



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월03일

(11) 등록번호 10-1525000

(24) 등록일자 2015년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/1391 (2010.01) C01G 53/04 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-0106061

(22) 출원일자 2012년09월24일

심사청구일자 2012년09월24일

(65) 공개번호 10-2014-0039651

(43) 공개일자 2014년04월02일

(56) 선행기술조사문헌

JP4915488 B1\*

JP10081521 A

EP1296391 A1

JP2004210560 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

윤성훈

대전광역시 유성구 전민로 71 삼성푸른아파트  
112-1106

이철위

대전광역시 유성구 반석서로 109 반석마을7단지아  
파트 703-2304

고승현

제주특별자치도 서귀포시 안덕면 중산간서로 2107

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

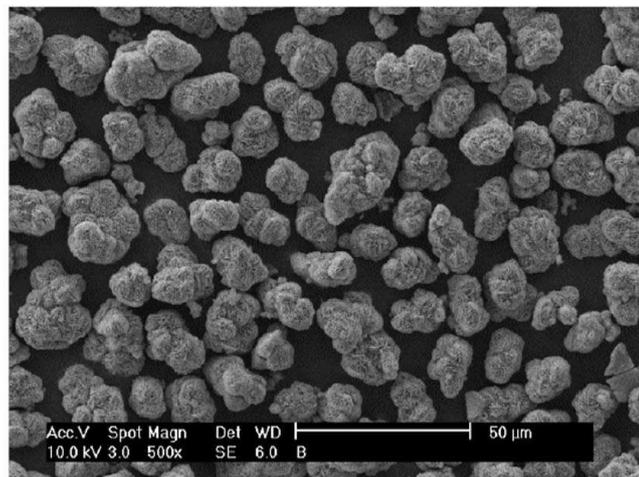
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법, 이에 따라 제조된 니켈-망간 복합 수산화물 및 이를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질

(57) 요약

본 발명은 기존의 공침법보다 양극 활물질의 제조를 위한 전구체 입자의 성장을 촉진시키고, 입자의 평균 입경의 조절을 용이하게 하는 리튬이차전지용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법 및 이에 따라 수득된 니켈-망간 복합 수산화물을 이용하여 전구체 입자의 미분량을 감소시키고 제품의 생산수율을 증가, 용량의 증대 및 탭밀도를 증대시킬 수 있도록 제조된 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10041094

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 (RCMS)코가의 코발트가 없는 친환경 이차전지용 고안전성저가형 Ni-Mn계 층상구조 양극소  
재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2011.12.01 ~ 2012.09.30

---

**명세서**

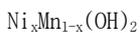
**청구범위**

**청구항 1**

니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액을 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액과 함께 동시에 물에 연속적으로 첨가하면서 생성되는 반응 혼합물의 pH를 조절하여 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-망간 복합 수산화물 전구체 입자를 침전시키는 것을 포함하는 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 연속적 제조방법으로서,

전술한 암모니아 수용액을 암모니아 대 전체 금속염의 물비가 1:1~1:4가 유지되도록 첨가하고, 전술한 반응 혼합물의 pH는 11~12로 조절되도록 수산화나트륨 용액을 첨가하고, 전술한 반응 혼합물을 500~1200 rpm/L의 교반 속도로 교반하는 것을 특징으로 하는, 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 연속적 제조방법:

[화학식 1]



(식 중, x는 0.2 x 0.4 를 만족시키는 값임).

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 전술한 반응pH는 하기 수학적 1에 따라 결정된 값인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법:

[수학적 1]

$$y = 10.67 (\pm 0.03) + 1.1 (\pm 0.06) x$$

(식 중, x 는 Ni 함량비이고, y 는 pH 임).

**청구항 4**

제 1 항에 있어서, 상기 금속염 용액은 니켈 50~80 몰% 및 망간 20~50 몰%를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법.

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

제 1 항에 있어서, 상기 니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액을 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액과 함께 동시에 첨가하는 과정에서 수산화나트륨 용액 첨가에 의한 반응온도가 30~80℃가 되도록 조절하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법.

**청구항 7**

삭제

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 상기 니켈-망간 복합 수산화물 전구체 입자의 크기는 1~500  $\mu\text{m}$ 로 조절되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법.

**청구항 9**

제 1, 3, 4, 6 및 8 항 중 어느 한 항에 따라 제조된 니켈-망간 복합 수산화물.

**청구항 10**

제 9 항에 따른 니켈-망간 복합 수산화물로부터 수득되는 리튬이차전지용 양극 활물질.

**청구항 11**

제 10 항에 있어서, 상기 리튬이차전지의 양극 활물질의 크기는 1~30  $\mu\text{m}$ 이고, 표면적 0.1~2  $\text{m}^2/\text{g}$  인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

**청구항 12**

제 10 항에 있어서, 전술한 니켈-망간 복합 수산화물을 리튬화합물과 리튬 대비 금속의 비율이 1~1.2 몰비로 혼합하여 750~1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 대기 분위기 혹은 산소분위기 하에서 열처리하여 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

**청구항 13**

제 10 항에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

본 발명은 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법, 이에 따라 제조된 니켈-망간 복합 수산화물 및 이를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기존의 공침법보다 양극 활물질의 제조를 위한 전구체 입자의 성장을 촉진시키고, 입자의 평균 입경의 조절을 용이하게 하는 리튬이차전지용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법 및 이에 따라 수득된 니켈-망간 복합 수산화물을 이용하여 전구체 입자의 미분량을 감소시키고 제품의 생산수율을 증가, 용량의 증대 및 탭밀도를 증대시킬 수 있도록 제조된 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002]

리튬이차전지의 경우 에너지 밀도가 높아 동일 체적으로 비교하면 Ni/Cd 전지 보다 1.5~2배의 높은 에너지 밀도를 가지게 되어, 휴대 전화, 노트북 등의 전원장치로 보급되고 있다.

[0003]

특히, 이들 제품의 휴대성에 대한 성능은 핵심부품인 이차전지에 의해 좌우되므로 고성능 전지에 대한 요구는 대단히 크다. 전지에 요구되는 특성에는 충방전 특성, 수명, 고율 특성과 고온에서의 안정성 등 여러 가지 측면

이 있다.

- [0004] 리튬이차전지의 양극 활물질 중 5V급 스피넬 양극 활물질은 고전압화에 따른 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 가장 주목 받고 있는 양극 활물질이다.
- [0005] 현재 시판되는 리튬이차전지는 양극에 LiCoO<sub>2</sub>를, 음극에는 탄소를 사용한다.
- [0006] 이와 같이 대표적인 리튬이차전지용 양극 활물질인 코발트계 양극 활물질 LiCoO<sub>2</sub>는 우수한 수명특성 및 전도도를 가지고 있지만 용량이 작고 원료가 고가인 단점이 있다.
- [0007] 한국공개특허 제2006-0041241호에서는 조성이 Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>Mn<sub>z</sub>O<sub>2</sub>(x가 1+1/9±(1+1/9)/10, y가 4/9±(4/9)/10, z가 4/9±(4/9)/10를 나타냄)로 표시되고, 또한 결정구조가 단사정계에 속하며, 공간군이 C12/m1(No. 12)인 리튬-니켈-망간 복합 산화물 및 이의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 이와 같이 상술한 리튬이차전지용 코발트계 양극 활물질의 문제점을 해결하기 위해 LiNiO<sub>2</sub>의 일부를 망간으로 치환시킨 LiNiMnO<sub>2</sub> 양극 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔으나 아직까지 만족할만한 고효율 충방전 특성 및 고온특성을 얻지 못해 아직까지 전지 안전성을 확립하지 못하고 있는 실정이다.
- [0009] 양극 활물질의 가장 일반적인 제조방법은 고상반응법인데, 이 방법은 각 구성원소의 탄산염 혹은 수산화물을 원료로 하여 이들의 분말을 혼합 및 소성하는 과정을 수차례 반복하여 제조한다. 이 방법의 단점은 혼합시 불-밀로부터 불순물 유입이 많으며 불균일 반응이 일어나기 쉬워 균일한 상을 얻기 어렵고, 분말입자의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하여 소결성이 떨어지며, 제조시 공정온도가 높고 제조시간이 길다는 것이다. 또한 충방전 사이클이 반복됨에 따라, 활물질의 결정구조가 붕괴되고 전지의 수명특성 또한 저하된다.
- [0010] 이를 해결하기 위하여 킬레이트를 이용한 공침법이 개시되어 있으나, 이러한 방법은 소성시 NO<sub>x</sub>나 CO<sub>x</sub> 등의 배기가스가 배출되는 문제가 있다.
- [0011] 아울러, 금속 복합 물질들 간의 침전 영역이 각각 상이하고 특히 Ni 및 Mn을 주성분으로 하는 층상구조의 양극 활물질의 경우 Co 미함유로 인해 Mn이 과도하게 함유된 경우에는 입자의 성장이 느려지고 이로 인해 원하는 크기의 입자를 형성시키지 못하거나, 반응기 내의 용액 체류 시간을 증가시켜야 하므로 제조 수율이 감소하게 되는 문제가 있다. 또한 제조된 양극 활물질의 경우 용량, 속도 특성 등이 떨어지는 단점을 지닌다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0012] 본 발명자들은 상술한 리튬이차전지용 양극 활물질의 문제점을 해결하고자 연구를 거듭하였고, 그 결과 공침법을 이용하여 Ni, Mn을 주성분으로 하는 다성분 금속산화물계 리튬이차전지용 양극 활물질에 포함되는 니켈-망간 복합 수산화물의 제조 공정에서 금속 성분비, 수소이온농도 (pH)를 최적화함으로써, 니켈의 함량비에 따른 최적의 합성 pH와의 상관관계를 규명하고 이를 통해, 기존의 공침법보다 양극 활물질 제조를 위한 니켈-망간 복합 수산화물 전구체 입자의 성장을 촉진시키고, 입자의 평균 입경을 조절을 용이하게 하는 리튬이차전지용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법, 이에 따라 제조된 니켈-망간 복합 수산화물 및 이를 포함하는 양극 활물질을 개발하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0013] 따라서, 본 발명의 목적은 기존의 공침법보다 양극 활물질의 제조를 위한 전구체 입자의 성장을 촉진시키고, 입자의 평균 입경의 조절을 용이하게 하는 리튬이차전지용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 다른 목적은 상기 니켈-망간 복합 수산화물을 이용하여 전구체 입자의 미분량을 감소시키고 제품의 생산수율을 증가, 용량의 증대 및 탭밀도를 증대시킬 수 있도록 제조된 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0015] 상기한 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액에 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액을 동시에 첨가하면서, 생성되는 반응 혼합물의 pH를 조절하여 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-망간 복합 수산화물 전구체 입자를 침전시키는 것을 포함하는 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법을 제공한다.
- [0016] [화학식 1]
- [0017]  $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$
- [0018] (식 중, x는  $0.2 \leq x \leq 0.4$  를 만족시키는 값임).
- [0019] 본 발명에서 니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액에 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액을 첨가하여 생성되는 반응 혼합물의 pH는 11~12이며, 이는 하기 수학적 식 1에 따라 결정된다.
- [0020] [수학적 식 1]
- [0021]  $y = 10.67 (\pm 0.03) + 1.1 (\pm 0.06) x$
- [0022] (식 중, x 는 Ni 함량비이고, y 는 pH 임).
- [0023] 또한, 본 발명은 상기 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법에 따라 제조된 니켈-망간 복합 수산화물, 이로부터 수득되는 리튬이차전지용 양극 활물질 및 이를 사용하여 제조된 리튬이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0024] 본 발명의 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법은 Mn 함유량이 20 몰% 이상에서 침전이 어려운 특성을 제어하기 위해 Ni 함량비 조절, 용액 내 pH 최적화 및 암모니아 함량의 최적화, 반응온도/교반속도의 최적화를 통해 Co가 없는 환경에서도 전체 입자 성장 속도를 증가시키고, 결과적으로 전체 리튬이차전지의 양극 활물질의 입자 성장 속도를 증가시키는 효과를 나타낸다.

**도면의 간단한 설명**

- [0025] 도 1 내지 도 3은 각각 실시예 1 내지 실시예 3에 의해 얻어진 니켈-망간 복합 수산화물의 SEM 사진이다.  
 도 4 및 도 5는 각각 본 발명에 따른 비교예 1 내지 비교예 2에 의해 얻어진 니켈-망간 복합 수산화물의 SEM 사진이다.  
 도 6 및 도 7는 각각 본 발명에 따른 비교예 3 내지 비교예 4에 의해 얻어진 니켈-망간 복합 수산화물의 SEM 사진이다.  
 도 8은 본 발명에 따른 실시예 3을 통하여 얻어진 니켈-망간 복합 수산화물과 리튬염과 반응시킨 후 고온에서 소성하여 얻어진 양극 활물질의 SEM 사진이다.  
 도 9은 본 발명의 시험예 2에 따라 제조된 양극 활물질을 사용하여 제조된 코인셀의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0026] 이하 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명은 니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액을 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액과 함께 동시에 첨가하면서, 생성되는 반응 혼합물의 pH를 조절하여 하기 화학식 1로 표시되는 니켈-망간 복합 수산화물 전구체 입자를 침전시키는 것을 포함하는 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법을 제공한다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029]  $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$

- [0030] (식 중,  $x$ 는  $0.2 \leq x \leq 0.4$  를 만족시키는 값임).
- [0031] 본 발명에 따르면 공침법(co-precipitation)을 이용하여 리튬이차전지용(Li-ion battery) 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 니켈-망간 복합 수산화물을 제조할 수 있다. 이때, 본 발명에서 니켈-망간 금속염 용액으로부터 공침을 통하여 리튬이차전지용 양극 활물질의 전구체를 제조하는 방법은 종래에 코발트를 함유시켜 침전특성 및 양극 성능을 개선하는 방법과는 차이점이 있다.
- [0032] 이하에서는 리튬이차전지의 양극 활물질용 니켈-망간 복합 수산화물의 제조방법을 설명한다.
- [0033] 우선, 니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액을 증류수가 담긴 반응기 내에 주입하고, 상기 금속염 용액의 주입과 동시에 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액을 상기 반응기 내에 첨가하면서 생성되는 반응 혼합물의 pH를 조절하여 상기 화학식 1로 표시되는 니켈-망간 복합 수산화물 전구체 입자를 침전시킨다.
- [0034] 본 발명에서는 니켈과 망간 두 성분을 함유하는 금속염 용액을 사용하고 이를 직접 투여함으로써 침전특성이 기존의 Co 함유 양극제보다 가격 및 안전성을 증대시키는 효과가 있다.
- [0035] 이를 위하여, 금속염 용액에는 망간 함량이 20 몰% 이상인 니켈(Ni) 및 망간(Mn) 금속염을 포함시키고, Ni과 Mn 간의 조성비 최적화, 반응 pH, 온도 및 교반속도를 최적화 하여 Co가 없는 환경에서도 전구체 입자의 성장을 촉진시키고 평균 입径의 증대, 탭 밀도의 증가, 최종 양극 활물질의 용량을 증대하는 효과를 가져오게 한다. 이러한 효과를 통해 전구체 입자의 미분량을 감소시키고 제품의 생산수율을 증가시키게 된다.
- [0036] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 본 발명에 사용되는 금속염 용액은 니켈, 망간 등을 주된 금속염으로 포함하는 것을 사용하고, 망간의 함유량은 20 ~ 50 몰%이고, 니켈의 함유량은 50 ~ 80 몰%이고, 더욱 바람직하게는 60 ~ 75 몰%이다. 증류수가 담긴 반응기 안에 금속염의 농도가 1.5 ~ 3.0M인 금속염 용액을 입자 체류시간이 5 ~ 50 시간이 되도록 일정속도로 주입한다.
- [0037] 이때, 금속염 용액에서 니켈의 함량이 80 몰% 초과하면 침전특성이 상이하게 변하며 양극제 제조시 반응성이 나빠지게 되며, 니켈의 함량이 50 몰% 미만이면 용량이 감소하고 Mn의 증가에 따른 속도 및 용량 특성의 저하가 발생할 수 있다. 또한 금속염의 농도가 1.5M 미만으로 낮은 경우 니켈-망간 복합 수산화물의 전체 수율이 낮아지는 단점이 있으며 3.0M을 초과하는 경우 점도가 높고 반응성이 떨어지는 단점이 나타난다.
- [0038] 본 발명에서는 니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액에 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액을 동시에 첨가하면서, 생성되는 반응 혼합물의 pH는 11~12 이고, 이는 하기 수화식 1에 따라 결정된다.
- [0039] [수화식 1]
- [0040] 
$$y = 10.67 (\pm 0.03) + 1.1 (\pm 0.06) x$$
- [0041] (식 중,  $x$  는 Ni 함량비이고,  $y$  는 pH 임).
- [0042] 본 발명에서는 니켈(Ni) 및 망간(Mn)을 금속염으로 포함하는 금속염 용액을 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 암모니아 수용액과 함께 동시에 첨가하여 생성된 반응 혼합물의 pH가 11 미만의 경우는 입자의 크기는 증가하나 니켈의 침전이 원활하지 못하므로 용액 내로 녹아나오는 현상이 발생하며, 생성된 반응 혼합물의 pH 가 12 초과인 경우는 니켈의 용해는 없어지나 입자 크기가 현저히 감소하는 문제점을 가지게 된다.
- [0043] 아울러, 금속염 용액을 입자 체류시간이 5시간 미만인 되도록 주입하는 경우 전체 생산성이 떨어지게 될 수 있고, 금속염 용액을 입자 체류시간이 50시간이 초과하여 너무 길어지게 되도록 주입하는 경우 입자의 형성이 어려워지는 단점이 발생할 수 있으므로, 본 발명에서 제시하는 상기 농도 및 시간 조건을 준수하는 것이 바람직하다.
- [0044] 또한 반응기 내부 교반 속도는 입자의 성장 및 입자간 충돌에 의한 2차 입자 형성에 매우 중요한 역할을 하므로 이의 최적화가 필요한데 반응기 부피 (L) 당 400 내지 1500 분당 회전 속도 (rpm/L) 가 적합하며 더욱 바람직하게는 500 내지 1200 rpm/L 가 적합하다. 반응기 내부 교반 속도가 1500 rpm/L 이상인 경우에는 교반속도가 너무 빨라 2차입자 성장의 어려움 및 연속반응기 기기 설비의 문제점이 있으며, 연속반응기 내부 교반 속도가 400 rpm/L 이하인 경우에는 2차입자의 성장이 이루어지기 어려운 문제점이 존재한다.
- [0045] 이와, 더불어 암모니아 수용액을 암모니아 대 전체 금속염의 몰비가 1:1~1:4가 되도록 일정속도로 주입해야하며

더욱 바람직하게는 1:1~1:1.5로 주입하여야 한다. 또한 수산화나트륨 용액을 주입하여 반응기 내부의 반응온도를 30~80℃로 조절하고, 금속염 용액의 수소이온농도(pH)를 11~12로 조절하여 상기 화학식 1로 표시되는 니켈-망간 복합 수산화물을 제조한다.

[0046] 또한 본 발명은 상술한 바와 같이 제조된 니켈-망간 복합 수산화물을 리튬화합물과 리튬대비 금속의 비율이 1~1.2 몰비로 혼합하여 750~1000℃에서 대기 분위기 혹은 산소분위기 하에서 열처리하여 제조된 양극 활물질을 제공한다.

[0047] 본 발명에 따라 제조된 양극 활물질은 입자 크기가 1~30 $\mu\text{m}$ , 더 바람직하게는 평균입경이 5 ~ 20 $\mu\text{m}$ 이며, 표면적이 0.1 ~ 2  $\text{m}^2/\text{g}$  를 갖도록 제조된다.

[0048] 본 발명에 따라 제조된 양극 활물질의 평균입경이 5  $\mu\text{m}$  미만으로 작아지게 되면 입자의 표면적이 증가하여 표면에 불순물 형성이 증가하는 단점이 나타나고, 본 발명에 따라 제조된 양극 활물질의 평균입경이 20  $\mu\text{m}$  초과하게 되면 입자의 크기가 너무 커져서 리튬이온이 입자 내부로 확산되는 거리가 증가하게 되어 속도 특성이 떨어지는 단점이 나타나게 된다.

[0049] 또한, 본 발명은 상술한 양극 활물질을 사용하여 제조된 리튬이차전지를 제공한다.

[0050] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0051] **실시예 1**

[0052] Ni/Mn 몰비가 0.5/0.5가 되도록 NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> 금속염을 이용하여 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 진한 암모니아 수용액과 동시에 CSTR 연속 반응기에 투입하였다. 이러한 반응에서 반응기 내의 금속염 용액의 수소이온농도(pH)가 11.20 정도가 되도록 수산화나트륨(NaOH) 용액의 투입량을 조절하였다. 용액 교반속도는 800 rpm으로 조절하고, 그리고 전체 용액의 체류시간을 7 시간 정도가 되도록 투입량을 조절하였다. 다음으로, CSTR 연속 반응기에서 1L 가 넘으면 넘치는 오버플로우(overflow) 용액을 받아 이를 걸러준 후 증류수로 충분히 씻어주고 이를 120℃ 오븐에서 건조하여 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 제조하였다.

[0053] **실시예 2**

[0054] Ni/Mn 몰비가 0.6/0.4가 되도록 NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> 금속염을 이용하여 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 20중량% 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 진한 암모니아 수용액과 함께 CSTR 연속 반응기에 투입하였다. 이러한 반응에서 반응기 내의 금속염 용액의 수소이온농도(pH)가 11.32 정도가 되도록 수산화나트륨(NaOH) 용액의 투입량을 조절하였다. 용액 교반속도는 800 rpm으로 조절하고 전체 용액의 체류시간을 7 시간 정도가 되도록 투입량을 조절하였다. 다음으로, CSTR 연속 반응기에서 1L 가 넘으면 넘치는 오버플로우(overflow) 용액을 받아 이를 걸러준 후 증류수로 충분히 씻어주고 이를 120℃ 오븐에서 건조하여 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 제조하였다.

[0055] **실시예 3**

[0056] Ni/Mn 몰비가 0.7/0.3이 되도록 NiSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> 금속염을 이용하여 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 20중량% 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 진한 암모니아 수용액과 동시에 CSTR 연속 반응기에 투입하였다. 이러한 반응에서 반응기 내의 금속염 용액의 수소이온농도(pH)가 11.42 정도가 되도록 수산화나트륨(NaOH) 용액의 투입량을 조절하였다. 용액 교반속도는 800 rpm으로 유지하고 전체 용액의 체류시간을 7 시간 정도가 되도록 투입량을 조절하였다. 다음으로, CSTR 연속 반응기에서 1L 가 넘으면 넘치는 오버플로우(overflow) 용액을 받아 이를 걸러준 후 증류수로 충분히 씻어주고 이를 120℃ 오븐에서 건조하여 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 제

조하였다.

[0057] **실시예 4**

[0058] 상기 실시예 3을 통하여 얻어진 니켈 망간 수산화물 전구체 입자를 Li과 금속 전구체와의 몰비가 1.05/1이 되도록  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 섞어주고 이를 대기 분위기 하에서 950℃에서, 10 시간 반응시켜 양극 활물질을 제조하였다.

[0059] **비교예 1**

[0060] Ni/Mn 몰비가 0.6/0.4가 되도록  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  금속염을 이용하여 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 진한 암모니아 수용액과 동시에 CSTR 연속 반응기에 투입하였다. 이러한 반응에서 반응기 내의 금속염 용액의 수소이온농도(pH)가 11.32 정도가 되도록 수산화나트륨(NaOH) 용액의 투입량을 조절하였다. 용액 교반속도는 600 rpm으로 조절하고 전체 용액의 체류시간을 7 시간 정도가 되도록 투입량을 조절하였다. 다음으로, CSTR 연속 반응기에서 1L 가 넘으면 넘치는 오버플로우(overflow) 용액을 받아 이를 걸러준 후 증류수로 충분히 씻어주고 이를 120℃ 오븐에서 건조하여 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 제조하였다.

[0061] **비교예 2**

[0062] Ni/Mn 몰비가 0.6/0.4가 되도록  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  금속염을 이용하여 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 20중량% 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 진한 암모니아 수용액과 동시에 CSTR 연속 반응기에 투입하였다. 이러한 반응에서 반응기 내의 금속염 용액의 수소이온농도(pH)가 11.32 정도가 되도록 수산화나트륨(NaOH) 용액의 투입량을 조절하였다. 용액 교반속도는 1000 rpm으로 조절하고 전체 용액의 체류시간을 7 시간 정도가 되도록 투입량을 조절하였다. 다음으로, CSTR 연속 반응기에서 1L 가 넘으면 넘치는 오버플로우(overflow) 용액을 받아 이를 걸러준 후 증류수로 충분히 씻어주고 이를 120℃ 오븐에서 건조하여 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 제조하였다.

[0063] **비교예 3**

[0064] Ni/Mn 몰비가 0.5/0.5가 되도록  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  금속염을 이용하여 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 20중량% 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 진한 암모니아 수용액과 동시에 CSTR 연속 반응기에 투입하였다. 이러한 반응에서 반응기 내의 금속염 용액의 수소이온농도(pH)가 12.08 정도가 되도록 수산화나트륨(NaOH) 용액의 투입량을 조절하였다. 용액 교반속도는 1000 rpm으로 조절하고 전체 용액의 체류시간을 7 시간 정도가 되도록 투입량을 조절하였다. 다음으로, CSTR 연속 반응기에서 1L 가 넘으면 넘치는 오버플로우(overflow) 용액을 받아 이를 걸러준 후 증류수로 충분히 씻어주고 이를 120℃ 오븐에서 건조하여 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 제조하였다.

[0065] **비교예 4**

[0066] Ni/Mn 몰비가 0.5/0.5가 되도록  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$  금속염을 이용하여 금속염 용액을 제조하였다. 제조된 금속염 용액을 20중량% 수산화나트륨(NaOH) 용액 및 진한 암모니아 수용액과 동시에 CSTR 연속 반응기에 투입하였다. 이러한 반응에서 반응기 내의 금속염 용액의 수소이온농도(pH)가 12.03 정도가 되도록 수산화나트륨(NaOH) 용액의 투입량을 조절하였다. 용액 교반속도는 1000 rpm으로 조절하고 전체 용액의 체류시간을 7 시간 정도가 되도록 투입량을 조절하였다. 다음으로, CSTR 연속 반응기에서 1L 가 넘으면 넘치는 오버플로우(overflow) 용액을 받아 이를 걸러준 후 증류수로 충분히 씻어주고 이를 120℃ 오븐에서 건조하여 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 제조하였다.

[0067] **시험예 1: 주사전자현미경을 사용한 입자의 크기 및 분포 조사**

[0068] 상기 실시예 1 내지 실시예 3에 의해 얻어진 니켈-망간 수산화물 전구체 입자를 주사전자현미경을 사용하여 입자의 크기 및 분포 등을 조사하였고, 이를 각각 도 1 내지 도 3에 나타내었다. 도 4 및 도 5는 본 발명에 따른 비교예 1 내지 비교예 2를 통하여 얻어진 니켈-망간 수산화물 전구체 입자의 주사전자현미경 사진이다.

[0069] 도 2와 도 4 및 도 5의 경우를 비교하면, 용액 교반속도를 변화시키면 제조되는 니켈-망간 수산화물 전구체 입자의 크기가 달라지는 것을 알 수 있다. 특히 600 rpm에서 800 rpm으로 증가시키면 입자의 크기가 커지나, 1000 rpm으로 올리면 오히려 크기가 감소하는 것을 알 수 있다.

[0070] 도 4는 본 발명에 따른 실시예 3을 통하여 얻어진 전구체를 리튬염과 반응시킨 후 고온에서 소성하여 얻어진 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.

[0071] 도 4에서 나타나는 양극 활물질은 평균 입경이 10  $\mu\text{m}$  이상으로 크며, 표면적이 0.3  $\text{m}^2/\text{g}$  정도로 작아지게 되어 표면 불순물의 양이 감소하고 미분량이 감소하는 장점이 나타남을 알 수 있다.

[0072] 도 6 내지 도 7에서 나타나는 전구체는 pH 값이 12 이상으로 높아지는 경우 입자간의 공극이 매우 크거나 입자 크기가 작아 밀도가 낮은 단점이 나타나므로 상기 수학적 1로 표현되는 최적의 pH 조건하에서 제조된 니켈-망간 수산화물 전구체 입자 형상이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0073] **시험예 2: 리튬이온전지의 제조**

[0074] 상기 실시예 3의 제조된 물질과 바인더인 PVDF(Polyvinylidene Fluoride), 도전제인 카본블랙(상업명 : super p)을 92:4:4의 비율로 혼합하여 이를 알루미늄 집전체 코팅한 후, 이를 건조시키고 롤프레스(roll press)하여 제조된 전극을 사용하여 코인셀을 제작하였다. 여기서 사용된 전해질은 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC를 이용하였다.

[0075] 충전 시에는 4.3 V 정전류/정전압 방식으로 1/5 내지 1/2 C의 조건 하에 제조된 코인셀의 충방전 용량을 측정하여 표 1 및 도 7에 나타내었다.

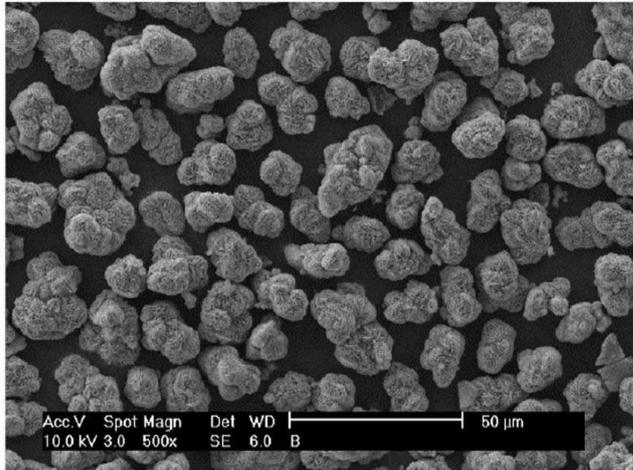
**표 1**

실시예3의 양극 활물질	방전 용량(mAh/g)
0.1C	152.5
0.2C	139.4
0.5C	125.1
1.0C	111.4

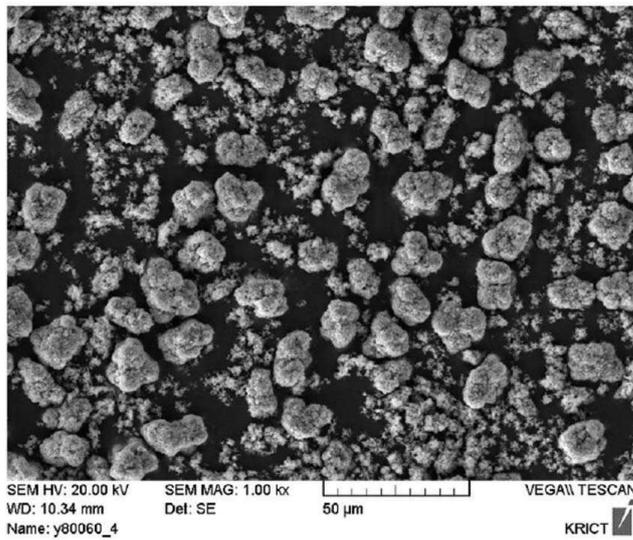
[0077] 위와 같이 본 발명에 따라 최적화된 제조 조건하에서 제조된 니켈-망간 층상구조 양극 활물질은 용량이 152.5 mAh/g 으로 기존의 양극 활물질에 비해 높은 용량 및 1 C에서 111 mAh/g 으로 우수한 출력을 발현하는 것을 알 수 있다.

도면

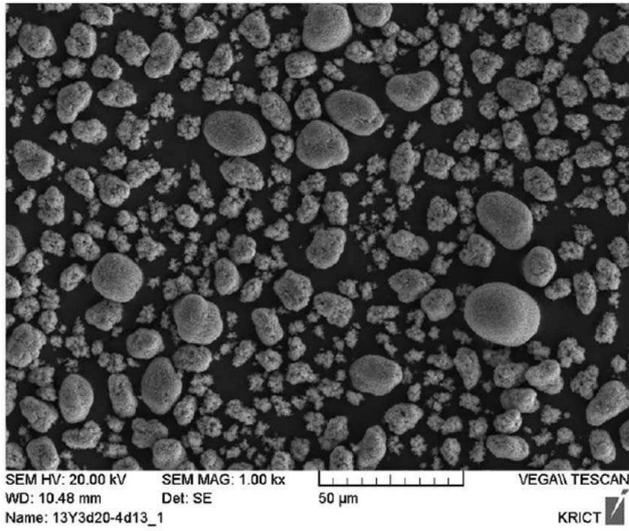
도면1



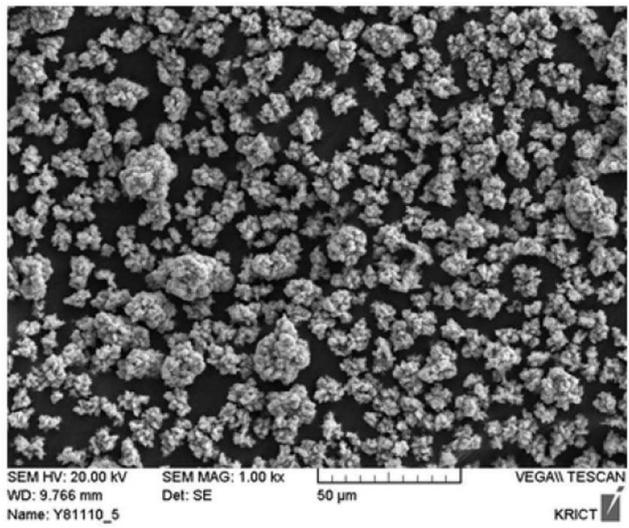
도면2



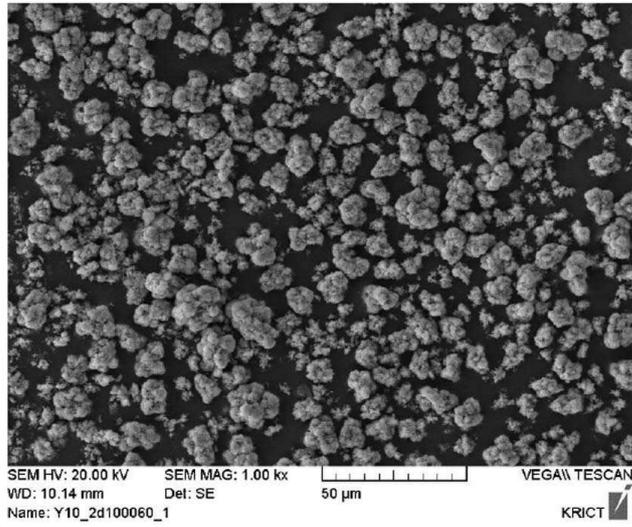
도면3



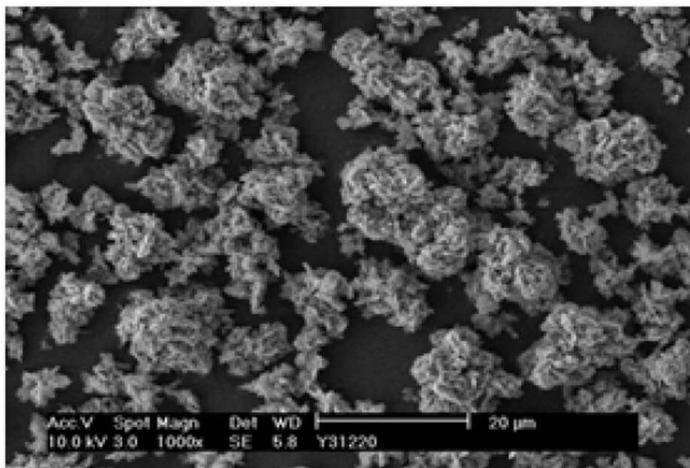
도면4



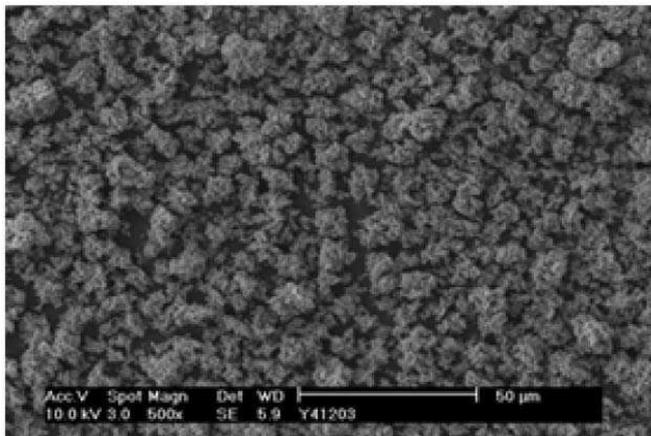
도면5



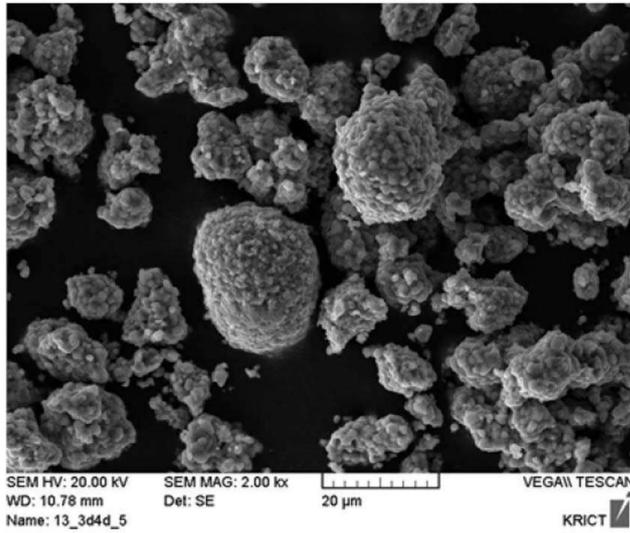
도면6



도면7



도면8



도면9

