



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0080098
(43) 공개일자 2016년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) C01D 15/02 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
C01D 15/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0078639(분할)
(22) 출원일자 2016년06월23일
심사청구일자 2016년06월23일
(62) 원출원 특허 10-2015-0100957
원출원일자 2015년07월16일
심사청구일자 2015년07월16일

(71) 출원인
주식회사 에코프로
충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로
587-40
(72) 발명자
윤진경
충청북도 청주시 흥덕구 백봉로 168, 301 (봉명동)
김직수
충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 64, 503동 306 호 (대원칸타빌아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 하나

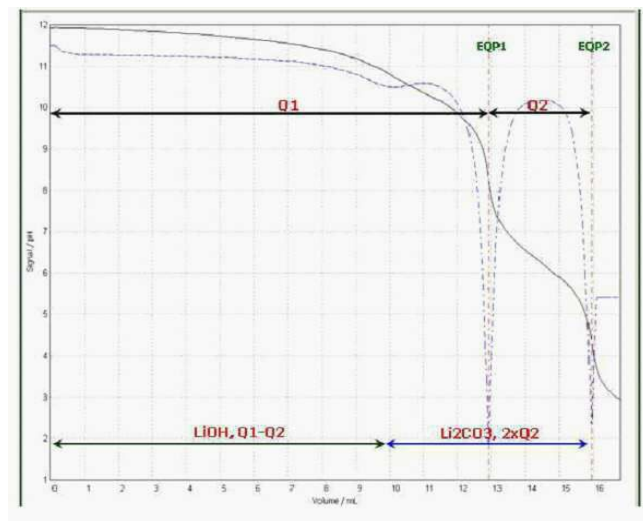
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 리튬 복합 산화물의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물

(57) 요약

본 발명은 리튬 복합 산화물의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전이 금속 전구체를 제조하는 단계, 상기 전이 금속 전구체와 리튬 화합물을 혼합하는 단계, 및 상기 혼합물을 소성하는 단계를 포함하는 리튬 복합 산화물 제조 방법에 있어서, 상기 혼합물을 소성하는 단계는 승온 구간, 제 1 온도 유지 구간, 제 2 온도 유지 구간, 및 냉각 구간으로 구성되며, 상기 제 2 온도 유지 구간은 20 부피% 내지 99 부피%의 산소 함유 분위기에서 소성되는 것인 리튬 복합 산화물의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

최문호

충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 32,
206동 1804호 (중앙하이츠빌아파트)

신중승

충청북도 청주시 청원구 오창읍 오창중앙로 13,
101동 201 호 (우림필류1차아파트)

정재용

충청북도 청주시 상당구 중흥로 148, 505동 502호
(용암동, 중흥마을덕일마이빌아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

전이 금속 전구체를 제조하는 단계;

상기 전이 금속 전구체와 리튬 화합물을 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 소성하는 단계;

를 포함하는 리튬 복합 산화물 제조 방법에 있어서,

상기 혼합물을 소성하는 단계는 승온 구간, 제 1 온도 유지 구간, 제 2 온도 유지 구간, 및 냉각 구간으로 구성되며,

상기 제 1 온도 유지 구간의 온도 및 상기 제 2 온도 유지 구간의 온도는 700℃ 내지 800℃에서 각각 6시간 동안 유지되고,

상기 제 1 온도 유지 구간의 온도 및 상기 제 2 온도 유지 구간의 온도는 동일하고,

상기 제 2 온도 유지 구간은 20 부피% 내지 99 부피%의 산소 함유 분위기에서 소성되며,

상기 냉각 구간은 냉각 속도가 90℃/h 내지 110℃/h로 제어되는 것인 리튬 복합 산화물의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 온도 유지 구간과 상기 냉각 구간은 20 부피% 내지 99 부피%의 산소 함유 분위기에서 소성되고, 상기 승온 구간과 제 1 온도 유지 구간은 공기 분위기에서 소성되는 것인 리튬 복합 산화물의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 승온 구간은 승온 속도가 30℃/h 내지 300℃/h로 제어되는 것인 리튬 복합 산화물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 복합 산화물의 제조방법 및 상기 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 전이 금속 전구체를 제조하고, 리튬 화합물을 혼합한 후, 소성 과정을 승온 구간, 제 1 온도 유지 구간, 제 2 온도 유지 구간, 및 냉각 구간으로 구성하여 특정 구간에서 소성하는 것을 특징으로 하는 리튬 복합 산화물의 제조 방법 및 이에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

- [0004] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2)이 주로 사용되고 있고, 그 외에 층상 결정 구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)의 사용도 고려되고 있다.
- [0005] 상기 양극 활물질들 중 LiCoO_2 은 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조 안정성이 떨어지고, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 전기자동차 등과 같은 중대형 전지 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점이 있다. LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 원료로서 사용되는 망간의 자원이 풍부하여 가격이 저렴하고, 환경 친화적이며, 열적 안정성이 우수하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 고온 특성 및 사이클 특성 등이 열악하다는 문제점이 있다.
- [0006] 이러한 리튬 복합 산화물을 제조하는 방법은 일반적으로 전이 금속 전구체를 제조하고, 상기 전이 금속 전구체와 리튬 화합물을 혼합한 후, 상기 혼합물을 소성하는 단계를 포함한다. 이때, 상기 리튬 화합물로는 LiOH 및 Li_2CO_3 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하다. 생산 비용의 절감을 위해서는 Li 화합물보다 저가인 Li_2CO_3 를 사용하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0007] 그러나, 일반적으로 Li_2CO_3 를 Li 화합물로 사용하는 경우, Li_2CO_3 가 분해되면서 CO_2 를 발생시켜 반응을 위한 Li_2CO_3 의 추가적인 분해가 열역학적으로 방해될 수 있기 때문에, 더 이상 반응이 진행되지 않아, 반응 후 Li_2CO_3 가 잔류하게 되는 문제가 있다. 특히, 이러한 잔류 Li_2CO_3 는 전지 내에서 전해액 등과 반응하여 가스 발생 및 스웰링(swelling) 현상을 유발함으로써, 고온 안정성이 심각하게 저하되는 문제를 야기시킨다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 잔류 리튬을 줄이면서 양극활물질 특성을 향상시키면서 동시에 경제적인 리튬 복합 산화물의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 전이 금속 전구체를 제조하는 단계; 상기 전이 금속 전구체와 리튬 화합물을 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 소성하는 단계;를 포함하는 리튬 복합 산화물 제조 방법에 있어서, 상기 혼합물을 소성하는 단계는 승온 구간, 제 1 온도 유지 구간, 제 2 온도 유지 구간, 및 냉각 구간으로 구성되며, 상기 제 1 온도 유지 구간의 온도 및 상기 제 2 온도 유지 구간의 온도는 700°C 내지 800°C 에서 각각 6시간 동안 유지되고, 상기 제 1 온도 유지 구간의 온도 및 상기 제 2 온도 유지 구간의 온도는 동일하고, 상기 제 2 온도 유지 구간은 20 부피% 내지 99 부피%의 산소 함유 분위기에서 소성되며, 상기 냉각 구간은 냉각 속도가 $90^\circ\text{C}/\text{h}$ 내지 $110^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 제어되는 것인 리튬 복합 산화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0012] 일 실시예에 있어서, 상기 제 2 온도 유지 구간과 상기 냉각 구간은 20 부피% 내지 99 부피%의 산소 함유 분위기에서 소성되고, 상기 승온 구간과 제 1 온도 유지 구간은 공기 분위기에서 소성되는 것인 리튬 복합 산화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 승온 구간은 승온 속도가 $30^\circ\text{C}/\text{h}$ 내지 $300^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 제어되는 것인 리튬 복합 산화물의 제조 방법을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하여 제조된 리튬 복합 산화물을 제공한다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물은 산화물 전체 중량을 기준으로 LiOH 의 함량이 0.5 중량% 미만, Li_2CO_3 의 함량이 1 중량% 미만인 리튬 복합 산화물을 제공한다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물은 아래의 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 산화물을 제공한다.

[0017] [화학식 1] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$

[0018] ($0.98 \leq x \leq 1.1$, $0.1 \leq y \leq 0.35$, $0.03 \leq z \leq 0.35$, M은 Al, Zn, Ti, V, Cr, Mn, Fe 및 Y로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 일종의 금속 원소이다)

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의한 리튬 복합 산화물의 제조방법에 의하면, 소성 공정에서 산소 투입 구간을 특정함으로써 Li 화합물로서 Li_2CO_3 를 사용하는 경우에도, 특정한 반응 조건에 의해 층상 결정 구조가 안정적으로 유지되므로, 고온에서 소결 공정을 수행할 수 있으며, 잔류 Li의 양이 최소화된 양극 활물질을 제조할 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명에 의한 리튬 복합 산화물의 제조방법에 의하면, 소성 온도를 동일하게 유지하면서 산소 투입 구간을 구분함으로써 경제적으로 리튬 복합 산화물을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의해 잔류 리튬의 양을 측정하기 위한 것으로, 알칼리 정량법인 Warder method를 적용한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하 본 발명을 아래 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명이 아래 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0025] <실시예 1> NCA 계열 리튬 복합 산화물 제조

[0026] 공침반응에 의하여 NiCoAlOH 전구체를 제조하였다. 상기 제조된 NiCoAlOH 전구체에 Li_2CO_3 를 첨가하고, 공기를 2L/min의 속도로 공급하면서 100℃/h의 속도로 750℃까지 승온시킨 후, 6시간 동안 750℃에서 소성하였다. 이후 산소를 첨가한 공기를 10 L/min의 속도로 공급하면서 6시간 동안 750℃에서 소성하였다. 냉각 구간에서 산소를 첨가한 공기를 10 L/min의 속도로 6시간 동안 공급하면서, 100℃/h의 냉각 속도로 냉각시켜서 Ni, Co, 및 Al을 포함하는 리튬 복합 산화물을 제조하였다.

[0028] <실시예 2> NCA 계열 리튬 복합 산화물 제조

[0029] 승온 구간, 제 1 온도 유지 구간, 제 2 온도 유지 구간, 및 냉각 구간 등 전 구간에서 산소를 10 L/min의 속도로 공급한 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0031] <비교예 1>

[0032] 상기 실시예 1에서, 제 2 온도 유지 구간을 포함하는 전체 구간에서 산소 공급을 실시하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0034] <비교예 2>

[0035] 상기 실시예 1에서, 제 1 온도 유지 구간 및 냉각 구간에서 산소를 적용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0037] <실험예> 잔류 리튬 측정

[0038] 잔류 리튬의 양은 알칼리 정량법인 Warder method를 적용하여 측정하였다. 구체적으로, 약 10g의 양극활물질을

250mL 비이커에 투입한 후 탈이온수(DIW) 약 100g을 비이커에 투입하였다. 이때, 투입된 양극활물질과 DIW의 정확한 중량을 측정 및 기록하였다. 상기 양극활물질이 담지된 비이커를 15분간 교반 후 거름 종이를 이용하여 침전물을 걸러낸 여과액을 얻었다. 약 50g의 상기 여과액을 정밀 적정 시험 장치인 Auto-titrator에 투입하였다. 0.1N HCl 용액과 상기 여과액이 투입되는 동시에 교반이 되며, 투입되는 HCl의 양과 pH가 나타난다. pH가 3 이하가 될 때 적정 실험을 마무리하였다.

[0039] 도 1에 나타내 그래프를 이용 및 실험을 통하여 pH가 급격히 변하는 EQP1과 EQP2를 측정하고, 잔류 LiOH와 Li_2CO_3 를 얻었다.

[0040] 즉, 도 1에서 시료 여과액에 HCl 용액 투입량(X축)이 증가할수록 pH(Y축)는 검은 실선처럼 감소하며 pH가 급격히 변하는 EQP1과 EQP2를 다음 계산식에 적용하여 잔류 LiOH와 Li_2CO_3 를 결정하였다.

$$\begin{aligned} & \textbf{(1) LiOH concentration (Warder method)} \\ & \frac{(Q1-Q2) \times \text{LiOH M.W.} \times \text{HCL con.} \times \text{DIW}}{\text{Solution} \times \text{powder}} \\ & \textbf{(2) Li}_2\text{CO}_3 \textbf{ concentration (Warder method)} \\ & \frac{2 \times Q2 \times \text{Li}_2\text{CO}_3 \text{ M.W.} / 2 \times \text{HCL con.} \times \text{DIW}}{\text{Solution} \times \text{powder}} \end{aligned}$$

[0041]

[0043] 상기 두 식에서 각각이 나타내는 바는 다음과 같다.

[0044] Q1: HCl 투입량 (mL, EQP1)

[0045] Q2: HCl 투입량 (mL, EQP2-EQP1)

[0046] LiOH M.W.: LiOH 분자량 (g/mol)

[0047] Li_2CO_3 M.W.: Li_2CO_3 분자량 (g/mol)

[0048] HCl con.: 적정에 사용된 HCl 용액의 농도 (mol/liter)

[0049] DIW: DIW 투입량 (g)

[0050] Solution: 적정에 사용된 여과액 중량 (g)

[0051] Powder: 적정에 사용된 양극 시료의 중량 (g)

[0053] 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에서 수행한 실험 조건 및 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

실시예 / 비교예	산소 적용 구간	산소 적용시간 (%)	산소농도 (부피%)	소성온도 (°C)	소성시 Li source	기체유량 (L/min.)	잔류 Li (중량%)		방전용량 (mAh/g, 0.1C)
							LiOH	Li ₂ CO ₃	
실시예 1	제 2 유지단계, 냉각 단계	50	50	735	LiOH	10	0.541	0.209	198.2
실시예 2	제 2 유지단계를 포함하는 전구간	100	80	735	LiOH	10	0.518	0.184	198.5
비교예 1	없음	0	20	735	LiOH	10	0.391	1.494	197.7
비교예 2	제 1 유지단계, 냉각 단계	50	50	735	LiOH	10	0.533	0.357	197.9

산소적용시간: 전체 소성 시간 대비 백분율

산소농도: 공기만 적용한 것은 20 부피%, 산소만 적용시 80 부피%로 계산하여 전체 구간 농도로 표시함.

[0054]

[0055]

상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 제 2 온도 유지 단계에 산소를 적용한 실시예 1 및 2의 경우 잔류 리튬 및 방전 용량 특성이 모두 우수하게 나타남을 확인할 수 있었다.

[0057]

<실시예 3> NCM 계열 리튬 복합 산화물 제조

[0058]

공침반응에 의하여 NiCoMnOH 전구체인 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 를 제조하였다. 상기 제조된 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 전구체에 Li_2CO_3 를 첨가하고, 공기를 10 L/min의 속도로 공급하면서 120°C/h의 속도로 850°C까지 승온시킨 후, 제 1 온도 유지 구간에서 공기를 10 L/min의 속도로 공급하였다. 제 2 온도 유지 구간의 후반부 50%의 시간 동안 산소를 10 L/min으로 공급하였다. 냉각 구간에서는 공기를 10L/min의 속도로 공급하면서, 120°C/h의 냉각 속도로 자연 냉각시켜서 Ni, Co, 및 Mn을 포함하는 리튬 복합 산화물 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0060]

<실시예 4> NCM 계열 리튬 복합 산화물 제조

[0061]

상기 실시예 3에서, 승온 구간 및 제 1 온도 유지구간에서 air를 10 L/min으로 공급하여 소성 후, 제2 온도 유지 구간에서 산소를 10 L/min 공급하면서 소성 한 공정을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 복합 산화물 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0063]

<실시예 5> NCM 계열 리튬 복합 산화물 제조

[0064]

상기 실시예 3에서, 승온 구간, 제 1 온도 유지 구간, 제 2 온도 유지 구간, 및 냉각 구간에서 산소를 10 L/min의 속도로 공급한 점을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0067]

*<비교예 3>

[0068]

상기 실시예 3에서, 전체 구간에서 산소 공급 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 복합 산화물 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0070] <비교예 4>

[0071] 상기 실시예 3에서, 제 1 온도 유지 구간에서만 산소를 10 L/min으로 공급하면서 소성 공정을 수행한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 복합 산화물 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0073] 상기 실시예 3 내지 5, 비교예 3 및 4의 실험 조건 및 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

실시예 / 비교예	산소 적용 구간	산소 적용 시간 (%)	산소농도 (부피%)	소성온도 (°C)	소성시 Li source	기체유량 (L/min.)	전류 Li (중량%)		방전용량 (mAh/g, 0.1C)
							LiOH	Li2CO3	
실시예 3	제 2유지단계	13	28	850	Li2CO3	10	0.173	0.187	175.3
실시예 4	제 2유지단계	25	35	850	Li2CO3	10	0.177	0.135	176.2
실시예 5	전구간	100	80	850	Li2CO3	10	0.124	0.081	176.9
비교예 3	없음	0	20	850	Li2CO3	10	0.134	1.136	173.7
비교예 4	제 1유지단계	25	35	850	Li2CO3	10	0.164	0.163	175.8

산소적용시간: 전체 소성 시간 대비 백분율
산소농도: 공기만 적용한 것은 20 부피%, 산소만 적용시 80 부피%로 계산하여 전체 구간 농도로 표시함.

[0074]

도면

도면1

