

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0119233
(43) 공개일자 2024년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01G 53/00 (2006.01) C30B 1/02 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01) C30B 29/68 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

C01G 53/50 (2013.01)
C30B 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0099751(분할)

(22) 출원일자 2024년07월26일

심사청구일자 2024년07월26일

(62) 원출원 특허 10-2021-0176608

원출원일자 2021년12월10일

심사청구일자 2021년12월10일

(71) 출원인

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

고민성

부산광역시 해운대구 달맞이길 30, B동 5601호(중동, 엘시티더샵)

(74) 대리인

모아특허법인

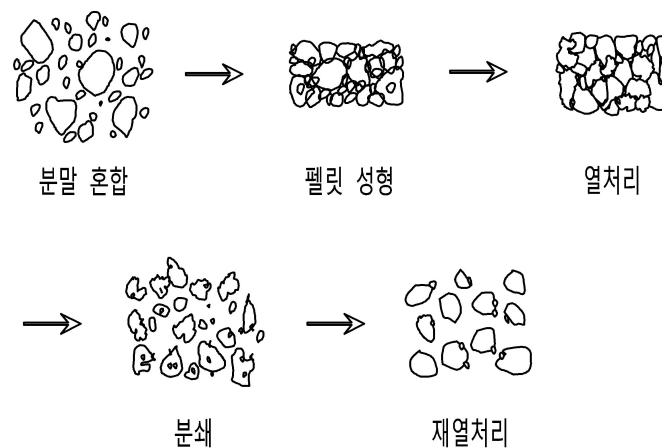
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 양극 활물질의 제조방법, 이러한 제조방법에 따라 형성된 양극 활물질, 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이차전지

(57) 요약

본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지에 이용될 수 있는 양극 활물질의 제조방법이 제공될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 원료 물질을 고상 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 원료 물질 혼합 단계와; 혼합 분말을 펠렛으로 성형하는 펠렛 성형 단계와; 펠렛 성형된 물질을 열처리하는 열처리 단계와; 열처리된 물질을 분쇄하는 분쇄 단계와; 분쇄된 물질을 재열처리하는 재열처리 단계를 포함하도록 구성될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C30B 29/22 (2013.01)

C30B 29/68 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

이차전지용 양극 활물질의 제조방법이며,
 원료 물질을 고상 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 원료 물질 혼합 단계와;
 상기 혼합 분말을 펠렛으로 성형하는 펠렛 성형 단계와;
 상기 펠렛 성형된 물질을 열처리하는 열처리 단계와;
 상기 열처리된 물질을 분쇄하는 분쇄 단계와;
 상기 분쇄된 물질을 열처리하는 재열처리 단계를 포함하는,
 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 원료 물질 혼합 단계에서 혼합되는 원료 물질에는 Li 원료 물질, Ni 원료 물질, Co 원료 물질 및 Mn 원료 물질이 포함되는,
 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,
 상기 Li 원료 물질은 LiOH, Li₂O, Li₂CO₃, Li₂SO₄ 및 Li-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는,
 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,
 상기 Ni 원료 물질은 Ni(OH)₂, Ni₂CO₃, NiO, NiSO₄, Ni(NO₃)₂ 및 Ni-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는,
 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,
 상기 Co 원료 물질은 Co(OH)₂, CoCO₃, Co₃O₄, Co₂O₃, CoO, CoSO₄, Co(NO₃)₂ 및 Co-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는,
 이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,
 상기 Mn 원료 물질은 MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnSO₄, Mn(NO₃)₂ 및 Mn-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 펠렛 성형 단계는 50MPa 이상의 압축강도에서 수행되는,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 열처리 단계는,

제1 열처리 온도에서 수행되는 제1 열처리 단계와;

제2 열처리 온도에서 수행되는 제2 열처리 단계와;

제3 열처리 온도에서 수행되는 제3 열처리 단계를 포함하는,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제2 열처리 온도는 상기 제1 열처리 온도 보다 높은,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제2 열처리 온도는 상기 제3 열처리 온도 보다 높고,

상기 제3 열처리 온도는 상기 제1 열처리 온도 보다 높은,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 제2 열처리 온도는 750℃ 내지 950℃의 온도 범위에서 설정되는,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제2 열처리 온도는 800℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 설정되는,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 제1 열처리 온도는 400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 설정되는,

이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,
상기 제3 열처리 온도는 650℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 설정되는,
이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 재열처리 단계는 600℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 수행되는,
이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따라 형성된, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 17

제16항에 있어서,
제조되는 양극 활물질은 서로 응집되지 않은 복수의 일차 입자 상태로 형성되는,
이차전지용 양극 활물질.

청구항 18

제17항에 있어서,
제조되는 양극 활물질은 층상 구조를 갖도록 형성되는,
이차전지용 양극 활물질.

청구항 19

제16항에 따른 이차전지용 음극 활물질을 포함하는, 이차전지용 양극.

청구항 20

제19항에 기재된 양극과,
음극과,
상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는,
이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 양극 활물질의 제조방법, 이러한 제조방법에 따라 형성된 양극 활물질, 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 공침법으로 형성된 전구체를 이용하지 않고 원료 물질의 혼합 분말을 이용해 고에너지 밀도를 갖는 양극 활물질을 용이하고 경제적으로 형성할 수 있도록 구성된 이차전지용 양극 활물질의 제조방법, 이러한 제조방법에 따라 형성된 양극 활물질, 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자기기의 구동용 전원으로 리튬 이차전지가 주목을 받고 있으며, 이러한 리튬 이차전지는 휴대폰 등의 IT 기기에서 전기차 및 에너지 저장장치에 이르기까지 다양한 분야에서 이용이 크게 증가하고 있는 추세에 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 응용분야 및 수요가 증가함에 따라 구조가 다양하게 개발되고 있으며, 전지의 용량, 수명, 성

능, 안전성 등을 향상시키기 위한 다양한 연구 개발이 수행되고 있다.

[0004] 일례로, 이차전지의 성능 및 안정성에 중요한 역할을 수행하는 양극 활물질 분야에서는 니켈계 양극 활물질의 성능 개선을 위해 니켈의 일부를 Co, Mn 등의 전이 금속으로 치환한 전이 금속 산화물에 대한 연구가 많이 수행되고 있다.

[0005] 니켈계 양극 활물질은 일반적으로 공침법으로 형성된 금속 복합 전구체에 리튬을 혼합한 다음 이를 열처리하여 제조되게 되는데, 이러한 제조방법에 의하면 금속 복합 전구체 형성을 위해 탈황 처리, 수세, 건조 등과 같은 다수의 공정이 수행되어야 하며, 전구체 형성시 발생하는 중금속 폐수에 대한 후처리가 요구되기 때문에, 양극 활물질의 제조 공정이 복잡하고 제조 비용이 높아지는 문제가 있다.

[0006] 또한, 전술한 방법에 의해 제조된 양극 활물질은 일반적으로 일차 입자가 뭉쳐진 이차 입자 형태로 형성되기 때문에, 장시간의 충방전 과정에서 또는 전극 형성을 위해 압연을 수행하는 과정에서 이차 입자 내부에 미세 균열이 발생할 수 있고, 이러한 미세 균열은 계면과 전해액 사이의 부반응을 유발해 전지의 성능 및 안정성을 열화시키는 원인으로 작용할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 종래의 이차전지용 양극 활물질 제조방법의 전술한 문제점을 해소하기 위한 것으로, 공침법으로 형성된 전구체를 이용하지 않고 원료 물질의 혼합 분말을 이용해 고에너지 밀도를 갖는 양극 활물질을 용이하고 경제적으로 형성할 수 있도록 구성된 이차전지용 양극 활물질의 제조방법, 이러한 제조방법에 따라 형성된 양극 활물질, 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 대표적인 구성은 다음과 같다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지에 이용될 수 있는 양극 활물질의 제조방법이 제공될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 원료 물질을 고상 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 원료 물질 혼합 단계와; 혼합 분말을 펠렛으로 성형하는 펠렛 성형 단계와; 펠렛 성형된 물질을 열처리하는 열처리 단계와; 열처리된 물질을 분쇄하는 분쇄 단계와; 분쇄된 물질을 재열처리하는 재열처리 단계를 포함하도록 구성될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 원료 물질 혼합 단계에서 혼합되는 원료 물질에는 Li 원료 물질, Ni 원료 물질, Co 원료 물질 및 Mn 원료 물질이 포함될 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Li 원료 물질은 LiOH, Li₂O, Li₂CO₃, Li₂SO₄ 및 Li-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Ni 원료 물질은 Ni(OH)₂, Ni₂CO₃, NiO, NiSO₄, Ni(NO₃)₂ 및 Ni-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Co 원료 물질은 Co(OH)₂, CoCO₃, Co₃O₄, Co₂O₃, CoO, CoSO₄, Co(NO₃)₂ 및 Co-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Mn 원료 물질은 MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnSO₄, Mn(NO₃)₂ 및 Mn-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 펠렛 성형 단계는 50MPa 이상의 압축강도에서 수행되도록 구성될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 열처리 단계는 제1 열처리 온도에서 수행되는 제1 열처리 단계와; 제2 열처리 온도에서 수행되는 제2 열처리 단계와; 제3 열처리 온도에서 수행되는 제3 열처리 단계를 포함하도록 구성될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 열처리 온도는 제1 열처리 온도 보다 높게 설정될 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 열처리 온도는 상기 제3 열처리 온도 보다 높고, 제3 열처리 온도는 상기

제1 열처리 온도 보다 높게 설정될 수 있다.

- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 열처리 온도는 750℃ 내지 950℃의 온도 범위에서 설정될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 열처리 온도는 800℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 설정될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 열처리 온도는 400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 설정될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제3 열처리 온도는 650℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 설정될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 재열처리 단계는 600℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 수행되도록 구성될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 제조방법에 따라 형성된 이차전지용 양극 활물질이 제공될 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조되는 양극 활물질은 서로 응집되지 않은 복수의 입자 입자 상태로 형성될 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조되는 양극 활물질은 층상 구조를 갖도록 형성될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 양극 활물질을 포함하는 이차전지용 양극이 제공될 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 양극과; 음극과; 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질을 포함하는 이차전지가 제공될 수 있다.
- [0029] 이 외에도, 본 발명에 따른 이차전지용 양극 활물질의 제조방법, 이러한 제조방법에 따라 형성된 양극 활물질, 이러한 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이차전지에는 본 발명의 기술적 사상을 해치지 않는 범위에서 다른 부가적인 구성이 더 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 공침법에 의해 형성되는 금속 전구체를 이용하지 않고 원료 물질들을 단순 혼합한 혼합 분말을 이용하여 양극 활물질을 형성하도록 구성되어 있기 때문에, 양극 활물질의 용이한 제조가 가능하고 양극 활물질의 제조 비용 및 제조 시간을 크게 감소시킬 수 있게 된다.
- [0031] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 원료 물질들의 혼합 분말을 높은 압축 강도로 가압하여 펠렛 형상으로 성형하도록 구성되어 있기 때문에, 혼합 물질 내에 존재하는 내부 기공이 제거되어 빠른 확산이 유도될 수 있고, 균일한 층상 구조 및 균일한 원소 분포를 갖는 양극 활물질이 제조될 수 있게 된다.
- [0032] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 펠렛 성형된 물질에 대해 복수의 단계로 구성된 열처리 공정을 수행되도록 구성되어 있어, 입자의 크기를 키워서 단결정화시키는 열처리를 상대적으로 낮은 온도에서 수행할 수 있게 되고, 이로 인해 단결정 입자 형태를 갖는 층상 구조의 양극 활물질을 안정적이고 용이하게 얻을 수 있게 된다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 이차전지용 양극 활물질을 제조하는 과정을 개략적으로 도시하는 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 이차전지용 양극 활물질의 제조하는 과정에서 형성되는 물질들의 SEM(Scanning Electron Microscope; 주사 전자 현미경) 사진을 예시적으로 도시한다. [도 2의 (a)는 원료 물질들을 고상 혼합한 상태, 도 2의 (b)는 혼합 분말을 펠렛 성형한 상태, 도 2의 (c)는 펠렛 성형된 물질을 열처리한 상태, 도 2의 (d)는 열처리된 물질을 분쇄한 상태, 도 2의 (e)는 분쇄된 물질을 재열처리한 상태를 도시함]
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 이용될 수 있는 원료 물질들의 SEM 사진을 예시적으로 도시한다. [도 3의 (a)는 Li 원료 물질이 되는 LiOH의 SEM 사진, 도 3의 (b)는 Ni 원료 물질이 되는 Ni(OH)₂의 SEM 사진, 도 3의 (c)는 Co 원료물질이 되는 Co₃O₄의 SEM 사진, 도 3의 (d)는 Mn 원료물질이 되는 MnO₂의 SEM 사진을 도시함]
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질[도 4의 (a)]과 비교예의 양극 활물질[도 4의 (b)]의 SEM 사진을 예시적으로 도시한다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 XRD(X-Ray Diffraction) 분석 결과를 예시적으로 도시한다.

도 6 및 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 전기 화학적 시험 결과를 예시적으로 도시한다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질의 FIB(Focused-Ion Beam) 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석 결과를 예시적으로 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하에서 기술되는 실시예들은 본 발명의 기술적 사상을 설명하기 위한 목적으로 예시된 것으로, 본 발명의 권리범위가 이하에 제시되는 실시예들이나 이에 대한 구체적인 설명으로 제한되는 것은 아니다.
- [0035] 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 용어 및 과학적 용어들은 달리 정의되지 않는 한 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 일반적으로 이해되는 의미를 가지며, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어들은 본 발명을 더욱 명확히 설명하기 위한 목적으로 선택된 것으로서 본 발명의 권리범위를 제한하기 위해 선택된 것이 아니다.
- [0036] 본 명세서에서 사용되는 "포함하는", "구비하는", "갖는" 등과 같은 표현은 해당 표현이 포함되는 어구 또는 문장에서 달리 언급되지 않는 한 다른 실시예를 포함할 가능성을 내포하는 개방형 용어(open-ended terms)로 이해되어야 한다.
- [0037] 본 명세서에 기재된 단수형의 표현은 달리 언급하지 않는 한 복수형의 의미를 포함할 수 있으며, 이는 청구범위에 기재된 단수형의 표현에도 마찬가지로 적용된다.
- [0038] 본 명세서에서 어떤 구성요소가 다른 구성요소의 일측에 '위치되어' 있다거나 '형성되어' 있다고 언급되는 경우, 이는 어떤 구성요소가 다른 구성요소의 일측에 직접 접촉된 상태로 위치되거나 형성되는 것으로, 또는 새로운 다른 구성요소를 중간에 개재한 상태로 위치하거나 형성될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0039] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있을 정도로 상세하게 설명한다. 첨부된 도면에서, 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조부호를 통해 지시되어 있으며, 이하의 실시예들의 설명에 있어서 동일하거나 대응하는 구성요소는 중복하여 기술하는 것이 생략될 수 있다. 다만, 아래의 설명에서 특정 구성요소에 관한 기술이 생략되어 있더라도, 이는 그러한 구성요소가 해당 실시예에 포함되지 않는 것으로 의도되지는 않는다.
- [0040] 또한, 이하에서 설명되는 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 공정 단계들이 순차적인 순서로 설명되어 있으나, 일부 공정 단계들은 동시에 수행되도록 구성되거나, 공정들 사이에 다른 공정이 추가되어 수행되도록 구성되는 등으로 변형되어 실시될 수도 있다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 아래의 단계를 포함하여 구성될 수 있다.
- [0043] (S1 단계) 원료 물질들은 고상 혼합하여 혼합 분말을 형성하는 원료 물질 혼합 단계
- [0044] (S2) 혼합 분말을 펠렛으로 성형하는 펠렛 성형 단계
- [0045] (S3) 펠렛 성형된 물질을 열처리하는 열처리 단계
- [0046] (S4) 열처리된 물질을 분쇄하는 분쇄 단계
- [0047] (S5) 분쇄된 물질을 재열처리하는 재열처리 단계
- [0048] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 원료 물질 혼합 단계는 양극 활물질을 구성하는 원료 물질들은 고상으로 혼합하여 혼합 분말을 형성하도록 구성될 수 있다.
- [0049] 이처럼, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 제조방법은 공침법을 이용해 금속 전구체(예컨대, 슬러리 형태의 금속 전구체)를 형성한 다음 이를 이용해 양극 활물질을 제조하던 종래의 방식과 달리, 양극 활물질을 구성하는 원료 물질들을 고상으로 단순 혼합해 양극 활물질을 형성하도록 구성된다.
- [0050] 따라서, 통상의 양극 활물질 제조방법과 달리 공침법에 의한 금속 전구체 형성을 위한 탈황 처리, 수세, 건조

등의 공정이 요구되지 않으며 폐수 처리 등의 추가 공정이 요구되지 않아, 양극 활물질을 보다 용이하고 경제적으로 제조하는 것이 가능해 질 수 있다.

- [0051] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 원료 물질 혼합 단계에서 혼합되는 원료 물질에는 Li 원료 물질, Ni 원료 물질, Co 원료 물질, Mn 원료 물질 등이 포함될 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Li 원료 물질은 LiOH, Li₂O, Li₂CO₃, Li₂SO₄ 및 Li-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하도록 구성될 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Ni 원료 물질은 Ni(OH)₂, Ni₂CO₃, NiO, NiSO₄, Ni(NO₃)₂ 및 Ni-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하도록 구성될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Co 원료 물질은 Co(OH)₂, CoCO₃, Co₃O₄, Co₂O₃, CoO, CoSO₄, Co(NO₃)₂ 및 Co-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하도록 구성될 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따르면, Mn 원료 물질은 MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄, MnSO₄, Mn(NO₃)₂ 및 Mn-acetate로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하도록 구성될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 펠렛 성형 단계는 혼합 분말을 높은 압축 강도로 가압해 펠렛 형상으로 형성하는 단계로, 이러한 펠렛 성형에 의해 원료 물질의 혼합 분말은 내부의 기공이 제거되어 빠른 확산이 유도될 수 있게 된다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 펠렛 성형은 펠렛타이저(pelletizer), 고압프레스(high pressure press), 핫프레스(hot press), 압출기(extruder), 니딩(kneading) 등의 장비를 이용해 수행될 수 있으며, 50Mpa 이상의 압축강도에서 수행되도록 구성될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 열처리 단계는 펠렛 성형된 물질을 소성시켜 단결정 입자 형태로 만드는 단계로, 미리 정해진 온도 범위에서 소정의 시간 동안 수행되도록 구성될 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 펠렛 성형된 물질을 열처리하는 단계는 복수의 열처리 단계를 포함하도록 구성될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극 활물질의 제조방법에서 펠렛 성형된 물질을 열처리하는 단계는 제1 열처리 온도에서 수행되는 제1 열처리 단계와; 제2 열처리 온도에서 수행되는 제2 열처리 단계와; 제3 열처리 온도에서 수행되는 제3 열처리 단계를 포함하도록 구성될 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 열처리 단계는 펠렛 성형된 물질 내에 포함되어 있는 Li 원료 물질을 녹이기 위한 단계로, 제1 열처리 단계가 수행되는 제1 열처리 온도는 400℃ 내지 600℃의 온도 범위에서 설정되도록 구성될 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 열처리 단계는 입자의 크기를 키워서 단결정 형상으로 만드는 단계로, 제2 열처리 단계가 수행되는 제2 열처리 온도는 제1 열처리 단계가 수행되는 제1 열처리 온도 보다 높게 설정될 수 있다. 예컨대, 제2 열처리 단계가 수행되는 제2 열처리 온도는 750℃ 내지 950℃의 온도 범위, 보다 바람직하게는 800℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 설정되도록 구성될 수 있다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제3 열처리 단계는 조직을 안정화시키기 위한 열처리 단계로, 제3 열처리 단계가 수행되는 제3 열처리 온도는 제1 열처리 온도 보다 높고 제2 열처리 온도 보다 낮게 설정되는 것이 바람직할 수 있다. 예컨대, 제3 열처리 단계가 수행되는 제3 열처리 온도는 650℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 설정되도록 구성될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 열처리 단계는 복수의 열처리 단계가 연속적으로 수행되도록 구성될 수 있다. 예컨대, 전술한 열처리 단계는 펠렛 성형된 물질을 챔버 내에 장입한 다음 챔버를 제1 열처리 온도로 승온시켜 제1 열처리를 진행하고, 이어서 챔버를 제2 열처리 온도로 승온시켜 제2 열처리를 진행하고, 뒤이어 챔버를 제3 열처리 온도로 승온시켜 제3 열처리를 진행하는 방식으로 수행될 수 있다.
- [0064] 이처럼, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 원료 물질들이 고상 혼합된 혼합 분말을 펠렛 성형한 다음, 펠렛 성형된 물질에 복수의 열처리 단계를 수행해 소성시키도록 구성되어 있어, 양극 활물질이 안

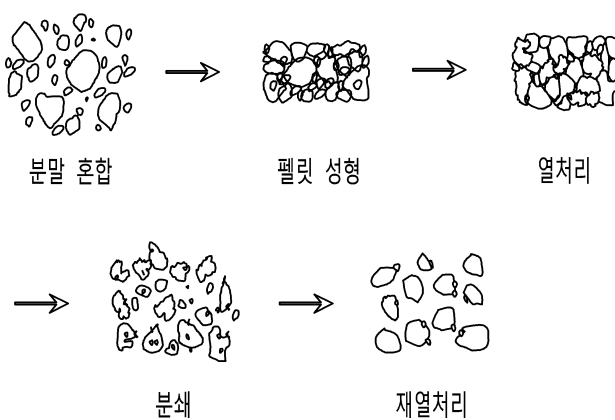
정적으로 단결정 형태로 형성될 수 있게 된다.

- [0065] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법에 의하면, 원료 물질들의 혼합 분말은 펠렛 성형을 통해 소정의 밀도로 압축된 상태로 형성될 수 있으며, 이와 같이 펠렛 성형된 물질을 복수의 열처리 단계로 소성시키도록 구성함에 따라 입자의 크기를 확대시키는 열처리 단계(전술한 제2 열처리 단계)를 1,000℃ 미만의 상대적으로 낮은 온도에서 수행할 수 있게 되어, 단결정 입자 형태를 갖는 층상 구조의 양극 활물질을 수득할 수 있게 된다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 분쇄 단계는 펠렛을 소정의 크기로 부스러뜨리는 단계로 분쇄 단계에는 펠렛을 분급하는 단계가 포함될 수 있으며, 이러한 분쇄 및/또는 분급은 볼밀(ball mill), 어트리션 밀(attrition mill), 디스크 밀(disk mill), 제트 밀(jet mill), 죠크러셔(jaw crusher), 해쇄기(crusher), 분급기(sieve) 등을 통해 수행되도록 구성될 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 재열처리 단계는 표면에 존재하는 미립자를 제거함과 동시에 표면에 남아 있는 잔류 리튬을 양극 활물질 구조 내로 침투시켜 잔류 리튬을 제거하기 위한 단계로, 이러한 재열처리 단계는 600℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 수행되도록 구성될 수 있다.
- [0068] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 공침법에 의해 형성되는 금속 전구체를 이용하지 않고 원료 물질들을 단순 혼합한 혼합 분말을 이용해 양극 활물질을 형성하도록 구성되어 있기 때문에, 양극 활물질의 용이한 제조가 가능하며 양극 활물질의 제조 비용 및 제조 시간을 크게 감소시킬 수 있게 된다.
- [0069] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 원료 물질들의 혼합 분말을 높은 압축 강도로 가압하여 펠렛 형상으로 성형하도록 구성되어 있어, 혼합 물질 내에 존재하는 내부 기공이 제거되어 빠른 확산이 유도될 수 있으며, 균일한 층상 구조 및 원소 분포를 갖는 양극 활물질이 제조될 수 있게 된다.
- [0070] 더욱이, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 펠렛 성형된 물질에 복수의 단계로 구성된 열처리가 수행되도록 구성되어 있어, 입자의 크기를 키워서 단결정화시키는 열처리 공정을 상대적으로 낮은 온도에서 수행할 수 있게 되고, 이로 인해 단결정 입자 형태를 갖는 층상 구조의 양극 활물질을 안정적이고 용이하게 수득할 수 있게 된다.
- [0071] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전술한 제조방법에 따라 형성된 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 이차전지가 제공될 수 있다.
- [0072] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 구체적인 시험예
- [0073] 도 4 내지 도 8을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 제조방법에 의해 제조된 양극 활물질과 비교예들의 시험 결과가 예시적으로 도시되어 있다.
- [0074] ① 실시예: 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 양극 활물질
- [0075] 0.47g의 LiOH, 0.83g의 Ni(OH)₂, 0.09g의 Co₃O₄, 0.0974g의 MnO₂를 고상 혼합한 다음 1시간 이상 교반하면서 혼합 분말을 형성하였다. 혼합 분말을 60MPa의 압력으로 20초 동안 가압해 펠렛 형상으로 성형한 다음, 480℃에서 5시간, 880℃에서 6시간, 810℃에서 15시간 동안 3L/min의 산소 분위기에서 열처리하였다. 열처리된 펠렛을 기계적으로 분쇄한 다음 800℃에서 3시간 동안 재열처리 하여 LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂의 양극 활물질을 형성하였다.
- [0076] ② 비교예
- [0077] 원료 물질의 혼합 분말을 펠렛 형상으로 성형하지 않은 점을 제외하고는 전술한 실시예와 동일한 조건으로 양극 활물질을 형성하였다.
- [0078] 위와 같이 형성된 실시예의 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 SEM 사진을 확인해 보면(도 4 참조), 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실시예의 양극 활물질은 단결정 입자 형태로 양극 활물질이 형성되었는데 반해 [도 4의 (a) 참조], 펠렛 성형이 진행되지 않은 비교예의 양극 활물질은 일차 입자가 뭉쳐진 이차 입자 형태로 양극 활물질이 형성됨을 확인할 수 있다[도 4의 (b) 참조].

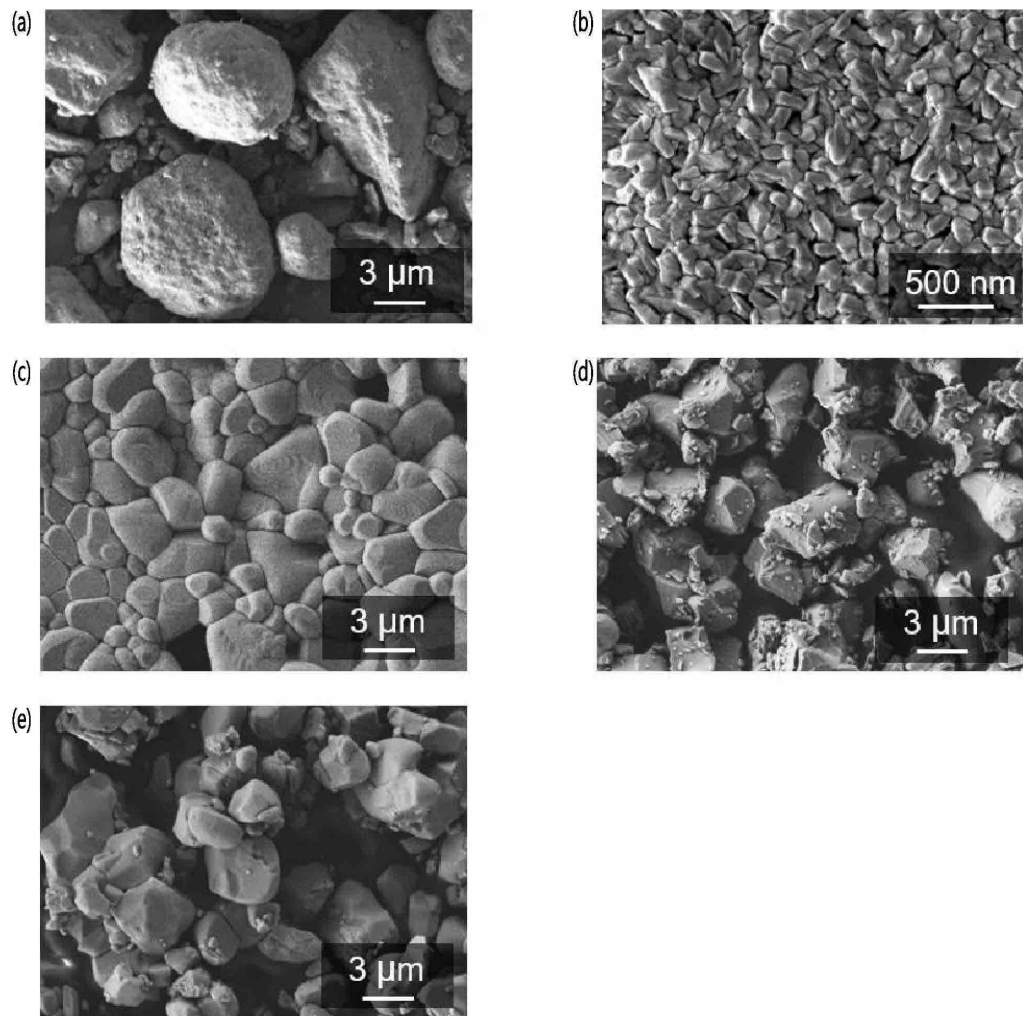
- [0079] 또한, 위와 같이 형성된 실시예의 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 XRD 분석 결과를 확인해 보면(도 5 참조), 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실시예의 양극 활물질은 불순한 상이 관찰되지 않는데 반해, 비교예의 양극 활물질은 약 34° 부근에서 잔류 리튬의 피크가 관찰됨을 확인할 수 있으며, 이는 비교예의 경우에는 혼합 분말 내에서 입자 간의 확산이 완벽하게 일어나지 않았다는 것을 의미할 수 있다.
- [0080] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실시예의 양극 활물질은 약 38° 부근의 (006)/(102) 피크와 약 65° 부근의 (018)/(110) 피크의 분리가 이루어짐으로써 좋은 결정성을 나타내고 있는데 반해, 비교예의 양극 활물질은 (018)/(110) 피크의 분리가 이루어지지 않았음을 확인할 수 있고, 이는 실시예의 양극 활물질은 펠렛 내에서 입자 간의 확산이 용이하게 이루어져 층상 구조가 잘 형성되었음을 의미할 수 있다.
- [0081] 다음으로, 도 6 및 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 실시예의 양극 활물질과 비교예의 양극 활물질의 전기화학적 시험 결과가 예시적으로 도시되어 있다.
- [0082] 도 6 및 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예의 양극 활물질은 196mAh/g의 용량, 88%의 초기 효율 및 86%의 100 사이클 이후 수명 유지율을 나타내는데 반해, 비교예 1의 양극 활물질은 177mAh/g의 용량, 84%의 초기 효율 및 57%의 100 사이클 이후 수명 유지율을 나타냄을 확인할 수 있으며, 이러한 성능 차이는 비교예 1의 양극 활물질에서는 실시예의 양극 활물질과 달리 구조적으로 완전한 층상 구조가 형성되지 못한 결과로 해석될 수 있다.
- [0083] 다음으로, 도 8을 참조하면 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 실시예의 양극 활물질의 FIB 및 EDS 분석 결과가 도시되어 있다. 도 8에서 확인할 수 있는 바와 같이 실시예의 양극 활물질은 FIB 분석 결과 입자 내부에 결정입계가 관찰되지 않아 일차 입자 형태로 존재함을 확인할 수 있으며, EDS 분석 결과 Ni, Co, Mn, O 등의 원소가 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다.
- [0084] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 제조 방법에 의하면 종래와 같이 공침에 의해 형성된 금속 전구체를 이용하지 않고 상대적으로 용이한 방법으로 단결정 입자 형상 및 균일한 원소 분포를 갖는 양극 활물질의 제조가 가능함을 확인할 수 있다.
- [0085] 이상에서는 본 발명을 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면을 통해 설명하였으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐이며, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있을 것이다.
- [0086] 따라서, 본 발명의 사상은 전술한 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

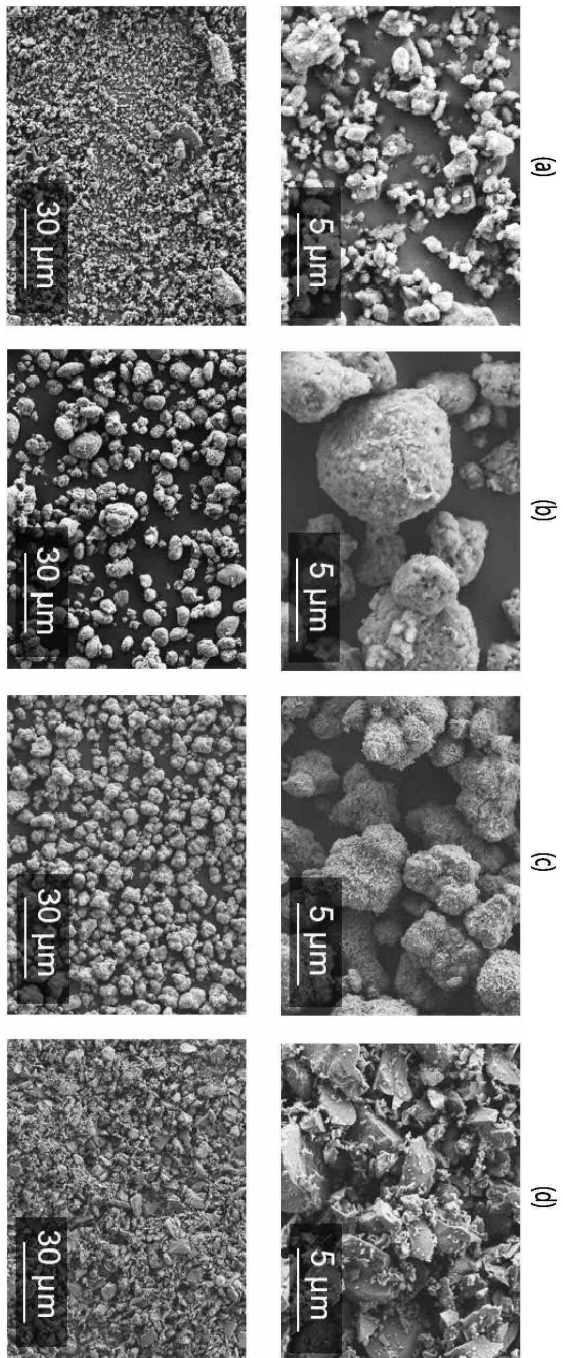
도면1



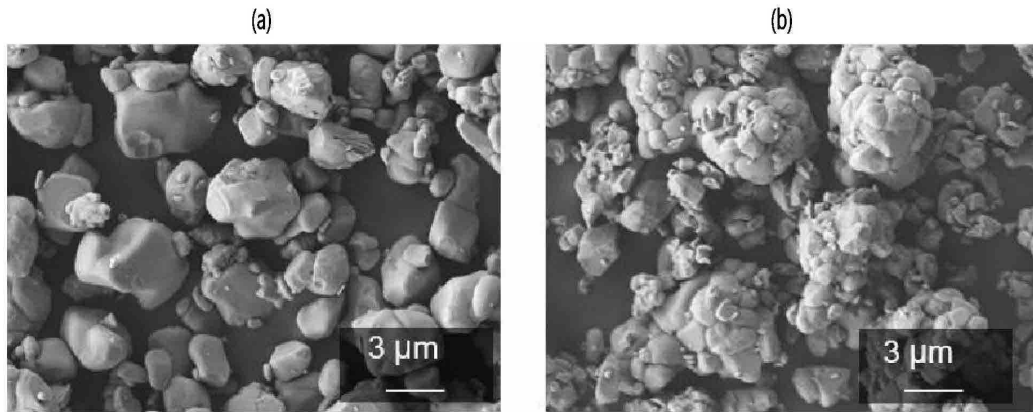
도면2



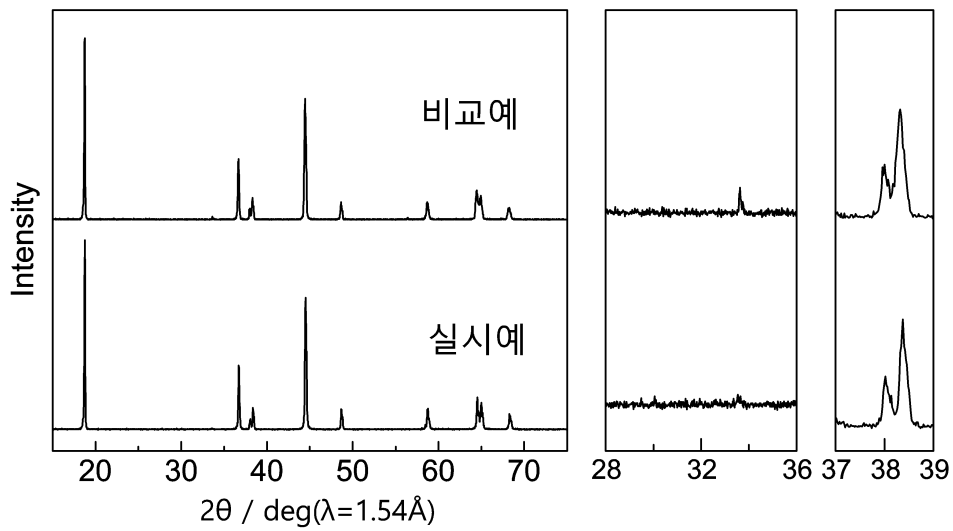
도면3



도면4



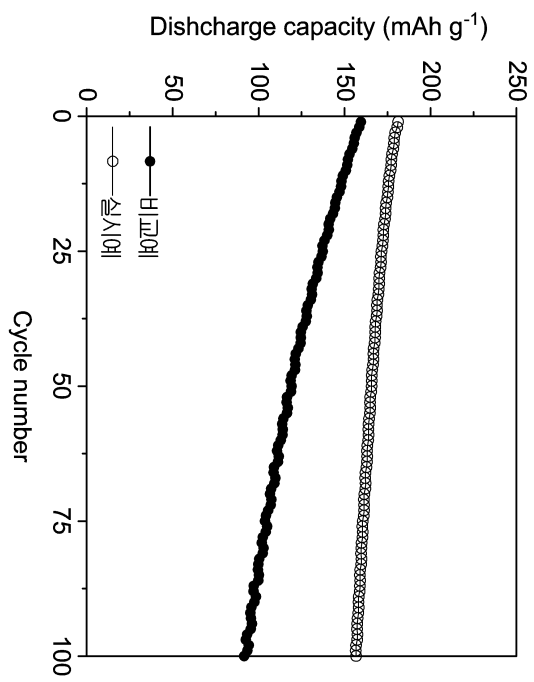
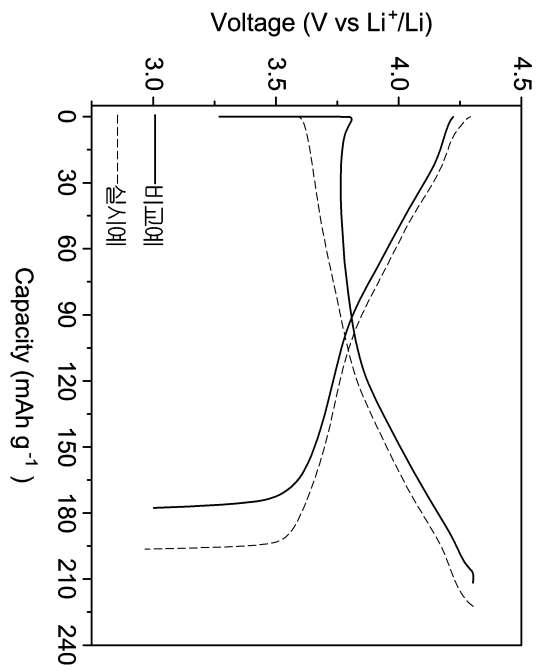
도면5



도면6

	실시예	비교예
Specific Capacity : 용량 (mAh/g)	196	177
Initial Coulombic Efficiency : 초기효율 (%)	88	84
100 th Capacity Retention Ratio : 수명유지율 (%)	86	57

도면7



도면8

