



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0057469
(43) 공개일자 2025년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2025.01)
C22B 7/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/54 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01G 53/50 (2025.01)

(21) 출원번호 10-2023-0141305

(22) 출원일자 2023년10월20일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

세종대학교산학협력단

서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)

(72) 발명자

김용훈

대전광역시 서구 도안북로 136, 108동 102호

반성호

경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

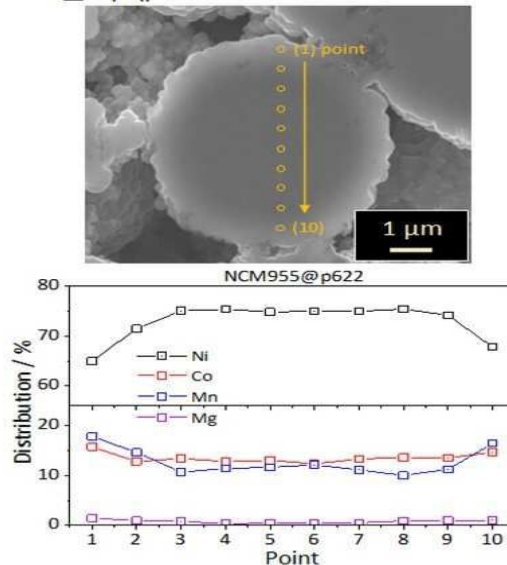
하기 화학식 1로 표시되는 코어부; 및 코어부를 둘러싸며, 하기 화학식 2로 표시되는 셸부;를 포함하는 양극활물질;에 대해 살펴본다.

[화학식 1]

(뒷면에 계속)

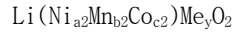
대표도 - 도1

실시예1





[화학식 2]



화학식 1 및 화학식 2에서,

$$a1 + b1 + c1 = 1 \text{ 이고,}$$

$$a2 + b2 + c2 + y = 1 \text{ 이며,}$$

$$a1 > a2 \text{ 이고,}$$

Me는 Na, Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca, B, Zr, Nb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이다.

(52) CPC특허분류

C22B 7/007 (2013.01)

C22B 7/008 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/54 (2023.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

Y02W 30/84 (2020.08)

(72) 발명자

이하은

인천광역시 계양구 계산새로 109, 325동 602호

권경중

서울특별시 강남구 선릉로 8, 214동 702호

정성덕

전라남도 목포시 양을로 121, 103동 1103호

박상혁

서울특별시 광진구 긴고랑로 155, 203호

김동우

서울시 성동구 성수이로 137, 102동 302호

명세서

청구범위

청구항 1

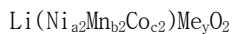
하기 화학식 1로 표시되는 코어부; 및

코어부를 둘러싸며, 하기 화학식 2로 표시되는 셸부;를 포함하는 양극활물질:

[화학식 1]



[화학식 2]



화학식 1 및 화학식 2에서,

$$a1 + b1 + c1 = 1 \text{ 이고,}$$

$$a2 + b2 + c2 + y = 1 \text{ 이며,}$$

$$a1 > a2 \text{ 이고,}$$

Me는 Na, Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca, B, Zr, Nb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

화학식 1 중에서 $0.8 \leq a1 < 1$ 이고, 화학식 2 중에서 $0 < a2 \leq 0.8$ 이며 $0.0001 \leq y \leq 0.05$ 인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

니켈, 코발트 및 망간은 양극활물질의 중심에서 표면으로 갈수록 점진적으로 변화하는 농도구배로 존재하는 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

니켈은 양극활물질의 중심에서 표면으로 갈수록 점진적으로 증가하는 농도구배로 존재하는 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

코발트 및 망간은 양극활물질의 중심에서 표면으로 갈수록 점진적으로 감소하는 농도구배로 존재하는 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

양극활물질의 평균 입경은 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

코어부의 평균 입경은 $4 \sim 8\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

셀부의 두께는 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

코어부와 셀부를 합친 양극활물질 총 부피 100 부피%를 기준으로, 셀부의 부피는 $40 \sim 60$ 부피%인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

Me는 폐배터리의 침출용액으로부터 유래한 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

양극활물질은 25°C 에서 상한 전압 4.3V 로 코인하프셀에서 측정한 80 사이클 용량 유지율이 91% 이상인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

청구항 12

코어부와 셀부를 포함하는 양극활물질을 제조하는 방법으로서,

코어부 형성을 위하여 제 1 금속함유 용액을 준비하는 제 1 금속함유 용액 준비단계;

셀부 형성을 위하여 폐배터리로부터 재활용된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하면서 제 1 금속함유 용액과 조성이 다른 재활용 용액을 준비하는 재활용 용액 준비단계;

준비된 제 1 금속함유 용액을 이용하여 코어부 전구체를 형성하는 코어부 전구체 형성단계;

재활용 용액을 이용하여 코어부 전구체의 표면에 셀부 전구체를 형성하여 양극활물질 전구체를 형성하는 양극활물질 전구체 형성단계; 및

양극활물질 전구체를 열처리하여 양극활물질을 형성하는 양극활물질 형성단계;를 포함하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

제 1 금속함유 용액 준비단계에서, 제 1 금속 함유용액에 포함되는 금속 원소 총 100 몰% 기준으로, 니켈이 $70 \sim 100$ 몰% 포함되는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,

재활용 용액 준비단계에서, 폐배터리로부터 재활용된 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 침출용액과 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 제 2 금속함유 용액을 혼합하여 재활용 용액을 준비하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

침출용액과 제 2 금속함유 용액의 혼합비율은 40 몰%:60 몰% 내지 80 몰%:20 몰%인 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 16

청구항 12에 있어서,

재활용 용액 준비단계에서, 폐배터리로부터 재활용된 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 침출용액에 염기성 용액을 섞어 침출용액의 PH 5.5 이하(단, 0 제외)로 조절되도록 하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 17

청구항 12에 있어서,

코어부 전구체 형성단계에서, 준비된 제 1 금속함유 용액과 암모니아 킬레이트제를 몰비 1:0.5~1, pH 10 ~ 12가 되도록 혼합하고 40 ~ 60℃의 온도 및 질소분위기에서 700 ~ 1500 rpm으로 교반하여 코어부 전구체를 형성하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 18

청구항 12에 있어서,

양극활물질 전구체 형성단계에서, 코어부 전구체를 재활용 용액에 pH 10 ~ 11, 공침 시간은 20 ~ 60 시간 조건으로 공침하여 셀부 전구체를 형성하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 19

청구항 12에 있어서,

양극활물질 형성단계에서, 양극활물질 전구체는 리튬 함유 원료물질과 혼합한 후 750 ~ 850℃에서 13시간 내지 20시간을 소성하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

청구항 20

청구항 19에 있어서,

소성하는 공정 전에 양극활물질 전구체를 5℃ 내지 10℃ 미만의 온도로 수세하는 것을 특징으로 하는 양극활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 자세하게는 폐배터리에 습식공정을 적용하여 얻은 침출용액을 별도 용매추출과정 없이 이용하여 양극활물질을 제조하는 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차전지는 일반적으로 양극활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 분리막 및 전해질로 구성되며 리튬 이온의 삽입-탈리(intercalation-decalation)에 의해 충전 및 방전이 이루어진다. 리튬 이차전지는 에너지 밀도(energy density)가 높고, 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지므로 다양한 분야에 적용되고 있다.

[0004] 이때 리튬 이차전지의 양극활물질은 리튬과 함께, 니켈, 망간, 코발트와 같은 유가 금속을 포함하는데, 유가 금

속은 비교적 고가의 금속이므로, 이를 회수하여 원료로서 재활용하기 위한 시도가 계속되고 있다.

[0005] 일반적으로 양극활물질을 제조하기 위한 양극활물질 전구체는 폐배터리로부터 회수하고자 하는 유가 금속 각각에 대하여 별도의 추출제를 사용하여 여러 공정을 거쳐 순차적으로 추출하고, 추출된 유가 금속을 회수하여 다시 양극활물질 전구체로 제조하고 있다.

[0006] 그러나, 유가 금속을 금속에 따라 별도의 추출제를 사용하여 회수하는 경우, 공정 단계가 복잡하고, 추출 비용이 증가하며, 순도가 감소하는 문제가 있으며 환경적 측면으로도 좋지 않다는 문제가 있다. 더 나아가 폐배터리 침출용액로부터 유가 금속을 추출하여 양극활물질 전구체를 제조하는 경우 여러 불순물에 의해 배터리의 용량과 수명유지율에 있어서 순수 금속으로 만든 양극활물질 대비 열등한 성능을 보인다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-2011-0122544 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 폐배터리 재활용 공정을 통하여 얻은 침출용액에서 니켈, 코발트, 망간 등 얻고자 하는 유가 금속을 별도로 추출하는 단계 및 개별 원소로 분리하는 단계를 과정을 거치지 않음으로써 공정이 단순화되고, 나아가 공정 비용이 저감되는 것 뿐만 아니라 친환경적인 리튬 이차전지용 양극활물질, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

[0010]

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명에 따른 일 실시예인 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 코어부; 및 코어부를 둘러싸며, 하기 화학식 2로 표시되는 셸부;를 포함하는 양극활물질:

[0012] [화학식 1]

[0013] $\text{Li}(\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1})\text{O}_2$

[0014] [화학식 2]

[0015] $\text{Li}(\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2})\text{Me}_y\text{O}_2$

[0016] 화학식 1 및 화학식 2에서,

[0017] $a1 + b1 + c1 = 1$ 이고,

[0018] $a2 + b2 + c2 + y = 1$ 이며,

[0019] $a1 > a2$ 이고,

[0020] Me는 Na, Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca, B, Zr, Nb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이다.

[0021] 화학식 1 중에서 $0.8 \leq a1 < 1$ 이고, 화학식 2 중에서 $0 < a2 \leq 0.8$ 이며 $0.0001 \leq y \leq 0.05$ 일 수 있다.

[0022] 코어부와 셸부의 경계에서는 니켈, 코발트 및 망간이 점진적으로 변화하는 농도구배로 존재할 수 있다.

[0023] 양극활물질의 평균 입경은 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0024] 코어부의 평균 입경은 $4 \sim 8 \mu\text{m}$, 셸부의 두께는 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [0025] Me는 폐배터리의 침출용액으로부터 유래한 것일 수 있다.
- [0026] 양극활물질은 25℃에서 상한 전압 4.3V로 코인하프셀에서 측정된 80 사이클 용량 유지율이 94% 이상일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 코어부와 셀부를 포함하는 양극활물질을 제조하는 방법으로서, 코어부 형성을 위하여 제 1 금속함유 용액을 준비하는 제 1 금속함유 용액 준비단계; 셀부 형성을 위하여 폐배터리로부터 재활용된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하면서 제 1 금속함유 용액과 조성이 다른 재활용 용액을 준비하는 재활용 용액 준비단계; 준비된 제 1 금속함유 용액을 이용하여 코어부 전구체를 형성하는 코어부 전구체 형성단계; 재활용 용액을 이용하여 코어부 전구체의 표면에 셀부 전구체를 형성하여 양극활물질 전구체를 형성하는 양극활물질 전구체 형성단계; 및 양극활물질 전구체를 열처리하여 양극활물질을 형성하는 양극활물질 형성단계;를 포함할 수 있다.
- [0028] 제 1 금속함유 용액 준비단계에서, 제 1 금속 함유용액에 포함되는 금속 원소 총 몰에 대하여 니켈이 80 몰% 이상 100 몰% 미만 포함될 수 있다.
- [0029] 재활용 용액 준비단계에서, 폐배터리로부터 재활용된 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 침출용액과 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 제 2 금속함유 용액을 혼합하여 재활용 용액을 준비할 수 있다.
- [0030] 침출용액과 제 2 금속함유 용액의 혼합비율은 40몰%:60몰% 내지 80몰%:20몰%일 수 있다.
- [0031] 재활용 용액 준비단계에서, 침출용액에 염기성 용액을 섞어 침출용액의 PH가 5.5로 조절될 수 있다.
- [0032] 코어부 전구체 형성단계에서, 준비된 제 1 금속함유 용액과 동시에 암모니아 킬레이트제 및 염기성 화합물을 첨가할 수 있다.
- [0033] 양극활물질 형성단계에서, 양극활물질 전구체는 리튬 함유 원료물질과 혼합한 후 750 ~ 850℃에서 13시간 내지 20시간을 소성하는 공정을 포함할 수 있다.
- [0034] 양극활물질 전구체를 5℃ 내지 10℃ 미만의 온도로 수세하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명에 따르면 폐배터리 재활용 공정을 통하여 얻은 침출용액을 유가 금속을 별도로 추출하는 단계 및 개별 원소로 분리하는 단계를 과정을 거치지 않고 양극활물질 전구체 형성과정에 침출용액을 사용한다.
- [0037] 따라서 공정이 단순화되고, 공정 비용이 저감될 수 있다. 그리고 니켈, 코발트 그리고 망간을 추출하기 위하여 종래 기술에서 사용하였던 용매를 사용하지 않아 친환경적이라는 효과가 발생한다.
- [0038] 또한 양극활물질이 침출용액에 존재하는 불순물에 의한 도핑효과로 인하여 높은 율속에서 뛰어난 용량을 보이며, 셀부의 낮은 니켈의 조성으로 인하여 전해액과의 부반응이 최소화되어 안정적인 수명특성을 보인다. 또한 셀부의 높은 망간의 조성에 의해 향상된 열적 안정성을 보여 고온에서 높은 수명 유지율을 보인다.

도면의 간단한 설명

- [0040] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 전구체 입자의 SEM 분석결과와 전구체 입자 단면을 에너지 분산 분광법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 비교예에서 제조된 전구체 입자의 SEM 분석결과와 전구체 입자 단면을 에너지 분산 분광법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4 내지 6은 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 양극활물질과 비교예에서 제조된 양극활물질을 이용한 전지에 대하여 충방전 테스트와 사이클 특성을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 도 1 및 도 2는 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 전구체 입자의 SEM 분석결과와 전구체 입자 단면을 에너지 분산 분광법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 3은 비교예에서 제조된 전구체 입자의 SEM 분석결과와 전구체 입자 단면을 에너지 분산 분광법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 도 4 내지 6은 본 발명의 실시예 1 및 2

에서 제조된 양극활물질과 비교예에서 제조된 양극활물질을 이용한 전지에 대하여 충방전 테스트와 사이클 특성을 측정한 결과이다.

- [0042] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0043] 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시 예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시 예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0044] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0045] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0046] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0048] 본 발명에 따른 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 코어부; 및 코어부를 둘러싸며, 하기 화학식 2로 표시되는 셸부;를 포함하는 양극활물질일 수 있다:
- [0049] [화학식 1]
- [0050] $\text{Li}(\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1})\text{O}_2$
- [0051] [화학식 2]
- [0052] $\text{Li}(\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2})\text{Me}_y\text{O}_2$
- [0053] 화학식 1 및 화학식 2에서,
- [0054] $a1 + b1 + c1 = 1$ 이고,
- [0055] $a2 + b2 + c2 + y = 1$ 이며,
- [0056] $a1 > a2$ 이고,
- [0057] Me는 Na, Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca, B, Zr, Nb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이다.
- [0058] 먼저 양극활물질의 평균 입경은 5 ~ 10 μm 일 수 있다.
- [0059] 코어부의 평균 입경은 4 ~ 8 μm 일 수 있다.
- [0060] 셸부의 두께는 1 ~ 2 μm 일 수 있다.
- [0061] 코어부와 셸부를 합친 양극활물질 총 부피 100 부피%를 기준으로, 셸부의 부피는 40 ~ 60 부피%일 수 있다.
- [0062] 양극활물질은 평균 입경이 상대적으로 작은 5 ~ 10 μm 이고, 셸부가 차지하는 부피가 40 ~ 60 부피%로 형성되며, 농도 평형이 소성과정 중에 이뤄져 코어부와 셸부의 경계에서 니켈, 코발트 및 망간이 점진적으로 변화하는 농도구배를 가질 수 있다.
- [0063] 좀 더 자세하게 살펴보면, 양극활물질 입자 내의 코어부에서 니켈의 농도가 고농도를 유지하고, 셸부에서 농도가 감소하는 농도 구배를 가져 높은 용량을 가지며, 표면에는 고전압에서 불안정한 니켈의 함량이 줄어들음으로 전해액과의 부반응이 최소화되어 안정적인 수명특성을 가질 수 있다.
- [0064] 셸부가 차지하는 부피가 매우 적거나 혹은 셸부의 두께가 매우 얇은 경우 즉, 셸부의 부피비가 40 부피% 이하

혹은 $1\mu\text{m}$ 이하인 경우에는 전구체를 열처리하는 동안에 니켈의 함량이 높은 코어부로부터 셀부로 확산해 들어와 셀부의 니켈 함량이 높아져 전해액과의 부반응이 활성화되어 불안정한 수명특성을 가져올 수 있다.

[0065] 또한 이와 반대로 셀부가 차지하는 부피가 크거나 혹은 셀부의 두께가 매우 두꺼운 경우, 즉 셀부의 부피비가 60부피% 이상 혹은 $2\mu\text{m}$ 이상인 경우에는 전구체를 형성하는 과정에서 니켈의 농도가 낮은 셀부로 코어부의 니켈이 확산되어 코어부에 높은 니켈 함량을 형성할 수 없어 높은 용량을 구현하기 어렵다.

[0067] 다음으로 코어부에 대해 살펴보면, 코어부는 $\text{Li}(\text{Ni}_{a1}\text{Mn}_{b1}\text{Co}_{c1})\text{O}_2$ 로 평균입자조성이 표시될 수 있으며, 이때 $0.8 \leq a1 < 1$ 일 수 있다. 코어부의 니켈 함량이 80몰% 이상인 니켈 리치(rich)한 양극활물질을 형성하여 양극활물질이 높은 용량을 구현할 수 있도록 한다.

[0068] 그리고 셀부의 경우 $\text{Li}(\text{Ni}_{a2}\text{Mn}_{b2}\text{Co}_{c2})\text{Me}_y\text{O}_2$ 로 평균입자조성이 표시될 수 있으며, 이때 $0 < a2 \leq 0.8$ 이며 $0.0001 \leq y \leq 0.05$ 일 수 있다. 이때 셀부의 경우 코어부보다 니켈의 함량이 낮도록 조성될 수 있다($a1 > a2$). 이는 양극활물질의 표면에 니켈의 함량을 낮게 형성하여 전해액과의 부반응을 최소화하기 위함이다.

[0069] 니켈은 고온에서 불안정하므로 양극활물질의 표면에는 니켈의 함량이 낮은 것이 중요한데, 셀부에 니켈의 함량이 40몰% 내지 80몰% 이내로 조성되도록 하여, 전해액과 니켈의 부반응이 최소화될 수 있게하여 양극활물질이 안정적인 수명특성을 갖을 수 있도록 한다.

[0070] 보다 더 상세하게 양극활물질의 셀부에 대해 살펴보면, 양극활물질의 셀부에는 침출용액으로부터 얻어진 Me가 포함될 수 있고, 이때 침출용액으로부터 얻은 Me는 Na, Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca, B, Zr, Nb 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속일 수 있다.

[0071] 최근 이차전지에 대한 관심과 활용이 높아짐에 따라 폐배터리의 재활용이 필수적으로 자리잡고 있어, 본 발명에서는 양극활물질 입자의 30몰% 내지 40몰%가 폐배터리를 재활용한 용액인 침출용액으로부터 얻어진 물질로 구성하고자 한다.

[0072] 구체적으로는 본 발명은 폐배터리의 내부 재료를 녹여서 얻은 침출용액에 별도 용매추출단계를 추가적으로 진행하지 않고, 침출용액의 니켈, 코발트 및 망간의 조성을 조정하는 과정을 거친 후, 조성을 조정하는 과정을 거친 침출용액으로부터 셀부 전구체를 형성하고자 한다.

[0073] 본 발명에 따른 양극활물질은 25°C 에서 상한 전압 4.3V로 코인하프셀에서 측정한 80 사이클 용량 유지율이 95% 정도로서 매우 우수하다.

[0075] 다음으로 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질의 제조 방법에 대해 살펴보겠다. 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질의 제조 방법은 코어부와 셀부를 포함하는 양극활물질을 제조하는 방법으로서, 코어부 형성을 위하여 제 1 금속함유 용액을 준비하는 제 1 금속함유 용액 준비단계; 셀부 형성을 위하여 폐배터리로부터 재활용된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하면서 제 1 금속함유 용액과 조성이 다른 재활용 용액을 준비하는 재활용 용액 준비단계; 준비된 제 1 금속함유 용액을 이용하여 코어부 전구체를 형성하는 코어부 전구체 형성단계; 재활용 용액을 이용하여 코어부 전구체의 표면에 셀부 전구체를 형성하여 양극활물질 전구체를 형성하는 양극활물질 전구체 형성단계; 및 양극활물질 전구체를 열처리하여 양극활물질을 형성하는 양극활물질 형성단계;를 포함할 수 있다.

[0076] 먼저 제 1 금속함유 용액 준비단계에 대해 살펴본다. 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 제 1 금속함유 용액을 준비하는 단계이다. 제 1 금속함유 용액은 코어부의 전구체를 형성하는 용액으로 이때 제 1 금속함유 용액의 금속 원소 총 몰에 대하여 니켈이 80 몰% 이상 100 몰% 미만일 수 있다. 즉, 코어부는 높은 용량을 구현하기 위하여 니켈 리치(rich)한 조성을 구현하기 위하여 코어부의 전구체를 형성하는 제 1 금속함유 용액의 금속 원소 총 몰 중 니켈이 80몰% 이상 100몰% 미만으로 포함될 수 있다.

[0077] 다음으로 재활용 용액 준비단계에 대해 설명하겠다. 셀부 형성을 위하여 폐배터리로부터 재활용된 니켈, 코발트 및 망간을 포함하면서 제 1 금속함유 용액과 조성이 다른 재활용 용액을 준비하는 단계이다.

[0078] 본 발명은 폐배터리를 재활용하는 것을 목적으로 한다. 폐배터리의 내부 재료들을 습식공정을 통하여 녹여 침출용액을 얻는다. 이때 침출용액에는 재활용되는 니켈, 코발트 망간이 포함될 수 있으며 이와 더불어 기타 금속과 음이온들이 포함될 수 있다. 기타 금속으로는 Na, Al, Fe, Cu, Zn, Mg, Ca, B, Zr, Nb 및 이들의 조합으로 이

루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이 포함될 수 있으며 음이온으로는 Cl, S, F 등이 포함될 수 있다.

- [0079] 그리고 재활용 용액 준비단계에서, 폐배터리로부터 재활용되는 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 침출용액과 니켈, 코발트, 및 망간을 포함하는 제 2 금속함유 용액을 혼합하여 재활용 용액을 준비할 수 있다.
- [0080] 종래 기술에서는 방전된 폐배터리의 내부재료들을 물리적, 화학적 처리를 통하여 녹여 얻은 침출용액이 용매추출(Solvent extracion)공정을 거쳐 니켈, 코발트 및 망간을 추출하였다. 다만 용매추출공정에서 사용되는 용매가 친환경적이지 않고 또한 부가적인 공정으로 인하여 공정이 복잡해지며, 시간소요가 크며, 사용되는 용매의 가격이 비싸 원가상승이라는 문제점이 발생하였다.
- [0081] 본 발명은 이러한 용매추출 단계를 거치지 않고 침출용액에 니켈, 코발트 및 망간의 조성을 조절하는 역할을 하는 제 2 금속함유 용액을 혼합하는 과정을 통해 셀부 전구체 합성에 이용되는 재활용 용액을 만들어 셀부 전구체 형성에 사용한다. 따라서 용매추출 단계를 거치지 않아 공정이 단순화되며 더 나아가 값비싼 용매를 사용하지 않아 원가절감이라는 효과 그리고 친환경적이지 않은 용매를 사용하지 않아 환경적 측면에서 이점이 나타난다.
- [0082] 이때 침출용액과 제 2 금속함유 용액의 혼합비율은 40몰%:60몰% 내지 80몰%:20몰%일 수 있다. 침출용액은 셀부 전구체를 형성하기에 니켈, 코발트 및 망간의 함량이 전체적으로 낮아 침출용액과 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 제 2 금속 함유 용액을 혼합하여 셀부 전구체 형성에 활용되는 재활용 용액을 준비할 수 있다.
- [0083] 이때 침출용액과 제 2 금속함유 용액의 혼합비율은 목적하고자 하는 셀부의 조성과 침출용액의 조성에 따라 달라질 수 있는데, 다만 제 2 금속함유 용액의 비율이 재활용 용액에서 차지하는 몰 퍼센트가 60몰% 이상인 경우에는 셀부 전구체에서의 니켈의 함량이 과도하게 많아져 전해액과의 부반응이 쉽게 일어날 수 있어 양극활물질의 수명안정성이 떨어진다는 단점이 발생한다.
- [0084] 그리고 제 2 금속함유용액의 비율이 재활용 용액에서 차지하는 몰 퍼센트가 20몰% 이하인 경우에는 재활용 용액의 니켈, 코발트 및 망간의 함량이 낮아져 셀부의 니켈 함량이 떨어져 양극활질의 평균 용량이 감소하는 단점이 발생한다.
- [0085] 또한 침출용액에 염기성 용액을 섞어 침출용액의 PH가 5.5로 조절되는 과정이 재활용 용액 준비단계에서 더 추가될 수 있다. 이는 폐배터리로부터 얻은 침출용액에는 다양한 황화물들이 포함되어 있는데 이러한 황화물들은 PH의 조절을 통하여 제어될 수 있기 때문이다.
- [0086] 자세하게는 침출용액은 금속황화물이 다수 포함된 용액이며, 금속황화물은 산성을 띈다. 침출용액에 NaOH를 첨가하여 PH를 증가시키면 침출용액에 용해되어 있던 금속황화물들이 금속수산화물이 된다. 이 금속수산화물들의 용해도는 PH에 증가함에 따라 낮아지게 되는데 PH 5.5 이하에서 니켈, 코발트 및 망간을 제외한 불순물들이 침전될 수 있다. 따라서 PH 조절을 통하여 원하는 유가 금속인 니켈, 코발트 및 망간을 제외한 금속들을 침전시켜 재활용 용액에서의 불순물들이 제어될 수 있도록 한다.
- [0088] 다음으로 코어부 전구체 형성단계에 대해 살펴본다. 코어부 전구체 형성단계는 제 1 금속함유 용액을 통하여 코어부 전구체를 형성하는 단계이다. 보다 더 자세하게는 제 1 금속함유 용액에 암모니아 킬레이트제 및 염기성 화합물을 혼합하여 코어부 전구체를 형성한다. 암모니아 킬레이트제는 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 또는 NH_4CO_3 등일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한 암모니아 킬레이트제는 수용액의 형태로 사용될 수도 있으며, 이때 용매로는 물, 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로 알코올 등)와 물의 혼합물이 사용될 수 있다. 그리고 암모니아 킬레이트제는 제 1 금속함유 용액 1몰에 대하여 0.5 내지 1의 몰비가 되도록 첨가될 수 있다.
- [0089] 그리고 염기성 화합물은 NaOH, KOH 또는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 등과 같은 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 수산화물 또는 이들의 수화물일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0090] 공침반응은 질소 또는 아르곤 등의 비활성 분위기 하에서, 40℃ 내지 60℃의 온도에서 수행될 수 있다. 또, 공침반응시 반응 속도를 증가시키기 위하여 교반 공정이 선택적으로 수행될 수 있으며, 이때 교반속도는 700 rpm 내지 1500 rpm일 수 있다. 또한 공침 반응은 PH 10.0 내지 12.0인 조건에서 수행될 수 있다. 해당 PH 범위에서 공침반응이 수행될 때, 제조되는 전구체의 크기 변화 또는 입자 쪼개짐 발생, 그리고 전구체 표면에서 금속 이온의 용출에 따른 부반응에 의해 각종 산화물이 생성되는 일 없이 전구체 입자를 제조할 수 있다.

- [0092] 계속하여 양극활물질 전구체 형성단계에 대해 설명하겠다. 양극활물질 전구체 형성단계는 재활용 용액을 이용하여 코어부 전구체의 표면에 셸부 전구체를 형성하여 양극활물질 전구체를 형성하는 단계이다. 앞서 설명한 코어부 전구체 형성단계와 같은 공침반응을 통하여 코어부 전구체의 표면에 셸부를 형성되게 할 수 있다. 이 경우 셸부 전구체의 두께, 양극활물질 전구체의 입자의 두께 등을 고려하여 공침 시간을 설정할 수 있다.
- [0093] 예를 들어, 코어부 전구체를 재활용 용액에 pH 10 ~ 11, 공침 시간은 20 ~ 60 시간 조건으로 공침 조건을 설정할 수 있다.
- [0095] 다음으로 양극활물질 형성단계에 대하여 설명하겠다. 양극활물질 전구체 및 리튬 함유 원료물질을 혼합하고, 소성하여 양극활물질을 합성하는 단계이다. 리튬 함유 원료물질로는 통상적으로 사용되는 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어, 리튬 함유 황산염, 질산염, 아세트산염, 탄산염, 옥살산염, 시트르산염, 할라이드, 수산화물 또는 옥시수산화물 등이 사용될 수 있으며, 물에 용해될 수 있는 한 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로 상기 리튬-함유 원료물질은 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiNO_2 , LiOH , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, LiH , LiF , LiCl , LiBr , LiI , CH_3COOLi , Li_2O , Li_2SO_4 , CH_3COOLi 및 $\text{Li}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0096] 소성은 730℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다. 소성 온도가 730℃ 미만이면 미반응 원료물질의 잔류로 인해 단위무게당 방전 용량의 저하, 사이클 특성의 저하 및 작동 전압의 저하 우려가 있고, 800℃를 초과하면 부반응물의 생성으로 인해 단위무게당 방전용량의 저하, 사이클 특성의 저하 및 작동 전압의 저하 우려가 있다.
- [0097] 소성 단계는 공기나 산소 등의 산화성 분위기나, 질소 혹은 수소가 포함된 환원성 분위기 하에서 13시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다. 이와 같은 조건에서의 소성 공정을 통해 입자 간의 확산 반응이 충분히 이루어질 수 있고, 또한 내부 금속 농도가 일정한 부분에서도 금속의 확산이 일어나 결과적으로 중심에서 표면까지 연속적인 금속의 농도 분포를 갖는 금속 산화물이 제조될 수 있다.
- [0098] 추가적으로 소성 단계 전에 합성된 양극활물질을 수세하는 과정이 더 포함할 수 있다. 수세하는 단계는 5℃ 내지 10℃ 미만의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 양극활물질을 상기 온도 범위에서 수세함으로써 양극활물질에 존재하는 리튬 부산물을 효과적으로 제거할 수 있다. 이때 수세 온도가 10℃를 초과할 경우, 양극활물질이 과수세될 수 있어 수명 특성 및 용량 특성이 저하될 수 있다.
- [0099] 그리고 양극활물질을 열처리하는 단계가 더 포함될 수 있다. 열처리하는 수세된 양극활물질을 600 내지 800℃에서 수행될 수 있으며 2 내지 10시간동안 수행될 수 있다. 이러한 열처리 공정을 실시하여 미제거된 부산물 즉, LiOH 또는 Li_2CO_3 등을 효과적으로 제거되도록하여 양극활물질이 리튬 이차전지에 바람직하게 사용될 수 있도록 한다.
- [0100] 본 발명은 또한, 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 리튬 전지는 전술한 구성을 가지는 양극활물질/양극활물질 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극 및 이들 사이에 존재하는 분리막을 포함한다. 또한, 양극, 음극, 분리막에 함침되어 존재하는 전해질을 포함한다. 음극 활물질로는 가역적으로 리튬 이온을 흡장/방출할 수 있는 것이 바람직하고, 예를 들면, 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유 등을 포함하는 것을 사용할 수 있고, 금속 리튬도 음극 활물질로 사용할 수 있다. 전해질은 리튬염과 비수성 유기 용매를 포함하는 액상의 전해질일 수도 있고 폴리머 겔 전해질일 수도 있다.
- [0102] 다음으로 실시예와 비교예를 통하여 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명이 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [0103] <실시예 1>
- [0104] 제 1 금속함유 용액은 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 이용하였다. 그리고 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)에 증류수를 용매로 하여 제 1 금속함유 용액을 제조하게 된다. 또한, 제 1 금속함유 용액은 코어부

를 위한 용액으로서 니켈, 코발트, 망간의 몰 비가 90:5:5로 형성될 수 있도록 하였다.

[0105] 이렇게 제조된 제 1 금속함유 용액에 대하여 염기성 수용액으로 2M의 NaOH를 사용하였고, 제 1 금속함유 용액과 NaOH의 몰비(제 1 금속수용액:침전제)는 1:1~2로 하였다. 또한, 암모늄 킬레이트제로서 1M NH_4OH 를 사용하였고, 제 1 금속함유 용액과 암모늄 킬레이트제의 몰비는 1:0.5~1로 하였다. 제 1 금속 함유용액과 NaOH와 암모늄 킬레이트제의 혼합물을 정량펌프를 이용하여 연속반응기 내에 투입시키게 된다. 다음으로, 연속반응기에서의 질소 가스를 반응기에 0.5리터/분의 속도로 공급하여 용존 산소를 제거하고 반응기의 온도를 50℃로 유지시키면서 교반속도를 1000rpm정도로 조절하며 교반을 실시하여 코어부 전구체를 형성하였다.

[0106] 다음으로 셀부 전구체 형성을 위한 재활용 용액에 대해 살펴본다. 폐배터리를 습식공정을 통하여 침출용액을 얻는다. 실시예 1의 경우 침출용액에 NaOH를 더 첨가하여 침출용액의 PH 5.5가 되도록 한다. 침출용액의 PH가 5.5로 조절하여 니켈, 코발트, 망간을 제외한 불순물들을 침전시켜 침출용액의 불순물을 제거하는 과정을 거친다. 이렇게 니켈, 코발트, 망간을 제외한 불순물들이 제거된 침출용액은 니켈, 코발트, 망간의 몰비는 32:15:10으로 존재하며 나머지 기타 제거되지 않은 불순물이 소량 존재한다.

[0107] 제 2 금속함유 용액은 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 이용하였다. 그리고 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 침출용액에 추가로 넣어 제조하였고, 니켈, 코발트, 망간의 몰비가 60:20:20으로 형성될 수 있도록 하였다. 그 외 침출용액으로부터 유래한 기타 불순물이 소량 혼합되어 있다.

[0108] 다음으로 양극활물질 전구체를 형성하는 과정이 진행된다. 제 1 금속함유 용액으로부터 형성된 코어부 전구체 표면에 셀부 전구체를 형성하기 위하여 코어부 전구체 형성과정과 동일한 방법으로 공침반응도중 제 1금속함유 용액을 제 2 금속함유 용액으로 바꾸어 코어-셀 구조를 형성한 양극활물질 전구체를 형성한다.

[0109] 양극활물질 전구체에 리튬염으로서 LiOH를 혼합한 후 승온 속도로 가열한 후 750에서 20시간 소성시켜 최종 활물질 입자를 얻었다. 최종 얻어진 활물질 입자의 크기는 6~8 μm 였다.

[0111] <실시예 2>

[0112] 제 1 금속함유 용액은 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 이용하였다. 그리고 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)에 증류수를 용매로 하여 제 1 금속함유 용액을 제조하게 된다. 또한, 제 1 금속함유 용액에서 니켈, 코발트, 망간의 몰 비가 90:5:5로 형성될 수 있도록 하였다.

[0113] 이렇게 제조된 제 1 금속함유 용액에 대하여 2M의 NaOH를 사용하였고, 제 1 금속함유 용액과 NaOH의 몰비(금속 수용액:침전제)는 1:1~2로 하였다. 또한, 암모늄 킬레이트제로서 1M NH_4OH 를 사용하였고, 제 1 금속함유 용액과 암모늄 킬레이트제의 몰비는 1:0.5~1로 하였다. 제 1 금속 함유용액과 NaOH와 암모늄 킬레이트제의 혼합물을 정량펌프를 이용하여 연속반응기 내에 투입시키게 된다. 다음으로, 연속반응기에서의 질소가스를 반응기에 0.5리터/분의 속도로 공급하여 용존 산소를 제거하고 반응기의 온도를 50℃로 유지시키면서 교반속도를 1000rpm정도로 조절하며 교반을 실시하여 코어부 전구체를 형성하였다.

[0114] 다음으로 셀부 전구체 형성을 위한 재활용 용액을 준비하는 과정이 진행된다. 폐배터리를 습식공정을 통하여 침출용액을 얻는다. 침출용액의 구성은 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄의 몰비가 41:12:6:7.6 형성되며 그 외의 기타 불순물이 소량 존재한다. 제 2 금속함유 용액은 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 형성하였다. 그리고 황산망간수화물($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$), 황산니켈수화물 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 황산코발트수화물 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)를 침출용액에 추가로 넣어 니켈, 코발트, 망간의 몰비가 60:20:20로 형성될 수 있도록 하였다. 그 외 침출용액으로부터 유래한 기타 불순물이 혼합되어 있다.

[0115] 다음으로 양극활물질 전구체를 형성하는 과정이 진행된다. 제 1 금속함유 용액으로부터 형성된 코어부 전구체 표면에 셀부 전구체를 형성하기 위하여 재활용 용액을 이용하여 동일한 방법으로 공침반응을 진행하여 코어-셀 구조를 형성한 양극활물질 전구체를 형성한다.

[0116] 양극활물질 전구체에 리튬염으로서 LiOH 를 혼합한 후 3~5℃/min 의 승온 속도로 가열한 후 750에서 20시간 소

성시켜 최종 활물질 입자를 얻었다. 최종 얻어진 활물질 입자의 크기는 5~6 μ m 이다.

<비교예>

비교예의 경우 $\text{LiNi}_{0.73}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.14}\text{O}_2$ 으로 평균조성이 표현되는 양극활물질이며, 침출용액을 사용하지 않고 니켈, 코발트, 망간의 몰비가 73:13:14로 구성된 금속함유 용액을 실시예 1과 실시예 2와 동일한 공침반응을 통하여 형성하였다. 형성된 양극활물질의 크기는 6~8 μ m이다.

실시예 1과 실시예 2 그리고 비교예의 양극활물질 전구체를 유도 결합플라마(ICP)를 통하여 분석한 결과를 표로 나타내면 다음과 같다.

표 1

Elemental			
	실시예 1 (몰 %)	실시예 2 (몰 %)	비교예 (몰 %)
Ni	72.43	69.88	72.77
Co	14.42	12.78	13.02
Mn	14.34	13.07	14.21
Na	0.13	0.12	-
Al	0.10	3.70	-
Fe	0.01	0.11	-
Cu	0.01	0.02	-
Zn	0.01	0.01	-
Mg	0.45	0.21	-
Ca	0.1	0.10	-

다음으로 도 1 내지 도 3를 참고하여 실시예 1과 실시예 2 그리고 비교예의 SEM 분석결과와 에너지 분산 분광법을 통하여 분석한 결과에 대하여 살펴본다.

먼저 도 1를 참고하여 실시예 1의 양극활물질 전구체 입자의 SEM 분석결과와 전구체 입자 단면을 에너지 분산 분광법으로 측정한 결과를 나타낸 것이다. 코어부 전구체는 니켈 함량이 높은 제 1 금속함유 용액으로 제조하였고, 셸부 전구체는 니켈 함량이 상대적으로 낮은 재활용 용액을 통하여 제조되어 양극활물질 전구체의 중심인 point 5에서 양극활물질 전구체의 표면인 point 10 또는 point 1로 갈수록 니켈의 농도가 점진적으로 감소하는 농도구배를 가지는 것을 확인할 수 있다.

그리고 코발트와 망간의 경우 코어부 전구체는 코발트와 망간의 함량이 적은 제 1 금속함유 용액으로 제조하였고, 셸부 전구체는 코발트와 망간의 함량이 상대적으로 높은 재활용 용액을 통하여 제조되어 양극활물질 전구체의 중심인 point 5에서 양극활물질 전구체의 표면인 point 10 또는 point 1로 갈수록 코발트와 망간 농도가 점진적으로 증가하는 농도구배를 가지는 것을 확인할 수 있다.

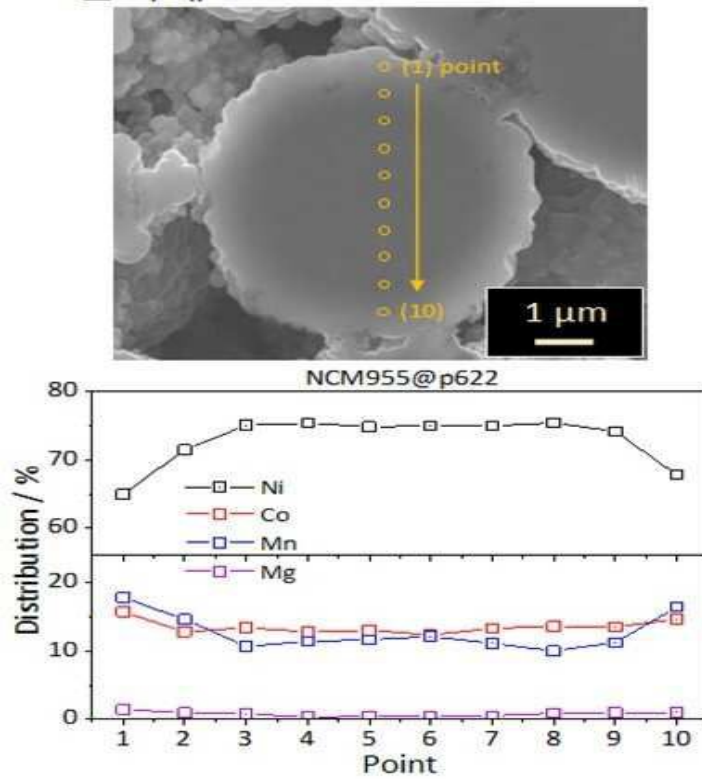
실시예 1의 경우 침출용액의 PH를 조절하여 불순물을 제거하는 과정을 거쳐 후술할 실시예 2의 결과와 다르게 Al, Fe 등의 불순물이 매우 낮음을 확인할 수 있고 다만 제거되지 못한 Mg가 소량 코어부 전구체와 셸부 전구체에 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

- [0129] 다음으로 도 2를 참고하여 실시예 2의 양극활물질 양극활물질 전구체 입자의 SEM 분석결과와 전구체 입자 단면을 에너지 분산 분광법으로 측정된 결과를 살펴본다. 코어부 전구체는 니켈 함량이 높은 제 1 금속함유 용액으로 제조하였고, 셸부 전구체는 니켈 함량이 상대적으로 낮은 재활용 용액을 통하여 제조되어 양극활물질 전구체의 중심인 point 5에서 양극활물질 전구체의 표면인 point 10 또는 point 1로 갈수록 니켈의 농도가 점진적으로 감소하는 농도구배를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0130] 그리고 코발트와 망간의 경우 코어부 전구체는 코발트와 망간의 함량이 적은 제 1 금속함유 용액으로 제조하였고, 셸부 전구체는 코발트와 망간의 함량이 상대적으로 높은 재활용 용액을 통하여 제조되어 양극활물질 전구체의 중심인 point 5에서 양극활물질 전구체의 표면인 point 10 또는 point 1로 갈수록 코발트와 망간 농도가 점진적으로 증가하는 농도구배를 가지는 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 또한 침출용액으로부터 유래한 Al과 Fe가 낮은 함량으로 코어부 전구체와 셸부 전구체에서 전체적으로 분포하고 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 실시예 1과 다르게 실시예 2는 침출용액의 PH를 조절하는 과정을 거치지 않아 실시예 1과 다르게 Al, Fe가 포함된 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 그리고 도 3를 참고하여 비교예의 양극활물질 전구체양극활물질 전구체 입자의 SEM 분석결과와 전구체 입자 단면을 에너지 분산 분광법으로 측정된 결과를 살펴보면, 전체적으로 농도구배가 없이 니켈, 코발트, 망간이 73:13:14의 몰비로 양극활물질 전구체에 고르게 분포하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0134] 이어서 도 4 내지 도 6을 참고하여 실시예 1 및 2에서 제조된 양극활물질과 비교예에서 제조된 양극활물질을 이용한 전지에 대하여 충방전 테스트와 사이클 특성을 측정된 결과에 대하여 살펴본다.
- [0135] 전극은 전해질을 에틸렌 카보네이트와 에틸메틸카보네이트가 부피비 3:7로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1몰 용해된 용액을 전해액으로 이용하였다. 그리고 리튬 호일을 음극에 이용하여 하프셀을 제조하여 평가하였다.
- [0136] 먼저 도 4는 25℃에서 충방전의 전압범위를 3.0 ~ 4.3V로 하였고 율속을 다양하게 변형하여 충방전을 진행하였다. 이때 도 4의 x축은 충방전 사이클 횟수, y축은 용량을 의미한다.
- [0137] 도 4를 살펴보면, 실시예 1의 경우 10C 이하의 낮은 율속에서도 비교예보다 용량이 높은 것을 알 수 있다. 그리고 15C 이상의 높은 율속에서 마찬가지로 비교예 대비 높은 용량이 발현되는 것을 확인할 수 있다.
- [0138] 실시예 2의 경우 10C 이하의 낮은 율속에서는 과량의 Al 불순물로 인하여 초기용량이 적으나, 다만 15C 이상의 높은 율속에서는 비교예 대비 높은 용량이 발현되는 것을 확인할 수 있다.
- [0139] 다음으로 도 5는 25℃에서 충방전의 전압범위를 2.8 ~ 4.5V로 하였고 율속은 1.0C로 충방전을 진행하였다. 실시예 1과 실시예 2는 표면의 낮은 Ni 조성으로 고전압에서 불안정한 Ni이 전해액과의 부반응이 최소화되어 비교예와 비교하였을 때 높은 수명특성을 가져오는 것을 확인할 수 있다. 자세하게 살펴보면, 60사이클 이상에서 실시예 1과 실시예 2는 비교예과 비교하였을때 용량이 더 많이 보존되는 것을 확인할 수 있다.
- [0140] 그리고 도 6은 45℃에서 충방전의 전압범위를 3.0 ~ 4.5V로 율속은 1.0C로 충방전을 진행하였다. 실시예 1과 2는 표면의 높은 Mn조성에 의하여 향상된 열적 안정성을 보이며 45℃의 고온 평가에서 비교예 대비 높은 수명 유지율을 보이는 것을 확인할 수 있다. 자세하게 살펴보면 비교예는 대략 40사이클부터 급격하게 용량이 유지되지 못하고 떨어지는 것을 확인할 수 있으나 실시예 1과 실시예 2는 비교예와 달리 안정적인 용량의 변화를 보이는 것을 확인할 수 있다.
- [0142] 본 발명을 첨부 도면과 기술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

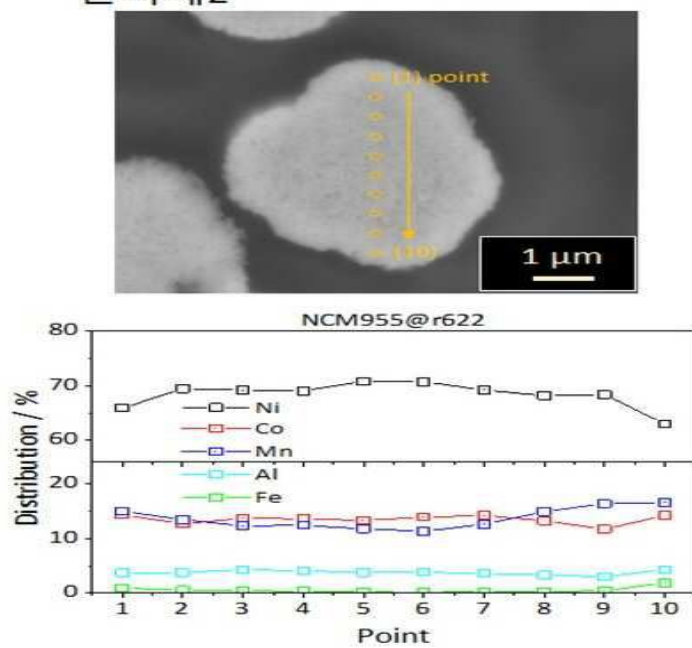
도면1

실시예1

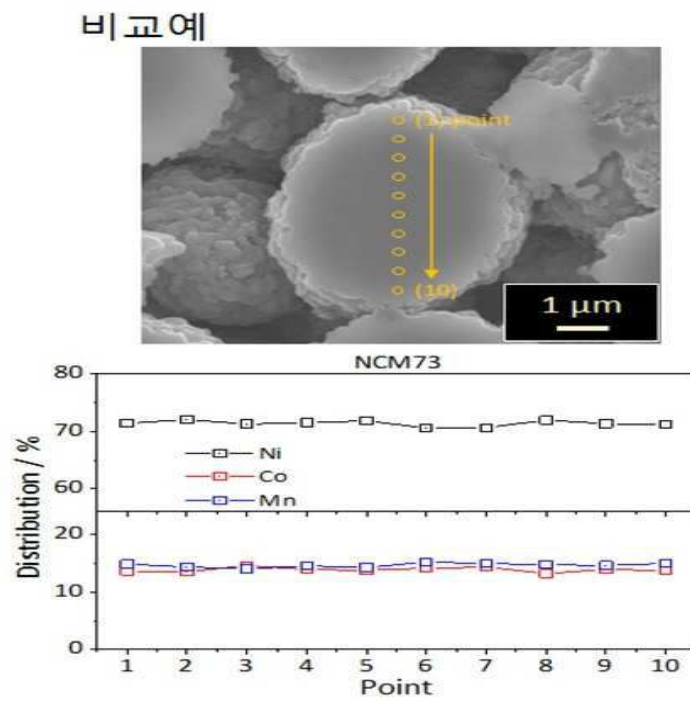


도면2

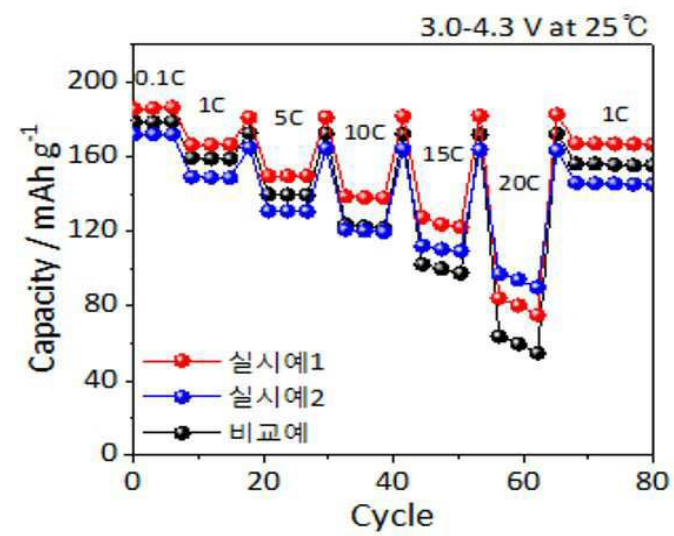
실시예2



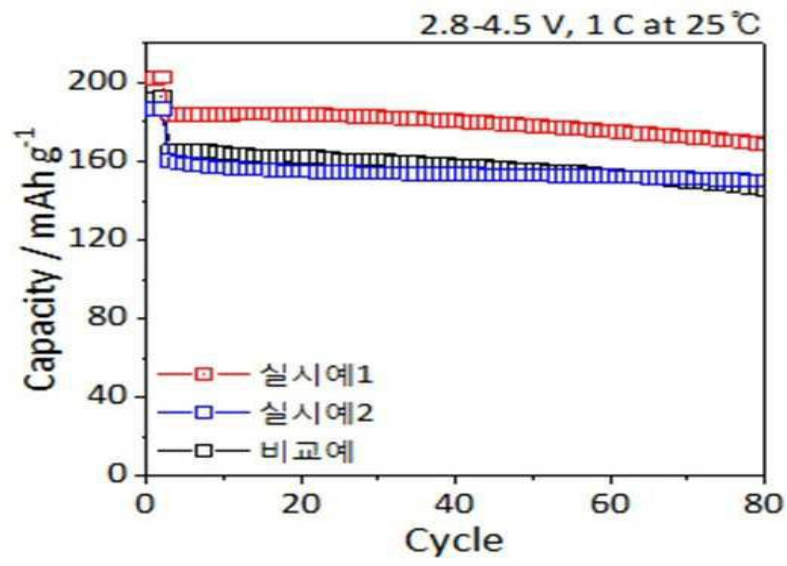
도면3



도면4



도면5



도면6

