 리튬-포함 화합물, 니켈-포함 화합물 및 망간-포함 화합물을 혼합 및 분쇄하여, 특정 스펠 값 또는 90% 입자 최대 직경 값 (D_{90})을 가지도록 한 다음, 양극 물질 전구체를 생성하는 단계, 여기서 특정 스펠 값은 $1.0 \mu\text{m}$ 이상 및 $2.0 \mu\text{m}$ 이하이고, 90% 입자 최대 직경 값은 $0.3 \mu\text{m}$ 이상 및 $0.4 \mu\text{m}$ 이하임, 및 (c) 양극 물질 전구체를 열처리하여 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성하는 단계.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음의 단계를 포함하는, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법:

- (a) 전구 물질을 제공하는 단계로서, 상기 전구 물질은 리튬 화합물, 니켈 화합물 및 망간 화합물을 포함함;
- (b) 리튬 화합물, 니켈 화합물 및 망간 화합물을 혼합 및 분쇄하여, 특정 스펜 값 또는 특정 값의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{90})를 가지는 양극 물질 전구체를 생성하는 단계, 여기서 특정 스펜 값은 $1.0\ \mu\text{m}$ 이상 및 $2.0\ \mu\text{m}$ 이하이고, 특정 값의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포는 $0.3\ \mu\text{m}$ 이상 및 $0.4\ \mu\text{m}$ 이하임; 및
- (c) 양극 물질 전구체를 열처리하여 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 일반 화학식은 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 리튬 화합물은 리튬 카보네이트 또는 리튬 하이드록사이드인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 니켈 화합물은 니켈 옥사이드 또는 니켈 아세테이트인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 망간 화합물은 트리망간 테트라옥사이드 또는 망간 카보네이트인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 양극 물질 전구체의 특정 값의 50 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{50})는 $0.1\ \mu\text{m}$ 이상 및 $0.2\ \mu\text{m}$ 이하인 방법.

청구항 7

다음의 단계를 포함하는, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법:

- (a) 전구 물질을 제공하는 단계;
 - (b) 전구 물질을 특정 시간 동안 고상 용해 및 분쇄 기법에 의해 분쇄하여, 양극 물질 전구체가 형성되는 단계; 및
 - (c) 양극 물질 전구체를 열처리하여 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성하는 단계;
- 여기서 양극 물질 전구체의 열처리 동안 생성되는 제2 상 불순물은 전구 물질의 분쇄를 통해 감소됨.

청구항 8

제7항에 있어서, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 일반 화학식은 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 인 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 단계 (b)의 특정 시간 동안 전구 물질 분쇄 후 형성된 양극 물질 전구체는 $1.0\ \mu\text{m}$ 이상 및 $2.0\ \mu\text{m}$ 이하의 특정 스펜 값을 가지는 방법.

청구항 10

제7항에 있어서, 단계 (b)의 특정 시간 동안 전구 물질 분쇄 후 형성된 양극 물질 전구체는 $0.3\ \mu\text{m}$ 이상 및 $0.4\ \mu\text{m}$ 이하의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{90})의 특정 값을 가지는 방법.

청구항 11

제7항에 있어서, 특정 시간은 n 시간이며, n 은 24 이하 및 6 이상인 방법.

청구항 12

제7항에 있어서, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 일반 화학식은 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질(cathode material)의 제조 방법, 더욱 구체적으로 양극 물질 전구체를 특정 스펠 값으로 먼저 분쇄한 이후, 하소 처리하여, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전자 제품의 다양한 발전과 함께, 휴대용 전원 공급 장치에 대한 요구가 증가하고 있다. 예를 들어, 소비자 전자 제품, 의료 기기, 오토바이, 자동차, 및 전동 공구 등은 전력 공급원을 위한 휴대용 전원 공급 장치를 필요로 한다. 재사용이 가능한 2차 전지는 현재의 휴대용 전원 공급 장치를 위해 광범위하게 사용된다. 기존의 2차 전지의 종류 가운데, 리튬 2차 전지는 용량에 대한 부피의 비율이 높고, 오염이 없으며, 충전/방전 사이클 성질의 우수한 성능을 가지며, 메모리 효과를 가지지 않기 때문에, 향후 개발 잠재력이 더 크다.

[0003] 스피넬-상 리튬 망간 옥사이드 물질, 리튬 니켈 망간 옥사이드 물질로부터 유도된 화합물은 높은 안전성 및 향상된 수명의 장점을 가진다. 최근 수 년 동안, 리튬 니켈 망간 옥사이드 물질이 4.7 V의 높은 작동 전압 플랫폼을 가지기 때문에 널리 연구되고 있다.

[0004] 산업적 적용에서, 리튬 니켈 망간 옥사이드 물질의 제조는 고상 반응(solid-state reaction) 방법을 주로 사용한다. 고상 반응법은 간단하고, 저렴하며 대량 생산이 용이한 이점을 가지는 분말 제조 기법이다. 고상 반응법의 원리는 열처리 동안 원료의 이온을 확산시켜, 원하는 생성물이 제조될 수 있도록 하는 것이다. 고상 반응법은 구조용 세라믹, 전기 세라믹 및 에너지 산업의 분말 재료에 종종 사용된다. 그러나, 고상 반응법의 생성물은 일반적으로 제조된 양극 물질의 전기적 성질의 성능 감소를 야기하는 제2 상 불순물을 가진다.

[0005] 따라서, 고상 반응법의 사용이, 제조된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 결정 구조에 제2 상 불순물의 발생을 수반하는 종래 기술의 단점을 방지하기 위해, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 제공할 필요성이 존재한다.

발명의 내용

[0006] 본 출원의 목적은, 하소 동안 제2 상 불순물의 생성에 의해 야기되는, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 전기적 성질의 성능 감소를 해결하기 위해 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 출원의 또 다른 목적은, 전기적 성질의 더 나은 성능을 획득하기 위해 분쇄 시간을 조정하고 양극 물질 전구체의 입자 크기를 제어함으로써, 양극 물질 전구체의 하소 동안 생성되는 제2 상 불순물의 감소를 위한 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 출원의 양태에 따르면, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은 다음의 단계를 포함한다: (a) 전구 물질을 제공하는 단계로서, 상기 전구 물질은 리튬 화합물, 니켈 화합물 및 망간 화합물을 포함함, (b) 리튬 화합물, 니켈 화합물 및 망간 화합물을 혼합 및 분쇄하여, 특정 스펠 값 또는 특정 값의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{90})를 가지는 양극 물질 전구체를 생성하는 단계, (여기서 특정 스펠 값은 $1.0\ \mu\text{m}$ 이상 및 $2.0\ \mu\text{m}$ 이하이고, 특정 값의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포는 $0.3\ \mu\text{m}$ 이상 및 $0.4\ \mu\text{m}$ 이하임), 및 (c) 양극 물질 전구체를 열처리하여 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성하는 단계.

[0009] 본 출원의 또 다른 양태에 따르면, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법이 제공된다. 상기 방법은

다음의 단계를 포함한다: (a) 전구 물질을 제공하는 단계, (b) 전구 물질을 특정 시간 동안 고상 용해 및 분쇄 기법에 의해 분쇄하여, 양극 물질 전구체가 형성되는 단계, 및 (c) 양극 물질 전구체를 열처리하여 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성하는 단계. 양극 물질 전구체의 열처리 동안 생성되는 제2 상 불순물은 전구 물질의 분쇄를 통해 감소된다.

[0010] 본 개시의 상기 내용은 다음의 상세한 설명 및 첨부하는 도면을 검토한 후 당업자에게 보다 쉽게 명백해질 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 출원의 바람직한 구체예에 따른 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 도시하는 흐름도이고;

도 2는 본 출원의 또 다른 바람직한 구체예에 따른 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 도시하는 흐름도이고;

도 3은 상이한 분쇄 시간 조건 하에서 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 입자 크기 부피 분포를 도시하는 개략도이고;

도 4는 입자 상이한 분쇄 시간 조건 하에서 입자의 적층을 도시하는 개략도이고;

도 5는 6 시간 분쇄 시간의 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 XRD 시험 결과를 도시하는 개략도이고;

도 6은 9 시간 분쇄 시간의 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 XRD 시험 결과를 도시하는 개략도이고;

도 7은 24 시간 분쇄 시간의 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 XRD 시험 결과를 도시하는 개략도이고;

도 8은 상이한 분쇄 시간 조건 하에서 제2 상 불순물의 특징적인 피크의 강도를 도시하는 개략도이고;

도 9는 양극 물질 전구체를 상이한 시간에 분쇄하는 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 전기적 성질 시험을 도시하는 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 이제 다음의 구체예를 참조하여 더욱 자세히 설명될 것이다. 본 출원의 바람직한 구체예에 대한 다음의 설명은 단지 예시 및 설명의 목적으로 본 명세서에 제시된 것임을 주의한다. 개시된 정확한 형태로 포괄하거나 제한하려는 것이 아니다.

[0013] 도 1을 참조한다. 도 1은 본 출원의 바람직한 구체예에 따른 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다. 도면에 도시된 바와 같이, 본 출원의 바람직한 구체예에 따른 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법은 다음의 단계를 포함한다. 먼저, 단계 (S100)에 도시된 바와 같이, 전구 물질을 제공한다. 전구 물질은 리튬 화합물, 니켈 화합물, 및 망간 화합물을 포함한다. 리튬 화합물은 리튬 카보네이트 또는 리튬 하이드록사이드에 제한되지 않으며, 망간 화합물은 트리망간 테트라옥사이드 또는 망간 카보네이트에 제한되지 않으며, 니켈 화합물은 니켈 옥사이드 또는 니켈 아세테이트에 제한되지 않는다. 그 다음, 단계(S200)에 도시된 바와 같이, 리튬 화합물, 니켈 화합물, 및 망간 화합물을 혼합하고, 이를 분쇄하여 특정 스펠 값 또는 특정 값의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{90})를 가지는 양극 물질 전구체를 형성한다. 특정 스펠 값은 $1.0 \mu m$ 이상 및 $2.0 \mu m$ 이하이고, 특정 값의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포는 $0.3 \mu m$ 이상 및 $0.4 \mu m$ 이하이다.

[0014] 마지막으로, 단계(S300)에 도시된 바와 같이, 양극 물질 전구체를 열처리하여 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성한다. 이러한 구체예에서, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 일반 화학식은 $Li_{0.1}N_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 에 제한되지 않는다.

[0015] 도 2를 참조한다. 도 2는 본 출원의 또 다른 바람직한 구체예에 따른 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 도시하는 흐름도이다. 도면에 도시된 바와 같이, 본 출원의 또 다른 구체예에 따른 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법은 다음의 단계를 포함한다. 먼저, 단계 (S100)에 도시된 바와 같이, 전구 물질을 제공한다. 이러한 구체예에서, 전구 물질은 리튬 화합물, 니켈 화합물 및 망간 화합물을 포함한다. 그 다

음, 단계(S2000)에 도시된 바와 같이, 전구 물질을 특정 시간 동안 고상 용해 및 분쇄 기법에 의해 분쇄하여, 양극 물질 전구체가 형성된다. 특정 시간은 n 시간이며, n 은 24 이하 및 6 이상이다. 마지막으로, 단계(S3000)에 도시된 바와 같이, 양극 물질 전구체를 열처리하여 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 형성한다. 양극 물질 전구체의 열처리 동안 생성되는 제2 상 불순물은 전구 물질의 분쇄를 통해 감소된다. 이러한 구체예에서, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 일반 화학식은 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 에 제한되지 않고, 제2 상 불순물의 일반 화학식은 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ 에 제한되지 않는다.

[0016] 다음은 스펜 값의 의미 및 스펜 값을 계산하는 방법을 설명한다. 스펜 값은 먼저 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{90})에서 10 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{10})을 뺀 것을 계산한 다음, 결과를 50 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{50})의 나눈다. 스펜 값의 식은 다음과 같다: $\text{스펜} = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$. 스펜 값은 입자 직경 분산의 정도를 나타낸다. 달리 말하여, 분말의 스펜 값이 작을수록, 입자 직경 분포가 좁고, 분말 입자의 입자 직경이 유사함을 의미한다.

[0017] 다음은 다수의 예시적인 실시예에 의해 본 출원의 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 제조 방법을 설명한다.

[0018] 구체예 1:

[0019] 먼저, 분쇄 볼로서 작용하는 직경 0.8 mm의 지르코늄 옥사이드 (ZrO_2) 볼을 볼 밀링 배열에 투입한 다음, 1.7 리터의 물을 첨가한다. 두 번째로, 제1 물질로서 작용하는 118.75 그램의 리튬 카보네이트 (Li_2CO_3), 제2 물질로서 작용하는 112.27 그램의 니켈 옥사이드 (NiO), 및 제3 물질로서 작용하는 522 그램의 망간 카보네이트 (MnCO_3)를 첨가하여, 전구 물질을 형성한다. 그 다음, 전구 물질을 6 시간 동안 분쇄하여, 양극 물질 전구체를 생성한다. 이후, 양극 물질 전구체를 건조한 다음, 이를 세라믹 내화갑에 투입한다. 이후, 700-900°C의 온도의 공기 분위기에서 양극 물질 전구체를 10 시간 동안 하소시켜, 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질을 제조한다. 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 일반 화학식은 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 이다.

[0020] 구체예 2:

[0021] 실시예 1의 분쇄 시간을 9 시간으로 대체하면서, 다른 조건은 동일하게 유지하며, 여기에 중복으로 설명하지 않는다.

[0022] 구체예 3:

[0023] 실시예 1의 분쇄 시간을 24 시간으로 대체하면서, 다른 조건은 동일하게 유지하며, 여기에 중복으로 설명하지 않는다.

[0024] 구체예 4:

[0025] 실시예 1의 제1 물질로서 작용하는 리튬 카보네이트 (Li_2CO_3)을 71.82 그램의 리튬 하이드록사이드 (LiOH)로 대체하면서, 다른 조건은 동일하게 유지하며, 여기에 중복으로 설명하지 않는다. 본 출원의 제1 물질은 다수의 공급원으로부터 선택될 수 있으며, 리튬 카보네이트 또는 리튬 하이드록사이드에 제한되지 않고, 리튬을 포함하는 임의의 물질이 본 출원의 제1 물질로서 작용하도록 선택될 수 있음을 주의한다.

[0026] 구체예 5:

[0027] 실시예 1의 제2 물질로서 작용하는 니켈 옥사이드(NiO)를 179.85 그램의 니켈 카보네이트 (NiCO_3)로 대체하면서, 다른 조건은 동일하게 유지하며, 여기에 중복으로 설명하지 않는다. 본 출원의 제2 물질은 다수의 공급원으로부터 선택될 수 있으며, 니켈 옥사이드 또는 니켈 카보네이트에 제한되지 않으며, 니켈을 포함하는 임의의 물질이 본 출원의 제2 물질로서 작용하도록 선택될 수 있음을 주의한다.

[0028] 구체예 6:

[0029] 실시예 1의 제3 물질로서 작용하는 망간 카보네이트 (MnCO_3)를 346.68 그램의 트리망간 테트라옥사이드(Mn_3O_4)로 대체하면서, 다른 조건은 동일하게 유지하며, 여기에 중복으로 설명하지 않는다. 본 출원의 제3 물질은 다수의 공급원으로부터 선택될 수 있으며, 망간 카보네이트 또는 트리망간 테트라옥사이드에 제한되지 않으며, 망간을 포함하는 임의의 물질이 본 출원의 제3 물질로서 작용하도록 선택될 수 있음을 주의한다.

- [0030] 전기적 성질 시험:
- [0031] 실시예 1 내지 3의 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질 ($\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 분말을 각각 카본 블랙 (Super P) 및 4% 결합제 (PVDF1700+NMP)와 조합한 다음, 전기적 성질 시험을 조사하였다. 세부 사항은 아래 기재된다:
- [0032] 먼저, 0.5 그램의 카본 블랙 (Super P)과 12.5 그램의 결합제 (PVDF:NMP=40:960)를 1200 rpm의 회전 속도로 10 분간 혼합한다. 이후 9 그램의 $\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 분말을 상기 화합물에 첨가하고 이를 10 분간 혼합한다. 그 후, 이미-분산된 슬러리를 블레이드 코터를 사용함으로써 두께 0.2 mm의 알루미늄 베이스보드 상에 확산시켜, 극 조각 (pole piece)을 형성 한다. 다음으로 극 조각을 오븐에 넣고 극 조각을 110℃하에서 1 시간 동안 건조시켜, 전지 극 조각을 형성한다.
- [0033] 그 후, 전지를 조립한다. 먼저, 건조된 폴 조각으로부터 직경 1.3 cm의 원형 극 조각을 절단하여 양극으로서 작용하도록 하고, 음극으로서 리튬 금속을 사용한다. 이후 양극 및 음극을 조립하여 2032 코인 셀을 형성한다. 이러한 코인 셀에 사용되는 전해질은 에틸렌 카보네이트 (EC) 및 다이메틸 카보네이트 (DMC)과 혼합된 LiPF_6 (1M 농도)의 용액이며, EC 및 DMC의 부피 비율은 1:1이다. 예를 들어, 전해질은 일본, Tomiyama Pure Chemical Industry의 LIPATE-EDEC/PF1이다. 전지의 조립 후, 충전/방전 장치를 사용하여 2 사이클에 대한 0.1C의 충전/방전 속도 및 2 사이클에 대한 2C의 충전/방전 속도의 조건으로 전기적 성질을 시험한다. 시험된 전압 범위는 3.2 V 내지 4.9 V이다. 결과가 도 7에 도시되며, 아래에 상세히 설명될 것이다.
- [0034] 도 3 및 도 4를 참조한다. 도 3은 상이한 분쇄 시간 조건 하에서 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 입자 크기 부피 분포를 도시하는 개략도이다. 도 4는 입자 상이한 분쇄 시간 조건 하에서 입자의 적층을 도시하는 개략도이다. 실시예 1 내지 3의 차이는 분쇄 시간이며, 상이한 분쇄 시간은 입자의 상이한 적층 조건을 초래한다. 도3에 도시된 바와 같이, 6 시간 동안 분쇄된 양극 물질 전구체의 50 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{50})는 0.50 μm 이고; 9 시간 동안 분쇄된 양극 물질 전구체의 50 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{50})는 0.39 μm 이고; 24 시간 동안 분쇄된 양극 물질 전구체의 50 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{50})는 0.25 μm 이다. 따라서, 도 4에 도시된 바와 같이, 분쇄 시간이 길수록, 제조된 양극 물질 전구체의 입자 대부분의 직경은 작아지고, 입자의 적층 조건은 더욱 조밀해진다.
- [0035] 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 이론적 용량은 약 146 내지 147 mAh/g이다. 수 차례의 실험 후, 전구 물질의 50 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{50})의 값이 0.1 내지 0.2 μm 인 경우, 전구 물질의 90 퍼센트 입자 크기 부피 분포 (D_{90})의 값은 0.3 내지 0.4 μm 이고, 전구 물질의 스펙 값은 1.0 내지 2.0이고, 하소 이후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질은 0.1C의 충전/방전 조건 하에 적어도 130 mAh/g의 용량을 가지는 것으로 결론지어진다.
- [0036] 도 5-8을 참조한다. 도 5는 6 시간 분쇄 시간의 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 XRD 시험 결과를 도시하는 개략도이다. 도 6은 9 시간 분쇄 시간의 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 XRD 시험 결과를 도시하는 개략도이다. 도 7은 24 시간 분쇄 시간의 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 XRD 시험 결과를 도시하는 개략도이다. 도 8은 상이한 분쇄 시간 조건 하에서 제2 상 불순물의 특징적인 피크의 강도를 도시하는 개략도이다. 도 5-7에 나타난 화살표는 2 세타 (2θ)가 각각 37.58° 및 43.66° 인 지점을 나타내며, 두 지점에 두 개의 특징적인 피크가 있음이 명백하다. 두 개의 특징적인 피크는 하소 이후 생성된 제2 상 불순물, $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ 에 해당한다. 도 6에 나타난 바와 같이, 두 세타 (2θ)가 37.58° 인 지점에서의 특징적인 피크의 강도가 분쇄 시간이 증가함에 따라 (6 시간에서 24 시간까지) 감소하고, 두 세타 (2θ)가 43.66° 인 지점에서의 특징적인 피크의 강도는 또한 분쇄 시간이 증가함에 따라 (6 시간에서 24 시간까지) 감소하는 것이 명백하다. 게다가, 도 5-7으로부터, 특징적인 피크의 강도는 감소함을 발견할 수 있다. 이에 따라, 하소 이후 생성된 제2 상 불순물 $\text{Li}_{0.4}\text{Ni}_{1.6}\text{O}_2$ 의 양은 분쇄 시간이 증가함에 따라 감소할 수 있다고 가정된다.
- [0037] 도 9에 도시된 바와 같이, 도 9는 양극 물질 전구체를 상이한 시간에 분쇄하는 조건 하에서 열처리 후 생성된 리튬 니켈 망간 옥사이드 양극 물질의 전기적 성질 시험을 도시하는 개략도이다. 상기 도면은 분쇄 시간이 길수록, 4.7 V 니켈 전압 플랫폼 ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$)이 더 많이 기여함을 나타낸다. 한편, 4.1 V 망간 전압 플랫폼 ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$)은 덜 기여하며, 분쇄 시간이 길어짐에 따라 용량 밀도가 커진다. 따라서, 분쇄 시간이 증가함에 따라 양

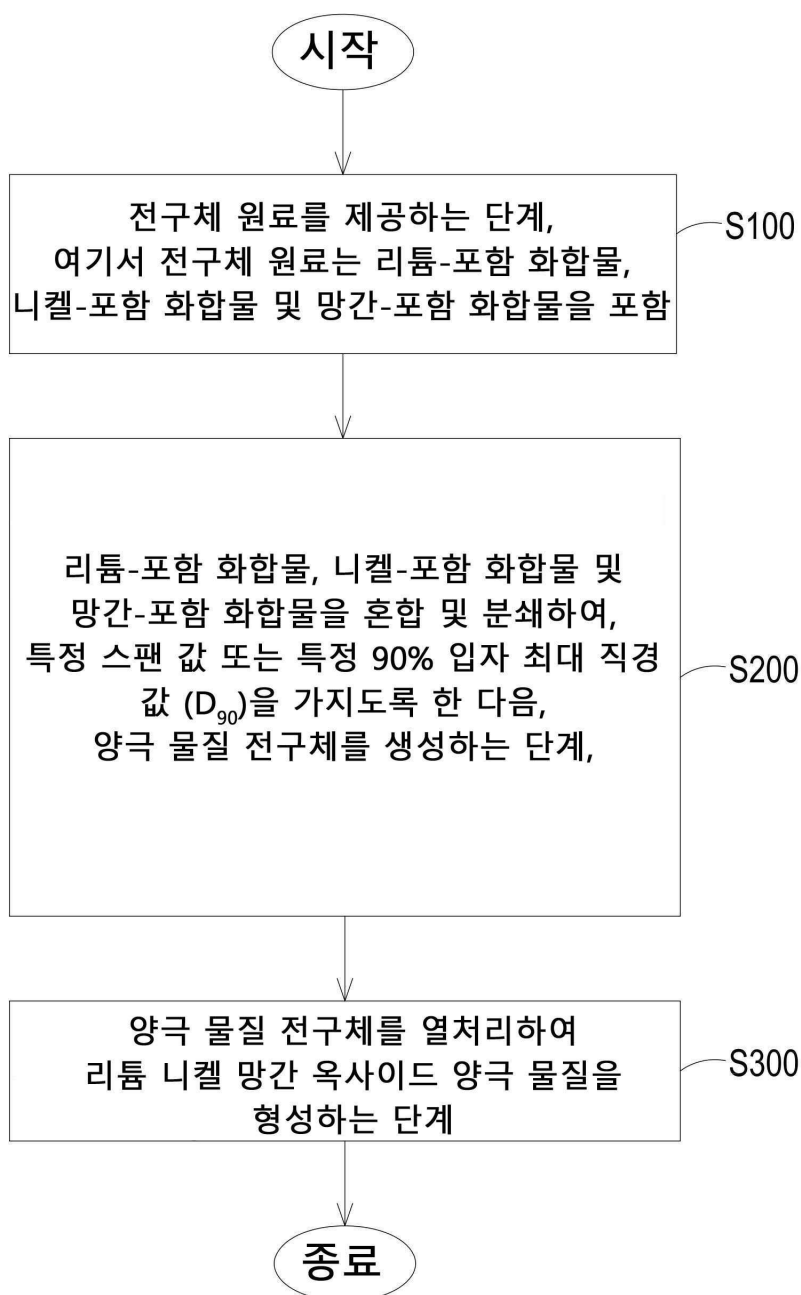
극 물질 전구체의 직경 및 스핀 값이 작아지는 것으로 결론지어진다. 이러한 결과는 하소 동안의 고상 용해에 의해 망간 이온을 대체하기 위해 니켈 이온에 보다 유리하고, 망간 전압 플랫폼의 기여를 감소하고, 전기적 성질의 성능을 개선하는, 보다 균일하게 혼합된 양극 물질 전구체를 야기한다.

[0038] 결론적으로, 본 출원은 분쇄 시간을 조정하고 양극 물질 전구체의 입자 크기를 조절하여 양극 물질 전구체의 열처리 동안 생성된 제2 상 불순물을 효과적으로 감소시켜, 전기적 성질의 성능을 개선한다.

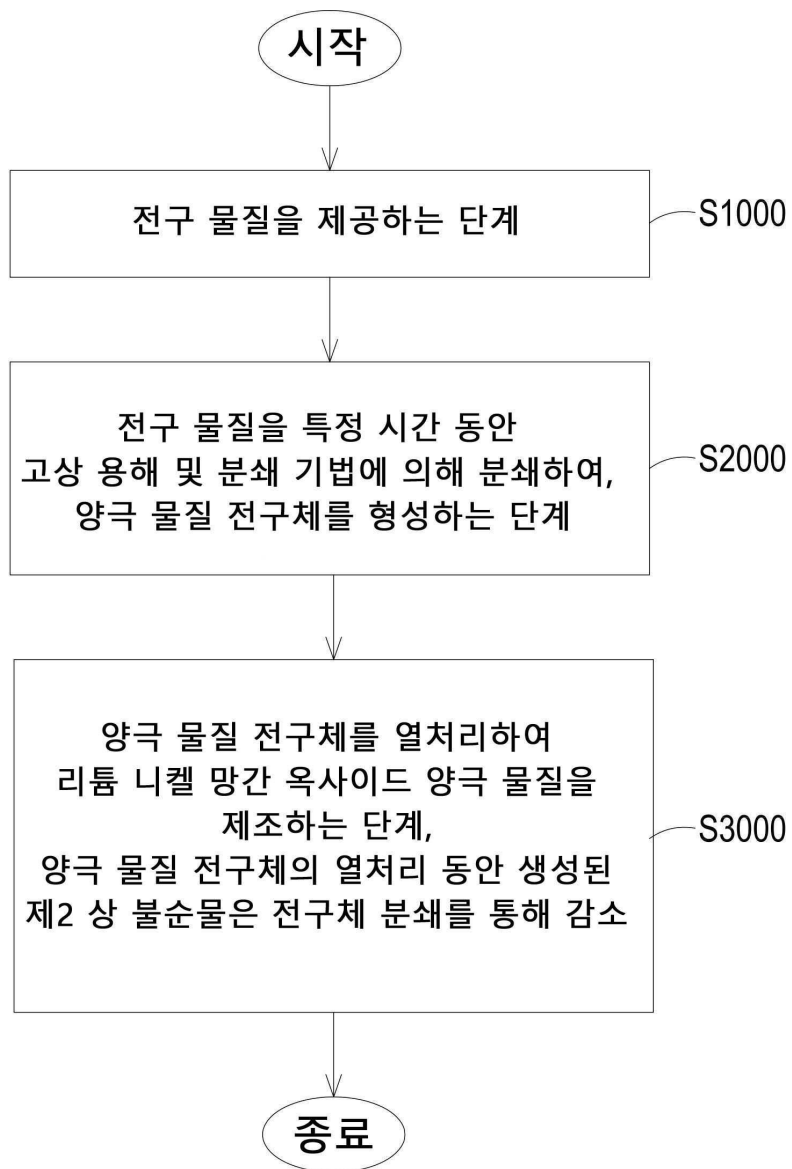
[0039] 본 개시물이 현재 가장 실용적이고 바람직한 구체예로 고려되는 것에 관하여 기재되었지만, 본 출원이 개시된 구체예에 제한될 필요는 없음을 이해해야 한다. 이와 반대로, 모든 변형 및 유사한 구조를 포괄하도록 가장 넓은 해석에 해당되는 첨부된 청구범위의 사상 및 범위 내에 포함되는 다양한 변형 및 유사한 배열을 포함하는 것으로 의도된다.

도면

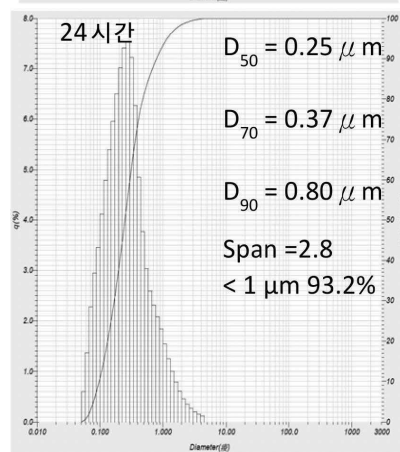
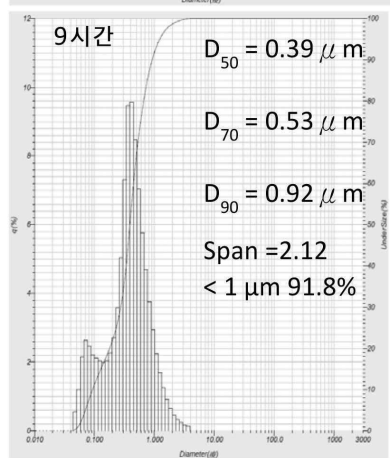
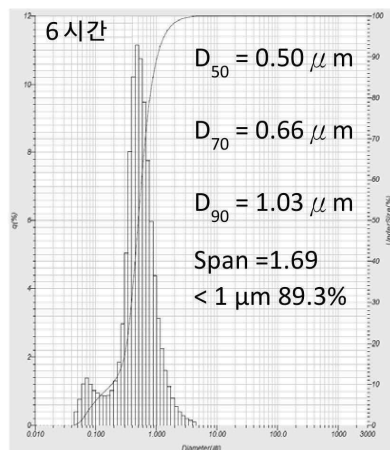
도면1



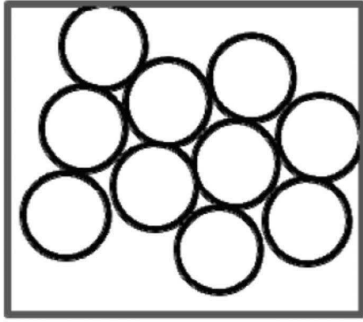
도면2



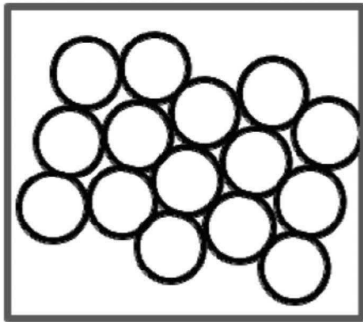
도면3



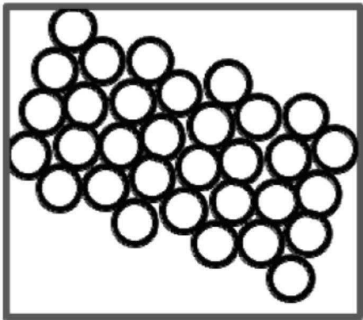
도면4



6 시간

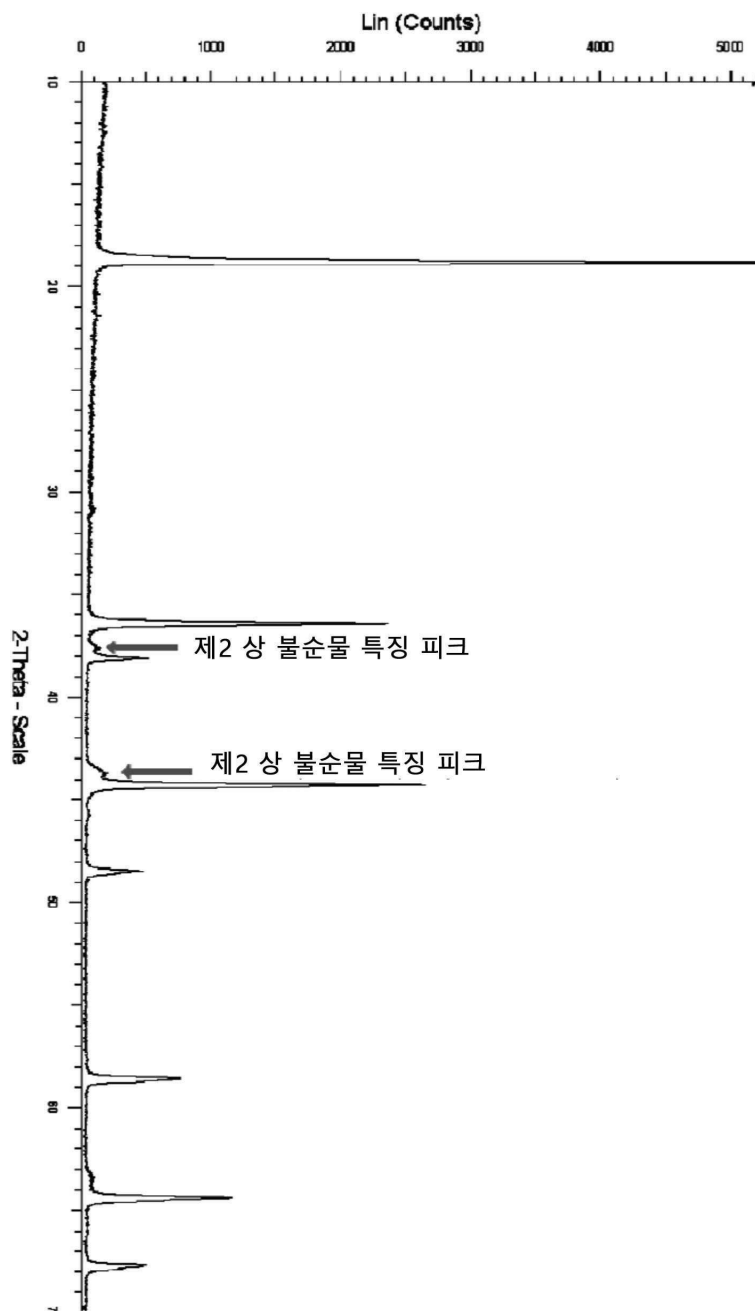


9 시간

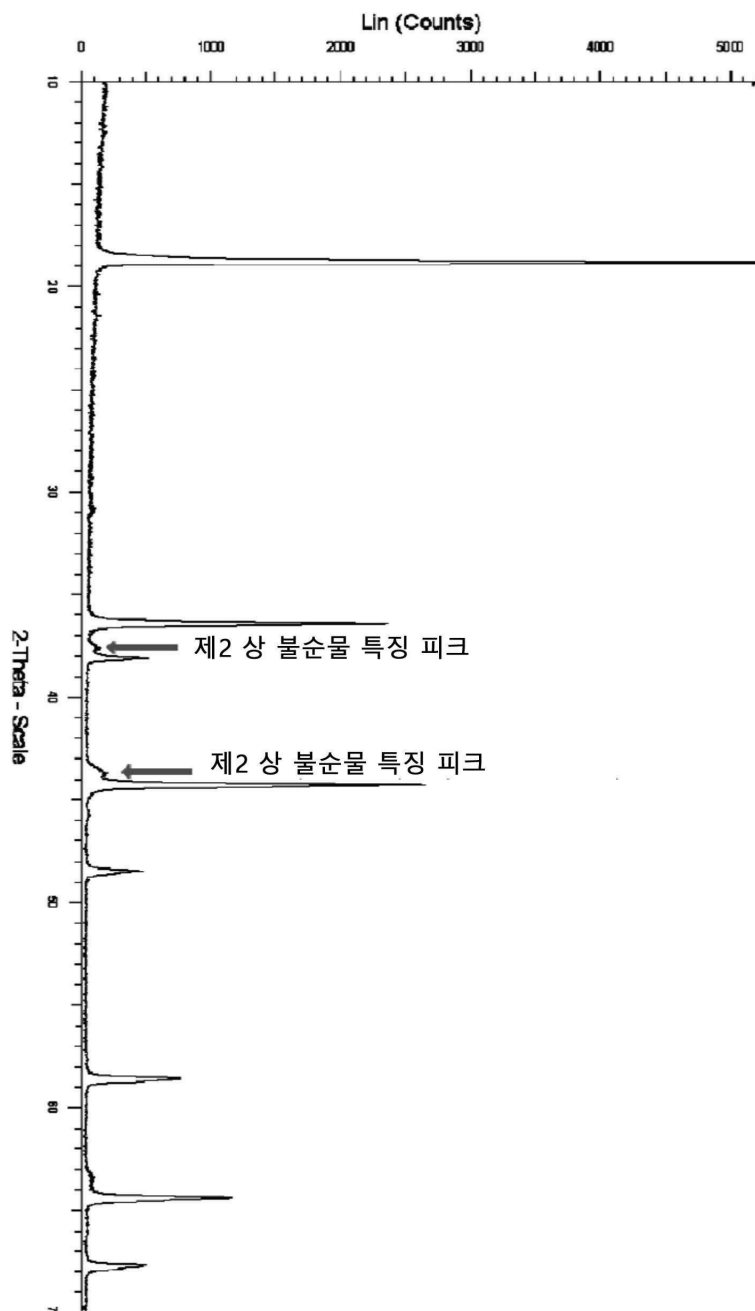


24 시간

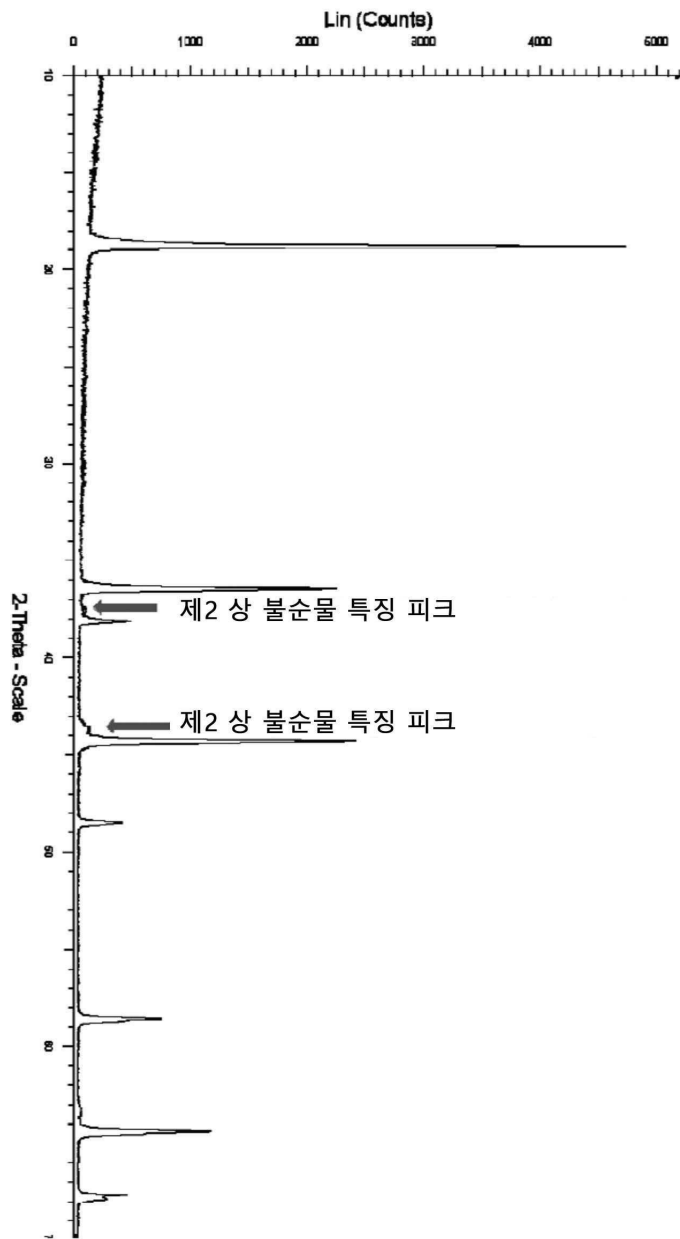
도면5



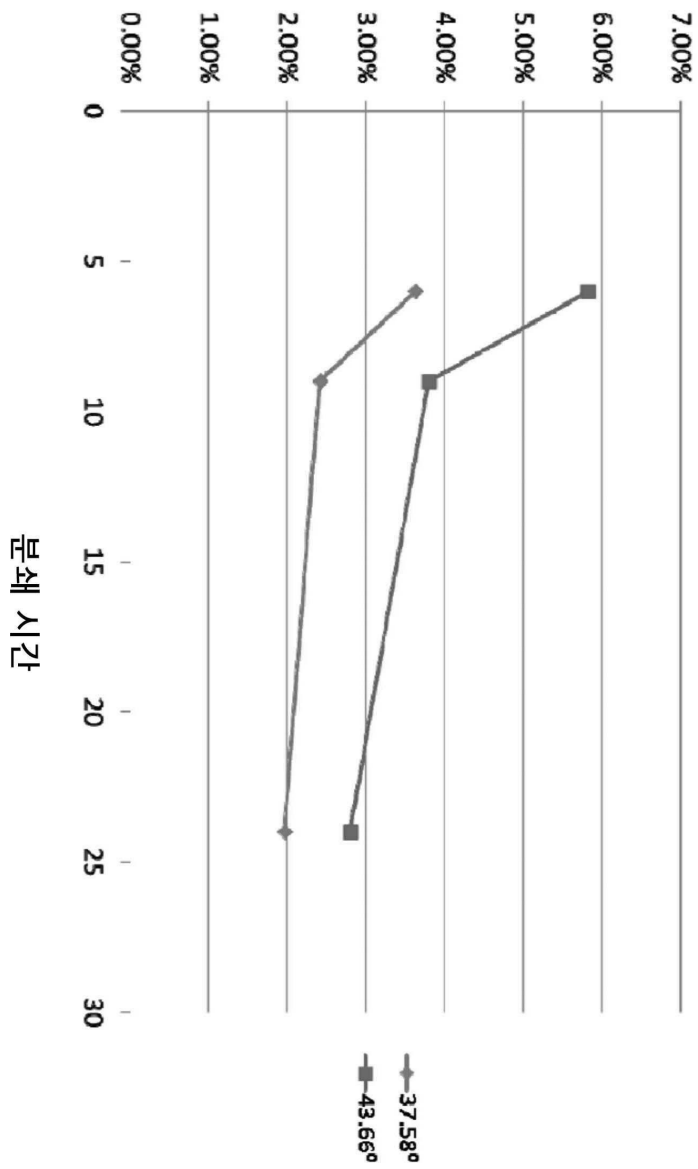
도면6



도면7



도면8



도면9

