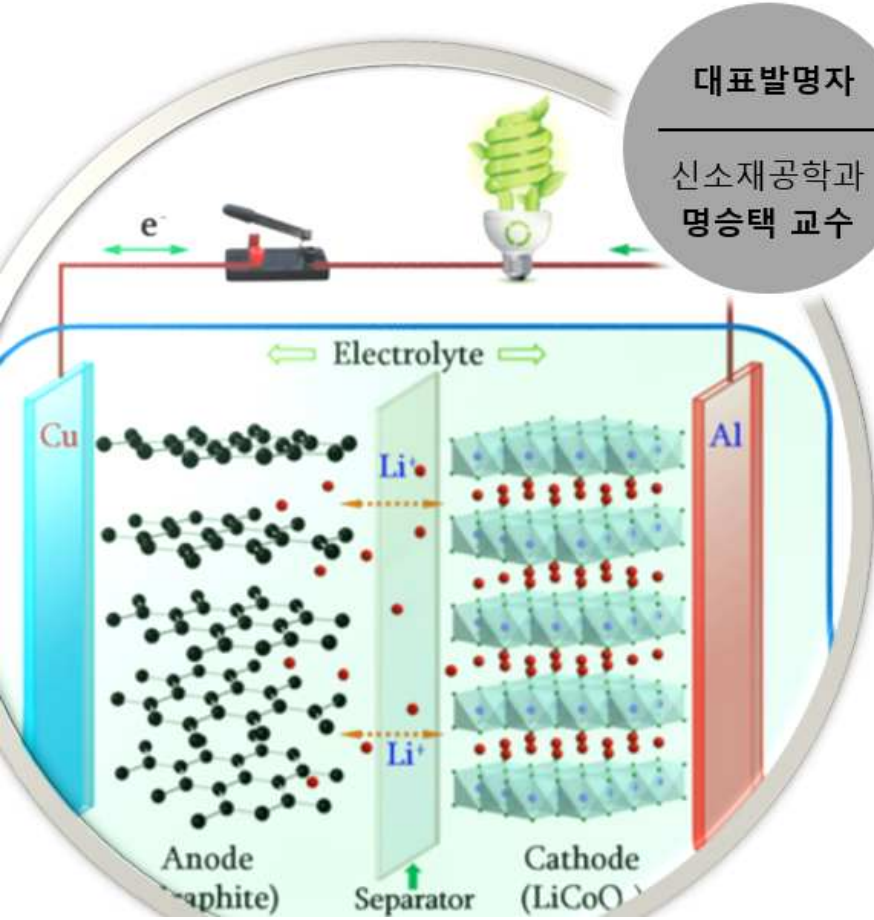


Mg 수용액으로 표면처리된 리튬- 전이금속산화물

본 기술은 리튬이차전지의 양극재료에 관한 것으로,
리튬-전이금속산화물의 표면을 Mg 수용액으로 처리하여 표면 상의 잔류리튬화합물을 저감시키는 기술에 관한 것임

대표발명자

신소재공학과
명승택 교수



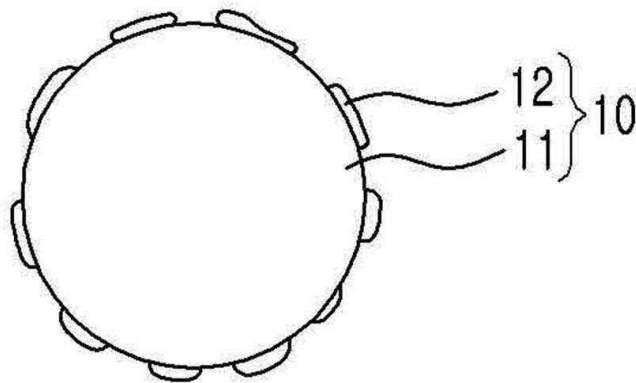
01 발명의 명칭

리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

02 종래기술 대비 본 기술의 개요 및 특징

- 종래 기술의 문제점
 - 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 일반적으로 사용되는 리튬-전이금속 화합물의 표면 상에는 전이금속과 화합물을 형성하지 못한 산화 리튬(Li_2O), 수산화 리튬(LiOH), 탄산 리튬(Li_2CO_3), 리튬 카바이드(Li_2C) 등의 잔류 리튬화합물이 있을 수 있는데, 이러한 잔류 리튬화합물은 이차전지 내에서 전해질과 반응하여 반응생성물을(ex. LiF)를 생성할 수 있음
 - 이 반응생성물은 양극활물질의 표면 상에 축적되어 리튬이온의 이동을 방해하여 표면 저항을 높임
- 기술의 간략한 설명
 - 본 발명은 리튬-전이금속 화합물의 표면 상에 잔존하는 잔류 리튬 화합물을 효과적으로 저감시키기 위한 기술임
 - 양극활물질을 마그네슘 이온이 함유된 수용액으로 세척하여 양극활물질의 표면에 탄산마그네슘층을 형성함
 - 상기 세척과정에서 잔류 리튬화합물 특히, 탄산리튬(Li_2CO_3)이 반응에 의해 소모됨에 따라 양극활물질 표면 상의 잔류 리튬화합물의 양을 줄여 전해질과의 부반응 억제할 수 있음

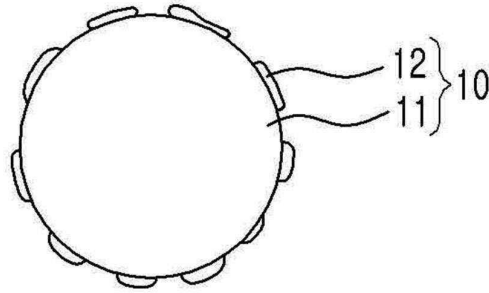
■ 대표도면



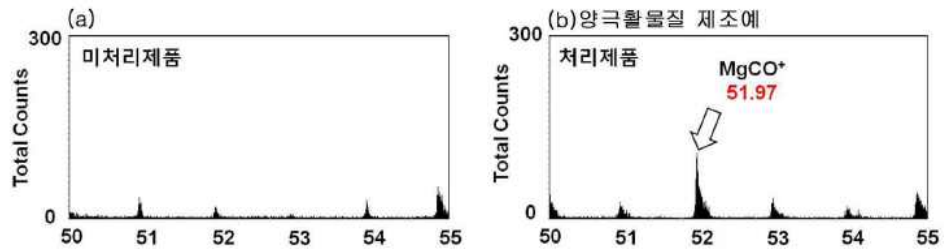
[양극 활물질 입자를 나타낸 개략도,
11: 리튬-전이금속 산화물 입자, 12: 탄산마그네슘]

■ 기술의 특징 및 우수성 표면 상에 탄산마그네슘을 포함하는 리튬-전이금속 산화물

- 리튬-전이금속 산화물 입자; 및 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 위치하는 탄산마그네슘을 포함하는 양극 활물질
- 리튬-전이금속 산화물은 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_a)_{1-x}\text{O}_2$ ($-0.2 \leq x \leq 0.2$, $0.01 \leq y \leq 0.5$, $0.01 \leq z \leq 0.5$, $0 < y+z < 1$, Me는 Al 또는 Ti, $0 \leq a \leq 0.05$)일 수 있음



[양극 활물질 입자를 나타낸 개략도,
11: 리튬-전이금속 산화물 입자, 12: 탄산마그네슘]



[표면처리하지 않거나(a) 마그네슘 수용액 처리한(b)
 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 분말의 ToF-SIMS 그래프]

마그네슘 수용액을 사용한 리튬-전이금속 산화물 세척방법

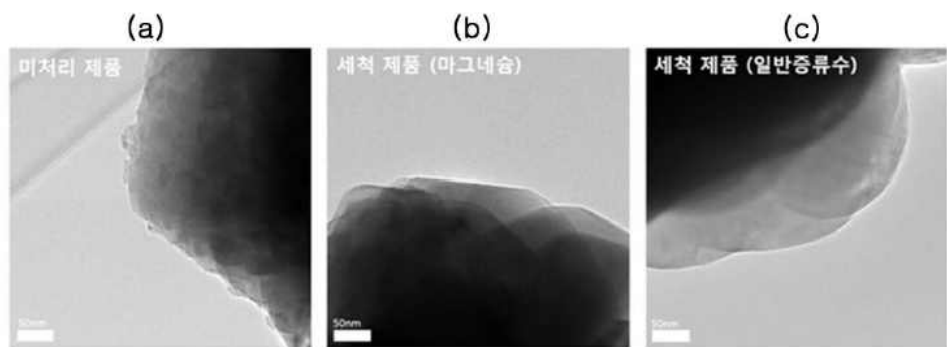
- 리튬-전이금속 산화물 입자들을 준비하는 단계; **마그네슘 수용액을 사용하여 리튬-전이금속 산화물 입자들을 세척하는 단계**; 및 세척된 리튬-전이금속 산화물 입자들을 건조하는 단계를 포함하는 양극 활물질 제조 방법
- 상기 마그네슘 수용액은 마그네슘 염이 용해된 수용액이고, 상기 마그네슘 염은 마그네슘 설페이트, 마그네슘 클로라이드, 마그네슘 니트레이트, 마그네슘 하이드록사이드, 또는 마그네슘 아세테이트일 수 있음
- 상기 세척 단계 전 리튬-전이금속 산화물 입자들은 그의 표면 상에 산화 리튬 (Li_2O), 수산화 리튬 (LiOH), 탄산리튬 (Li_2CO_3), 또는 리튬 카바이드 (Li_2C)인 리튬 잔류물을 구비하고, 상기 리튬 잔류물은 상기 세척 단계에서 그 양이 줄어들 수 있음, 일 예로서 마그네슘 수용액 내의 마그네슘 양이온은 탄산리튬과 반응하여 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 탄산마그네슘을 형성할 수 있음

탄산마그네슘을 표면 상에 포함하는 리튬-전이금속 산화물 양극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지

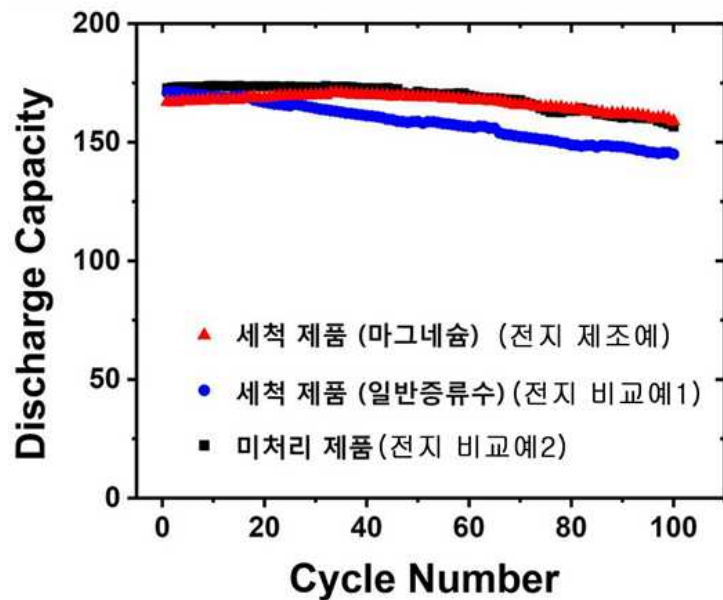
- 리튬-전이금속 산화물 입자; 및 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 위치하는 탄산마그네슘을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬이 탈삽입될 수 있는 음극활물질을 함유하는 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하는 리튬 이차전지

기술의 우수성

- 마그네슘 염 수용액 처리된 리튬-금속 산화물 입자는 표면 잔류리튬의 저감이 가능하여 율 특성 및 수명 특성이 우수하는 등 전지 특성이 향상됨



[표면처리하지 않거나(a) 마그네슘 수용액 처리하거나(b) 일반증류수 처리한(c) $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 을 촬영한 TEM 사진들]



[표면처리하지 않거나(a) 마그네슘 수용액 처리하거나(b) 일반증류수 처리한(c) $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 을 양극활물질로 사용한 반전지들의 수명특성을 나타낸 그래프]

■ 기술의 우수성

- ① 리튬-전이금속 산화물 입자를 마그네슘 이온이 함유된 수용액으로 세척하여 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 탄산마그네슘층을 형성함
- ② 세척과정에서 잔류 리튬화합물 특히, 탄산리튬(Li₂CO₃)이 반응에 의해 소모됨에 따라 양극활물질 표면 상의 잔류 리튬화합물의 양을 줄여 전해질과의 부반응 억제할 수 있음

종래기술 문제점	<ul style="list-style-type: none"> • 리튬-전이금속 화합물의 표면 상에는 전이금속과 화합물을 형성하지 못한 잔류 리튬화합물이 있을 수 있는데, 이러한 잔류 리튬화합물은 이차전지 내에서 전해질과 반응하여 반응생성물(ex. LiF)를 생성할 수 있음 • 이 반응생성물은 양극활물질의 표면 상에 축적되어 리튬이온의 이동을 방해하여 표면 저항을 높임
해결방안	<ul style="list-style-type: none"> • 리튬-전이금속 산화물 입자를 마그네슘 이온이 함유된 수용액으로 세척하여 리튬-전이금속 산화물 입자의 표면 상에 탄산마그네슘층을 형성함
기술의 특징 및 우수성	<ul style="list-style-type: none"> • 잔류 리튬화합물 특히, 탄산리튬(Li₂CO₃)이 반응에 의해 소모됨에 따라 양극활물질 표면 상의 잔류 리튬화합물의 양을 줄여 전해질과의 부반응 억제

■ 기술의 효과

- 리튬-전이금속 산화물의 표면 잔류 리튬의 양을 줄일 수 있음, 특히 잔류 리튬 양이 많은 고 니켈 함량 양극 활물질에 유리할 수 있음
- 전해액과의 부반응 억제에 따른 양극 활물질 열화 억제
- 용량 유지율 및 율 특성의 향상

■ 기술의 완성도(TRL)

기초 연구 단계		실험 단계		시작품 단계		제품화 단계		사업화
기본원리 파악	기본개념 정립	기능 및 개념 검증	연구실환경 테스트	유사환경 테스트	파일럿현장 테스트	상용모델 개발	실제 환경 최종테스트	상용운영
			●					

■ 기술 키워드

한글키워드	양극 활물질, 잔류 리튬, 표면 처리, 마그네슘, 수용액, 탄산마그네슘
영문키워드	cathode material, residual lithium, surface treatment, magnesium, aqueous solution, magnesium carbonate

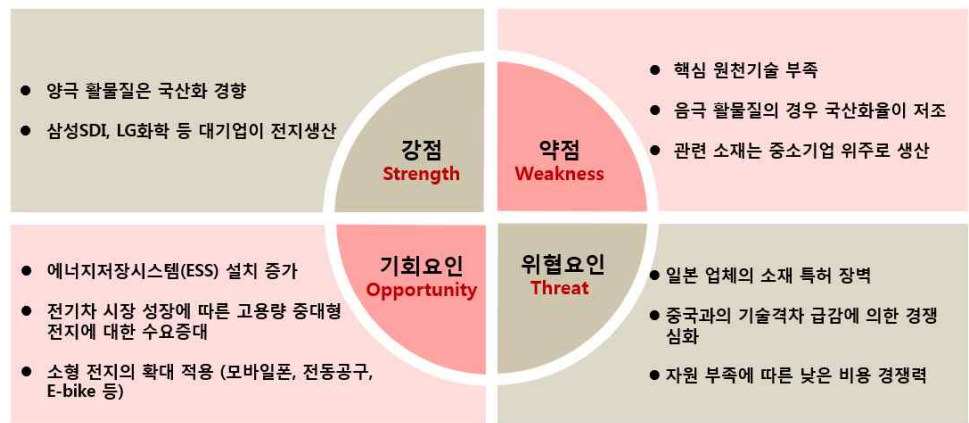
03 기술적용분야 및 경쟁력

- 기술의 적용분야**
 - 리튬이차전지
 - 리튬이차전지의 전극활물질 표면처리

- 기술경쟁력**
 - 리튬 전이금속 산화물계 양극 활물질의 오랜 문제점으로 제기되었던 표면 잔류 리튬을 크게 저감 가능함에 따른 이차 전지 내구성 향상
 - 이차전지 고용량화를 위한 양극 활물질인 고니켈 함량 물질의 표면 잔류 리튬 양 또한 저감가능하여, 고용량화에 대응할 수 있음
 - 양극 활물질을 마그네슘 수용액으로 처리하는 등 비교적 간단한 공정을 사용하므로 비용 측면에서 유리

- 기술실시에 따른 기업에서의 이점**
 - 이차전지 업체의 고용량화 전략에 선제 대응 가능하고, 용량 유지율 및 율 특성을 향상시킬 수 있는 양극 활물질 제공이 가능함에 따라 시장 경쟁력 확보 가능
 - 간단한 프로세스 및 재료 단가가 낮아 비용 경쟁력 확보 가능

[국내 이차전지 분야의 SWOT 분석]



■ 특허현황

구분	발명의 명칭	출원번호 (출원일)	등록번호 (등록일)	출원 국가
1	리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지	10-2017-0080790 (2017.06.26)	-	한국



교수명	명 승 택 (Advanced Battery Materials Lab.)
소속	세종대학교 공과대학 나노신소재공학과
E-mail	smyung@sejong.ac.kr
연구분야	양극활물질 디자인 및 합성, 전극물질 구조 및 전기화학 분석 전극/전해질 계면 분석, 집전체의 전기화학적 거동, 하이브리드 전기차를 위한 high-rate 리튬-이온 전지

■ 경력

- 2003 ~ 2006 VK 수석 연구원
- 2006 ~ 2007 3M 선임 연구원
- 2007 ~ 2011 일본 Iwate University 교수
- 2011 ~ 현재 세종대학교 교수

■ 대표 연구실적

Journals

- Unraveling the Role of Earth-Abundant Fe in the Suppression of Jahn–Teller Distortion of P'2-Type Na₂/3MnO₂: Experimental and Theoretical Studies, *Acs Applied Materials & Interfaces* 10 (2018)
- Conversion Chemistry of Cobalt Oxalate for Sodium Storage, *Acs Applied Materials & Interfaces* 10 (2018)
- Development of P3-K_{0.69}CrO₂ as an ultra-high-performance cathode material for K-ion batteries, *Energy & Environmental Science* 11 (2018)
- Recent Progress in Rechargeable Potassium Batteries, *Advanced Functional Materials* 28 (2018)
- Open-Structured Vanadium Dioxide as an Intercalation Host for Zn Ions: Investigation by First-Principles Calculation and Experiments, *Chemistry Of Materials* 30 (2018)
- Highly enhancement of the SiO_x nanocomposite through Ti-doping and carbon-coating for high-performance Li-ion battery, *Journal Of Power Sources* 400 (2018)
- Present and Future Perspective on Electrode Materials for Rechargeable Zinc-Ion Batteries, *ACS Energy Letters* 3 (2018)
- Unexpectedly high electrochemical performances of a monoclinic Na_{2.4}V₂(PO₄)₃/conductive polymer composite for Na-ion batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018)
- Role of the Mn substituent in Na₃V₂(PO₄)₃ for high-rate sodium storage, *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018)
- Marcasite iron sulfide as a high-capacity electrodematerial for sodium storage, *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018)
- Quaternary Transition Metal Oxide Layered Framework: O3-Type Na[Ni(0.32)Fec(0.13)Co(0.15)Mn(0.40)]O-2 Cathode Material for High-Performance Sodium-Ion Batteries, *Journal Of Physical Chemistry C* 122 (2018)
- Rocksalt-type metal sulfide anodes for high-rate sodium storage , *Journal of Materials Chemistry A* 6 (2018)
- Bioinspired Surface Layer for the Cathode Material of High-Energy-Density Sodium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials* 8 (2018)

학술발표

- High capacity Na-Mn-O compounds for rechargeable sodium batteries , *Work Shop on Lithium Ion Battery and Next Generation Batteries among Three Important Countries (Chinese Academy of Sciences)*, 2018-11
- Approach to Prove the Active Sites on VO₃(B) for Ultrahigh Energy Zn-Ion Aqueous Battery: Combined Studies Using First-Principles Calculation and Experiment , *69th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry (International Society of Electrochemistry)*, 2018-09





세종대학교
산학협력단

UNIVERSITY