



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0017251
(43) 공개일자 2025년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/504 (2025.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/504 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2024-7043056
(22) 출원일자(국제) 2022년11월30일
심사청구일자 2024년12월26일
(85) 번역문제출일자 2024년12월26일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/135490
(87) 국제공개번호 WO 2024/092933
국제공개일자 2024년05월10일
(30) 우선권주장
202211352231.X 2022년10월31일 중국(CN)

(71) 출원인
베이징 이스프링 머티리얼 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
중국 베이징 100160 핑타이 디스트릭트 넘버 188 사우스 포스 링 로드 웨스트 존 18 오브 에이비피 빌딩 21
(72) 발명자
자오, 티엔명
중국, 베이징 100160, 핑타이 디스트릭트, 넘버. 188 사우스 4 링 로드 웨스트, 존 18 오브 에이비피, 빌딩 21
송, 순린
중국, 베이징 100160, 핑타이 디스트릭트, 넘버. 188 사우스 4 링 로드 웨스트, 존 18 오브 에이비피, 빌딩 21
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인(유한) 대아

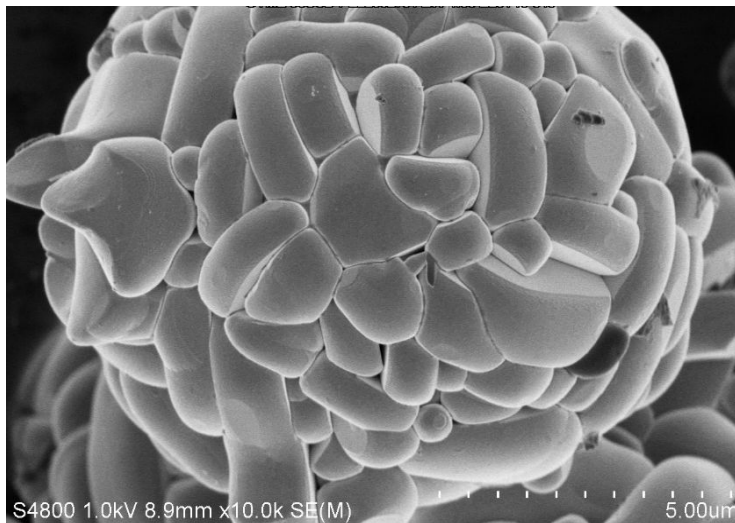
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **응집-유사형 다원계 양극재 및 그 제조방법, 응용, 리튬이온 배터리**

(57) 요약

본 출원은 응집-유사형 다원계 양극재 및 그 제조방법, 응용, 리튬이온 배터리에 관한 것이다. 응집-유사형 다원계 양극재료의 화학식은 $Li_aNi_xCo_yMn_zM_bO_2$ 이며, 여기서 $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y < 0.5$, $0 < z < 0.5$, $0 \leq b < 0.05$ 이며, M은 V, Ta, Cr, La, Al, Ce, Er, Ho, Y, Mg, Sr, Ba, Ra, Zr, Fe, Ca, Zn, B, W, Nb, Cd, Pb, Si, Mo, Cu, Sr 및 Ti 중 적어도 하나이며, 다원계 양극재는 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자이며, 1차 입자는 구형 또는 유사 구형이며, 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 0.9~2.4 μm 이고, 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 5~15 μm 이며, D_L/D_s 의 값 범위는 5~16이다. 응집-유사형 다원계 양극재는 에너지 밀도가 높고, 배율 성능이 좋으며, 사이클 안정성이 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
C01P 2004/03 (2013.01)
C01P 2004/61 (2013.01)
C01P 2006/12 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

리우, 예페이

중국, 베이징 100160, 평타이 디스트릭트, 넘버.
188 사우스 4 링 로드 웨스트, 존 18 오브 에이비
피, 빌딩 21

친, 옌빈

중국, 베이징 100160, 평타이 디스트릭트, 넘버.
188 사우스 4 링 로드 웨스트, 존 18 오브 에이비
피, 빌딩 21

명세서

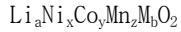
청구범위

청구항 1

응집-유사형 다원계 양극재로서,

상기 다원계 양극재는 하기 식I로 표시되는 구조를 가지며,

[식I]



상기 식I에서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y < 0.5$, $0 < z < 0.5$, $0 \leq b < 0.05$ 이며, M은 V, Ta, Cr, La, Al, Ce, Er, Ho, Y, Mg, Sr, Ba, Ra, Zr, Fe, Ca, Zn, B, W, Nb, Cd, Pb, Si, Mo, Cu, Sr 및 Ti 중 적어도 하나이며,

상기 다원계 양극재는 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자이며, 여기서 상기 1차 입자는 구형 또는 유사 구형이며, 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 $0.9 \sim 2.4 \mu\text{m}$ 이고, 상기 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 이며, D_L/D_s 의 값 범위는 $5 \sim 16$ 인 것을 특징으로 하는 응집-유사형 다원계 양극재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 1차 입자의 입계 및 상기 2차 입자의 표면은 Co가 풍부하고, 상기 1차 입자의 중심의 Co 몰 함량은 K1이고 상기 1차 입자의 입계의 Co 몰 함량은 K2이며 상기 2차 입자의 표면의 Co 몰 함량은 K3인 것으로 정의되고, 여기서 $K2 - K1 \geq 0.5\%$ 이고 바람직하게는 $K2 - K1 \geq 1\%$ 이며, $K3 - K1 \geq 1.5\%$ 이고 바람직하게는 $K3 - K1 \geq 3\%$ 인 응집-유사형 다원계 양극재.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 식I에서,

$1 \leq a \leq 1.1$, $0.0005 \leq b \leq 0.01$ 이며;

및/또는, M은 Mg, W, V, Ti, La, Nb, Si, Al 및 B 중 적어도 하나이며;

및/또는, 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 $1.2 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 이며;

및/또는, 상기 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 $7 \sim 13 \mu\text{m}$ 이며;

및/또는, D_L/D_s 의 값 범위는 $7 \sim 12$ 인 응집-유사형 다원계 양극재.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 응집-유사형 다원계 양극재의 BET 비표면적은 $0.1 \sim 0.4 \text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $0.2 \sim 0.3 \text{m}^2/\text{g}$ 이며;

및/또는, 상기 응집-유사형 다원계 양극재 XRD 테스트(104)의 특징 피크의 반치폭 $\text{FWHM}_{(104)}$ 의 값 범위는 $0.19 \sim 0.23$, 바람직하게는 $0.2 \sim 0.22$ 이며;

및/또는, 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 D_{50} 은 $5 \sim 15 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $7 \sim 13 \mu\text{m}$ 인 응집-유사형 다원계 양극재.

청구항 5

니켈 소스, 제1 코발트 소스, 망간 소스, 착화제 및 침전제를 혼합하여 공침 반응을 수행하여 슬러리를 얻은 후, 상기 슬러리를 차례로 숙성, 압착여과, 세척, 건조하여 니켈-코발트-망간 3원계 전구체를 얻는 단계(1)와, 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체와 리튬 소스를 혼합하여 제1 고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 양극재 공정품을 얻는 단계(2)와,

상기 응집-유사형 양극재 공정품과 제2 코발트 소스를 혼합하여 제2 고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 다원계 양극재를 얻는 단계(3)를 포함하는 것을 특징으로 하는 응집-유사형 다원계 양극재의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

단계(1)에서, 상기 공침 반응의 pH 값은 10~13이며;

및/또는, 상기 공침 반응의 온도가 40~80℃이고, 시간이 5~40h이고, 회전 속도가 300~900rpm이며;

및/또는, 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 BET 비표면적은 7~14m²/g이며;

및/또는, 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 D₅₀은 5~15 μm, 바람직하게는 7~13 μm인 응집-유사형 다원계 양극재의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

단계(2)에서 상기 제1 고온 소결의 온도를 T로 정의하고, T의 값 범위는 하기 식II를 충족하며,

[식II]

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 50 * \lg D_L - 100 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 50 * \lg D_L$$

바람직하게는 T의 값 범위는 하기 식III을 충족하며,

[식III]

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 25 * \lg D_L - 50 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 25 * \lg D_L$$

여기서, C_{Ni}는 상기 니켈 소스, 상기 제1 코발트 소스 및 상기 망간 소스로 구성된 혼합물에서 니켈 원소의 몰백분율이며;

및/또는, 상기 제1 고온 소결의 시간이 10~30h이고, 소결 분위기가 산소 함유 가스에 의해 제공되며;

및/또는, 상기 응집-유사형 양극재 공정품의 D₅₀은 5~15 μm, 바람직하게는 7~13 μm이며;

및/또는, 화학양론비에 따라 계산하면, 상기 리튬 소스의 사용량은 0.9 ≤ [n(Li)]/[n(Ni)+n(Co¹)+n(Mn)] ≤ 1.1, 바람직하게는 1.02 ≤ [n(Li)]/[n(Ni)+n(Co¹)+n(Mn)] ≤ 1.06을 충족하는 응집-유사형 다원계 양극재의 제조방법.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

단계(3)에서 상기 제2 고온 소결의 조건은 온도 200~1000℃, 시간 5~20h, 산소 함유 가스에 의해 제공되는 소결 분위기를 포함하며;

및/또는, 상기 제2 코발트 소스는 산화코발트, 수산화코발트, 옥시수산화코발트, 불화코발트, 수산화제일코발트, 사산화삼코발트, 탄산코발트 및 초산코발트 중에서 선택되는 적어도 하나이고, 바람직하게는

산화코발트, 수산화코발트, 사산화삼코발트, 옥시수산화코발트 및 수산화제일코발트 중 적어도 하나이며;

및/또는, 화학양론비에 따라 계산하면, 상기 제2 코발트 소스의 사용량은 $0.005 \leq [n(\text{Co}^2)]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 0.1$, 바람직하게는 $0.01 \leq [n(\text{Co}^2)]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 0.06$ 을 충족하는 응집-유사형 다원계 양극재의 제조방법.

청구항 9

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

단계(1)에서 상기 혼합의 원료는 첨가제를 더 포함하며; 및/또는, 단계(2)에서 상기 혼합의 원료는 도펀트를 더 포함하며; 및/또는, 단계(3)에서 상기 혼합의 원료는 코팅제를 더 포함하며;

여기서, 상기 첨가제, 상기 도펀트 및 상기 코팅제는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 M를 함유한 화합물 중에서 선택되고, 바람직하게는 M를 함유한 산화물, 불화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염 및 초산염 중에서 선택되는 적어도 하나이며;

바람직하게는, 상기 도펀트는 MgO, WO₃, TiO₂, Nb₂O₅ 및 Al₂O₃ 중에서 선택되는 적어도 하나이며; 및/또는, 상기 코팅제는 V₂O₅, La₂O₃, SiO₂ 및 B₂O₃ 중에서 선택되는 적어도 하나인 응집-유사형 다원계 양극재의 제조방법.

청구항 10

제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 응집-유사형 다원계 양극재.

청구항 11

제1항 내지 제4항 및 제10항 중 어느 한 항에 따른 응집-유사형 다원계 양극재, 또는 제5항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 제조방법의 리튬이온 배터리에서의 응용.

청구항 12

제1항 내지 제4항 및 제10항 중 어느 한 항에 따른 응집-유사형 다원계 양극재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2022년 10월 31일에 제출된 중국 특허 출원 202211352231. X의 우선권을 주장하며, 이 출원의 내용은 인용을 통해 본문에 결합되는 것이다.

[0002] 본 발명은 리튬이온 배터리의 기술분야에 관한 것으로, 구체적으로는 응집-유사형 다원계 양극재 및 그 제조방법과 리튬이온 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 최근 몇 년 동안 에너지 및 환경문제가 점점 더 많은 관심을 받고 있으며, 세계 신에너지 자동차의 발전은 하이브리드로 시작하여 점차 배터리 위주의 시대에 진입했으며 순수 전기차와 플러그인 하이브리드 전기차는 신에너지의 진정한 정책 지원의 주역이 되었다.

[0005] 높은 안전과 긴 항속은 전기차의 발전 추세이다. 전기차의 더 높은 수요를 충족시키기 위해 동력 리튬 배터리는 더 높은 에너지 밀도와 더 나은 사이클 안정성을 가져야 한다. 리튬 배터리의 산업 사슬에서 시장 규모가 가장 크고 생산액이 가장 높은 링크는 당연히 양극재이며, 그 성능은 배터리의 에너지 밀도, 수명, 배율 성능 등을 결정하며, 양극재는 리튬 배터리의 핵심적이고 관건적인 재료가 되었다.

[0006] 3원계 재료는 높은 에너지 밀도, 좋은 사이클 안정성 및 좋은 안전성의 특성을 가지고 있으며, 현재 시장에서 주류의 3원계 재료는 응집 재료와 단결정 재료이며, 응집 재료는 배율 성능이 좋지만 사이클 성능이 약간 떨어지고 단결정 재료는 사이클 성능이 좋지만 입자 치수가 작고 생산 효율이 낮으며 배율 성능이 약간 떨어진다.

[0007] 에너지 밀도가 높고 구조적 안정성이 강한 양극재를 얻기 위해 재료의 에너지 밀도, 배율 성능 및 사이클 안정성을 겸하여 재료 구조를 합리적으로 설계해야 한다.

[0008] 관련기술에서는 3원계 양극재 마이크론급 시트상 단결정 구조 응집체 및 그 제조방법을 개시하고 있는데, 이는 먼저 개선된 화학적 공침법을 사용하여 나노시트로 밀착 적층된 마이크론 구형 전구체를 제조하며, 이 전구체의 D_{50} 크기는 6~8 μm 사이에 있으며; 그 후 상기 전구체를 차례로 적당량의 플럭스 및 리튬염과 충분히 혼합하며; 마지막으로 고온 소결로에서 2단계 고온 소결하여 최종적으로 마이크론급 시트상 단결정 구조 응집체의 3원계 양극재를 얻으며, 이는 단결정 구조와 응집체 구조 양자의 장점을 결합할 수 있지만 시트상 단결정 구조는 내압강도가 낮고 시트상 구조로 형성된 응집체는 규칙적인 구형을 형성하기 어렵고 1차 입자 사이는 밀착하여 축적되기 어렵고 서로 사이의 결합력이 약하고 배터리 전극시트 제조과정에서 과열 및 1차 입자 간 미끄러짐이 발생하기 쉬워 구조가 붕괴되고 사이클 성능이 떨어지며; 또한 시트상 구조로 축적된 응집체의 입계 간극이 크고 입계 및 표면에 연성이 좋은 코팅층이 보호되지 않아 배터리 사이클 과정에서 전해액이 입계를 통해 1차 입자 표면에 쉽게 도달하여 1차 입자가 표면에서 내부로 전해액에 침식되어 사이클 유지율의 저하를 초래한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 기존의 3원계 양극재가 에너지 밀도, 배율 성능 및 사이클 안정성을 겸할 수 없는 문제점을 극복하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 목적을 실현하기 위하여, 본 발명의 제1 측면은 응집-유사형 다원계 양극재를 제공하는 것으로서, 상기 다원계 양극재는 하기 식I로 표시되는 구조를 가지며,

[0013] [식I]

[0014] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$

[0015] 상기 식I에서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y < 0.5$, $0 < z < 0.5$, $0 \leq b < 0.05$ 이며, M은 V, Ta, Cr, La, Al, Ce, Er, Ho, Y, Mg, Sr, Ba, Ra, Zr, Fe, Ca, Zn, B, W, Nb, Cd, Pb, Si, Mo, Cu, Sr 및 Ti 중 적어도 하나이며,

[0016] 상기 다원계 양극재는 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자이며, 여기서 상기 1차 입자는 구형 또는 유사 구형이며, 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 0.9~2.4 μm 이고, 상기 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 5~15 μm 이며, D_L/D_s 의 값 범위는 5~16이다.

[0017] 본 발명의 제2 측면은 응집-유사형 다원계 양극재의 제조방법을 제공하는 것으로서, 상기 제조방법은

[0018] 니켈 소스, 제1 코발트 소스, 망간 소스, 착화제 및 침전제를 혼합하여 공침 반응을 수행하여 슬러리를 얻은 후, 상기 슬러리를 차례로 숙성, 압착여과, 세척, 건조하여 니켈-코발트-망간 3원계 전구체를 얻는 단계(1)와,

[0019] 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체와 리튬 소스를 혼합하여 제1 고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 양극재 공정품을 얻는 단계(2)와,

[0020] 상기 응집-유사형 양극재 공정품과 제2 코발트 소스를 혼합하여 제2 고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 다원계 양극재를 얻는 단계(3)를 포함한다.

[0021] 본 발명의 제3 측면은 제2 측면에 따른 제조방법으로 제조된 응집-유사형 다원계 양극재를 제공한다.

[0022] 본 발명의 제4 측면은 제1 측면 또는 제3 측면에 따른 응집-유사형 다원계 양극재, 또는 제2 측면에 따른 제조방법의 리튬이온 배터리에서의 응용을 제공한다.

[0023] 본 발명의 제5 측면은 제1 측면 또는 제3 측면에 따른 응집-유사형 다원계 양극재를 포함하는 리튬이온 배터리를 제공한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명은 상술한 기술안을 통해 아래와 같은 이점을 가진다.
- [0026] 1. 선행기술의 응집형 3원계 양극재의 1차 입자의 입자 크기는 일반적으로 0.2~0.6 μm인 반면, 본 발명에서 제공하는 응집-유사형 다원계 양극재는 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자이며; 여기서, 1차 입자는 구형 또는 유사 구형이며, 그 축적이 더욱 밀착되어 서로 간의 결합력이 강하고, 다짐 밀도가 높으며, 형성된 2차 입자도 구형 또는 구형이며, 본 발명에서 1차 입자 및 2차 입자의 형태적 특징은 배터리의 에너지 밀도 및 사이클 성능을 향상시키는데 유리하며; 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 0.9~2.4 μm로 단결정형 3원계 양극재의 크기에 비교적 가깝다.
- [0027] 기존의 응집형 3원계 양극재는 전극시트 제조과정에서 쉽게 파열되고, 사이클 과정에서 입자의 팽창 및 수축으로 인해 1차 입자 사이가 쉽게 분리되어 재료구조를 손상시켜 전기적 성능이 저하된다. 본 발명에서 제공하는 응집-유사형 다원계 양극재는 응집형 재료의 결합을 보완할 수 있고, 압축저항 성능이 더욱 강하며, 파열 및 사이클 과정에서의 1차 입자가 서로 분리되는 상황이 발생하더라도 분리 후의 1차 입자의 성능은 여전히 단결정형 재료와 유사하며, 양극재의 사이클 과정에서의 전기적 성능이 안정되도록 보장할 수 있다.
- [0028] 2. 본 발명에서 제공하는 응집-유사형 다원계 양극재는 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)가 5~15 μm로 응집형 재료에 가깝고 단결정형 재료의 1차 입자보다 크며, 전극시트를 제조한 후에 단결정형 재료보다 입자 간의 결합이 밀착하고, 배율 성능이 더 좋으며, 더 적은 도전재와 바인더가 필요하며, 활물질의 비율을 높이는데 유리하고, 전극시트의 다짐 밀도가 더 크며, 배터리의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0029] 3. 본 발명에서 제공하는 응집-유사형 다원계 양극재는 1차 입자의 입계 및 2차 입자의 표면은 Co가 풍부하고, 상기 1차 입자의 중심의 Co 몰 함량은 K1이고 상기 1차 입자의 입계의 Co 몰 함량은 K2이며 상기 2차 입자의 표면의 Co 몰 함량은 K3인 것으로 정의되고, 여기서 K2-K1 ≥ 0.5%이고 K3-K1 ≥ 1.5%이다. 본 발명의 다원계 양극재는 1차 입자가 비교적 크기 때문에 1차 입자 사이의 입계 간극이 비교적 크며, 응집-유사형 양극재 공정품은 연성이 강한 코발트 함유 화합물을 코팅한 후 고온 소결을 거치며, 코발트 원소는 2차 입자의 표면에 코팅될 수 있을 뿐만 아니라 1차 입자 입계를 따라 2차 입자 내부로 들어갈 수 있으며, 1차 입자 사이의 계면에 풍부하게 집중되어 1차 입자와 2차 입자가 동시에 코발트 원소 코팅되는 목적을 실현하며, 얻어진 다원계 양극재는 전극시트의 제조 및 사이클 과정에서 2차 입자가 파쇄되거나 전해액이 입계를 통해 1차 입자의 표면에 도달하는 경우 노출된 1차 입자의 표면은 여전히 코팅층으로 보호되어 재료의 구조적 안정성을 향상시키고 전해액의 침식을 억제하며 사이클 안정성 및 안전성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도1은 본 발명의 실시예1에서 제조된 응집-유사형 다원계 양극재의 SEM 이미지이다.
- 도2는 본 발명의 비교예1에서 제조된 양극재의 SEM 이미지이다.
- 도3은 본 발명의 비교예2에서 제조된 양극재의 SEM 이미지이다.
- 도4는 본 발명의 실시예1 및 비교예1, 비교예2에서 제조된 양극재의 1C 배율에서의 사이클 성능 다이어그램이며, 여기서 테스트 온도는 45℃, 전압 범위는 3.0~4.3V이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 명세서에 개시된 범위의 엔드 포인트와 임의의 값은 모두 정확한 범위 또는 값에 제한되지 않으며, 이러한 범위 또는 값은 이러한 범위 또는 값에 가까운 값을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 수치범위의 경우 각 범위의 엔드 포인트 값 사이, 각 범위의 엔드 포인트 값과 개별적인 포인트 값 사이, 및 개별적인 포인트 값 사이는 서로 조합하여 하나 이상의 새로운 수치범위를 얻을 수 있으며, 이러한 수치범위는 본 명세서에서 구체적으로 개시된 것으로 간주되어야 한다.

- [0033] 본 발명에서 '제1'과 '제2'는 명확한 설명이 없는 한 모두 선후순서를 나타내지 않고, 각 재료 또는 작업에 대한 제한적인 역할도 하지 않으며, 각 재료 또는 작업을 구분하기 위한 것일 뿐이며, 예를 들어 '제1 코발트 소스'와 '제2 코발트 소스' 중의 '제1'과 '제2'는 동일한 코발트 소스가 아님을 나타내도록 구분하기 위한 것이며; '제1 고온 소결'과 '제2 고온 소결' 중의 '제1'과 '제2'는 동일한 고온 소결 작업이 아님을 나타내도록 구분하기 위한 것이다.
- [0034] 본 발명의 제1 측면은 응집-유사형 다원계 양극재를 제공하는 것으로, 상기 다원계 양극재는 하기 식I로 표시되는 구조를 가지며,
- [0035] [식I]
- [0036] $Li_aNi_xCo_yMn_zM_bO_2$
- [0037] 상기 식I에서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y < 0.5$, $0 < z < 0.5$, $0 \leq b < 0.05$ 이며, M은 V, Ta, Cr, La, Al, Ce, Er, Ho, Y, Mg, Sr, Ba, Ra, Zr, Fe, Ca, Zn, B, W, Nb, Cd, Pb, Si, Mo, Cu, Sr 및 Ti 중 적어도 하나이며,
- [0038] 상기 다원계 양극재는 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자이며, 여기서 상기 1차 입자는 구형 또는 유사 구형이며, 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 $0.9 \sim 2.4 \mu m$ 이고, 상기 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 $5 \sim 15 \mu m$ 이며, D_L/D_s 의 값 범위는 $5 \sim 16$ 이다.
- [0039] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 응집-유사형 다원계 양극재는 1차 입자 및 2차 입자의 크기를 제어하고 D_L/D_s 의 값 범위를 결합하여, 형성된 다원계 양극재가 응집-유사형을 형성하도록 하며, 이는 단결정형 재료와 응집형 재료의 우수한 성능을 겸비할 수 있고, 양극재의 높은 에너지 밀도, 배율 성능 및 사이클 안정성을 겸할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 응집-유사형 다원계 양극재는 구형 또는 유사 구형의 형태를 갖는다. 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 형태는 주사전자현미경(SEM)으로 특성화하여 얻는다.
- [0041] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 1차 입자의 입계 및 상기 2차 입자의 표면은 Co가 풍부하고, 상기 1차 입자의 중심의 Co 몰 함량은 K1이고 상기 1차 입자의 입계의 Co 몰 함량은 K2이며 상기 2차 입자의 표면의 Co 몰 함량은 K3인 것으로 정의되고, 여기서 $K2 - K1 \geq 0.5\%$ 이고 바람직하게는 $K2 - K1 \geq 1\%$ 이며, $K3 - K1 \geq 1.5\%$ 이고 바람직하게는 $K3 - K1 \geq 3\%$ 이다. 여기서, 상기 1차 입자의 중심에서의 '중심'은 정중심이 아니라 1차 입자의 입계 및 2차 입자의 표면을 제외한 다른 주체부분을 말한다.
- [0042] 상술한 바람직한 실시형태를 사용하면 입계 및 2차 입자 표면에 균일한 코팅층을 형성하고 리튬이온의 이동도를 향상시키며 전해액 침식을 억제하고 배율 및 사이클 성능을 향상시키는데 유리하다.
- [0043] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 식I에서 $1 \leq a \leq 1.1$, $0.0005 \leq b \leq 0.01$ 이다.
- [0044] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 M은 Mg, W, V, Ti, La, Nb, Si, Al 및 B 중 적어도 하나이다.
- [0045] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 $1.2 \sim 1.8 \mu m$ 이다.
- [0046] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 $7 \sim 13 \mu m$ 이다.
- [0047] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 D_L/D_s 의 값 범위는 $7 \sim 12$ 이다.
- [0048] 상술한 바람직한 실시형태를 이용하여 D_s 를 $1.2 \sim 1.8 \mu m$ 로 설정하고, D_s 가 $1.8 \mu m$ 보다 크면 1차 입자가 커서 재료 배율 성능이 저하되고 제품 성능이 단결정 재료로의 경향이 있으며, D_s 가 $1.2 \mu m$ 보다 작으면 1차 입자가 작아 구조적 안정성이 좋지 않고 사이클 성능이 저하되며 제품 성능이 응집 재료로의 경향이 있으며; 상술한 바람직한 실시형태를 이용하여 D_L 를 $7 \sim 13 \mu m$ 로 설정하고, D_L 가 $13 \mu m$ 보다 크면 2차 입자가 크게 되어 리튬이온 이동도가 저하되고 배율이 떨어지며, D_L 가 $7 \mu m$ 보다 작으면 2차 입자가 작고 다짐 밀도가 낮아 에너지 밀도가 저하되고 사이클이 떨어지게 되며; 상술한 바람직한 실시형태를 이용하여 D_L/D_s 의 값 범위를 $7 \sim 12$ 로 설정하고, D_L/D_s 가 12보다 크면 2차 입자 중의 1차 입자가 많아 더 많은 입계를 형성하고 재료의 압축저항 성능이 저하되며 제품 성능은 응집체로의 경향이 있고 전극시트는 제조과정에서 쉽게 파열되며, D_L/D_s 가 7보다 작으면 2차 입자 중의 1차 입자가 적어 형성된 입계도 적고 전해액과 양극재의 접촉면적이 비교적 작으며 재료 용량이 저하된다.

- [0049] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)와 상기 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 주사전자현미경(SEM)으로 측정되며, 입자 크기는 임의의 그래픽 분석 소프트웨어 또는 수동 측정으로 얻을 수 있으며, 임의의 통계 소프트웨어에서 데이터 통계 결과를 얻을 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 1차 입자의 입계 및 상기 2차 입자의 표면은 Co가 풍부하다. 바람직하게는, 상기 응집-유사형 다원계 양극재에서 코팅에 사용되는 Co의 함량이 같을 때 D_L/D_s 가 클수록 상기 1차 입자의 입계의 Co 함량이 낮아지고 상기 2차 입자의 표면의 Co 함량이 높아지며; D_L/D_s 가 작을수록 상기 1차 입자의 입계의 Co 함량이 높아지고 상기 2차 입자의 표면의 Co 함량이 낮아진다.
- [0051] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 BET 비표면적은 $0.1\sim 0.4\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $0.2\sim 0.3\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 BET 비표면적은 Micromeritics사의 Tristar 3020 모델의 비표면 측정기로 테스트하여 얻는다.
- [0052] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 응집-유사형 다원계 양극재 XRD 테스트(104)의 특징 피크의 반치폭 $\text{FWHM}_{(104)}$ 의 값 범위는 $0.19\sim 0.23$, 바람직하게는 $0.2\sim 0.22$ 이다. 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 반치폭 $\text{FWHM}_{(104)}$ 은 일본 Rigaku사의 Smart Lab 9KW 모델의 X선 회절 측정기로 테스트하여 얻으며, 반치폭 $\text{FWHM}_{(104)}$ 은 구체적으로 상기 응집-유사형 다원계 양극재(104) 결정면의 반치폭을 의미하며, 상술한 값 범위는 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 XRD에 의해 특성화된 성능이 단결정의 성질을 가지고 있음을 나타낸다.
- [0053] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 D_{50} 은 $5\sim 15\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 $7\sim 13\ \mu\text{m}$ 이다. 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 D_{50} 은 레이저 입도 측정기로 테스트하여 얻는다.
- [0054] 본 발명의 제2 측면은 응집-유사형 다원계 양극재의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 제조방법은
- [0055] 니켈 소스, 제1 코발트 소스, 망간 소스, 착화제 및 침전제를 혼합하여 공침 반응을 수행하여 슬러리를 얻은 후, 상기 슬러리를 차례로 숙성, 압착여과, 세척, 건조하여 니켈-코발트-망간 3원계 전구체를 얻는 단계(1)와,
- [0056] 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체와 리튬 소스를 혼합하여 제1 고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 양극재 공정품을 얻는 단계(2)와,
- [0057] 상기 응집-유사형 양극재 공정품과 제2 코발트 소스를 혼합하여 제2 고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 다원계 양극재를 얻는 단계(3)를 포함한다.
- [0058] 여기서 설명해야 할 것은, 본 발명에서는 제1 코발트 소스에 의해 도입된 코발트는 Co^1 로 표시되고, 제2 코발트 소스에 의해 도입된 코발트는 Co^2 로 표시되어 구별을 나타낸다.
- [0059] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(1)에서 상기 공침 반응의 pH 값은 $10\sim 13$ 이다. 상기 공침 반응의 pH 값이 높으면 얻어진 1차 침유가 가늘고 전구체의 BET가 크며 후속 소결시 용합이 용이하여 1차 입자가 큰 양극재를 형성하기 쉽고; 반대로 상기 공침 반응의 pH 값이 낮으면 얻어진 1차 침유가 굵고 전구체의 BET가 작으며 후속 소결시 용합이 용이하지 않아 1차 입자가 작은 양극재를 형성하기 쉽다.
- [0060] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(1)에서 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 BET 비표면적은 $7\sim 14\text{m}^2/\text{g}$ 이다.
- [0061] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(1)에서 상기 공침 반응의 조건은 온도 $40\sim 80^\circ\text{C}$, 시간 $5\sim 40\text{h}$, 회전 속도 $300\sim 900\text{rpm}$ 을 더 포함한다.
- [0062] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(1)에서 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 D_{50} 은 $5\sim 15\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 $7\sim 13\ \mu\text{m}$ 이다.
- [0063] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(1)에서 상기 니켈 소스, 상기 제1 코발트 소스 및 상기 망간 소스는 각각 독립적으로 황산염, 염화염, 질산염 및 초산염 중에서 선택되는 적어도 하나이며, 예를 들어 상기 니켈 소스는 황산니켈, 염화니켈, 질산니켈 및 초산니켈 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있고; 상기 제1 코발트 소스는 황산코발트, 염화코발트, 질산코발트 및 초산코발트 중에서 선택되는 적어도 하나일 수

있으며; 상기 망간 소스는 황산망간, 염화망간, 질산망간 및 초산망간 중에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0064] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(1)에서 상기 혼합의 단계는 상기 니켈 소스, 상기 제1 코발트 소스 및 상기 망간 소스를 포함하는 혼합염 수용액, 상기 착화제 및 침전제를 병류 유동 방식으로 반응기에 유입시키는 단계를 포함한다. 보다 바람직하게는, 상기 혼합염 수용액의 농도는 2~3mol/L이다. 상기 혼합염 수용액은 시장에서 구매하여 얻을 수 있고, 본 분야의 통상적인 방법에 따라 제조하여 얻을 수도 있으며, 이에 대해 특별히 제한하지 않는다. 더 바람직하게는, 상기 혼합은 불활성 가스의 보호 하에 수행된다.

[0065] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(1)에서 상기 침전제는 본 분야에서 공지된 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 제조에 적합한 침전제일 수 있으며, 이에 대해 특별히 제한하지 않으며, 이는 모두 본 발명의 목적을 어느 정도 실현할 수 있다. 바람직하게는, 상기 침전제는 수산화나트륨 및/또는 수산화칼륨 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 상기 침전제는 침전제 수용액의 형태로 제공되며, 여기서 상기 침전제 수용액의 농도는 5~10mol/L이다.

[0066] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(1)에서 상기 착화제는 본 분야에서 공지된 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 제조에 적합한 착화제일 수 있으며, 이에 대해 특별히 제한하지 않으며, 이는 모두 본 발명의 목적을 어느 정도 실현할 수 있다. 바람직하게는, 상기 착화제는 암모니아수, 에틸렌디아민4아세트산2나트륨(Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt), 질산암모늄, 염화암모늄 및 황산암모늄 중에서 선택되는 적어도 하나이다. 보다 바람직하게는, 상기 착화제는 착화제 수용액의 형태로 제공되며, 여기서 상기 착화제 수용액의 질량 분율은 20~30%이다.

[0067] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(1)에서 상기 침전제 및 상기 착화제의 사용량에 대해 특별히 제한하지 않으며, 침전제의 사용량 및 착화제의 사용량은 공침 반응이 전구체의 성장 요구 사항을 충족하기만 하면 된다.

[0068] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(1)에서 상기 숙성, 압착여과, 세척 및 건조는 당업자에게 잘 알려진 통상적인 방법으로 수행할 수 있으며, 이에 대해 특별히 제한하지 않는다.

[0069] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(2)에서 상기 제1 고온 소결의 온도를 T로 정의하고, T의 값 범위는 하기 식II를 충족하며,

[0070] [식II]

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 50 * \lg D_L - 100 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 50 * \lg D_L$$

[0071]

[0072] 바람직하게는 T의 값 범위는 하기 식III을 충족하며,

[0073] [식III]

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 25 * \lg D_L - 50 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 25 * \lg D_L$$

[0074]

[0075] 여기서, C_{Ni}는 상기 니켈 소스, 상기 제1 코발트 소스 및 상기 망간 소스로 구성된 혼합물에서 니켈 원소의 몰 백분율이며, D_L의 정의 및 값 범위는 위의 내용을 참조하여 선택할 수 있으며, 여기서는 반복하지 않는다.

[0077] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(2)에서 상기 제1 고온 소결의 온도가 높으면 D_L/D_S가 작고; 상기 제1 고온 소결의 온도가 낮으면 D_L/D_S가 크다.

[0078] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(2)에서 상기 제1 고온 소결의 조건은 시간 10~30h, 산소 함유 가스에 의해 제공되는 소결 분위기를 더 포함한다. 바람직하게는, 상기 산소 함유 가스 중의 산소 함량은 1~100vol%이다.

[0079] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(2)에서 상기 응집-유사형 양극재 공정품의 D₅₀은 5~15 μm, 바람직하게는 7~13 μm이다.

- [0080] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 D₅₀과 상기 응집-유사형 양극재 공정품의 D₅₀은 레이저 입도 측정기로 테스트하여 얻는다.
- [0081] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(2)에서 화학양론비에 따라 계산하면, 상기 리튬 소스의 사용량은 $0.9 \leq [n(\text{Li})]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 1.1$, 바람직하게는 $1.02 \leq [n(\text{Li})]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 1.06$ 을 충족한다.
- [0082] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(2)에서 상기 리튬 소스는 본 분야에서 공지된 양극재의 제조에 적합한 리튬 소스일 수 있으며, 이에 대해 특별히 제한하지 않으며, 이는 모두 본 발명의 목적을 어느 정도 실현할 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬 소스는 탄산리튬, 수산화리튬, 산화리튬 및 초산리튬 중에서 선택되는 적어도 하나이다.
- [0083] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(2)에서 상기 과쇄, 체질처리는 당업자에게 잘 알려진 통상적인 방법으로 수행할 수 있으며, 이에 대해 특별히 제한하지 않으며, D₅₀이 위의 요구 사항을 충족하는 응집-유사형 양극재 공정품을 얻을 수 있기만 하면 된다.
- [0084] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(3)에서 제2 고온 소결의 조건은 온도 200~1000℃, 시간 5~20h, 산소 함유 가스에 의해 제공되는 소결 분위기를 포함한다. 바람직하게는, 상기 산소 함유 가스 중의 산소 함량은 1~100vol%이다.
- [0085] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(3)에서 상기 제2 코발트 소스는 산화코발트, 수산화코발트, 옥시수산화코발트(CoOOH), 불화코발트, 수산화제일코발트, 사산화삼코발트, 탄산코발트 및 초산코발트 중에서 선택되는 적어도 하나이고, 바람직하게는 산화코발트, 수산화코발트, 사산화삼코발트, 옥시수산화코발트(CoOOH) 및 수산화제일코발트 중 적어도 하나이다. 상술한 바람직한 실시형태를 사용하면 균일한 코팅을 실현하고 표면의 잔류 알칼리를 제어하는데 유리하다.
- [0086] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(3)에서 화학양론비에 따라 계산하면, 상기 제2 코발트 소스의 사용량은 $0.005 \leq [n(\text{Co}^2)]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 0.1$, 바람직하게는 $0.01 \leq [n(\text{Co}^2)]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 0.06$ 을 충족한다.
- [0087] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 제1 코발트 소스와 상기 제2 코발트 소스의 사용량은 상기 응집-유사형 다원계 양극재 중 Co의 총 함량이 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=x:y:z$ 을 충족하도록 하며, 여기서 $n(\text{Co})=n(\text{Co}^1)+n(\text{Co}^2)$, x, y, z의 값은 위의 내용을 참조하여 정의하고 선택할 수 있으며, 여기서는 반복하지 않는다.
- [0088] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(3)에서 상기 응집-유사형 다원계 양극재의 D₅₀은 5~15 μm, 바람직하게는 7~13 μm이다.
- [0089] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 단계(3)에서 상기 과쇄, 체질처리는 당업자에게 잘 알려진 통상적인 방법으로 수행할 수 있으며, 이에 대해 특별히 제한하지 않으며, D₅₀이 위의 요구 사항을 충족하는 응집-유사형 다원계 양극재를 얻을 수 있기만 하면 된다.
- [0090] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(1)에서 상기 혼합의 원료는 첨가제를 더 포함한다.
- [0091] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(2)에서 상기 혼합의 원료는 도펀트를 더 포함한다.
- [0092] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 단계(3)에서 상기 혼합의 원료는 코팅제를 더 포함한다.
- [0093] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 첨가제, 상기 도펀트 및 상기 코팅제는 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 M를 함유한 화합물 중에서 선택되고, 바람직하게는 M를 함유한 산화물, 불화물, 수산화물, 옥시수산화물, 탄산염, 질산염, 황산염 및 초산염 중에서 선택되는 적어도 하나이다.
- [0094] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 도펀트는 MgO, WO₃, TiO₂, Nb₂O₅ 및 Al₂O₃ 중에서 선택되는 적어도 하나이다.
- [0095] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 코팅제는 V₂O₅, La₂O₃, SiO₂ 및 B₂O₃ 중에서 선택되는 적어도

하나이다.

- [0096] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 첨가제의 사용량은 Ni, Co 및 Mn의 총 몰량에 대한 M 원소로 계산된 상기 첨가제의 몰 분율이 0.01%~3%임을 충족한다.
- [0097] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 도펀트의 사용량은 Ni, Co 및 Mn의 총 몰량에 대한 M 원소로 계산된 상기 도펀트의 몰 분율이 0.01%~3%임을 충족한다.
- [0098] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 바람직하게는 상기 코팅제의 사용량은 Ni, Co 및 Mn의 총 몰량에 대한 M 원소로 계산된 상기 코팅제의 몰 분율이 0.01%~3%임을 충족한다.
- [0099] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 첨가제, 상기 도펀트 및 상기 코팅제의 총사용량은 얻어진 다원계 양극재에서 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn}):n(\text{M})=x:y:z:b$ 가 되도록 하며, 여기서 x, y, z, b의 값은 위의 내용을 참조하여 정의하고 선택할 수 있으며, 여기서는 반복하지 않는다.
- [0100] 본 발명의 일부 실시형태에 따르면, 상기 제조방법에 의해 제조된 응집-유사형 다원계 양극재는 하기 식I로 표시되는 구조를 가지며,
- [0101] [식I]
- [0102] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$
- [0103] 상기 식I에서, $0.9 \leq a \leq 1.1$, $0.5 \leq x < 1$, $0 < y < 0.5$, $0 < z < 0.5$, $0 \leq b < 0.05$ 이며, M은 V, Ta, Cr, La, Al, Ce, Er, Ho, Y, Mg, Sr, Ba, Ra, Zr, Fe, Ca, Zn, B, W, Nb, Cd, Pb, Si, Mo, Cu, Sr 및 Ti 중 적어도 하나이며,
- [0104] 상기 다원계 양극재는 1차 입자가 응집하여 형성된 2차 입자이며, 여기서 상기 1차 입자는 구형 또는 유사 구형이며, 상기 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s)는 $0.9 \sim 2.4 \mu\text{m}$ 이며, 상기 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)는 $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 이며, D_L/D_s 의 값 범위는 5~16이다.
- [0105] 본 발명의 제3 측면은 제2 측면에 따른 제조방법에 의해 제조된 응집-유사형 다원계 양극재를 제공한다.
- [0106] 본 발명의 제4 측면은 제1 측면 또는 제3 측면에 따른 응집-유사형 다원계 양극재, 또는 제2 측면에 따른 제조방법의 리튬이온 배터리에서의 응용을 제공한다.
- [0107] 본 발명의 제5 측면은 제1 측면 또는 제3 측면에 따른 응집-유사형 다원계 양극재를 포함하는 리튬이온 배터리를 제공한다.
- [0108] 본 발명은 실시예에 의해 아래에 자세히 설명된다. 아래 실시예 및 비교예에서 특별한 설명이 없는 한 모든 원료는 모두 시판품이다.
- [0109] 특별한 설명이 없는 한, 실온은 $25 \pm 2^\circ \text{C}$ 를 의미한다.
- [0110] 아래 실시예 및 비교예에서 관련 매개변수는 아래 방법으로 테스트하여 얻는다.
- [0111] (1) 형태 테스트: 일본 히타치 HITACHI사의 S-4800 모델의 주사전자현미경 테스트를 통해 얻는다.
- [0112] (2) BET 테스트: Micromeritics사의 Tristar 3020 모델의 비표면 측정기 테스트를 통해 얻는다.
- [0113] (3) XRD 테스트: 일본 Rigaku사의 Smart Lab 9KW 모델의 X선 회절장치 테스트를 통해 얻는다.
- [0114] (4) D_{50} 입도 측정: Marvern사의 Hydro 2000mu 모델의 레이저 입도 측정기 테스트를 통해 얻는다.
- [0115] (5) 전기화학적 성능 테스트
- [0116] 아래 실시예 및 비교예에서, 다원계 양극재의 전기화학적 성능은 2025형 버튼 배터리를 사용하여 테스트한다.
- [0117] 2025형 버튼 배터리의 제조과정은 아래와 같다.
- [0118] 전극시트 제조: 다원계 양극재, 아세틸렌 블랙 및 폴리비닐리덴 디플루오리드(PVDF)를 95:3:2의 질량비에 따라 적정량의 N-메틸피롤리돈(NMP)과 충분히 혼합하여 균일한 슬러리를 형성하고, 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하여 120°C 에서 12시간 동안 건조시킨 후, 100MPa의 압력으로 타발성형하여 직경 12mm, 두께 $120 \mu\text{m}$ 의 양극시트를 제조하며, 여기서 상기 다원계 양극재의 하중량은 $15 \sim 16 \text{mg}/\text{cm}^2$ 이다.

- [0119] 배터리 조립: 수분 함량과 산소 함량이 모두 5ppm 미만인 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스 내에서, 양극시트, 분리막, 음극시트 및 전해액을 2025형 버튼 배터리로 조립한 후 6시간 동안 방치한다. 여기서, 음극시트는 직경 17mm, 두께 1mm의 금속 리튬 시트를 사용하고; 분리막은 두께 25 μm 의 폴리에틸렌 다공질막(Celgard 2325)을 사용하며; 전해액은 1mol/L LiPF_6 을 포함하는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)의 등량 혼합액이다.
- [0120] 전기화학적 성능 테스트:
- [0121] 아래 실시예 및 비교예에서, 심천 NEWARE 배터리 테스트 시스템을 사용하여 2025형 버튼 배터리의 전기화학적 성능을 테스트했으며, 0.1C의 충방전 전류밀도는 200mA/g이다.
- [0122] 충방전 전압 구간을 3.0~4.3V로 제어하고, 실온에서 버튼 배터리를 0.1C하에서 충방전 테스트하여 다원계 양극재의 첫회 충방전 비용량과 첫회 충방전 효율을 평가한다.
- [0123] 사이클 성능 테스트: 충방전 전압 구간을 3.0~4.3V로 제어하고, 일정온도 45℃에서 버튼 배터리를 0.1C하에서 2회 충방전 사이클을 수행한 후, 1C하에서 80회 충방전 사이클을 수행하여 다원계 양극재의 고온 용량 유지율을 평가한다.
- [0124] 배율 성능 테스트: 충방전 전압 구간을 3.0~4.3V로 제어하고, 실온에서 버튼 배터리를 0.1C하에서 2회 충방전 사이클을 수행한 후, 0.2C, 0.33C, 0.5C 및 1C하에서 각각 1회 충방전 사이클을 수행하여 0.1C 첫회 방전 비용량 대 1C 방전 비용량의 비율로 다원계 양극재의 배율 성능을 평가한다. 여기서, 0.1C 첫회 방전 비용량은 버튼 배터리의 제1회 사이클의 방전 비용량이고, 1C 방전 비용량은 버튼 배터리의 제6회 사이클의 방전 비용량이다.
- [0126] 실시예1
- [0127] (1) 니켈 소스, 제1 코발트 소스, 망간 소스, 착화제 및 침전제를 혼합하여 공침 반응을 수행하여 슬러리를 얻은 후, 이 슬러리를 차례로 숙성, 압착여과, 세척, 건조하여 니켈-코발트-망간 3원계 전구체를 얻으며, 여기서,
- [0128] 니켈 소스는 황산니켈이고; 제1 코발트 소스는 황산코발트이고; 망간 소스는 황산망간이고; 착화제는 착화제 수용액의 형태로 제공되며, 이는 질량 분율이 25%인 암모니아수이고; 침전제는 침전제 수용액의 형태로 제공되며, 이는 8mol/L의 NaOH 수용액이다.
- [0129] 혼합의 단계는 구체적으로 질소의 보호 하에서 상기 니켈 소스, 제1 코발트 소스, 망간 소스를 포함하는 수용액, 착화제 수용액 및 침전제 수용액을 병류 유동 방식으로 반응기에 유입시키는 것이며, 여기서 $\text{Ni}:\text{Co}^1:\text{Mn}$ 의 몰비는 표1과 같다.
- [0130] 공침 반응의 조건은 온도 60℃, 시간 20h, 회전 속도 800rpm을 포함하며, 공침 반응의 pH 값은 표1과 같다.
- [0131] 얻어진 니켈-코발트-망간 3원계 전구체의 화학식 조성, BET 및 D_{50} 은 표2와 같다.
- [0132] (2) 니켈-코발트-망간 3원계 전구체를 리튬 소스 및 도펀트와 혼합하여 제1 고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 양극재 공정품을 얻으며, 여기서,
- [0133] 리튬 소스는 수산화리튬이며; 도펀트의 종류와 각 원료의 사용량 몰비는 표1과 같다.
- [0134] 제1 고온 소결의 조건은 시간 18h, 산소 가스에 의해 제공되는 소결 분위기를 포함하고; 제1 고온 소결의 온도는 표1과 같으며; 파쇄, 체질처리를 수행하기 전에, 제1 고온 소결의 생성물을 실온으로 자연 냉각시킨다.
- [0135] 얻어진 응집-유사형 양극재 공정품의 화학식 조성 및 D_{50} 은 표2와 같다.
- [0136] (3) 응집-유사형 양극재 공정품을 제2 코발트 소스와 혼합하여 제2고온 소결을 수행하고, 차례로 파쇄, 체질처리를 수행하여 응집-유사형 다원계 양극재를 얻으며, 여기서,
- [0137] 제2 코발트 소스의 종류와 각 원료의 사용량 몰비는 표1과 같다.
- [0138] 제2 고온 소결의 조건은 온도 720℃, 시간 10h, 산소 가스에 의해 제공되는 소결 분위기를 포함하며; 파쇄, 체질처리를 수행하기 전에, 제2 고온 소결의 생성물을 실온으로 자연 냉각시킨다.

[0139] 얻어진 응집-유사형 다원계 양극재의 화학식 조성 및 D₅₀은 표2와 같다.

[0141] 실시예2~5

[0142] 실시예1의 방법에 따라 응집-유사형 다원계 양극재를 제조하여 얻되, 차이점은 사용된 원료와 공정 매개변수가 다른 것으로서 구체적으로는 표1과 같으며, 그외는 모두 실시예1과 동일하다. 여기서, 각 생성물의 화학식 조성 및 특성 매개변수 테스트 데이터는 표2와 같다.

[0144] 비교예1

[0145] 실시예1의 방법에 따라 양극재를 제조하여 얻되, 차이점은 단계(1)에서 공침 반응의 pH 값이 11.2이고 단계(2)에서 제1 고온 소결의 온도가 790° C인 것이며, 그외는 모두 실시예1과 동일하다. 여기서, 각 생성물의 화학식 조성 및 특성 매개변수 테스트 데이터는 표2와 같다.

[0147] 비교예2

[0148] 실시예1의 방법에 따라 양극재를 제조하여 얻되, 차이점은 단계(1)에서 공침 반응의 pH 값이 13.2이고 단계(2)에서 제1 고온 소결의 온도가 970° C인 것이며, 그외는 모두 실시예1과 동일하다. 여기서, 각 생성물의 화학식 조성 및 특성 매개변수 테스트 데이터는 표2와 같다.

[0150] 비교예3

[0151] 실시예1의 방법에 따라 직접 응집-유사형 양극재 공정품을 양극재로 하되, 차이점은 단계(3)을 수행하지 않는 것이며, 그외는 모두 실시예 1과 동일하다. 여기서, 각 생성물의 화학식 조성 및 특성 매개변수 테스트 데이터는 표2와 같다.

표 1

항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
Ni: Co ¹ : Mn	80:10:10	80:10:10	80:10:10	80:10:10	95:3:2
공침반응 pH 값	12.3	11.5	12.9	12.3	11.8
Li/(Ni+Co ¹ +Mn)	1.05	1.05	1.05	1.04	1.06
도펀트 종류	MgO	WO ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Al ₂ O ₃
도펀트 사용량	Mg/(Ni+Co ¹ +Mn)= 0.001:1	W/(Ni+Co ¹ +Mn) =0.0005:1	Ti/(Ni+Co ¹ +Mn) =0.002:1	Nb/(Ni+Co ¹ +Mn) =0.003:1	Al/(Ni+Co ¹ +Mn)=0.0015: 1
제 1 고온소결온도	880°C	850°C	920°C	880°C	840°C
제 2 코발트소스 종류	수산화코발트	사산화삼코발트	산화코발트	수산화코발트	육시수산화코발트
Co ² /(Ni+Co ¹ +Mn)	0.03	0.03	0.03	0.005	0.04
코팅제 종류	/	V ₂ O ₅	La ₂ O ₃	SiO ₂	B ₂ O ₃
코팅제 사용량	/	V/(Ni+Co ¹ +Mn) =0.0001:1	La/(Ni+Co ¹ +Mn)=0.0003: 1	Si/(Ni+Co ¹ +Mn) =0.002:1	B/(Ni+Co ¹ +Mn) =0.001:1
제 2 고온소결온도	720	700	740	720	680

비고: 각 원소의 비율은 몰비로 계산함

[0152]

[0153] 테스트예

[0154] (1) 형태 테스트

[0155] 본 발명은 상기 실시예와 비교예에서 제조하여 얻은 양극재의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 테스트하였으며, 여기서 도1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 응집-유사형 다원계 양극재의 SEM 이미지이고, 도2는 본 발명의 비교예1에서 제조된 양극재의 SEM 이미지이고, 도3은 본 발명의 비교예2에서 제조된 양극재의 SEM 이미지이다. 도면으로부터 알 수 있듯이, 실시예1에서 얻은 양극재 중의 1차 입자는 응집형 비교예1보다 크고 단결정형 비교예2보다 작으며, 실시예1에서 얻은 양극재 중의 1차 입자 사이의 간극이 비교적 크고 2차 입자는 둥그스름한 구형이다.

[0156] (2) 물성 테스트

[0157] 본 발명은 상기 실시예와 비교예에서 제조하여 얻은 양극재의 D₅₀, BET, XRD(반치폭 FWHM₍₁₀₄₎), 1차 입자의 평균 입자 크기(D_s) 및 2차 입자의 평균 입자 크기(D_L)를 테스트하였으며, 구체적인 테스트 결과는 표2와 같다.

표 2

항목		실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
전구체*	화학식조성	Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} (OH) ₂	Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} (OH) ₂	Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} (OH) ₂	Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} (OH) ₂
	BET/(m ² /g)	10.1	7.5	14.5	10.1
	D ₅₀ (μm)	10.2	10.2	10.2	10.2
공정품*	화학식조성	Li _{1.05} Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} Mg _{0.001} O ₂	Li _{1.05} Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} Mg _{0.001} O ₂	Li _{1.05} Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} Mg _{0.001} O ₂	Li _{1.05} Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} Mg _{0.001} O ₂
	D ₅₀ (μm)	10	10.1	9.9	10
양극재**	화학식조성	Li _{1.05} Ni _{0.77} Co _{0.13} Mn _{0.1} Mg _{0.001} O	Li _{1.05} Ni _{0.77} Co _{0.13} Mn _{0.10} Mg _{0.001} O	Li _{1.05} Ni _{0.77} Co _{0.13} Mn _{0.10} Mg _{0.001} O	Li _{1.05} Ni _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} Mg _{0.001} O ₂
	BET/(m ² /g)	0.23	0.17	0.19	0.19
	D ₅₀ (μm)	10.1	10.1	6.4	10
	FWHM ₍₁₀₄₎	0.212	0.244	0.197	0.211
	D _s (μm)	1.32	0.36	4.42	1.32
	D _L (μm)	10.3	10.2	/	10.3
D _L /D _s	7.8	28.3	/	7.8	

[0158]

[0159] 비교: 전구체*는 니켈-코발트-망간 3원계 전구체, 공정품**는 응집-유사형 양극재 공정품, 양극재***는 실시예에서 제조된 응집-유사형 다원계 양극재 또는 비교예에서 제조된 양극재이다.

[0160] 표2(계속)

항목		실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
전구체*	화학식조 성	$Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$	$Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$	$Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$	$Ni_{0.95}Co_{0.03}Mn_{0.02}(OH)_2$
	BET/(m ² /g)	8.2	13.2	10.1	9.6
	D ₅₀ (μm)	10.2	10.2	10.2	10.1
공정품*	화학식조 성	$Li_{1.05}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}W_{0.0005}O_2$	$Li_{1.05}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}Ti_{0.002}O_2$	$Li_{1.05}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}Nb_{0.003}O_2$	$Li_{1.05}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}Al_{0.0015}O_2$
	D ₅₀ (μm)	9.9	10.1	10	9.9
양극재**	화학식조 성	$Li_{1.05}Ni_{0.77}Co_{0.13}Mn_{0.1}W_{0.0005}V_{0.0001}O_2$	$Li_{1.05}Ni_{0.77}Co_{0.13}Mn_{0.1}Ti_{0.002}La_{0.0003}O_2$	$Li_{1.05}Ni_{0.795}Co_{0.105}Mn_{0.1}Nb_{0.003}Si_{0.002}O_2$	$Li_{1.05}Ni_{0.91}Co_{0.07}Mn_{0.02}Al_{0.0015}B_{0.001}O_2$
	BET/(m ² /g)	0.17	0.26	0.22	0.24
	D ₅₀ (μm)	10	10.2	10	10
	FWHM ₍₁₀₄₎	0.224	0.202	0.212	0.213
	D _s (μm)	0.91	2.02	1.32	1.45
	D _L (μm)	10.2	10.5	10.1	10.3
	D _L /D _s	11.2	5.2	7.7	7.1

비교: 전구체*는 니켈-코발트-망간 3원계 전구체, 공정품**는 응집-유사형 양극

[0161] 재 공정품, 양극재***는 응집-유사형 다원계 양극재이다.

[0162] 표1 및 표2의 결과를 통해 알 수 있듯이, 응집-유사형 다원계 양극재의 제조과정에서 소결 온도를 한번 상승시키면 양극재의 FWHM₍₁₀₄₎이 작아지고, 온도 상승하면 1차 입자의 평균 치수가 증가하며, 1차 입자가 일정 치수로 자라면 서로 분리되어 독립된 입자가 된다.

[0163] 비교예1에서의 양극재의 D_L/D_s가 비교적 크고 응집형 재료이며, 비교예2는 단결정형 재료이며, 본 발명의 응집-유사형 다원계 양극재의 FWHM₍₁₀₄₎은 단결정형 재료와 응집형 재료 사이에 있으며, 단결정형 재료에 가깝다.

[0164] (3) 조성 테스트

[0165] 본 발명은 상기 실시예와 비교예에서 제조하여 얻은 양극재의 1차 입자의 중심, 1차 입자의 입계 및 2차 입자의 표면의 Ni, Co, Mn 조성을 테스트하여 Co 함량의 차이를 얻었으며, 구체적인 테스트 결과는 표3과 같다. 여기서, Ni, Co, Mn 조성은 멀티포인트 테스트의 평균 결과이다.

표 3

(Ni, Co, Mn의 총 함량은 100 몰%로 계산함)

양극재	1차입자의증심			1차입자의입계			2차입자의표면			K2-K1	K3-K1
	Ni	Co(K1)	Mn	Ni	Co(K2)	Mn	Ni	Co(K3)	Mn		
몰%로 계산함										/	/
실시예 1	80	10	10	78.9	11.5	9.6	74.8	15.9	9.3	1.5	5.9
실시예 2	80	10	10	79.4	10.8	9.8	74.2	17.1	8.7	0.8	7.1
실시예 3	80	10	10	78.3	12.3	9.4	76.2	14.3	9.5	2.3	4.3
실시예 4	80	10	10	79.6	10.5	9.9	78.8	11.7	9.5	0.5	1.7
실시예 5	95	3	2	93.7	4.6	1.7	89.4	8.1	2.5	1.6	5.1
비교예 1	80	10	10	79.8	10.2	10	72.2	18.5	9.3	0.2	8.5
비교예 2	80	10	10	/	/	/	72.3	18.6	9.1	/	8.6
비교예 3	80	10	10	/	/	/	/	/	/	/	/

[0166]

[0167]

표3을 통해 알 수 있듯이, 양극재 중의 1차 입자가 크면 1차 입자 사이의 입계가 비교적 크고 입계로 들어가는 Co가 비교적 많으며, 1차 입자가 작으면 Co가 입계로 쉽게 들어가지 못하고 대부분이 재료의 2차 입자 표면에 코팅되어 있다.

[0168]

(4) 전기화학적 성능 테스트

[0169]

본 발명은 0.1C 첫회 방전 비용량, 1C 방전 비용량, 배율 성능 및 사이클 성능을 포함하는 상기 실시예와 비교 예에서 제조하여 얻은 양극재의 전기화학적 성능을 테스트하였으며, 구체적인 테스트 결과는 표4와 같으며, 1C 배율에서의 방전 비용량의 테스트 온도는 25℃이다.

표 4

항목	첫회방전비용량	방전비용량	배율성능	용량유지율
단위	0.1C / mAh/g	1.0C / mAh/g	1.0C/0.1C	45℃사이클 80 회/%
실시예 1	202.1	187.3	0.927	95.4
실시예 2	202.5	187.2	0.924	94.3
실시예 3	201.5	185.7	0.922	96.1
실시예 4	203.2	186.2	0.916	93.6
실시예 5	218.5	201.8	0.924	91.1
비교예 1	201.1	184.3	0.916	89.2
비교예 2	196.8	179.5	0.912	94.6
비교예 3	200.2	181.4	0.906	89.1

[0170]

[0171]

표4를 통해 알 수 있듯이, 실시예2는 실시예1보다 소결 온도가 낮고, 1차 입자가 작으며, 입계에 Co가 실시예 1보다 적고, 외부에 Co가 비교적 많아 재료 사이클이 떨어지며;

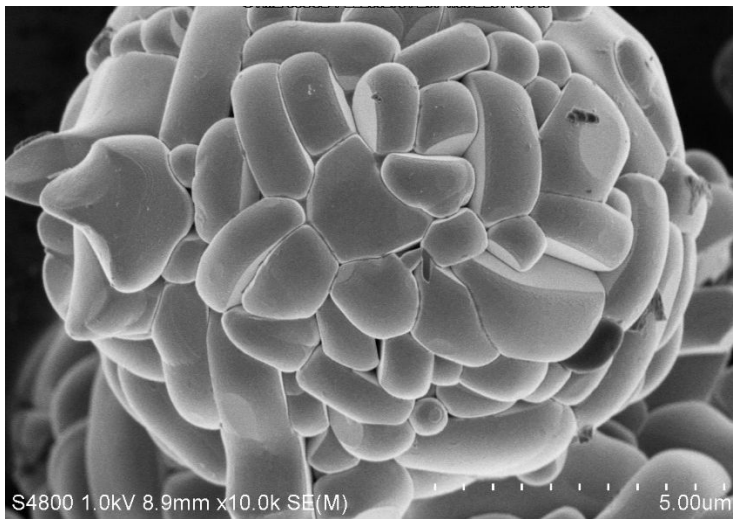
[0172]

실시예3은 실시예1보다 소결 온도가 높고, 1차 입자가 크며, 입계에 Co가 실시예1보다 많고, 외부에 Co가 비교적 적으며, 재료 용량 배율이 약간 떨어지며;

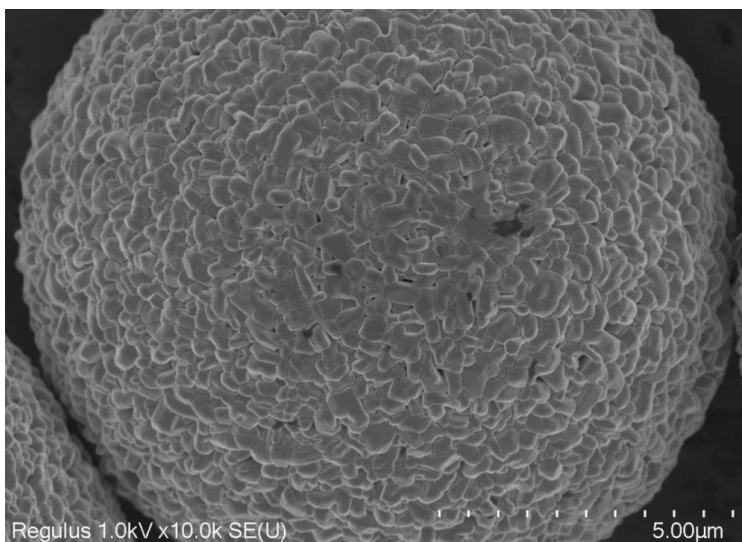
- [0173] 실시예4는 실시예1보다 Co 코팅이 적고, 입계 및 표면에 Co가 비교적 적으며, 재료 배율이 떨어지고, 사이클이 떨어지며;
- [0174] 비교예1은 응집형 재료로, 1차 입자가 작고 구조가 조밀하여 Co가 입계를 따라 2차 입자 내부로 들어갈 수 없으며, 입계에 Co가 매우 적고, 재료 용량 배율이 떨어지고, 사이클이 떨어지며;
- [0175] 비교예2는 단결정형 재료로, 1차 입자가 크고 1차 입자가 서로 분리되어 독립되어 있으며, Co가 재료 표면에 풍부하게 집중되어 있고, 재료 용량 배율이 떨어지며;
- [0176] 비교예3은 Co 코팅이 없고 재료 배율이 떨어지며 사이클이 떨어진다.
- [0177] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시형태를 상세히 설명하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 기술구상의 범위 내에서 각 기술적 특징을 임의의 다른 적절한 방식으로 조합하는 것을 포함하여 본 발명의 기술안에 대해 다양한 단순 변형을 수행할 수 있으며, 이러한 단순 변형 및 조합은 마찬가지로 본 발명에 개시된 내용으로 모두 본 발명의 보호 범위에 속하는 것으로 간주되어야 한다.

도면

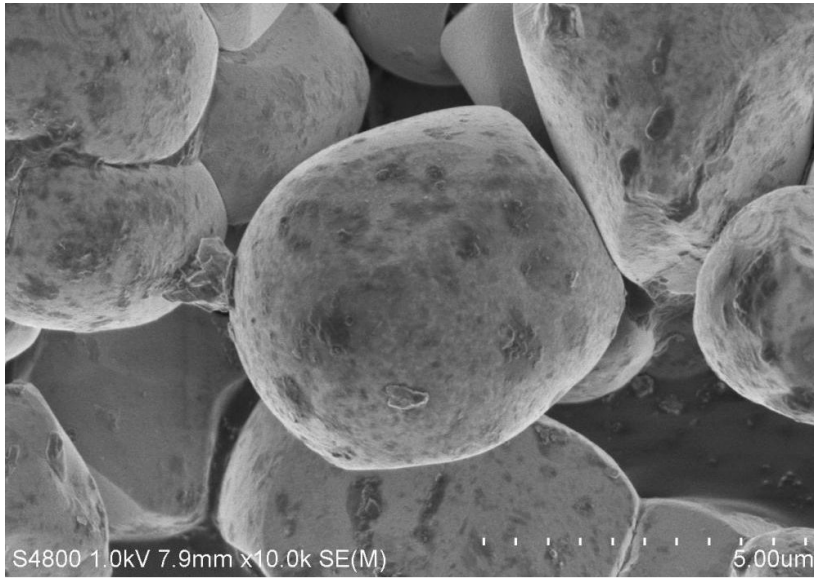
도면1



도면2



도면3



도면4

