

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0136293
(43) 공개일자 2022년10월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0111253
(22) 출원일자 2022년09월02일
심사청구일자 2022년09월02일
- (30) 우선권주장
202111026877.4 2021년09월02일 중국(CN)

- (71) 출원인
엑스티씨 뉴 에너지 머티리얼즈(샤먼) 리미티드
중국, 샤먼 에어리어 오브 차이나(푸젠) 파일럿
프리 트레이드 존, 하이창 서브디스트릭트, 커징
커뮤니티, 넘버 300-1
- (72) 발명자
귀-젠 웨이
중국, 샤먼 에어리어 오브 차이나(푸젠) 파일럿
프리 트레이드 존, 하이창 서브디스트릭트, 커징
커뮤니티, 넘버 300-1
- 야오-빈 예
중국, 샤먼 에어리어 오브 차이나(푸젠) 파일럿
프리 트레이드 존, 하이창 서브디스트릭트, 커징
커뮤니티, 넘버 300-1
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
강철중

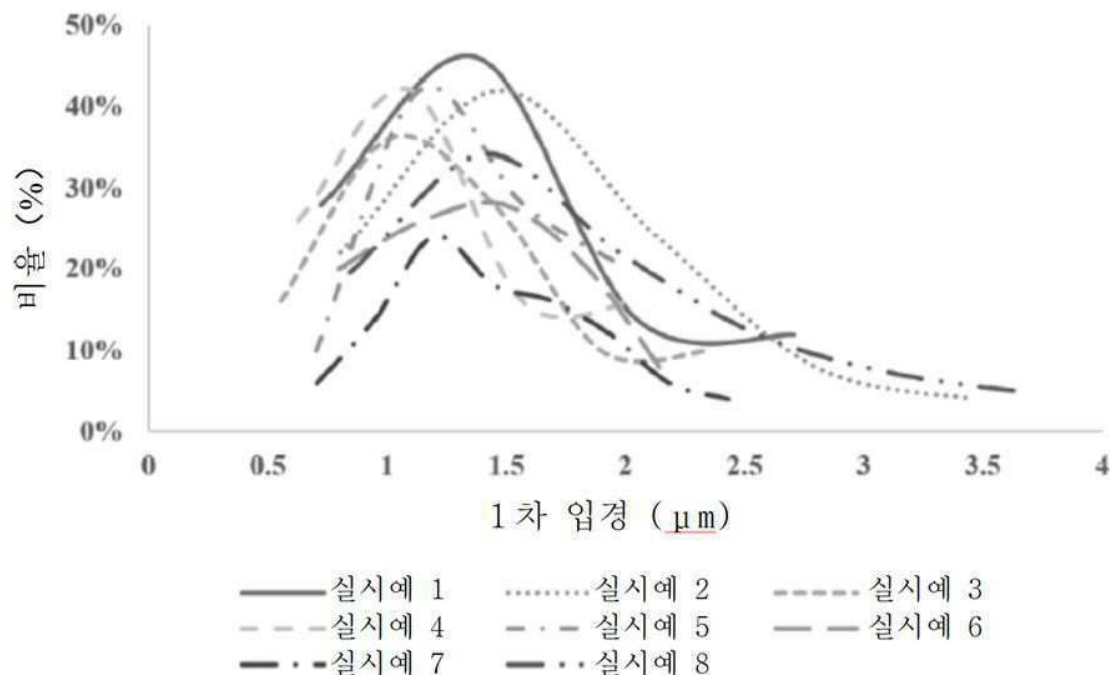
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재와 그 제조 방법 및 리튬 이온 배터리

(57) 요약

본 발명은 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법을 제공하고, 상기 방법은 니켈염, 코발트염 및 망간염을 혼합 용액으로 조제하는 단계; 상기 혼합 용액에 침전제 및 배합제를 첨가하여, 상기 혼합 용액의 pH를 10.5~12로 조절하고, 침전하여 전구체 A를 얻는 단계; 상기 전구체 A 및 리튬염을 볼 밀링 및 혼합하여 전구체 B를 얻는 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



단계; 공기 및 산소 분위기에서 상기 전구체 B를 소결하는 단계를 포함하되, 상기 소결은 5~15℃/min의 속도로 400~800℃까지 승온하고, 일정한 온도에서 1~6h 동안 소결한 다음, 1~10℃/min의 속도로 900~980℃까지 승온하고, 일정한 온도에서 8~10h 동안 소결하고; 냉각하여 상기 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 얻는 것을 포함한다. 본 발명이 제공하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재는 단결정 유사 형태를 구비하고, 우수한 충방전 성능, 사이클 성능 및 저장 성능을 구비한다. 본 발명은 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 및 리튬 이온 배터리를 더 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

장-런 왕

중국, 샤먼 에어리어 오브 차이나(푸젠) 파일럿 프리 트레이드 존, 하이창 서브디스트릭트, 커징 커뮤니티, 넘버 300-1

닝-젠 웨

중국, 샤먼 에어리어 오브 차이나(푸젠) 파일럿 프리 트레이드 존, 하이창 서브디스트릭트, 커징 커뮤니티, 넘버 300-1

펑-펑 왕

중국, 샤먼 에어리어 오브 차이나(푸젠) 파일럿 프리 트레이드 존, 하이창 서브디스트릭트, 커징 커뮤니티, 넘버 300-1

린 린

중국, 샤먼 에어리어 오브 차이나(푸젠) 파일럿 프리 트레이드 존, 하이창 서브디스트릭트, 커징 커뮤니티, 넘버 300-1

명세서

청구범위

청구항 1

큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법에 있어서,
 니켈염, 코발트염 및 망간염을 혼합 용액으로 조제하는 단계;
 상기 혼합 용액에 침전제 및 배합제를 첨가하여, 상기 혼합 용액의 pH를 10.5~12로 조절하고, 침전하여 전구체 A를 얻는 단계;
 상기 전구체 A 및 리튬염을 불 밀링 및 혼합하여 전구체 B를 얻는 단계;
 공기 및 산소 분위기에서 상기 전구체 B를 소결하는 단계를 포함하되, 상기 소결은 5~15℃/min의 속도로 400~800℃까지 승온하고, 일정한 온도에서 1~6h 동안 소결한 다음, 1~10℃/min의 속도로 900~980℃까지 승온하고, 일정한 온도에서 8~10h 동안 소결하고; 냉각하여 상기 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 얻는 것을 포함하는 것을 특징으로 하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 리튬염 중 리튬의 몰수는 M이고, 상기 니켈염 중 니켈의 몰수, 상기 코발트염 중 코발트의 몰수 및 상기 망간염 중 망간의 몰수의 합은 N이며, M:N은 1.05~1.2인 것을 특징으로 하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
 상기 전구체 A의 평균 입경 $D_{50} \leq 9\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 침전제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄화수소암모늄 및 수산화리튬 중 하나 이상으로부터 선택되고;
 상기 배합제는 에틸렌디아민테트라아세트산, 암모니아수, 시트르산암모늄, 에틸렌디아민 및 아세트산암모늄 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 리튬염은 탄산리튬, 수산화리튬 및 아세트산리튬 중 하나 이상으로부터 선택되고;
 상기 니켈염은 황산니켈, 염화니켈, 아세트산니켈 및 질산니켈 중 하나 이상으로부터 선택되며;
 상기 코발트염은 황산코발트, 염화코발트, 아세트산코발트 및 질산코발트 중 하나 이상으로부터 선택되고;

상기 망간염은 황산망간, 염화망간, 아세트산망간 및 질산망간 중 하나 이상으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액은 교반 과정에서 상기 침전제 및 상기 배합제를 첨가하고, 상기 교반의 회전 속도는 100~800rpm인 것을 특징으로 하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법으로 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재에 있어서,

상기 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재는 리튬 니켈 코발트 망간 화합물을 포함하고, 화학식은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 이며,

상기 식에서 $x+y+z=1$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.3$ 이고,

상기 리튬 니켈 코발트 망간 화합물의 평균 입경 D_{50} 은 $1\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 2.5\mu\text{m}$ 를 만족시키는 것을 특징으로 하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재.

청구항 8

양극편을 포함하고, 상기 양극편은 바인더 및 도전제를 포함하는 리튬 이온 배터리에 있어서,

상기 양극편은 제7항에 따른 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 배터리 분야에 관한 것으로, 특히 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재와 그 제조 방법 및 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이온 배터리는, 높은 전기용량, 우수한 사이클 성능, 우수한 휴대성 및 낮은 환경 오염 등의 장점을 가지고 있는바, 노트북 컴퓨터, 휴대폰, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 에너지 저장 전원 등의 장비에 널리 사용되고 있다. 리튬 이온 배터리의 양극재(cathode material)는 리튬 이온 배터리의 핵심 재료로서, 현재 리튬 이온 배터리의 성숙한 양극재로서는 리튬 코발트 산화물(Lithium cobaltate), 리튬 망간 산화물(Lithium Manganate), 리튬 인산 철(Ferrous lithium phosphate) 및 삼원 재료 등이 있다. 리튬 이온 배터리용 삼원 양극재는 점차 전력 전지의 주류 소재로 발전하고 있다.

[0004] 현재 사용되고 있는 삼원계 양극재는 주로 작은 입경의 1차 입자가 집합되어 이루어진 구형 또는 구형과 유사한(sphere-like) 2차 입자이다. 이러한 형태의 재료는 응용 시 파쇄를 거쳐야 하는바, 이로 인해 입자 표면의 코팅층이 손상되어 양극재와 전해액 사이의 작용이 심해져 양극재의 안정성이 떨어지고 사이클 수명이 짧아진다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 선행기술의 상기와 같은 문제를 해결하기 위해서는, 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법을 제공할 필요가 있다.
- [0007] 또한, 상기 제조 방법에 의해 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 및 리튬 이온 배터리를 제공할 필요가 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법을 제공하고, 상기 방법은,
- [0010] 니켈염, 코발트염 및 망간염을 혼합 용액으로 조제하는 단계;
- [0011] 상기 혼합 용액에 침전제 및 배합제를 첨가하여, 상기 혼합 용액의 pH를 10.5~12로 조절하고, 침전하여 전구체 A를 얻는 단계;
- [0012] 상기 전구체 A 및 리튬염을 볼 밀링 및 혼합하여 전구체 B를 얻는 단계;
- [0013] 공기 및 산소 분위기에서 상기 전구체 B를 소결하는 단계를 포함하되, 상기 소결은 5~15℃/min의 속도로 400~800℃까지 승온하고, 일정한 온도에서 1~6h 동안 소결한 다음, 1~10℃/min의 속도로 900~980℃까지 승온하고, 일정한 온도에서 8~10h 동안 소결하고; 냉각하여 상기 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 얻는 것을 포함한다.
- [0014] 일부 실시형태에서, 상기 리튬염 중 리튬의 몰수는 M이고, 상기 니켈염 중 니켈의 몰수, 상기 코발트염 중 코발트의 몰수 및 상기 망간염 중 망간의 몰수의 합은 N이며, M : N은 1.05~1.2이다.
- [0015] 일부 실시형태에서, 상기 전구체 A의 평균 입경 $D_{50} \leq 9\mu\text{m}$ 이다.
- [0016] 일부 실시형태에서, 상기 침전제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄화수소암모늄 및 수산화리튬 중 하나 이상으로부터 선택되고;
- [0017] 상기 배합제는 에틸렌디아민테트라아세트산, 암모니아수, 시트르산암모늄, 에틸렌디아민 및 아세트산암모늄 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0018] 일부 실시형태에서, 상기 리튬염은 탄산리튬, 수산화리튬 및 아세트산리튬 중 하나 이상으로부터 선택되고; 상기 니켈염은 황산니켈, 염화니켈, 아세트산니켈 및 질산니켈 중 하나 이상으로부터 선택되며; 상기 코발트염은 황산코발트, 염화코발트, 아세트산코발트 및 질산코발트 중 하나 이상으로부터 선택되고; 상기 망간염은 황산망간, 염화망간, 아세트산망간 및 질산망간 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0019] 일부 실시형태에서, 상기 혼합 용액은 교반 과정에서 상기 침전제 및 상기 배합제를 첨가하고, 상기 교반의 회전 속도는 100~800rpm이다.
- [0020] 본 발명은 상술한 제조 방법으로 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 더 제공하고, 상기 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재는 리튬 니켈 코발트 망간 화합물을 포함하고, 화학식은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 이며, 상기 식에서 $x+y+z=1$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.3$ 이고, 상기 리튬 니켈 코발트 망간 화합물의 평균 입경 D_{50} 은 $1\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 2.5\mu\text{m}$ 를 만족시킨다.
- [0021] 본 발명은 리튬 이온 배터리를 더 제공하고, 상기 리튬 이온 배터리는 양극편을 포함하고, 상기 양극편은 바인더 및 도전제를 포함하며, 상기 양극편은 상술한 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 더 포함한다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에서 제공되는 니켈-코발트-망간-리튬 화합물은, 공침법으로 전구체 분말을 제조하고, 2단계 보온 플랫폼 소결 방식으로 제조된다. 우선, 전구체 분말 및 리튬염이 낮은 온도에서 성장 및 발달을 시작하여, 결정립이

큰 크기의 결정립으로 성장한 다음, 결정립의 소결 온도를 높여 큰 크기의 결정립 합성 재료 형태 및 구조적 안정성을 더욱 향상시키며, 양이온의 혼합을 감소시켜 안정적인 큰 결정립 집합체를 형성하고, 입자로 분산시켜 최종적으로 화학 조성이 균일한 재료를 얻는다. 본 발명의 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재는 개선된 충방전 성능, 사이클 성능 및 저장 성능을 구비한다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 실시예 1~8에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 입도 분포도이다.
- 도 2는 실시예 1 및 비교예 1~2에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 입도 분포도이다.
- 도 3은 실시예 1에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 4는 실시예 2에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 5는 실시예 3에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 6은 실시예 4에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 7은 실시예 5에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 8은 실시예 6에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 9는 실시예 7에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 10은 실시예 8에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 11은 비교예 1에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.
- 도 12는 비교예 2에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 주사형 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 첨부된 도면을 참조하여 후술하는 실시예들은 예시적인 것으로, 본 발명을 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다.
- [0027] 본 명세서의 설명에 있어서, "일 실시예", "일부 실시예", "예시", "구체적인 예" 또는 "일부 예" 등의 용어에 대한 설명은 실시예 또는 예시와 관련하여 설명되는 구체적인 특징, 구조, 재료 또는 특성이 본 발명의 적어도 하나의 실시예 또는 예시에 포함됨을 의미한다. 본 명세서에서 상기 용어에 대한 예시적 표현은 반드시 동일한 실시예 또는 예시를 나타내는 것은 아니다. 또한, 설명되는 구체적인 특징, 구조, 재료 또는 특성은 임의의 하나 이상의 실시예 또는 예시에서 임의의 적절한 방식으로 조합될 수 있다.
- [0028] 본 발명은 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 제조 방법을 제공하고, 상기 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다.
- [0029] 단계 1 : 니켈염, 코발트염 및 망간염을 혼합 용액으로 조제하고, 균일하게 교반하며, 혼합 용액에 침전제 및 배합제를 첨가하여 혼합 용액의 pH를 10.5~12로 조절하고, 침전하여 전구체 A를 얻되, 여기서 교반의 회전 속도는 100~800rpm이고, 전구체 A의 평균 입경 $D_{50} \leq 9\mu\text{m}$ 이다.
- [0030] 단계 1에 있어서, 전구체 A의 평균 입경이 $9\mu\text{m}$ 보다 클 경우, 큰 입경의 전구체 A는 후속 단계에 추가되는 리튬염과 결합하여 후속적인 소결 반응을 거친다. 그러면, 리튬염 중의 Li^+ 가 쉽게 확산되지 않기 때문에, 제조된 삼원 양극재의 단결정 입자의 성장에 도움이 되지 않는다.
- [0031] 일부 실시예에서, 상기 침전제는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 탄화수소암모늄 및 수산화리튬 중 하나 이상으로부터 선택된다. 상기 배합제는 에틸렌디아민테트라아세트산, 암모니아수, 시트르산암모늄, 에틸렌디아민 및 아세트산암모늄 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0032] 단계 2 : 전구체 A를 세척하여, 전구체 A 중의 음이온을 제거한다.
- [0033] 단계 3 : 세척한 후의 전구체 A와 리튬염을 볼 밀링 및 혼합하여 전구체 B를 얻되, 리튬염 중 리튬의 몰수는 M이고, 니켈염 중 니켈의 몰수, 코발트염 중 코발트의 몰수 및 망간염 중 망간의 몰수의 합은 N이며, M : N은

1.05~1.2이다.

- [0034] 단계 3에 있어서, M : N이 1.05보다 작을 경우, 제조된 양극재 표면의 형태가 여전히 구형 또는 구형과 유사한 2차 입자 형태로 되고; M : N이 1.2보다 클 경우, 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 중의 단결정 결정립 크기가 4~5 μm 으로 더 커지는 동시에 단결정 결정립 표면의 불순물이 많아지고; 또한 얻어진 삼원 양극재도 경화 현상을 발생하되, 리튬량이 증가함에 따라(즉 M : N 비율이 증가함에 따라) 경화 현상이 더욱 뚜렷해진다.
- [0035] 일부 실시예에서, 상기 리튬염은 탄산리튬, 수산화리튬 및 아세트산리튬 중 하나 이상으로부터 선택되고; 상기 니켈염은 황산니켈, 염화니켈, 아세트산니켈 및 질산니켈 중 하나 이상으로부터 선택되며; 상기 코발트염은 황산코발트, 염화코발트, 아세트산코발트 및 질산코발트 중 하나 이상으로부터 선택되고; 상기 망간염은 황산망간, 염화망간, 아세트산망간 및 질산망간 중 하나 이상 중 하나 이상으로부터 선택된다.
- [0036] 단계 4 : 공기 및 산소 분위기에서 전구체 B를 소결하되, 상기 소결은 5~15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 400~800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고, 일정한 온도에서 1~6h 동안 소결한 다음, 1~10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 900~980 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고, 일정한 온도에서 8~10h 동안 소결하고; 냉각하여 상기 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 얻는 것을 포함한다.
- [0037] 단계 4에 있어서, 전구체 B는 2단계 소결을 이용하는바, 여기서 전구체 B는 400~800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 성장 및 발달을 시작하고, 결정립이 점차 큰 크기의 결정립으로 성장한 다음, 전구체 B의 소결 온도를 900~980 $^{\circ}\text{C}$ 로 높여 큰 크기의 결정립 합성 재료 형태 및 구조적 안정성을 더욱 향상시키며, 양이온의 혼합을 감소시켜 안정적인 집합체를 형성하고, 입자로 분산시켜 집합체가 단결정 유사(monocrystalline-like) 형태를 구비하는 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 얻는다. 본 발명의 삼원 양극재는 응용 시에 필요한 파쇄, 분쇄 공정이 감소되어 생산 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라, 삼원 양극재의 파쇄 후의 안정성이 떨어지는 문제를 방지하고 사이클 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 본 발명은, 상기의 제조 방법으로 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 제공하는바, 상기 삼원 양극재는 니켈-코발트-망간-리튬 화합물을 포함하고, 화학식은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 이며, 상기 식에서 $x+y+z=1$, $0.2 \leq x \leq 0.8$, $0.1 \leq y \leq 0.3$ 이고, 상기 니켈-코발트-망간-리튬 화합물의 평균 입경 D_{50} 은 $1\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 2.5\mu\text{m}$ 를 만족시킨다.
- [0039] 상기 니켈-코발트-망간-리튬 화합물의 평균 입경 D_{50} 이 2.5 μm 보다 큰 경우에는, 그 비표면적이 작아지고, 제조된 리튬 이온 배터리의 레이트 성능도 어느 정도 저하된다. 상기 니켈-코발트-망간-리튬 화합물의 평균 입경 D_{50} 이 1 μm 보다 작은 경우에는, 그 비표면적이 커지고, 제조된 리튬 이온 배터리의 사이클 수명이 감소된다.
- [0040] 본 발명은 리튬 이온 배터리를 더 제공하는바, 상기 리튬 이온 배터리는 양극편을 포함하고, 상기 양극편은 바인더 및 도전제를 포함하며, 상기 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 더 포함한다.
- [0041] 이하에서는 실시예를 참조하여 본 발명의 과제 해결 수단을 설명한다. 당업자는 하기 실시예가 본 발명을 설명하기 위해 사용된 것일 뿐, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다. 달리 명시되지 않는 한, 하기 실시예에서 구체적으로 언급되지 않은 시약, 소프트웨어 및 기기는 기존의 상업적으로 이용 가능한 제품 또는 오픈 소스이다.
- [0043] 실시예 1
- [0044] 물비가 0.533 : 0.199 : 0.268인 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 200r/min이며; 상기 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 12로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 5 μm 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 물비는 0.533 : 0.199 : 0.268이다.
- [0045] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.09인 물비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 3.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 750 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고 4h 동안 소결하며; 다음에 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 930 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하고 8h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.533}\text{Co}_{0.199}\text{Mn}_{0.268}\text{O}_2$ 를 얻었다.
- [0047] 실시예 2

- [0048] 물비가 0.524 : 0.203 : 0.273인 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 200r/min이며; 상기 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 11.5로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 물비는 0.524 : 0.203 : 0.273이다.
- [0049] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.09인 물비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 780°C 까지 승온하고 3h 동안 소결하며; 다음에, $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 970°C 까지 승온하고 10h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.524}\text{Co}_{0.203}\text{Mn}_{0.273}\text{O}_2$ 를 얻었다.
- [0051] 실시예 3
- [0052] 물비가 0.522 : 0.203 : 0.275인 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 200r/min이며; 상기 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 11.5로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 물비는 0.522 : 0.203 : 0.275이다.
- [0053] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.09인 물비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 700°C 까지 승온하고 1h 동안 소결하며; 다음에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 900°C 까지 승온하고, 8h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.522}\text{Co}_{0.203}\text{Mn}_{0.275}\text{O}_2$ 를 얻었다.
- [0055] 실시예 4
- [0056] 물비가 0.61 : 0.195 : 0.195인 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 200r/min이며; 상기 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 12로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 물비는 0.61 : 0.195 : 0.195이다.
- [0057] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.08인 물비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 740°C 까지 승온하고 2h 동안 소결하며; 다음에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 930°C 까지 승온하고 8h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.610}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.195}\text{O}_2$ 를 얻었다.
- [0059] 실시예 5
- [0060] 물비가 0.532 : 0.202 : 0.266인 황산니켈, 염화코발트, 염화망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 250r/min이며; 상기 용액에 수산화나트륨 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 12로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 물비는 0.532 : 0.202 : 0.266이다.
- [0061] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.06인 물비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 720°C 까지 승온하고 2h 동안 소결하며; 다음에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 930°C 까지 승온하고 8h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.532}\text{Co}_{0.202}\text{Mn}_{0.266}\text{O}_2$ 를 얻었다.
- [0063] 실시예 6
- [0064] 물비가 0.516 : 0.254 : 0.23인 황산니켈, 염화코발트, 염화망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 250r/min, 상기 용액에 수산화칼륨 용액 및 시트르산암모늄을 첨가하여, pH를 11.5

로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 몰비는 0.516 : 0.254 : 0.23이다.

[0065] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.06인 몰비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 800°C 까지 승온하고 6h 동안 소결하며; 다음에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 980°C 까지 승온하고 10h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.516}\text{Co}_{0.254}\text{Mn}_{0.230}\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0067] 실시예 7

[0068] 몰비가 0.606 : 0.195 : 0.199인 질산니켈, 질산코발트, 질산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 $250\text{r}/\text{min}$ 이며; 상기 용액에 탄산나트륨 용액 및 시트르산암모늄을 첨가하여, pH를 11.5로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 몰비는 0.606 : 0.195 : 0.199이다.

[0069] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.06인 몰비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 780°C 까지 승온하고 3h 동안 소결하며; 다음에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 960°C 까지 승온하고 10h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.606}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.199}\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0071] 실시예 8

[0072] 몰비가 0.607 : 0.195 : 0.198인 질산니켈, 질산코발트, 질산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 $200\text{r}/\text{min}$ 이며; 상기 용액에 수산화리튬 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 12로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 몰비는 0.607 : 0.195 : 0.198이다.

[0073] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.09인 몰비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 780°C 까지 승온하고 3h 동안 소결하며; 다음에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 960°C 까지 승온하고 8h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.607}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.198}\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0075] 비교예 1

[0076] 몰비가 0.607 : 0.195 : 0.198인 질산니켈, 질산코발트, 질산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 $200\text{r}/\text{min}$ 이며; 상기 용액에 수산화리튬 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 12로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 몰비는 0.607 : 0.195 : 0.198이다.

[0077] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.09인 몰비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 1020°C 까지 승온하고 12h 동안 소결하며; 마지막으로 실온으로 자연 냉각하여 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.607}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.198}\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0079] 비교예 2

[0080] 몰비가 0.607 : 0.195 : 0.198인 질산니켈, 질산코발트, 질산망간을 용액으로 조제하고, 초기 슬러리 조절 및 교반을 수행하되, 회전 속도는 $200\text{r}/\text{min}$ 이며; 상기 용액에 수산화리튬 용액 및 암모니아수를 첨가하여, pH를 12로 조절하고, 침전 후 세척하여, 입경 D_{50} 이 $5\mu\text{m}$ 인 전구체 A를 얻었다. 전구체 A 중 니켈 : 코발트 : 망간의 몰비는 0.607 : 0.195 : 0.198이다.

[0081] 탄산리튬과 전구체 A를 $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 이 1.09인 몰비로 혼합하고, 볼 밀링 머신을 사용하여 균일하게 혼합하였다. 다음에, 혼합물을 소결로에 넣고, 소결로를 $3.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 650°C 까지 승온하고 2h 동안 소결하며; 다음에 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 850°C 까지 승온하고, 8h 동안 소결하며; 소결로를 실온으로 자연 냉각하였다. 재료를 분쇄한 후 다시 소결 처리하며, 소결로를 다시 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 400°C 까지 승온하고 8h 동안 소결하며; 소결로를 실온으로 자연 냉각하며; 분쇄 후 200메쉬의 체를 통과시켜 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재 $\text{LiNi}_{0.607}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.198}\text{O}_2$ 를 얻었다.

[0082] 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명은 실시예 1~8 및 비교예 1~2의 입경 분포를 통계로 나타내었다. 표 1 및 표 2를 결부시켜 검토하면, 실시예 1~8의 입도 크기는 대부분 $1\sim 2\mu\text{m}$ 에 분포되었다. 비교예 1의 입도 크기는 $3\sim 4\mu\text{m}$ 에 집중되었다. 비교예 1의 결정립은 고온에서 과도하게 성장하여 입경이 큰 단결정 입자를 형성하였다. 비교예 2의 양극재는 3회의 소결 및 복수 회의 파쇄를 거친 후, 형성한 결정립의 입경이 $1\mu\text{m}$ 보다 작았다.

표 1

[0083] 실시예 1~8 및 비교예 1~2에서 제조된 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재의 입자 입도 통계 분포

	$<0.5\mu\text{m}$	$0.5\sim 1\mu\text{m}$	$1\sim 2\mu\text{m}$	$2\sim 3\mu\text{m}$	$3\sim 4\mu\text{m}$	$>4\mu\text{m}$	D_{50}
실시예 1	0%	28%	46%	26%	0%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
실시예 2	0%	22%	43%	32%	4%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
실시예 3	0%	16%	74%	10%	0%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
실시예 4	0%	26%	58%	16%	0%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
실시예 5	0%	10%	70%	20%	0%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
실시예 6	0%	20%	74%	6%	0%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
실시예 7	0%	20%	70%	10%	0%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
실시예 8	0%	20%	56%	12%	12%	0%	$1\sim 2\mu\text{m}$
비교예 1	0%	0%	20%	20%	45%	15%	$3\sim 4\mu\text{m}$
비교예 2	50%	50%	0%	0%	0%	0%	$<0.5\mu\text{m}$

[0084] 제조된 실시예 1~8 및 비교예 1~2의 큰 결정립 집합체의 삼원 양극재를 각각 도전제, 바인더와 92 : 5 : 3의 비율로 하여 양극 극편을 제조하고, 탄소 음극 극편, 분리막과 적층하여 전극 조립체를 얻은 다음, 전극 조립체를 셀에 넣고, 전해액을 주입한 후 포장하여, 소프트 팩 배터리를 얻었다. 배터리 테스터를 사용하여 초기 방전 비용량(1C , 20°C), 사이클 성능(300회 , 20°C) 및 저장 성능(60°C , 7일)을 테스트하였는바, 그 테스트 결과는 표 2에 나타낸 바와 같다.

표 2

[0085] 실시예 1~8 및 비교예 1~2에서 제조된 양극재로 조립된 배터리의 성능

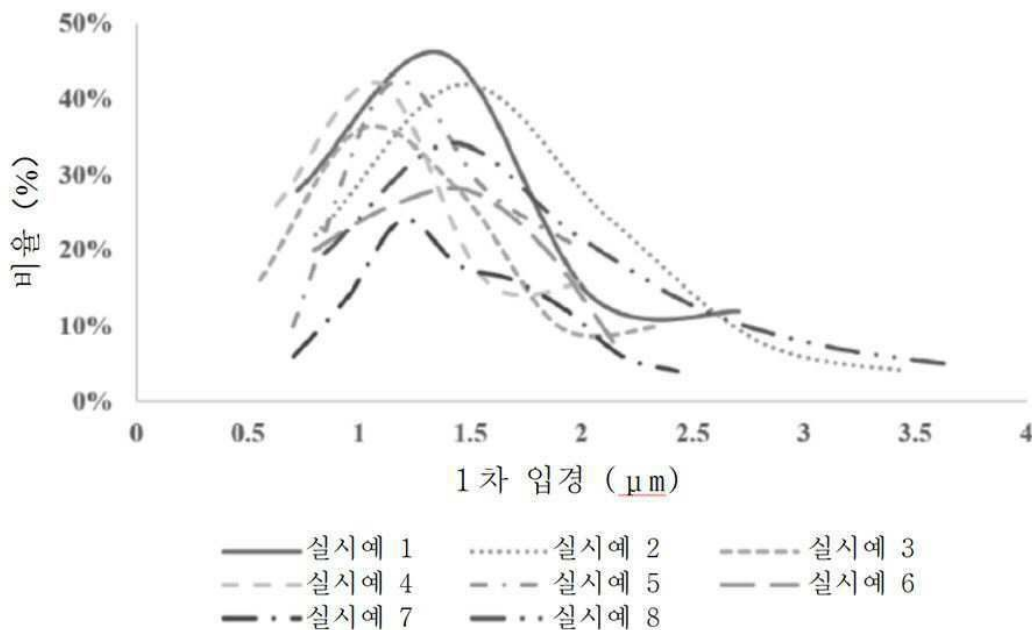
	생성물	$\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$	초기 방전 용량(1C , mAh/g)	사이클 성능(300회 , %)	저장 성능(60°C , 7일, 두께 변화, %)
실시예 1	$\text{LiNi}_{0.533}\text{Co}_{0.199}\text{Mn}_{0.268}\text{O}_2$	1.09	153.2	97.1	0.6
실시예 2	$\text{LiNi}_{0.524}\text{Co}_{0.203}\text{Mn}_{0.273}\text{O}_2$	1.09	153.2	97.3	0.9
실시예 3	$\text{LiNi}_{0.522}\text{Co}_{0.203}\text{Mn}_{0.275}\text{O}_2$	1.09	153.6	97.1	1.2
실시예 4	$\text{LiNi}_{0.610}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.195}\text{O}_2$	1.08	153.9	97.6	1.5
실시예 5	$\text{LiNi}_{0.532}\text{Co}_{0.202}\text{Mn}_{0.266}\text{O}_2$	1.06	153.4	97.4	1.1
실시예 6	$\text{LiNi}_{0.516}\text{Co}_{0.254}\text{Mn}_{0.230}\text{O}_2$	1.06	154.6	97.2	0.8
실시예 7	$\text{LiNi}_{0.606}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.199}\text{O}_2$	1.06	153.3	97.5	0.7
실시예 8	$\text{LiNi}_{0.607}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.198}\text{O}_2$	1.09	153.7	97.7	1.2
비교예 1	$\text{LiNi}_{0.607}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.198}\text{O}_2$	1.09	143.7	97.0	1.0
비교예 2	$\text{LiNi}_{0.607}\text{Co}_{0.195}\text{Mn}_{0.198}\text{O}_2$	1.09	154.1	93.1	3.1

[0086] 표 2의 데이터로부터, 실시예 1~8에서 제조된 소프트 팩 배터리의 초기 방전 용량 및 사이클 성능이 상대적으로 높고, 두께 변화가 작다는 것을 확인할 수 있다. 이는 양극재에 파쇄 및 변형이 발생하지 않았고, 안정성이 좋으며, 입자 계면의 분해를 피할 수 있다는 것을 의미한다. 비교예 1은 1차 소결 온도가 높아 얻은 결정립 크기가 크기 때문에 경화 현상이 쉽게 발생하고, 그에 따라 삼원 양극재 중 양이온의 혼입이 증가하여 소프트 팩 배터리의 초기 방전 용량이 감소하였다. 비교예 2는 복수 회의 파쇄를 거침으로써 삼원 양극재의 안정성이 떨어지고, 사이클 성능이 상대적으로 낮으며, 양극 극편의 두께 변화가 컸다. 이는, 본 발명에서 제조된 큰 결정립 집합체의 입자는 입자 강도 및 충전 밀도(Compaction density)가 향상되었다는 것을 의미한다. 도 3 내지 도 12를 참조하면, 본 발명은 또한 일본 히타치의 주사형 전자현미경을 사용하여 재료의 표면 형태를 테스트하였다. 도 3 내지 도 10에서 재료의 형태는 완전한 단결정 유사 형태였다. 도 11의 재료는 큰 입상 결정체이고, 도 12의 재료 결정립은 $0.5\mu\text{m}$ 의 구형 입자이다.

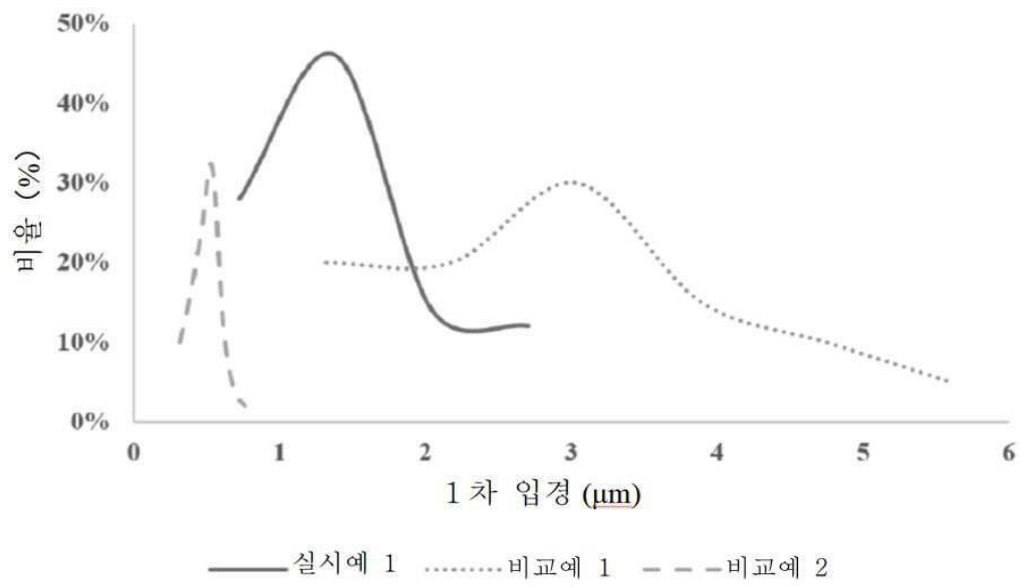
[0087] 상기 실시형태는 본 발명의 과제 해결 수단을 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 한정하기 위한 것은 아니고, 상술한 실시형태를 참조하여 본 발명을 상세히 설명하였다. 그렇지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 과제 해결 수단의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 수정 또는 등가 대체가 이루어질 수 있음을 이해할 것이다.

도면

도면1



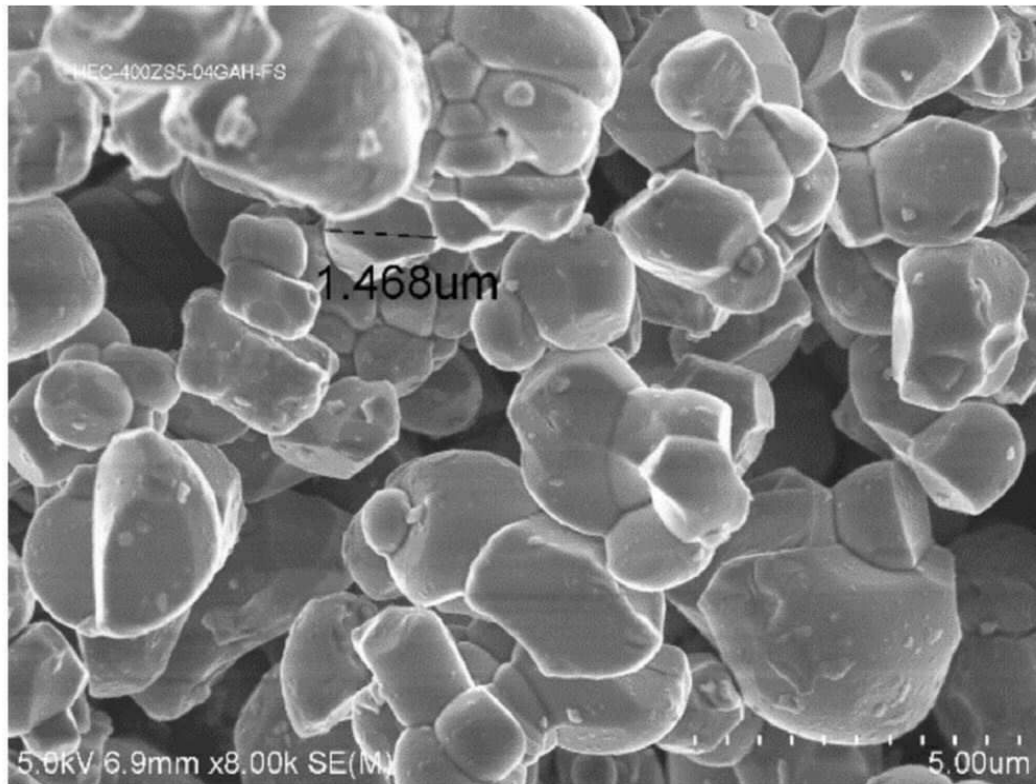
도면2



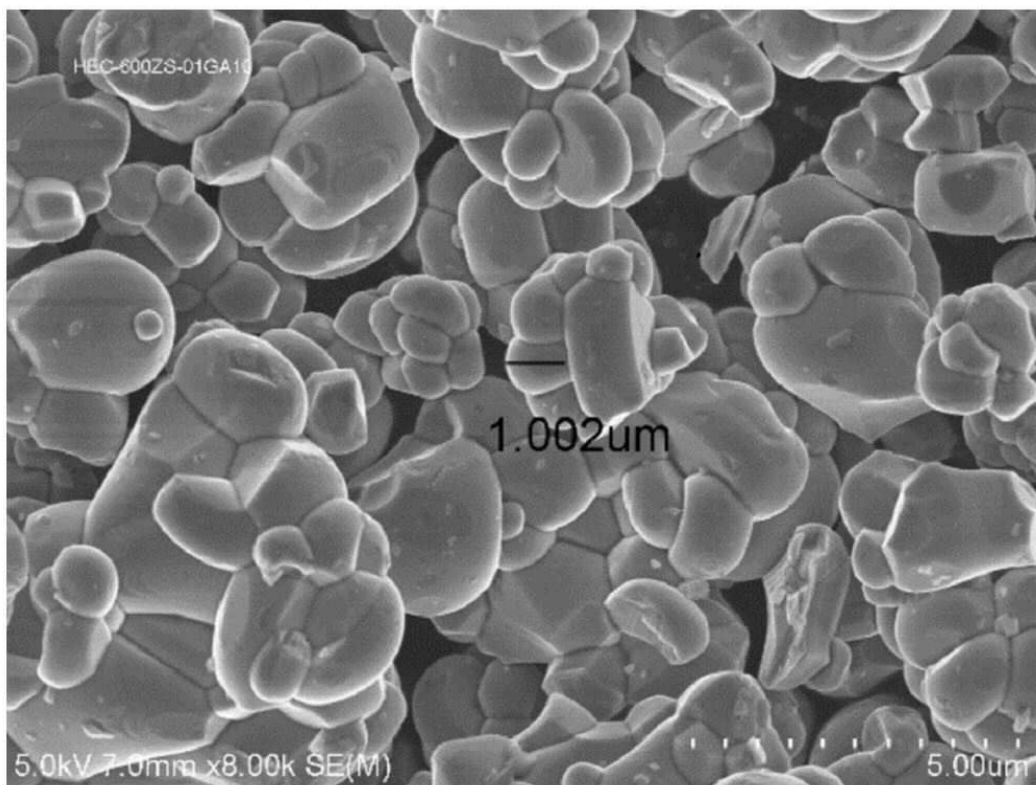
도면3



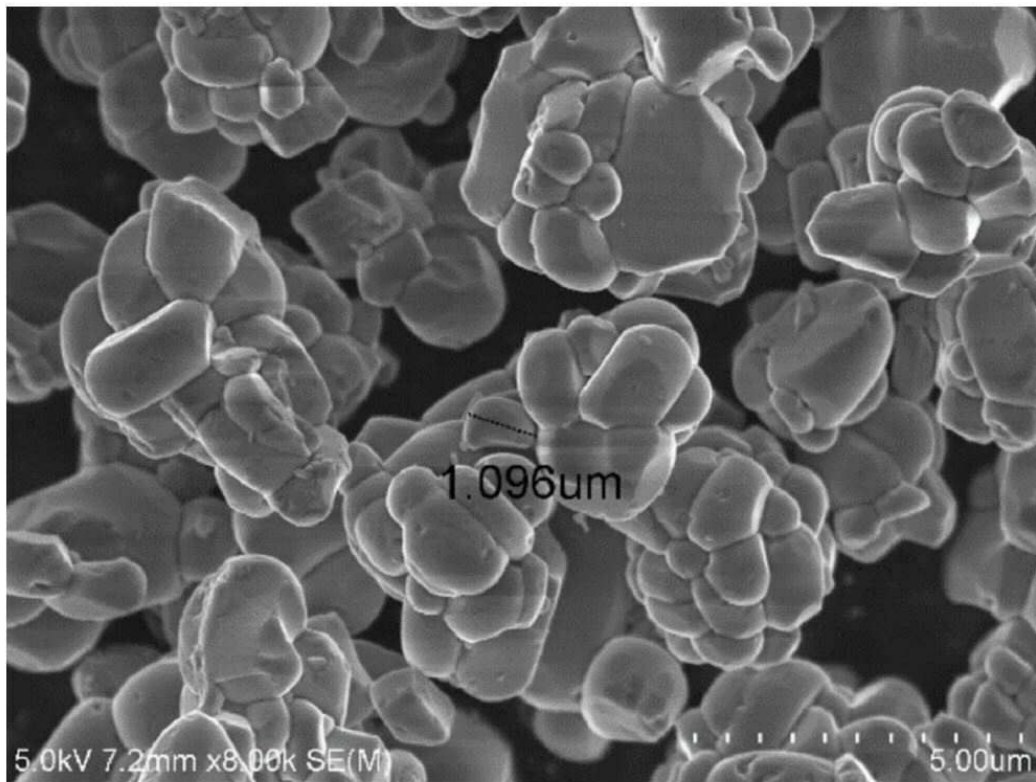
도면4



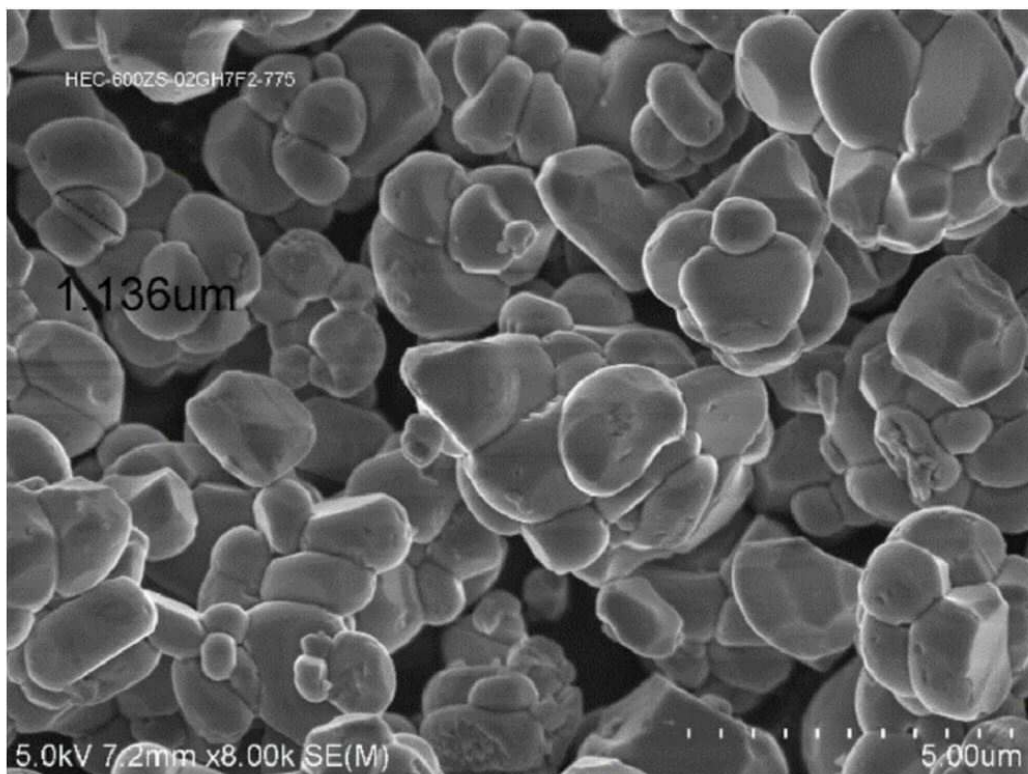
도면5



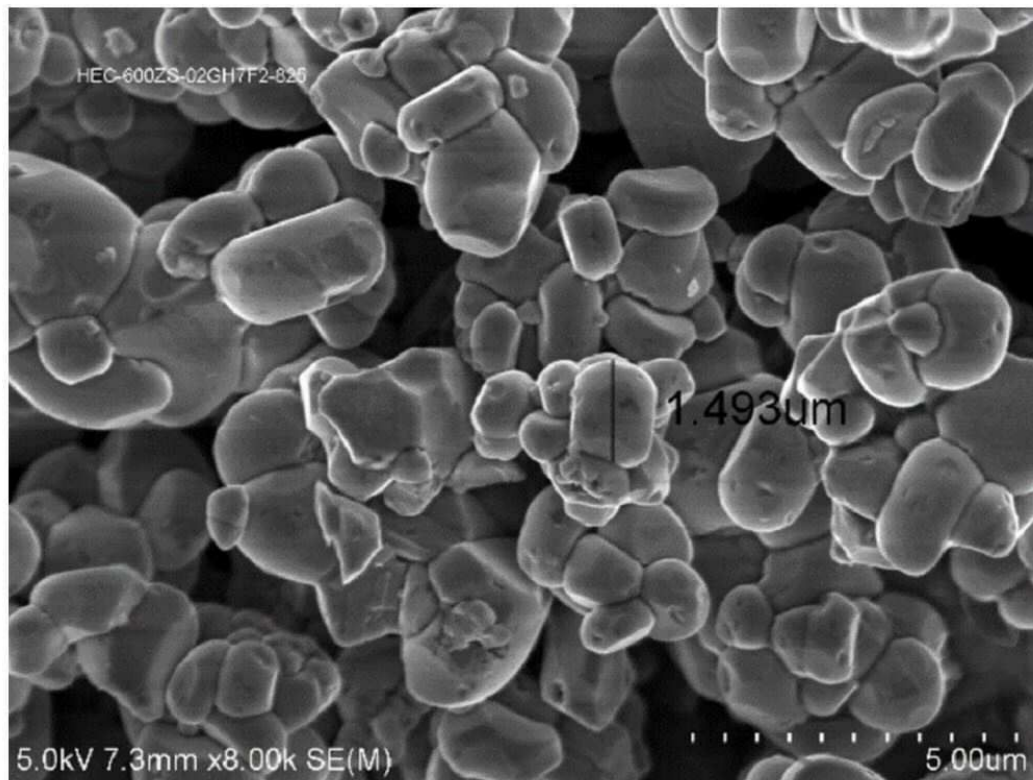
도면6



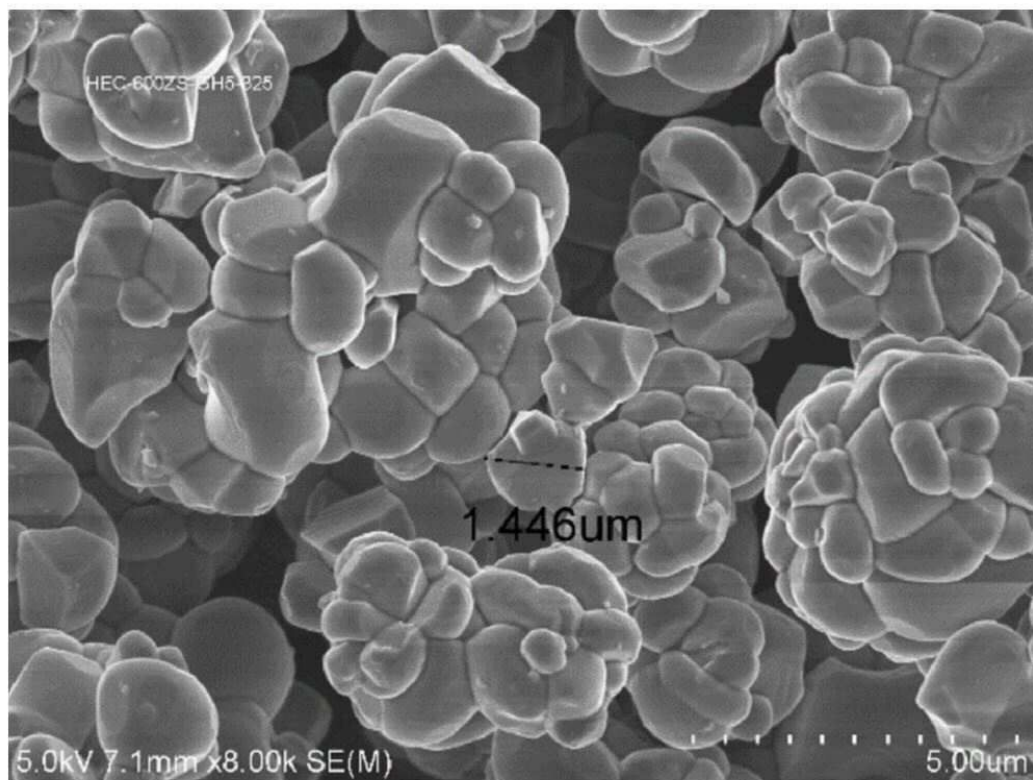
도면7



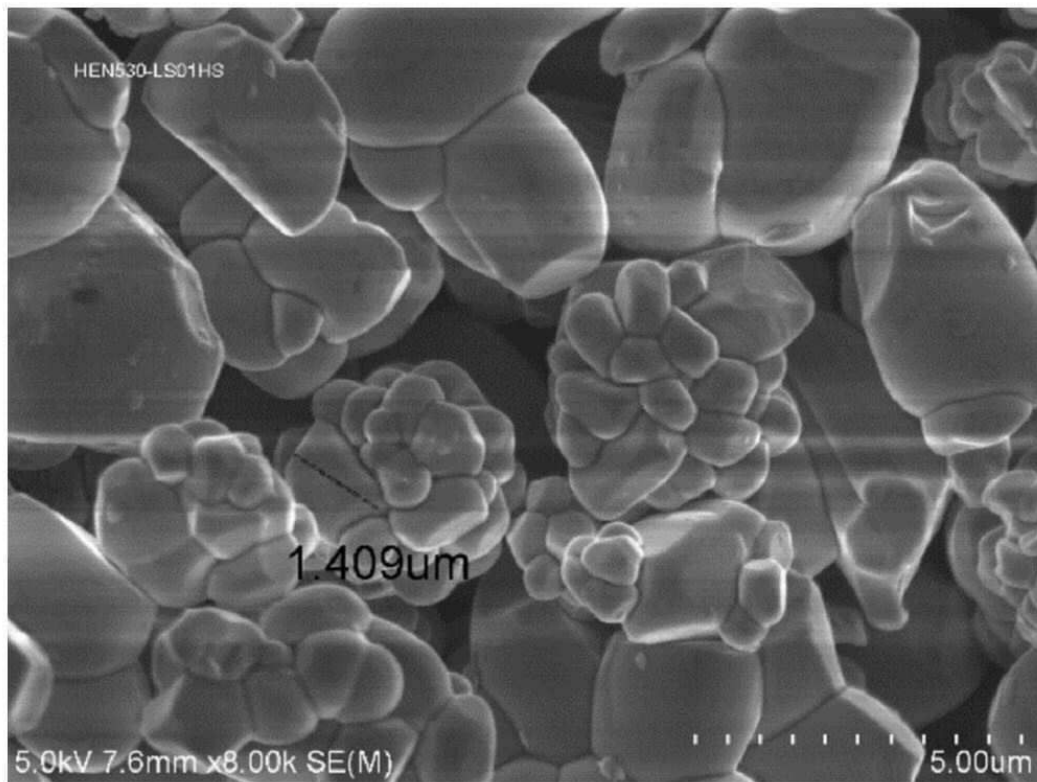
도면8



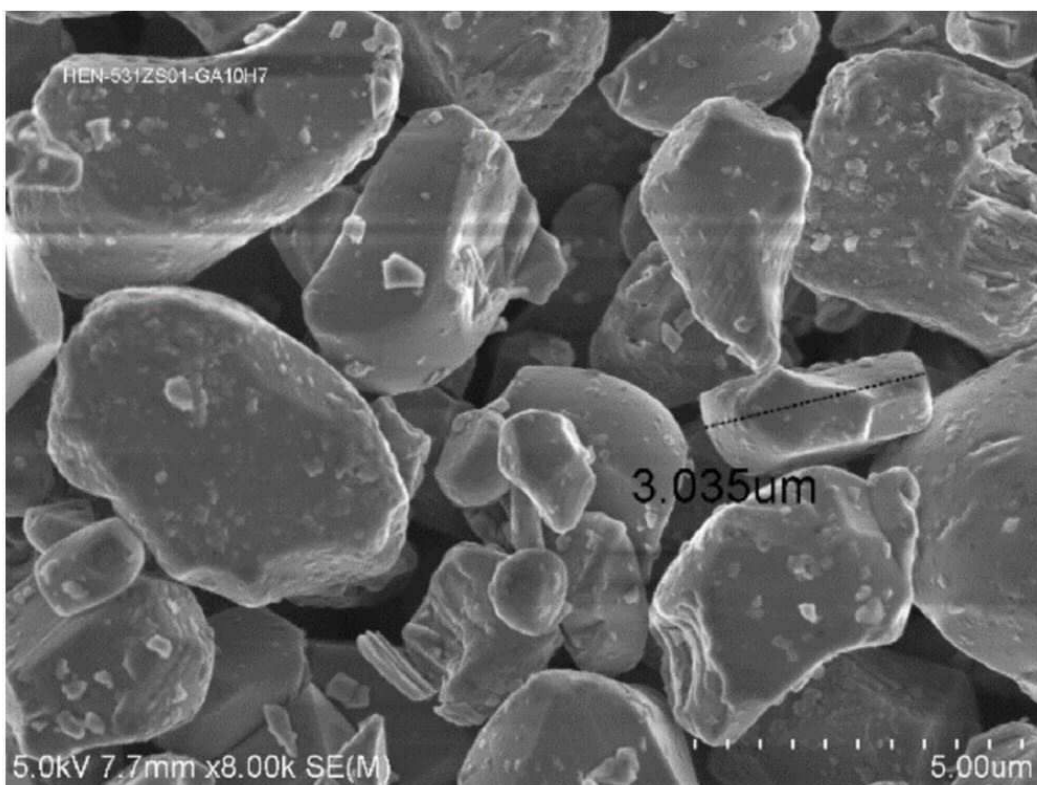
도면9



도면10



도면11



도면12

