



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월25일
(11) 등록번호 10-1604509
(24) 등록일자 2016년03월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 출원번호 10-2011-7010947
- (22) 출원일자(국제) 2009년09월29일
심사청구일자 2014년06월19일
- (85) 번역문제출일자 2011년05월13일
- (65) 공개번호 10-2011-0086817
- (43) 공개일자 2011년08월01일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2009/074301
- (87) 국제공개번호 WO 2010/043154
국제공개일자 2010년04월22일
- (30) 우선권주장
200810046300.8 2008년10월17일 중국(CN)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2003068298 A
JP2007063033 A
JP2005235628 A
JP2008140747 A

- (73) 특허권자
첸두 징유안 뉴 머티리얼스 테크놀로지 컴퍼니 리미티드
중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첸두 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첸두 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36
- (72) 발명자
왕 지아시앙
중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첸두 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첸두 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36
우 카이펑
중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첸두 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첸두 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 퇴_박상호

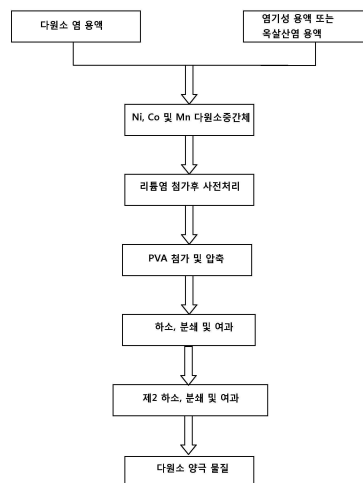
(54) 발명의 명칭 Ni-, Co- 및 Mn-의 다원소가 주입된 리튬 이온 전지용 양극 물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

Ni-, Co- 및 Mn-의 다원소가 주입된 리튬 이온 전지용 양극 물질 및 이의 제조 방법이 제공된다. 상기 물질의 제조 방법은, 먼저 공침 또는 화학적 합성에 의해 Ni-, Co- 및 Mn-의 다원소가 주입된 중간체 화합물을 형성하는 단계; 상기 다원소 중간체 화합물과 리튬염을 혼합하고 상기 결과 혼합물을 미리 가공하는 단계; 상기 혼합물에

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



폴리비닐 알코올을 첨가하고 균일하게 혼합한 다음 결과 혼합물을 블록으로 압착하고, 800-930℃에서 이들을 하소하는 단계; 로(furnace)의 외부를 냉각하고, 분쇄하고 400-메쉬 체를 통과시키는 단계; 상기 결과 분말을 700-800℃에서 하소하고, 로의 외부를 냉각하고 분쇄하여 생성물을 얻는 단계로 구성된다. 개시된 방법에 의해 얻어진 양극 물질은 0.5-30 μ m의 입자 지름, 화학식 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_{(1-x-y-z)}\text{O}_2$, 3.4g/cm³ 까지의 압축 밀도 및 145-152mAh/g의 초기 방전 용량을 갖는 응집되지 않은 단결정 입자의 형태로 존재한다. 이러한 양극 물질은 뛰어난 사이클 성능 및 높은 수준의 안전성을 보여준다.

(72) 발명자

유 시아오빙

중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첩둥 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첩둥 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36

쉬 편

중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첩둥 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첩둥 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36

왕 유

중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첩둥 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첩둥 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36

루 윤

중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첩둥 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첩둥 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36

리아오 톨란

중국 시추안 610042 하이-테크 디스트릭트 첩둥 난양시안 티안푸 애비뉴 맨션 첩둥 하이-테크 인큐베이션 파크 넘버 1 비-36

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

(1) Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체 제조: Ni, Co 및 Mn의 황산염 또는 질산염을 물에 용해하고, Mo, Cr, Ge, In, Sr, Ta, Mg의 염, 또는 하나 이상의 희토류 원소의 염을 상기 Ni, Co 및 Mn염 용액에 첨가하여 모든 금속을 세어서 계산하였을 때 0.8-1.3mol/L 범위의 몰 농도를 가지는 다원소 금속염 용액을 제조하고, 이때 Ni, Co 및 Mn의 몰비가 Ni:Co:Mn = (0.9-1.2):1:(0.9-1.2)이고, Mo, Cr, Ge, In, Sr, Ta, Mg 또는 희토류 원소의 전체 양이 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.13-0.3%이며; 40-70℃의 온도 범위에서 상기한 용액을 Macrogol 6000을 함유하는 NaOH 및 NH₃의 염기성 용액 또는 Macrogol 6000을 함유하는 옥살산염 용액에 5-30mL/분의 속도로 첨가하고; 상기 용액을 첨가 후 1-2시간 동안 교반한 다음, 1-4시간 동안 그대로 두고 여과하여 고체 생성물을 얻고; 다음, 원소 Na의 중량 백분율이 0.01%보다 작아질 때까지 상기 고체를 탈이온수로 세정하고; 상기 세정된 고체를 105-120℃에서 3-5시간 건조하여 Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체를 얻는 단계;

(2) Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체를 리튬염과 혼합하고(이때 몰비는 Li:(Ni+Co+Mn) = 1.05-1.1:1), 혼합물을 2-8시간 동안 분쇄하고, 500-520℃에서 2시간 사전 처리한 다음, 상기 사전 처리된 물질에 폴리비닐알코올(PVA)을 첨가하고 균일하게 혼합한 다음(이때 사용된 PVA 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.98-2%), 혼합물을 덩어리로 압축하는 단계;

(3) 상기에서 얻어진 덩어리를 800-930℃에서 16-22시간 하소한 다음, 45-55℃로 냉각하고, 분쇄하여 400메쉬체를 통해 여과하는 단계;

(4) 400메쉬체를 통한 여과물을 자기 접시에 두고 700-800℃에서 5-8시간 하소하고, 45-55℃로 냉각하고, 분쇄하여 400메쉬체를 통해 여과하여 하기에 기재된 응집되지 않은 단결정으로 구성된 다원소 양극 물질을 얻는 단계;

를 포함하는 LiNi_xCo_yMn_zM_(1-x-y-z)O₂로 표시되는 양극용 물질의 제조 방법:

상기 식에서, M은 Mo, Cr, Ge, In, Sr, Ta, Mg 또는 희토류 원소로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 나타내고, 0.3 < x < 0.4, 0.29 < y < 0.35, 0.3 < z < 0.4이며, 물질 내 M의 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.13-0.3%이다.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

사용된 Macrogol 6000의 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.4-1.5%인 제조 방법.

청구항 4

청구항 2에 있어서,

상기 NaOH 및 NH₃ 혼합 용액 내 NaOH 및 NH₃의 농도는 각각 0.02-0.9mol/L 및 0.01-0.9mol/L인 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 2에 있어서,

상기 옥살산염 용액은 0.8-1.2mol/L 옥살산 암모늄 또는 옥살산 나트륨 용액인 제조 방법.

청구항 7

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Ni-, Co- 및 Mn-의 다원소가 주입된 리튬 이온 전지용 양극 물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 휴대 전화 및 휴대용 컴퓨터에 사용되는 리튬 이온 전지의 주된 양극 물질은 LiCoO₂이다. LiCoO₂는 140-145mAh/g의 원래의 방전 용량을 보여주고, 우수한 사이클 특성을 가져서, 리튬 이온 전지에서 양극에 널리 사용되어 왔다. 하지만 LiCoO₂는 Co가 부족하기 때문에 비싸다. 동시에 LiCoO₂는 낮은 용량을 가져서 안전하지 않다. 최근 망간산리튬(LiMn₂O₄), LiNiO₂ 및 다른 물질의 제조에 대해 광범위한 연구를 하여 낮은 비용의 고성능 양극 물질을 배합했다. LiMn₂O₄의 적용은 특히 높은 하에서 이것의 낮은 충전 용량 및 뒤떨어지는 사이클 성능으로 인해 소형 전기 역학적 전지에 한정된다. LiNiO₂의 적용은 합성시의 어려움으로 인해 실험적 연구로 한정된다.

[0003] LiNiO₂, LiCoO₂, LiMn₂O₄ 다원소 양극 물질(이후 MCM이라 함)은 고성능 리튬 이온 전지 양극의 새로운 물질이다. 그것은 뛰어난 안전 특성, 비교적 낮은 가격, 전해물과의 우수한 상용성 및 현저한 사이클 성능을 갖는다. 하지만 이러한 물질의 적용은 합성시 어려움으로 인해 한정적이고, 비교적 불안정하며 LiCoO₂ 보다 낮은 밀도를 갖는다. 최근 MCM의 제조된 현저하게 증가했다. MCM의 화합물 결정 입자는 주로 구형과 같이 제조되었으며, 각각의 입자는 복합 미립자의 집합체 또는 조합임을 보여줬다. 이러한 물질의 탭 밀도는 2.0-2.5g/cm³에 도달할 수 있고, 초기 방전 용량은 140-145mAh/g에 도달할 수 있었다. 현재 양극 물질 생산자에 의한 시험 생산으로 제조되는 MCM은 결정 입자 유형의 화합물이다. 이러한 유형의 물질은 복잡한 제조 기법을 필요로 하며, 비교적 높은 탭 밀도를 갖고 그것의 압축된 밀도는 3.2-3.4g/cm³에 도달할 수 있긴 하지만, 밀도를 향상시키기 위한 여지가 제한되어 있다. 또한, 미립자로 구성되는 화합물 결정 입자들 사이에서 크기의 균일성을 달성하는 것이 어렵기 때문에 넓은 입도 분포가 존재하게 되어, 그 결과 생성물의 안정성에 악영향을 주는 미립자가 화합물 결정의 표면으로부터 떨어지게 한다. 더욱이 구형과 같은 화합물의 결정 입자는 생성물의 서비스 성능에 부정적 영향을 주는 향상된 흡습성을 보여준다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 본 발명의 목적은 선행 기술에서의 상기한 문제점을 극복해서 증가된 압축 밀도, 낮아진 흡습성 및 다수의 다른 원소가 주입된 Ni, Co 및 Mn으로 구성되는 뛰어난 구조적 안정성을 보여주는 양극 물질을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 이러한 물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따르면 화학식 LiNi_xCo_yMn_zM_(1-x-y-z)O₂을 갖는 다수의 다른 원소가 주입되고 Ni, Co 및 Mn으로 구성된 양극 물질이 제조되며, 이때 M은 Mo, Cr, Ge, In, Sr, Ta, Mg 또는 하나 이상의 희토류 원소를 나타낸다. 상기한 식에서, x, y 및 z의 범위는 다음과 같다: 0.3 < x < 0.4, 0.29 < y < 0.35, 0.3 < z < 0.4. 이러한 물질의 입자는 0.5-30μm 범위의 입자 지름을 갖는 응집되지 않은 단결정이다. M의 전체 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.13-0.3%이다.

[0006] 양극 물질의 제조 방법은 다음의 단계로 구성된다:

- [0007] 1. Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체 제조: Ni, Co 및 Mn의 황산염 또는 질산염을 물에 용해하고, Mo, Cr, Ge, In, Sr, Ta, Mg의 염, 또는 하나 이상의 희토류 원소의 염을 상기 Ni, Co 및 Mn염 용액에 첨가하여 모든 금속을 세어서 계산하였을 때 0.8-1.3mol/L 범위의 몰 농도를 가지는 다원소 금속염 용액을 제조하였다. 이 용액에서, Ni, Co 및 Mn의 몰비가 Ni:Co:Mn = (0.9-1.2):1:(0.9-1.2)이고, Mo, Cr, Ge, In, Sr, Ta, Mg 또는 희토류 원소의 전체 양이 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.13-0.3%이다.
- [0008] 40-70℃의 온도 범위에서, 상기한 용액을 Macroglol 6000을 함유하는 NaOH 및 NH₃의 염기성 용액 또는 Macroglol 6000을 함유하는 옥살산염 용액에 5-30mL/분의 속도로 첨가하였다. NaOH 및 NH₃의 염기성 용액의 pH 값은 8보다 크고, NaOH 및 NH₃의 농도는 각각 0.02-0.9mol/L 및 0.01-0.9mol/L이다. 이러한 용액의 사용된 양은 반응식으로부터 계산되는 양의 1.04-1.07배이다. 상기한 옥살산염 용액은 농도가 0.8-1.2mol/L인 옥살산 암모늄 또는 옥살산 나트륨 용액이고, 이러한 용액의 사용된 양은 반응식으로부터 계산되는 양의 1.05-1.1배이다. 사용된 Macroglol 6000의 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 약 0.4-1.5%이다.
- [0009] 염 용액을 첨가한 후, 1-2시간 동안 교반을 계속하고 1-4시간 동안 그대로 두고 여과하여 고체 생성물을 얻었다. 상기 고체를 탈이온수로 세정하여 Na의 중량 백분율이 0.01%보다 작은 고체를 얻었는데, 이때 사용된 물의 양은 고체 양의 약 7-13배이다. 상기 세정된 고체를 105-120℃에서 3-5시간 건조하여 Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체를 얻었다.
- [0010] 2. Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체를 Li:(Ni+Co+Mn) = 1.05-1.1:1의 몰비에 따라 리튬염과 균일하게 혼합했다. 상기 혼합물을 2-8시간 동안 분쇄한 다음, 500-520℃에서 2시간 사전 처리하였다. 그런 다음, 상기 사전 처리된 물질에 폴리비닐알코올(PVA)을 첨가하고 균일하게 혼합한 다음, 상기 혼합물을 덩어리로 압축하였다. 사용된 PVA의 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.98-2%이다.
- [0011] 3. 마지막 단계에서 얻어진 덩어리를 오븐에 두고 800-930℃에서 16-22시간 하소한 다음, 45-55℃로 냉각하고 분쇄하여 400메쉬 체를 통해 여과한다.
- [0012] 4. 상기 여과된 물질을 자기 접시에 두고, 다음 오븐에 넣어 700-800℃에서 5-8시간 하소하였다. 다음, 상기 물질을 45-55℃로 냉각하고 분쇄하여 400메쉬 체를 통해 여과한다. 상기 여과된 물질은 응집되지 않은 단결정으로 구성된 다원소 양극 물질이다. 이러한 물질은 정사각형, 직사각형, 마름모꼴 또는 불규칙한 다각형 모양이 될 수 있다.

발명의 효과

- [0013] 현재의 기법과 비교하여, 본 발명의 제조 방법은 제어가 보다 용이하다. 본 발명 공정에서의 Macroglol 6000은 뛰어난 분산을 갖게 하고, PVA는 상기 물질의 압축을 도와준다. 따라서, 제조된 물질은 0.5-30μm의 입자 지름을 갖는 응집되지 않은 단결정으로 구성되고 3.4g/cm³ 이상의 증가된 압축 밀도를 보여주며, 작은 미립자를 형성하는 것이기 때문에 전지 극편(pole piece) 제조시 떨어지는 미립자 제거를 유도할 수 있다. 본 발명에 설명된 양극 물질은 또한 낮은 흡습성을 보여주고, 그것의 초기 방전 효율은 145-152mAh/g에 도달할 수 있으며, 우수한 사이클 성능 및 안전성도 보여준다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 제조 방법의 플로우 차트이다.
 도 2는 Ni, Co 및 Mn으로 구성된 물질의 SEM 이미지이다.
 도 3은 본 발명의 양극 물질의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] **실시예 1**

- [0016] Ni의 중량 백분율이 21.2%인 황산니켈 NiSO₄ 182.4g, Co의 중량 백분율이 20.56%인 황산코발트 CoSO₄ 210.0g 및

Mn의 중량 백분율이 32.2%인 황산망간 $MnSO_4$ 112.4g을 2.2L 물에서 혼합하고 교반에 의해 용해한 다음 상기 용액을 여과했다. Eu 0.03g을 함유하는 질산유로프 $Eu(NO_3)_3$, Dy 0.06g을 함유하는 질산디스프로슘 $Dy(NO_3)_3$ 및 Ta 0.07g을 함유하는 탄탈산칼륨 $KTaO_3$ 를 상기 여과물에 첨가하고 교반에 의해 용해하여 전체 금속의 몰 농도가 0.82mol/L인 다원소 염 용액 2.5L를 제조했다. 이 용액 내에서, Ni, Co 및 Mn의 몰 비는 Ni:Co:Mn=0.9:1:0.9이고, Dy, Eu 및 Ta의 전체 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.136%이다.

[0017] 상기에서 제조된 다원소 염 용액을 약 70°C로 가열하고 이것 1.2L를 염기성 용액(NH_3 및 NaOH의 농도가 각각 0.73mol/L 및 0.73mol/L이고, Macroglol 6000 1.7g을 함유하며, Macroglol 6000의 양은 원소 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 1.44%임) 2L에 5-10mL/분의 속도로 첨가하고 45°C로 가열했다. 다음, 교반하는 동안 상기 혼합물에 NaOH 58.4g을 첨가하고, 상기 교반은 NaOH 첨가 후 1시간 동안 계속했다. 다음, 상기 용액을 4시간 동안 그대로 두고 여과하여 고체 생성물을 얻었다. 상기 고체는 나트륨의 중량 함량이 0.01%보다 적어질 때까지 탈이온수 2리터로 세정하였다. 다음, 상기 고체를 약 115°C에서 5시간 동안 가열하여 Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체 189.9g를 얻었다.

[0018] 다음, 중간체 모두를 $LiOH \cdot H_2O$ 89.6g과 혼합하고, 상기 혼합물을 2시간 동안 분쇄하였다. 다음, 상기 혼합물을 520°C에서 2시간 동안 사전 처리하였다. 다음 상기 혼합물을 PVA 2.3g과 균일하게 혼합하고 덩어리로 압축했다. 사용된 PVA의 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 1.95%이다.

[0019] 상기 덩어리를 오븐에 두고 820°C에서 16시간, 다음 93°C에서 6시간 하소했다. 다음, 약 50°C로 냉각하고, 분쇄하고, 400메쉬 체를 통해 여과했다. 다음, 여과된 생성물을 자기 접시에 두고 800°C에서 5시간 하소한 다음, 50°C로 냉각하고, 분쇄하고, 400메쉬 체를 통해 여과하여 생성물 192g을 얻었다. 여과된 생성물은 Ni, Co 및 Mn으로 제조되고 기타 다원소가 주입된 리튬 이온 전지용의 응집되지 않은 단결정 양극 물질이었다.

[0020] 이러한 양극 물질은 층상 구조에서 0.5 내지 15 μm 사이의 입자 지름 및 3.4g/cm³의 압축 밀도를 갖는 응집되지 않은 단결정으로 구성된다. 다음, 이러한 다원소 양극 물질은 전지를 제조하는데 사용하였다. 양극 코팅 식은 PVDF 3.5%, 양극 물질 93.6% 및 전도성 카본블랙 2.9%로 구성되고; 음극 코팅은 PVDF 6.5% 및 전기 흑연 93.5%로 구성된다. 양극 및 음극의 면적은 각각 7cm²이다. 상기 전지에 대해 Wuhan LiXing Measurement Equipment Co., Ltd에 의해 제조된 PCBT-138-4D 전지 측정 기구를 이용하여 테스트하였는데, 초기 방전 용량은 149.1mAh/g으로 나타났고, 100사이클 후 방전 용량은 2.5% 감소했다. 상기한 전지와 같은 조성을 갖는 본 발명의 다원소 양극 물질 대신에 통상의 화합물인 결정질 양극 물질을 이용하는 전지는 동일한 조건 하에서 테스트하였을 때 초기 방전 용량이 142mAh/g를 가지는 것으로 나타났다.

[0021] **실시예 2**

[0022] Ni 40.8g을 함유하는 질산니켈($Ni(NO_3)_2$), Co 40.9g을 함유하는 질산코발트($Co(NO_3)_2$) 및 Mn 38.2g을 함유하는 질산망간($Mn(NO_3)_2$)을 1.7L 물에 용해하여 2.09L의 용액을 제조했다. Nd 0.02g을 함유하는 질산네오디뮴($Nd(NO_3)_3$), Eu 0.06g을 함유하는 $Eu(NO_3)_3$, Dy 0.12g을 함유하는 $Dy(NO_3)_3$ 및 Ta 0.1g을 함유하는 탄탈산칼륨($KTaO_3$)을 상기 용액에 첨가하고, 교반하고 용해하여 금속의 전체 몰 농도가 1.0mol/L인 다원소 염 용액 2.1리터를 제조하였다. 이 용액에서, Ni, Co 및 Mn의 몰 비는 Ni:Co:Mn = 1:1:1이고, Nd, Dy, Eu 및 Ta의 전체 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.25%이다.

[0023] 상기에서 제조된 다원소 염 용액을 약 60°C로 가열한 다음, 상기 용액 1L를 염기성 용액(NH_3 및 NaOH의 농도가 각각 0.73mol/L 및 0.73mol/L이고, Macroglol 6000을 1.1g 함유하며, Macroglol 6000의 양은 원소 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.92%임) 2L에 6-9mL/분의 속도로 첨가하고 45°C로 가열했다. 다음, 반응을 용이하게 하기 위해 2.5시간 동안 교반한 다음, 상기 용액에 NaOH 58.6g을 첨가한 후, 교반하는 동안 나머지 염 용액을 첨가하였다. 첨가 후 2시간 동안 교반을 계속한 다음, 상기 용액을 2시간 그대로 두고 여과하여 고체 생성물을 얻었다. 상기 고체를 1.8L 탈이온수로 세정한 다음, 105-115°C에서 4시간 동안 하소하여 중간체 191.5g를 얻었다.

[0024] 다음, 중간체를 $LiOH \cdot H_2O$ 92.1g과 혼합하고, 상기 혼합물을 완전히 분쇄한 다음, 500°C에서 2시간 동안 사전 처리하였다. 다음 사전 처리된 중간체를 PVA 1.8g과 균일하게 혼합하고 덩어리로 압축하였으며, 이때 사용된 PVA의 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 1.5%이다. 상기 덩어리를 오븐에 두고 800°C에서 15시간, 다음 900°C에서

7시간 하소했다. 다음, 상기 덩어리를 약 45℃로 냉각하고, 분쇄하고, 400메쉬 체를 통해 여과했다. 다음, 여과된 생성물을 자기 접시에 두고 700℃에서 7시간 하소하고, 45℃로 냉각하고, 분쇄하고, 여과하여 생성물 195.1g을 얻었으며, 이때 생성물은 Ni, Co 및 Mn으로 제조되고 기타 다원소가 주입된 리튬 이온 전지용의 응집되지 않은 단결정을 포함하는 본 발명의 다원소 양극 물질이다.

[0025] 이러한 양극 물질은 층상 구조에서 0.7 내지 12 μ m 사이의 입자 지름 및 3.45g/cm³의 압축 밀도를 갖는 응집되지 않은 단결정으로 구성된다. 이는 초기 방전 용량이 150.3mAh/g이고, 100사이클 후 방전 용량은 2.5% 감소했음을 보여준다.

[0026] **실시예 3**

[0027] Ni의 중량 백분율이 21.2%인 황산니켈 NiSO₄ 207.5g, Co의 중량 백분율이 20.56%인 황산코발트 CoSO₄ 179.0g 및 Mn의 중량 백분율이 32.2%인 황산망간 MnSO₄ 127.6g을 1.3L 물에서 혼합하고, 교반에 의해 용해한 다음 여과했다. La 0.11g을 함유하는 질산란탄 La(NO₃)₃, Dy 0.08g을 함유하는 Dy(NO₃)₃, Mo 0.07g을 함유하는 몰리브덴산나트륨 Na₂MoO₄ 및 Ta 0.08g을 함유하는 KTaO₃를 상기 여과물에 첨가하고 교반하여 용해해 금속의 전체 몰 농도가 1.25mol/L인 다원소 염 용액 1.7리터를 제조하였다. 이 용액에서, Ni, Co 및 Mn의 몰 비는 Ni:Co:Mn = 1.2:1:1.2이고, La, Dy, Mo 및 Ta의 전체 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.28%이다.

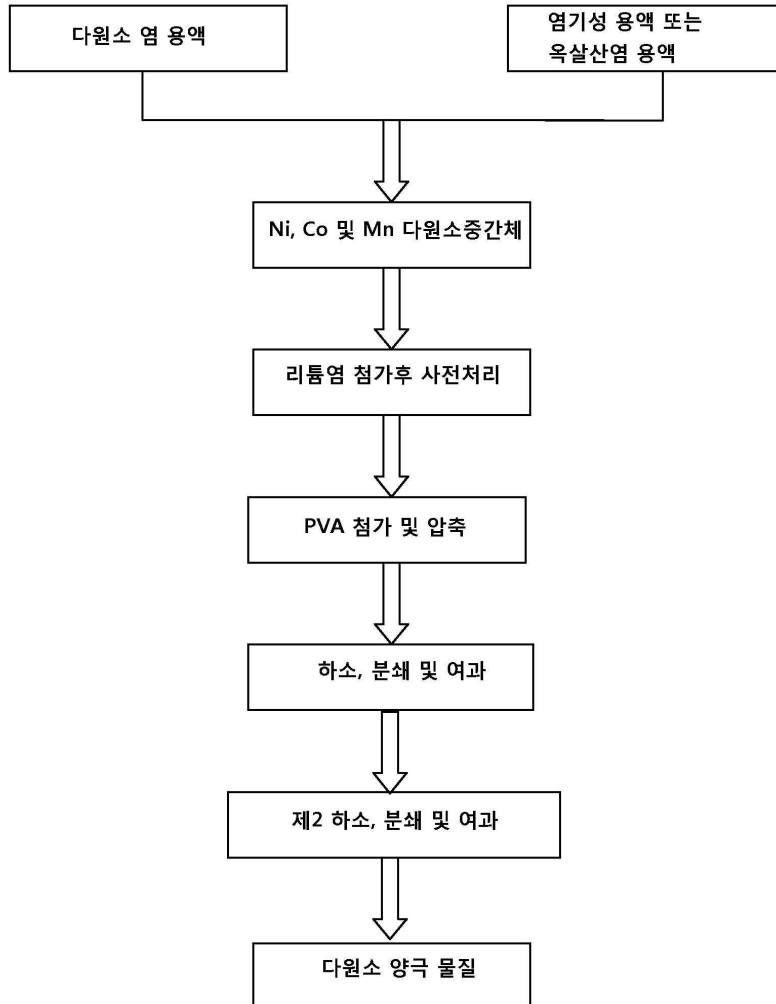
[0028] 상기에서 제조된 다원소 염 용액을 약 40℃로 가열한 다음, 약 50℃의 옥살산 나트륨 용액(옥살산 나트륨의 몰 농도가 1.1mol/L이고, Macrogol 6000을 0.5g 함유하며, Macrogol 6000의 양은 원소 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.41%임) 2L에 25-30mL/분의 속도로 첨가했다. 사용된 옥살산 나트륨의 양은 이론적 양의 105%이다. 상기 옥살산 나트륨 용액에 다원소 염 용액을 첨가 후, 상기 혼합물을 1시간 동안 교반하고, 1시간 동안 그대로 둔 다음 여과하여 고체 생성물을 얻었다. 상기 고체를 1.5L 탈이온수로 세정하고, 120℃에서 3시간 동안 하소하여 Ni, Co 및 Mn 다원소 중간체 310.6g를 얻었다.

[0029] 상기 중간체를 LiOH·H₂O 93.9g과 혼합하고, 분쇄한 다음, 약 520℃에서 2시간 동안 사전 처리하였다. 다음 상기 혼합물을 PVA 1.2g과 균일하게 혼합하고 덩어리로 압축했으며, 이때 사용된 PVA의 양은 Ni, Co 및 Mn 전체 중량의 0.98%이다. 상기 덩어리를 오븐에 두고 800℃에서 10시간, 다음 900℃에서 6시간 하소한 다음, 분쇄하고, 400메쉬 체를 통해 여과했다. 다음, 여과된 생성물을 자기 접시에 두고 700℃에서 8시간 하소한 다음, 약 55℃로 냉각하고, 분쇄하고, 400메쉬 체를 통해 여과하여 생성물 199.5g을 얻었으며, 이때 여과된 생성물은 Ni, Co 및 Mn으로 제조되고 기타 다원소가 주입된 리튬 이온 전지용의 응집되지 않은 단결정 양극 물질이었다. 본 실시예에서 Ni, Co 및 Ni의 회수율은 97.5%이다.

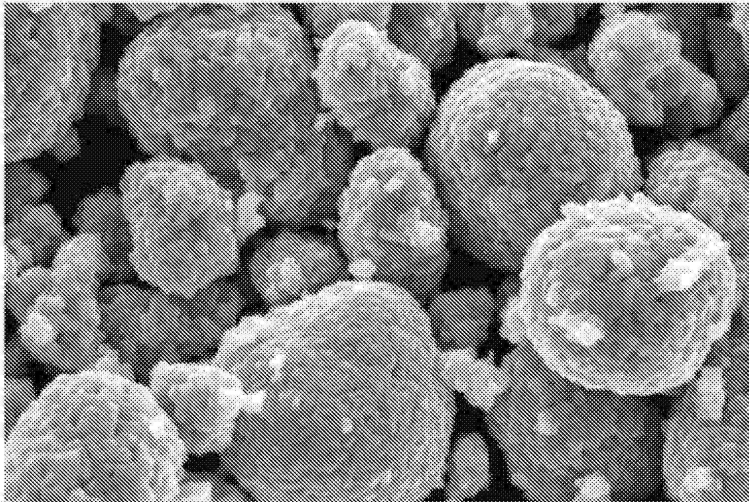
[0030] 이러한 양극 물질은 층상 구조에서 0.8 내지 16 μ m 사이의 입자 지름 및 3.4g/cm³의 압축 밀도를 갖는 응집되지 않은 단결정으로 구성된다. 이는 초기 방전 용량이 각각 4.2V에서 149.9mAh/g이고, 4.5V에서 176mAh/g이었다. 충전 및 방전 100사이클 후 방전 용량은 2.1% 감소했다.

도면

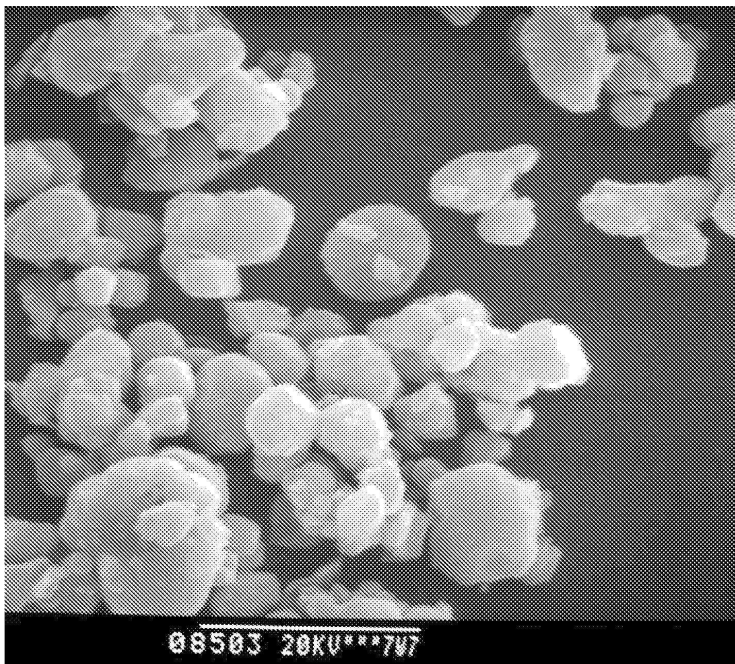
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제2항

【변경전】

청구항 1에

【변경후】

하기에