



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월17일
(11) 등록번호 10-2328126
(24) 등록일자 2021년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01D 15/02 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
C01D 15/02 (2013.01)
C01G 53/42 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0016976(분할)
(22) 출원일자 2021년02월05일
심사청구일자 2021년02월05일
(65) 공개번호 10-2021-0016600
(43) 공개일자 2021년02월16일
(62) 원출원 특허 10-2018-0134866
원출원일자 2018년11월06일
심사청구일자 2018년11월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180074071 A*
JP2018061037 A*
KR100984889 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
재단법인 포항산업과학연구원
경북 포항시 남구 청암로 67 (효자동)
(72) 발명자
이재명
경북 포항시 남구 지곡로 155, 7동 1403호(지곡동, 교수아파트)
안준규
경상북도 포항시 북구 우창동로 10 (우현동, 신동아파트리예아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

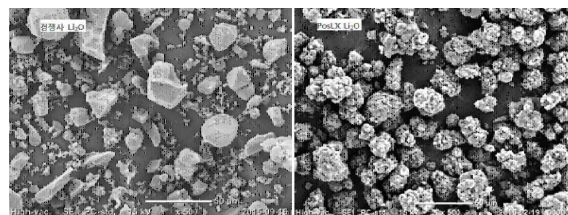
심사관 : 박정경

(54) 발명의 명칭 리튬 화합물, 니켈계 양극 활물질, 산화 리튬의 제조 방법, 니켈계 양극 활물질의 제조 방법, 및 이를 이용한 이차 전지

(57) 요약

리튬 화합물, 니켈계 양극 활물질, 산화 리튬의 제조 방법, 니켈계 양극 활물질의 제조 방법, 및 이를 이용한 이차 전지에 대한 것으로, 평균 입경(D50)이 5 μ m 이하인 Li₂O 1차 입자; 및 상기 1차 입자로 이루어진 2차 입자;를 포함하는 리튬 화합물을 제공한다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

C01P 2004/32 (2013.01)

C01P 2004/50 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자

양혁

경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길 28, 102동
701호 (청구타운)

김상원

경상북도 포항시 남구 연일읍 유강길10번길 42,
205동 1403호 (유강 코아루 2단지)

명세서

청구범위

청구항 1

평균 입경(D50)이 $5\mu\text{m}$ 이하인 Li_2O 1차 입자; 및
상기 1차 입자가 뭉쳐서 이루어진 2차 입자;를 포함하는 리튬 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 2차 입자는 구형인 것인 리튬 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 10 내지 $100\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 화합물.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 10 내지 $30\mu\text{m}$ 인 것인 리튬 화합물.

청구항 5

평균 입경(D50)이 $5\mu\text{m}$ 이하인 Li_2O 1차 입자 및 상기 1차 입자가 뭉쳐서 이루어진 2차 입자를 포함하는 리튬 화합물; 및 니켈 원료 물질;로부터 기인한 니켈계 양극 활물질이되,
상기 양극 활물질은, 전체 중량 100중량%에 대해 잔류 리튬 화합물이 2.5중량% 이하인 것인 니켈계 양극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 양극 활물질은, Li_2NiO_2 인 니켈계 양극 활물질.

청구항 7

과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계; 및
상기 과리튬산화물을 열처리하여 산화 리튬(Li_2O)을 수득하는 단계;를 포함하고,
상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서,

상기 과산화수소에 대한 수산화리튬 내 리튬의 몰비율($\text{Li}/\text{H}_2\text{O}_2$)는 1.9 내지 2.4이고,
 상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서,
 반응 온도는 40 내지 60℃이며,
 상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서,
 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응은 500rpm 이상의 교반을 동반하는 것인 산화 리튬의 제조 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제7항에 있어서,
 상기 과리튬산화물을 열처리하여 산화 리튬(Li_2O)을 수득하는 단계;는,
 불활성 분위기에서 400 내지 600℃로 수행되는 것인 산화 리튬의 제조 방법.

청구항 10

과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;
 과리튬산화물을 열처리하여 산화 리튬(Li_2O)을 수득하는 단계; 및
 상기 산화 리튬 및 니켈 원료 물질을 소성하여 니켈계 양극 활물질을 수득하는 단계;
 를 포함하고,
 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서,
 상기 과산화수소에 대한 수산화리튬 내 리튬의 몰비율($\text{Li}/\text{H}_2\text{O}_2$)는 1.9 내지 2.4이고,
 상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서, 반응 온도는 40 내지 60℃이며,
 상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서,
 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬(LiOH)을 반응은 500rpm 이상의 교반을 동반하는 것인 니켈계 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

평균 입경(D50)이 5 μm 이하인 Li_2O 1차 입자 및 상기 1차 입자가 뭉쳐서 이루어진 2차 입자를 포함하는 리튬 화합물; 및 니켈 원료 물질;로부터 기인한 니켈계 양극 활물질이되, 상기 양극 활물질은, 전체 중량 100중량%에 대해 잔류 리튬 화합물이 2.5중량% 이하인 것인 니켈계 양극 활물질을 포함하는 양극;
 음극 활물질을 포함하는 음극; 및
 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질;
 을 포함하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 화합물, 니켈계 양극 활물질, 산화 리튬의 제조 방법, 니켈계 양극 활물질의 제조 방법, 및 이를 이용한 이차 전지에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차 전지의 경우 에너지 밀도가 높아 동일 체적으로 비교하면 Ni/Cd 전지 보다 1.5 내지 2배의 높은 에너지 밀도를 가지게 되어, 휴대 전화, 노트북, 전기 자동차 등의 전원장치로 보급되고 있다. 휴대 제품으로써 이들의 성능은 주요 부품인 이차전지에 의해 정해지므로, 고성능 전지에 대한 필요성이 대두되고 있다. 전지 성능은 고효율 특성, 고온에서의 안정성, 수명 그리고 충·방전 특성 등으로 요구된다.

[0004] 특히, 셀이 병렬로 연결될수록 과방전은 리튬 이차 전지에서 중요한 요소로 부각된다.

[0005] 현재 대부분의 시장에선 양극으로 리튬 금속 산화물과 음극으로 탄소를 기반으로 한 리튬 이차 전지가 사용되고 있는데, 일반적으로 리튬 금속 산화물을 기반으로 한 양극재의 수명 효율이 탄소를 기반으로 한 음극재의 효율보다 높다.

[0006] 이러한 환경에서 과방전이 잦아수록 음극에서 여러 부반응이 생기게 되고, 결국 병렬 셀의 단락을 초래하게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로, 음극의 효율을 올리거나 양극의 효율을 음극에 맞추는 방법이 있는데, 음극의 효율을 올리는 것은 많은 장애요소가 존재하고 있다. 이에 따라 양극의 효율을 음극에 맞추기 위한 양극 첨가제로 사방정계 Immm 구조의 리튬 니켈 산화물(Li_2NiO_2)이 대표적인 양극 첨가제로 연구되고 있다.

[0007] 그러나 리튬 니켈 산화물의 전구체인 산화 리튬은 가격이 고가라는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 수산화 리튬, 탄산 리튬, 질산화 리튬 등을 전구체로 대체 이용한 리튬 니켈 산화물 제조 공정이 연구되어 왔지만, 고온에서의 소결 및 제조 시 이용되는 도가니와의 반응으로 인한 공정성 저하로 인해 생산의 어려움이 있는 실정이다.

[0008] 구체적으로, 과리튬전이금속 산화물은 원료물질 전이금속 산화물 MO_x (NiO, CoO, FeO, MnO 등)과 반응 당량 혹은 반응 당량 이상의 산화리튬(Li_2O)을 혼합하여 열처리 하는 방법으로 합성되고 있다.

[0009] 과리튬전이금속 산화물의 합성 시 혼합된 전이금속산화물과 산화리튬(Li_2O)이 완전한 반응이 이뤄지지 않으면, 과리튬전이금속 산화물의 전기화학 반응에서의 비가역용량, 가역용량, 가역효율 감소 및 양극전지 수명단축 문제가 발생하게 된다.

[0010] 또한, 전지 제조 공정에서 액상 전극 슬러리의 응고현상에 의한 슬러리 막힘 및 전극코팅 불량 문제도 발생할 수 있다.

[0011] 전지를 구성한 이후에는, 전해액 분해반응으로 가스 발생, 전지 스웰링으로 전지수명 감소 및 폭발, 및 전지 고온 안정성 저하 등의 문제점이 발생할 수 있다.

[0012] 불완전한 반응으로 합성된 과리튬 전이금속 산화물은 탐지방법이 용이하지 않을 뿐만 아니라, 이를 채소결하여도 완전한 반응이 이뤄지지 않는 문제가 있으며, 산화리튬(Li_2O)을 추가하였을 때 과량의 리튬이 공급되어 앞에서 열거한 문제가 커질 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 이에 과리튬 전이금속 산화물의 입도 및 형상은 전이금속 산화물의 물성에서 결정되므로, 전이금속 산화물의 물성을 바꾸는 것은 제한되게 된다.

[0015] 이에 과리튬 전이금속 산화물의 불완전한 반응을 개선하기 위하여 산화 리튬(Li_2O)의 전이금속 산화물과의 혼합성과 반응성을 개선할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명의 일 구현예에서는, 전이금속 산화물과의 혼합도를 개선하기 위하여 산화 리튬의 형상을 구형으로 조절할 수 있다.
- [0018] 혼합 과정에서 전이금속 산화물의 표면에 흡착이 용이하게 하기 위하여 산화 리튬을 $5\mu\text{m}$ 이하의 작은 1차 입자로 구성한다. 미세한 입자로 구성된 산화 리튬은 비표면적이 커서 반응성이 높아지게 된다. 보다 구체적으로 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자로 구성할 수 있다.
- [0020] *미세한 1차 입자는 쉽게 부유하여 공정 작업성이 떨어지며, 물질 손실이 클 뿐만 아니라, 정전기력에 의해서 산화 리튬 분말끼리 뭉쳐서 혼합성이 낮아질 수 있다. 따라서, 미세한 1차 입자가 뭉쳐서 전이금속 산화물과 유사한 크기의 2차입자로 구성되는 것이 바람직하다.
- [0021] 2차 입자 형태의 산화 리튬은 전이금속산화물과 혼합 중에 분쇄되어 전이금속 산화물 표면에 균일하게 분포할 수 있게 된다.
- [0022] 산화 리튬 내에 포함된 불순물은 산화 리튬과 공융반응(eutectic reaction)을 일으켜 산화 리튬의 용해 온도를 낮추어 궁극적으로는 산화 리튬의 반응성을 높이는 특성이 있어 허용된 범위 내에서는 일부 긍정적인 효과가 있을 수 있다.
- [0023] 이러한 개선된 산화 리튬에 대해 이하 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에서는, 평균 입경(D50)이 $5\mu\text{m}$ 이하인 Li_2O 1차 입자; 및 상기 1차 입자로 이루어진 2차 입자;를 포함하는 리튬 화합물을 제공한다. 상기 리튬 화합물은 산화 리튬일 수 있다. 1차 입자 및 2차 입자의 목적 및 효과에 대한 설명은 전술한 바와 같다.
- [0025] 상기 2차 입자는 구형일 수 있다. 현재 시판되는 산화 리튬은 구형이 아닌, 다양한 형태의 입자 조성물이다. 균일한 구형의 형태로부터 전이금속 산화물과의 반응성 개선을 달성할 수 있다.
- [0026] 보다 구체적으로, 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 10 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 또는, 상기 2차 입자의 평균 입경(D50)은 10 내지 $30\mu\text{m}$ 일 수 있다. 이는 선택되는 전이금속 산화물의 크기에 따라 조절될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 평균 입경(D50)이 $5\mu\text{m}$ 이하인 Li_2O 1차 입자 및 상기 1차 입자로 이루어진 2차 입자를 포함하는 리튬 화합물; 및 니켈 원료 물질;로부터 기인한 니켈계 양극 활물질을 제공한다.
- [0028] 상기 양극 활물질은, Li_2NiO_2 이며, D_{min} 이 $5\mu\text{m}$ 이상일 수 있다.
- [0029] 상기 양극 활물질은, 전체 중량 100중량%에 대해 잔류 리튬 화합물이 2.5중량% 이하일 수 있다. 이는 전술한 바와 같이 리튬 원료물질의 특성으로부터 기인한 것이다. 2차 입자 형태의 산화 리튬의 개선된 반응성으로 인해 잔류 리튬 특성이 개선될 수 있다.
- [0031] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 산화 리튬의 제조 방법의 개략적인 순서도이다.
- [0032] 구체적으로, 수산화리튬 원료 습식반응과 저산소 분위기 고온분해 반응의 2단계로 제조된다.
- [0034] 1단계 : $2\text{LiOH} \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + y\text{H}_2\text{O}$, x 는 0이상의 정수.
- [0035] 2단계 : $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$
- [0037] 개략적인 각 단계의 합성 방법은 다음과 같다. 각각의 과정에서 대기중의 수분과 CO_2 에 의한 오염을 방지하고, 물질변환을 촉진하기 위하여 불활성 분위기를 유지하는 것이 바람직하다.
- [0039] 수산화리튬 1수화물 혹은 수산화리튬 포함 리튬 원료와 과산화수소수 혼합단계
- [0040] 수산화리튬과 과산화수소수의 이론상 반응비는 2:1이나, 반응수율 향상을 위해 비율을 조정할 수 있다. 이에 대한 설명은 후술하도록 한다.
- [0041] 원료 물질은 수산화 리튬 1수화물($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 수산화리튬 무수화물(LiOH) 혹은 수산화리튬 다수화물($\text{LiOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 사용 가능하다. 반응 수율 향상을 위해서는 수산화리튬 무수화물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0042] 과산화수소는 수용액($H_2O_2-zH_2O$, z 는 0이상의 정수)으로 사용 가능하다. 반응 수율 향상을 위해서는 순수한 과산화수소를 사용하는 것이 좋으나, 보관 및 안전상의 이유로 35%농도의 수용액을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 과리튬 산화물 석출 및 형상 조절 단계
- [0044] 반응기의 형태, 내부 베플 및 임펠러의 형태 및 dimension, 임펠러 회전수, 반응기 온도, 등을 조절하여 생성되는 Li_2O_2 중간물질 입도 및 형상을 조절할 수 있다. 임펠러 회전수가 증가함에 따라, 입자의 평균크기는 감소하며, 구형입자 형성되게 된다.
- [0045] 반응기 온도가 높을수록 입자의 평균크기는 커지며, 형상은 구형에서 비정형으로 변화할 수 있다.
- [0046] 반응시간은 원료 투입 후 1분이상이면 가능하며, 30 내지 60분 정도가 적합할 수 있다.
- [0047] 반응기의 온도는 반드시 조절할 필요는 없으나, 반응율을 조절하기 위해서는 30 내지 60℃ 범위 내에서 조절하는 것이 바람직하다.
- [0048] 제조된 슬러리 석출물 회수 및 건조
- [0049] 제조된 슬러리를 침강시키거나, 필터를 통과하거나, 원심분리 등의 방법으로 용액과 고형분을 분리 가능하다. 회수된 용액은 과량의 리튬이 용해된 수산화리튬 수용액으로 리튬화합물 제조에 사용 가능하다. 회수된 Li_2O_2 고형분은 진공건조를 통하여 표면 흡착수를 건조할 수 있다.
- [0050] 저산소 분위기로에서 열처리
- [0051] 회수된 고형분은 Li_2O_2 로 불활성분위기 혹은 진공분위기의 고온에서 Li_2O 로 변환함. 변환 온도는 300℃ 이상에서 가능하며, 400℃ 내지 600℃가 바람직하다.
- [0052] Li_2O 분말 회수 및 포장
- [0053] 대기 중 변성을 방지하기 위하여 질소 충전 및 진공포장이 바람직하다.
- [0054] 특히 대기중의 수분과 CO_2 와 동시에 접촉 시 수산화 리튬 및 탄산 리튬으로 변성될 위험이 있다.
- [0056] 이하 구체적으로 본 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법을 설명하도록 한다.
- [0057] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬($LiOH$)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계; 및 상기 과리튬산화물을 열처리하여 산화 리튬(Li_2O)을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬($LiOH$)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서, 상기 과산화수소에 대한 수산화리튬 내 리튬의 몰비율(Li/H_2O_2)는 1.9 내지 2.4인 것인 산화 리튬의 제조 방법을 제공한다.
- [0058] 상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬($LiOH$)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서, 반응 온도는 40 내지 60℃일 수 있다.
- [0059] 상기 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬($LiOH$)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서, 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬($LiOH$)을 반응은 500rpm 이상의 교반을 동반할 수 있다.
- [0060] 상기 과리튬산화물을 열처리하여 산화 리튬(Li_2O)을 수득하는 단계;는, 불활성 분위기에서 400 내지 600℃로 수행될 수 있다.
- [0061] 상기 몰비율, 반응 온도, 교반 등의 조건에 대해서는 후술하는 실시예 및 실험예에서 그 범위의 의미를 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0062] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬($LiOH$)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계; 과리튬산화물을 열처리하여 산화 리튬(Li_2O)을 수득하는 단계; 및 상기 산화 리튬 및 니켈 원료 물질을 소성하여 니켈계 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고, 과산화수소(H_2O_2) 및 수산화 리튬($LiOH$)을 반응시켜 과리튬산화물(Li_2O_2)을 수득하는 단계;에서, 상기 과산화수소에 대한 수산화리튬 내 리튬의 몰비율

(Li/H₂O₂)는 1.9 내지 2.4인 것인 니켈계 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0063] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 평균 입경(D50)이 5 μ m 이하인 Li₂O 1차 입자 및 상기 1차 입자로 이루어진 2차 입자를 포함하는 리튬 화합물; 및 니켈 원료 물질;로부터 기인한 니켈계 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질;을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0065] 기존의 Li₂O 대비 니켈계 리튬 산화물 합성과정에서 변환율이 증가하여 전기화학 용량 증가, 잔류 리튬 함량 감소, 물질효율 증가 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 산화 리튬의 제조 방법의 개략적인 순서도이다.

도 2는 실험 2의 결과에 따른 입자 형상의 SEM 사진이다.

도 3은 실험 3의 입자 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 사용한 공침 반응기의 개략도이다.

도 5는 실험 4에 따른 입자의 SEM 사진이다.

도 6은 Li₂O 제조를 위해 설계한 로의 개략도이다.

도 7은 실험 6의 원료 혼합 후 SEM 사진이며, 도 8은 소결 후 합성된 LNO의 SEM 사진이다.

도 9는 실험 6에서 제조된 코인셀의 충방전 곡선이다.

도 10은 시판하는 Li₂O의 SEM 사진(좌) 및 본 실시예에 따른 Li₂O의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0070] 1. Li/H₂O₂ 비율, 온도 실험

[0071] 실험방법

[0072] LH분말 및 H₂O₂투입후 교반 반응 시작하였으며, 반응시간은 60분이었다.

[0073] 진공 걸름 장치로 Li₂O분말을 회수하였다. 회수된 분말은 130℃진공오븐에 3시간 건조하였다. 분말은 XRD측정후 Rietveld refinement법으로 정량분석을 실시하였다. (Panalytic사의 highscore plus프로그램 사용)

[0074] Li₂O획득수율 = (Li₂O획득량)/(투입된 Li원료가 100% 변환되었을때 Li₂O획득량), 온도는 설정온도로 실측온도는 2~3℃ 낮을 수 있음

[0075] 아래 표 1은 합성된 분말인 Li₂O의 순도에 대한 결과이다.

표 1

[0076]

Li/H ₂ O ₂	LiOH-H ₂ O	H ₂ O ₂ (34.5%)	Li ₂ O 순도 [wt%]					
[mol/mol]	[g]	[g]	온도 (℃)					
			25	40	50	60	70	80
1.4	70	117	65.3	98.6	98.4	93.3	90.5	98.3
1.6	80	117	61.5	99	97	95.6	91.7	98.7
1.7	85	117	68.2	96.8	97.4	97.7	95.1	97
1.8	90	117	78.7	96.4	95.9	98	91.9	97.2

1.9	95	117	90.8	98.4	96.3	98.3	93.2	96.9
2.2	110	117	97.4	97.4	96.1	97.2	89.1	90.9
2.4	120	117	97.1	96.4	95.4	96.5	84.3	94.7
2.6	130	117	97.3	94.3	94.4	95.1	89.2	93.4
2.8	140	117	59.1	84.6	80.2	94.4	83.5	77.7
3.0	150	117	72.2	61.6	61.2	87.9	67.3	65.9

[0077] 아래 표 2는 합성된 건조분말의 무게이다. 이론상 100%변환 되었을 때의 Li_2O_2 획득량과 비교가 필요한 값이다. 만들어진 분말은 100% Li_2O_2 가 아니므로, 단순히 무게가 많이 나간다고 좋은 것은 아니다.

표 2

Li/ H_2O_2	LiOH- H_2O	H_2O_2 (34.5%)	합성된 Li_2O_2 무게 [g], 건조분말						이론 Li_2O_2 량
[mol/mol]	[g]	[g]	온도 (°C)						[g]
			25	40	50	60	70	80	
1.4	70	117	30.816	25.43	27.6	25.66	27.84	24.71	38.3
1.6	80	117	29.896	29.62	31.53	29.63	31.4	29.3	43.7
1.7	85	117	33.776	31.49	34.14	31.24	34.44	34.9	46.5
1.8	90	117	35.597	33.77	35.53	34.84	38.09	36.39	49.2
1.9	95	117	33.804	34.56	38.69	37.59	40.47	38.43	51.9
2.2	110	117	40.18	43.44	46.44	45.25	47.98	46.99	60.1
2.4	120	117	44.42	47.28	48.98	48.77	50.73	50.34	65.6
2.6	130	117	45.53	50.16	52.7	51.73	53.31	50.99	71.1
2.8	140	117	61.53	53.22	54.83	53.15	55.61	59.46	76.5
3.0	150	117	57.88	56.73	61.4	60.19	59.22	57.32	82.0

[0079] 상기 표 1과 2의 결과에서 Li_2O_2 획득 수율을 계산할 수 있으며 그 결과는 하기 표 3과 같다. 구체적으로, 표 1의 결과와 표 2의 결과를 곱한 후, 표 2의 이론 Li_2O_2 량으로 나누어 표 3을 얻었다.

표 3

Li/ H_2O_2	LiOH- H_2O	H_2O_2 (34.5%)	Li_2O_2 획득수율 [%]					
[mol/mol]	[g]	[g]	온도 (°C)					
			25	40	50	60	70	80
1.4	70	117	52.6	65.5	71.0	62.6	65.8	63.5
1.6	80	117	42.0	67.1	69.9	64.8	65.8	66.1
1.7	85	117	49.6	65.6	71.6	65.7	70.5	72.9
1.8	90	117	56.9	66.2	69.3	69.4	71.1	71.9
1.9	95	117	59.1	65.5	71.7	71.1	72.6	71.7
2.2	110	117	65.1	70.4	74.2	73.1	71.1	71.0
2.4	120	117	65.7	69.5	71.2	71.7	65.2	72.7
2.6	130	117	62.3	66.6	70.0	69.2	66.9	67.0
2.8	140	117	47.5	58.8	57.5	65.6	60.7	60.4
3.0	150	117	51.0	42.6	45.8	64.5	48.6	46.1

[0081] 낮은 온도에서는 LH이 석출되어 Li_2O_2 로 변환되지 않으므로, Li_2O_2 순도가 감소하는 것으로 나타났다. 높은 온도에서는 H_2O_2 가 분해되어 Li_2O_2 순도가 감소하는 것으로 나타났다. Li/ H_2O_2 비율이 낮으면, H_2O_2 내에 용해 손실이 높아 Li_2O_2 생성 수율이 낮아지는 것으로 예상된다. Li/ H_2O_2 비율이 높으면, LH가 석출되어 Li_2O_2 순도가 감소하는 것으로 예상된다.

[0082] 이로부터 도출된 최적의 비율은 하기 표 4와 같다.

표 4

[0083]

변수	온도범위	Li/H ₂ O ₂ 몰비율
최적합성범위	40~60℃	1.9~2.4

[0084] 2. 반응 시간 실험

[0085] 60℃에서 하기 표 5와 같이 다양한 범위의 반응 시간을 제어하여 Li₂O₂를 석출시켰다. 구체적인 방법은 전술한 실험 1과 동일하다.

표 5

[0086]

반응시간	XRD analysis (wt%)	입도관찰
	Li ₂ O ₂	D50 [um]
10min.	98.6	90
30min.	97.5	90
60min.	98.3	100
90min.	99.1	90
"+ 60min. waiting"	97.7	105

[0087] 도 2는 실험 2의 결과에 따른 입자 형상의 SEM 사진이다. 60℃에서는 10분이내의 짧은 시간에 반응이 완료된 것을 알 수 있다. 60분 대기 후 순도가 감소하였다. 대기 시간이 길어지면 Li₂O₂ 순도가 감소하게 된다. 이는 과산화수소분해에 따른 LiOH가 증가하기 때문으로 예상된다. 입도 형상의 차이는 거의 없었다.

[0088] 하기 표 6은 실험 2의 결론이다.

표 6

[0089]

변수	반응시간	온도
최적합성범위	10분~90분	무관

[0090] 3. 반응기 rpm 영향 실험

[0091] 반응기 rpm에 따른 형상변화를 관찰하였다. rpm에 상관없이 98%이상순도의 Li₂O₂합성되었다. 도 3은 실험 3의 입자 SEM 사진이다.

[0092] 500rpm이상에서 형상 변화는 없었다. 150rpm에서는 입도가 불균일한 것을 확인할 수 있다.

[0093] rpm은 500 이상으로 제어하면 목적하는 효과를 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

[0095] 4. 공침 반응기 이용 합성 실험

[0096] 도 4는 본 발명의 실시예에 사용한 공침 반응기의 개략도이다.

[0097] 보다 구체적으로, 이차 전지 양극 전구체 합성에 사용되는 공침 반응기를 이용하여 Li₂O₂를 합성하였다. 반응기와 임펠라의 형상은 도 4와 같다.

[0098] 반응시간을 단축하기 위하여 과산화수소수 주입방법을 달리하였다.

[0099] 정량투입을 기본으로 하나, 반응시간 단축을 위하여 과산화수소수를 수동으로 투입 후 정량펌프로 투입하여 반응시켰다.

[0100] 그 결과는 하기 표 7과 같다.

표 7

rpm	LiOH-H ₂ O (98.5%)	H ₂ O ₂ (34.5%)	D=80cm, T=10cm	H ₂ O ₂ 투입법 및 반응 시간	Li ₂ O ₂	Li ₂ O	Li ₂ O ₂ 순도	비고
	[kg]	[kg]	T.Vel. [m/sec]	min	D50 [um]	D50 [um]	[wt%]	
150	3	3.4	0.785	정량투입 (15분)+60 분반응	50	35	98.6	a
500	3	3.4	2.618	정량투입 (15분)+60 분반응	30	21	97.5	b
750	3	3.4	3.927	정량투입 (15분)+60 분반응	20	14	98.3	c
750	5.2	6	3.927	정량투입(40분) + 6 0분반응	25	17.5	98.4	d
750	5.2	6	3.927	2kg투입후 정량투입 (15분) + 60분반응	20	14	98.3	e

도 5는 실험 4에 따른 입자의 SEM 사진이다. 공침 반응기를 이용한 결과 입자의 구형도가 증가하는 것을 알 수 있다.

또한, rpm이 높을수록 2차 입자의 D50이 작아지는 것을 알 수 있다. (a,b,c 비교)

H₂O₂를 정량으로 천천히 투입할 경우 입자가 커지는 것을 알 수 있다. (d와 e비교)

반응 속도와 rpm조정으로 입자 크기를 조절할 수 있을 것으로 예상된다.

5. 산화 리튬의 제조

실험 4에서 합성된 Li₂O₂를 질소분위기로 420℃에서 3시간 열처리하여 Li₂O로 변환하였다. 변환된 성분은 다음 표 8과 같다.

표 8

rpm	LiOH-H ₂ O (98.5%)	H ₂ O ₂ (34.5%)	D=80cm, T=10cm	H ₂ O ₂ 투입법 및 반응시간	Li ₂ O ₂	Li ₂ O ₂ 순도	Li ₂ O	Li ₂ O순도	비고
	[kg]	[kg]	T.Vel. [m/sec]	min	D50 [um]	[wt%]	D50 [um]	[wt%]	
150	3	3.4	0.785	정량투입 (15 분)+60분반응	50	98.6	35	97.9%	a
500	3	3.4	2.618	정량투입 (15 분)+60분반응	30	97.5	21	96.2%	b
750	3	3.4	3.927	정량투입 (15 분)+60분반응	20	98.3	14	97.4%	c
750	5.2	6	3.927	정량투입(40분) + 60분반응	25	98.4	17.5	97.6%	d
750	5.2	6	3.927	2kg투입후 정량 투입 (15분) + 60분반응	20	98.3	14	97.4%	e

입도 및 형상은 Li₂O₂에 의해 영향을 받는 것을 알 수 있다.

추가적으로 도 6과 같은 로를 제조하여 열처리를 하였다.

10g의 Li₂O₂를 내부에 장입 후, 30분 진공펌프로 내부 공기를 제거후 N₂를 흘리면서 열처리를 시작하였다. 열처리 완료 후 분말을 질소 분위기에 배출 생각하여 회수하였다.

열처리 시 질소의 유량은 분당 1~5L로 다양하였으며, 유량에 따른 차이는 없었다.

하기 표 9는 열처리 결과이다.

표 9

temp (°C)	시간 (min.)	Li ₂ O ₂ [wt%]	Li ₂ O[wt%]	LiOH[wt%]	LiOH-H ₂ O[wt%]	Li ₂ CO ₃ [wt%]
350	30	97.3	2.2	0	0.5	0
350	60	93.8	6.1	0	0.2	0
350	90	84.6	15.1	0	0.3	0
350	120	79.6	20	0	0.4	0
400	30	31.9	67.4	0	0.5	0.2
400	60	0.1	99.4	0	0.3	0.2
400	90	0.2	99	0	0.5	0.3
400	120	0	99.7	0	0.3	0
450	30	0	99.6	0	0.4	0
450	60	0	99.6	0	0.4	0
450	90	0	99.7	0	0.3	0
450	120	0	99.8	0	0.2	0
500	30	0	99.6	0	0.4	0
500	60	0	99.7	0	0.3	0
500	90	0	99.8	0	0.2	0
500	120	0	99.8	0	0.2	0
600	30	0	99.5	0	0	0.5
600	60	0	99.6	0	0.4	0
600	90	0	99.2	0	0.8	0

상기 표 9와 같이 400℃ 이상 온도에서 60분 이상 열처리 시에 Li₂O로 완전 변환이 가능하다.

*6. LNO 합성 및 전지 데이터 분석

NiO 20g과 제조된 Li₂O 8.85g을 소형믹서를 사용하여 5분간 혼합하였다. 이때 사용한 Li₂O는 표 8의 샘플 c이다.

혼합된 분말을 질소 분위기에서 700℃에서 12시간 노출시켜 Li₂NiO₂를 합성하였다. 합성된 분말은 28.86g이었다.

도 7은 혼합 후 SEM 사진이며, 도 8은 소결 후 합성된 LNO의 SEM 사진이다.

제조된 Li₂NiO₂를 사용하여 CR2032 코인셀을 제조하였으며, 이의 전기화학 특성을 평가하였다. 전극은 14mm두께의 알루미늄 박판 위에 활물질층을 50 내지 80μm 두께로 코팅하였다.

전극 슬러리는 Li₂NiO₂ : 덴카블랙(D.B.) : PvdF = 85:10:5 wt%로 혼합하였으며, 제조된 전극은 진공 건조 후 가압 프레스 하였으며, 최종적인 코팅층의 두께는 40~60μm였다. 전해액은 EC:EMC=1:2용매에 LiPF₆염이 1M농도로 용해된 유기용액이다.

제조된 코인셀은 4.25~3.0V구간에서 0.1C-rate, 1%조건의 CCCV모드로 충방전하였다. 코인셀 3개의 충방전 곡선은 도 9 및 표 10과 같다.

표 10

CR2032코인셀	충전용량	방전용량	비가역용량	가역효율
특성 평가 결과	[mAh/g]	[mAh/g]	[mAh/g]	[%]
1	391.72	131.07	260.65	33.46
2	391.12	132.33	258.79	33.83
3	386.81	129.59	257.22	33.51
평균	389.88	130.99	258.88	33.6

[0128] 도 10은 시판하는 Li_2O 의 SEM 사진(좌) 및 본 실시예에 따른 Li_2O 의 SEM 사진이다.

[0129] 실시예에 따른 입자가 2차 입자인 것이 확실하게 구분되는 것을 알 수 있다.

[0131] 하기 표 11, 12, 및 13은 상기 도 10의 두 Li_2O 입자를 이용해 전술한 바와 같이 LNO를 소성한 결과물에 대한 평가 자료이다.

[0133] *실시예에 따른 LNO가 모든 측면에서 특성이 개선된 것을 알 수 있다.

표 11

입도분석 결과	Dmin [um]	D50 [um]	Dmax [um]
비교재	4.47	13.23	39.23
개발품	5.12	17.33	77.33
증분 (개발품-비교재)	0.65	4.1	0.65
증가율 (증분/비교재)	14.50%	31.00%	97.10%

표 12

XRD상분석 결과	LNO(%)	NiO(%)	Li_2O (wt%)	합계
비교재	90.90%	7.60%	1.50%	100%
개발품	94.50%	4.90%	0.60%	100%
증분 (개발품-비교재)	3.60%	-2.70%	-0.90%	0.00%
증가율 (증분/비교재)	3.90%	-35.80%	-57.00%	0.00%

표 13

잔류리튬 분석	LiOH [wt%]	Li_2CO_3 [wt%]
비교재	4.19	0.36
개발품	1.75	0.47
증분 (개발품-비교재)	-2.44	0.11
증가율 (증분/비교재)	-58.20%	30.60%

[0137] 하기 표 14는, 상기 도 10의 2개의 Li_2O 를 이용하여 전술한 바와 같이 LNO를 소성 후 이를 이용한 코인셀을 제조 후 평가한 결과이다.

[0138] 실시예의 전지 데이터가 상당히 개선된 것을 확인할 수 있다.

표 14

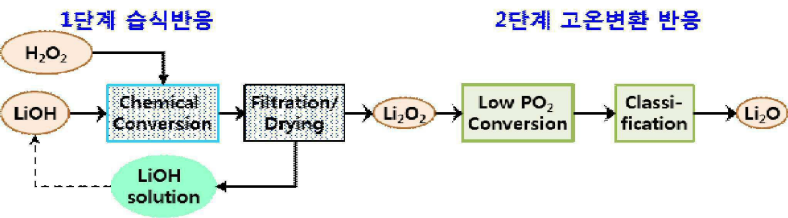
CR2032코인셀	충전용량	방전용량	비가역용량	가역효율
특성 평가 결과	[mAh/g]	[mAh/g]	[mAh/g]	[%]
개발품	414.4	144.5	269.9	34.90%
비교재	403.6	139.5	264.1	34.60%
증분 (개발품-비교재)	10.8	5	5.8	0.30%
증가율 (증분/비교재)	2.70%	3.60%	2.20%	0.90%

[0141] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든

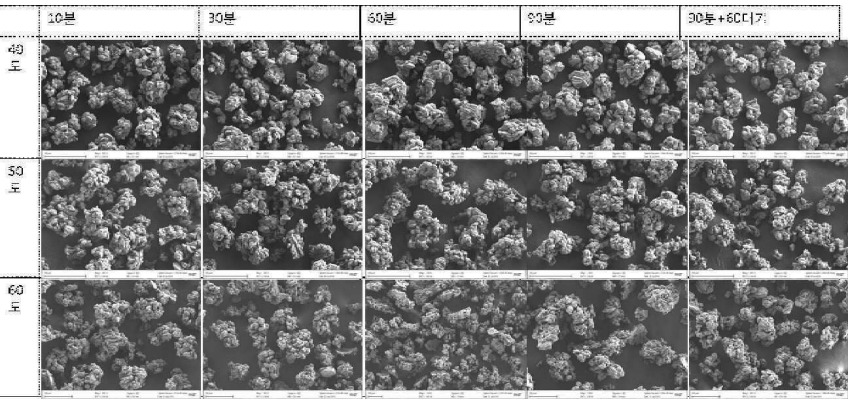
면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

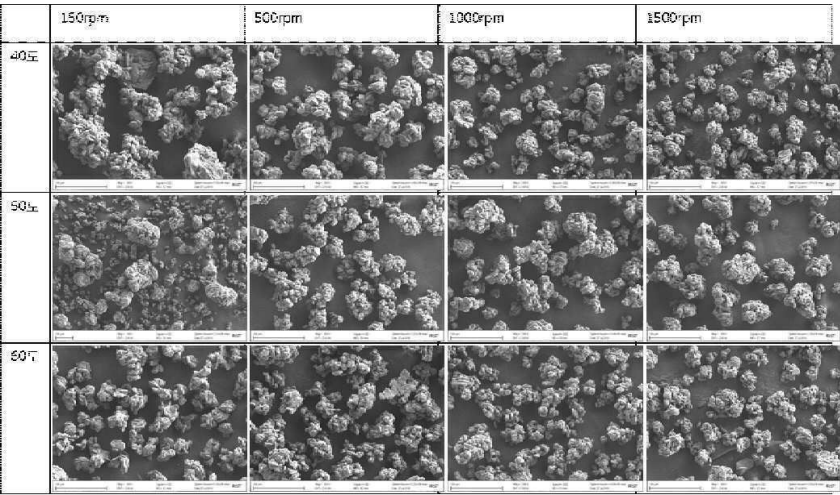
도면1



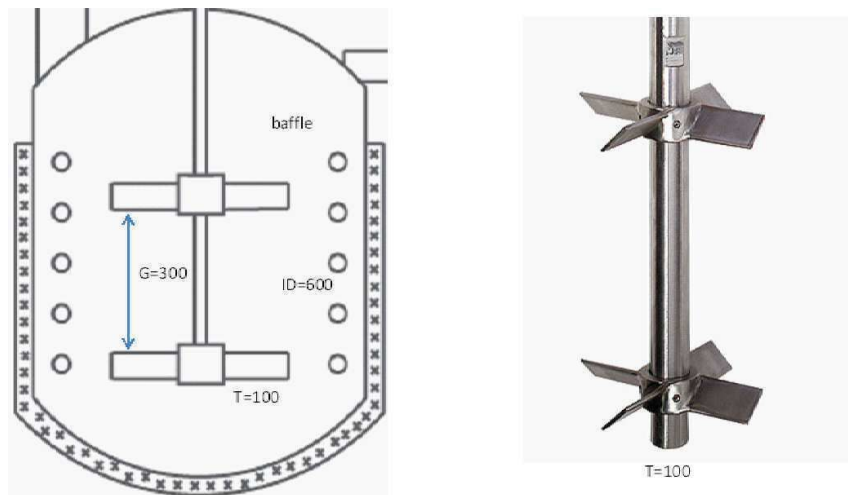
도면2



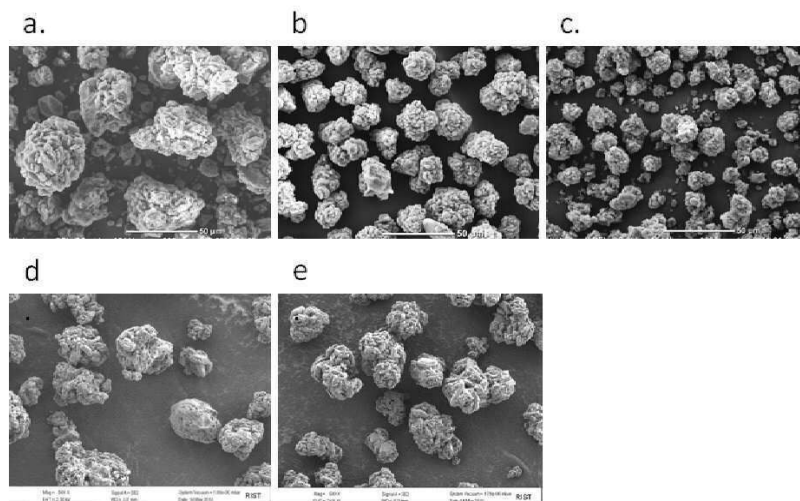
도면3



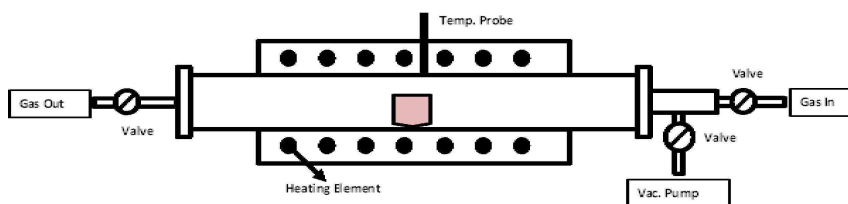
도면4



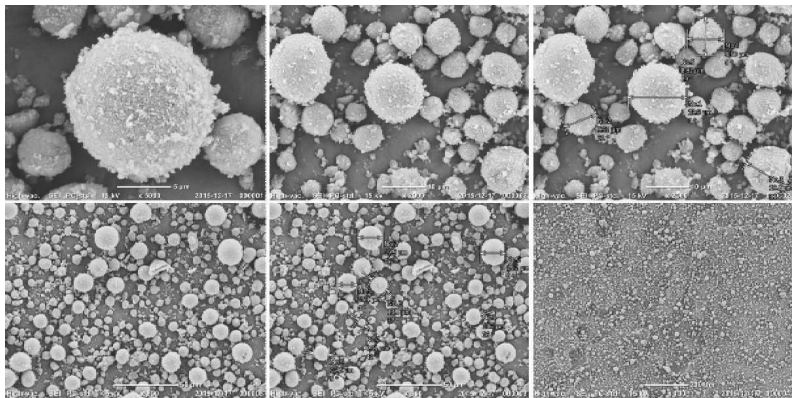
도면5



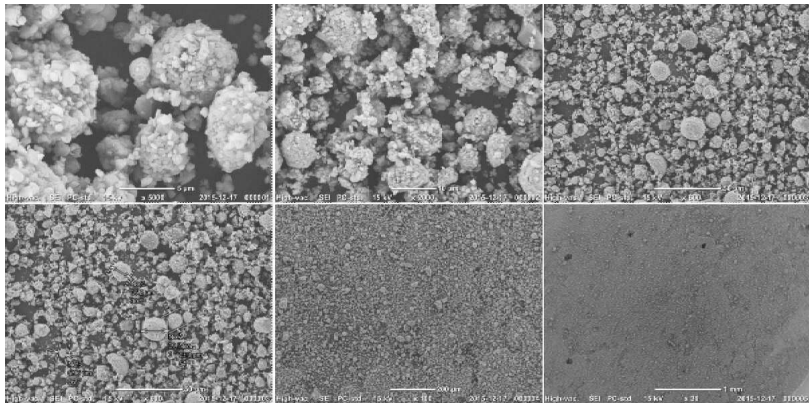
도면6



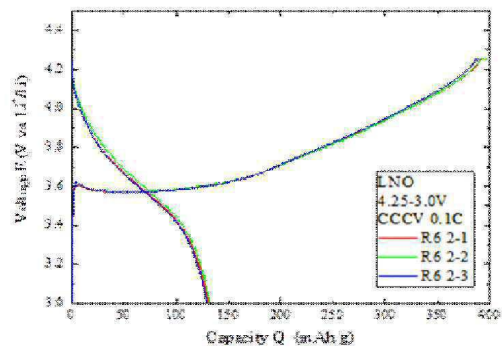
도면7



도면8



도면9



도면10

