



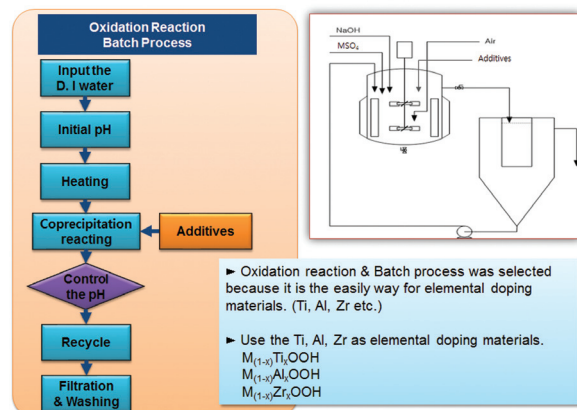
## 나노코팅제를 적용한 리튬이차전지 고전압용 양극활물질 제조기술

글 \_ 박종욱, 정지성, 전민상, 김선민  
코스모신소재

### 1. 서론

양극 활물질 표면을 코팅하는 방법은 일반적으로 금속 산화물을 코팅하는 방법이 많이 사용되고 있으며, 액상의 코팅액을 제조하여 양극 활물질과 혼합하는 액상법, 볼 밀링의 높은 기계적 에너지를 이용하는 기계화학적 방법, 유동층 코팅법, 분무건조법, 수용액 상태에서 코팅물질을 활물질 표면으로 침전시키는 침전법, 스퍼터링(sputtering)법 등의 형태가 있다. 그러나 상기 방법에도 불구하고 코팅 조성의 조절의 어렵고, 또한 양극 활물질 자체의 성질을 그대로 유지하면서도 코팅에 의한 전기 화학적 특성을 개선하는데 한계가 있다.

이에 본 기술은 리튬이차전지용 고전압 배터리 소재로 사용되는 양극활물질 나노표면처리 및 표면처리제 제조 기술이다. 이 기술은 나노사이즈의 금속산화물을 양극활물질 표면에 건식 코팅기술을 접목시켜 코팅한 후 800~1000℃에 열처리하여 양극활물질의 특성을 향상시키는 기술이다. 이때 사용되는 표면 처리제는 자체 제작 및 사용 중이다. 표면처리제와 표면처리 기술개발을 통해 국내외 경쟁사 제품 대비 우수한 전기적 특성을 확보할 수 있도록 개발되었다.



용하여 다양한 코팅제 제조가 가능하다.

활물질 코팅제의 제조 방법은 총 4단계로 구성된다.

- 1) 피공침 원소인 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ti, Si, Zr 등 염을 하나 혹은 그 이상을 용매에 용해하는 단계;
- 2) 공침제를 투입한 후 pH를 9 내지 14로 조정하는 단계;
- 3) 반응액을 섭씨 45도 내지 75도에서 반응시켜 분체를 제조하는 단계;
- 4) 분체를 여과 및 세정한 후 건조시키는 단계.

### 단계별 상세 설명

피공침 원소의 염을 용매에 용해하는 단계(단계 1)

위 단계 1은, 피공침 원소 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ti, Si, Zr 등의 염을 용매에 용해하여 혼합 용액을 제조하는 단계이다.

### 2. 고전압용 양극활물질 제조기술

#### 2.1 나노코팅제 제조 기술

균일한 코팅을 위해 나노사이즈 코팅제 제조 기술을 활



피공침원소의 염은 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 아세트산염, 인산염 등을 사용한다. 또한, 위 혼합 용액의 제조에 사용할 수 있는 용매로는 위 피공침 원소의 염을 모두 용해시킬 수 있는 용매이며, 일반적으로 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 톨루엔 또는 에틸렌글리콜을 사용한다. 또한, 위 혼합 용액에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  및  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 으로 첨가제를 추가로 투입할 수 있다. 위 첨가제는 제조되는 코팅제의 형상에 영향을 줄 수 있으며, 이의 적절한 사용으로 원하는 입자의 형상 및 입도 등을 조절이 가능하다.

### 혼합 용액의 공침제를 투입하는 단계(단계 2)

단계 2는, 단계 1에서 제조한 혼합 용액에 공침제를 투입하는 단계로  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 중 하나 이상을 사용할 수 있으며, 단계 1에서 사용한 첨가제와 구분된다.

본 기술에서는 pH 및 공침제와 피공침 원소간의 반응 몰수를 조정하여, 입자의 형상 및 크기에 변화를 줄 수 있다. 특히, 코팅제 특성에 따라 입자의 크기를 서브마이크로미터에서 수십 나노미터 이내로 제조하기 위한 것으로, 반응액의 pH가 공침이 되는 범위 내에서 투입되는 공침제 및 첨가제의 의해 pH의 조절 범위가 달라질 수 있으며, pH범위가 9에서 14이내로 코팅제가 제조한다.

### 혼합 용액을 승온 유지하여 분체를 숙성하는 단계(단계 3)

단계 3은, 단계 2에서 생성된 반응액을 45~75 °C로 승온 및 유지하여 입자의 형상 및 입도를 조절하는 단계이다.

본 기술에서는 코팅제 입자의 크기를 서브마이크로에서 수십나노미터 수준으로 제조하기 위한 것으로, 앞서 설명한 pH 조건 외에도 반응 온도가 중요하며, 본 발명에서는 일반적인 공침 조건 보다 높은 60°C 내지 95°C로 반응시킨다. 상기 온도 범위에서 분체의 형상 및 입자의 크기가 균질하게 제조된다.

단계 3은 1시간 또는 24시간 동안 진행되었다. 1시간 미만에서는 분체의 균질성이 떨어지고, 24시간 초과에서는 실질적으로 반응이 더 이상 진행하지 않는다.

단계 3에서 분체를 제조한 다음, 염들의 추가적인 공침

이 진행되어, Al, Mg, Ti, Si, Zr 등 염들 중 하나 이상을 투입하여 2차 공침 반응을 진행할 수 있다. 이러한 원소들의 염은 황산염, 염산염, 아세트산염, 탄산염 또는 인산염인 중 사용된다.

2차 공침시 pH 조건을 유지하기 위하여, 2단계에서 사용한 공침제를 함께 투입할 수 있다. 또한, 2차 공침 후, 1시간 또는 6시간 동안 추가로 반응을 수행한다.

### 상기 분체를 건조시키는 단계(단계 4)

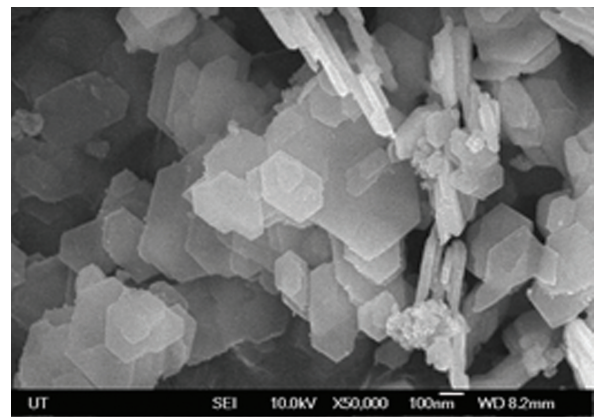
단계 4는, 단계 3에서 제조한 반응액에서 분체를 여과하여 분리하고 세정한 후 건조하는 단계이다.

여과의 방법은 반응액에서 분체를 분리시킬 수 있는 방법은 사용이 가능하며 필터프레스, 탈수 장비를 활용할 수 있다.

세정 과정은 분체를 용매로 세정해주는 것으로 물, 에탄올, 메탄올, 아세톤, 톨루엔 또는 에틸렌글리콜을 사용할 수 있다.

건조 방법은 열풍식 건조기, 로터리 킬른 타입 건조기 또는 박스 타입 건조기를 사용할 수 있다. 또한, 건조 온도는 60 이상 500°C 이하에서 진행한다.

코팅제는  $\text{Mex}(\text{OH})_y-z\text{F}_z(x=1, 1 \leq y \leq 4, 0 \leq z \leq 2)$ ,  $\text{Me}_x\text{O}_y-z\text{F}_z(1 \leq x \leq 3, 1 \leq y \leq 4, 0 \leq z \leq 1)$ ,  $\text{Me}_x\text{CO}_3(1 \leq x \leq 2)$  이며, Me는 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ti, Si, Zr 등 하나 혹은 그 이상이다. 코팅제는 공침법으로 제조될 수 있는 일반적인 수산화물, 산화물, 탄산화물 외에 공침으로 생성될 수 있는 어떠한 것이라도 제조할 수 있다.



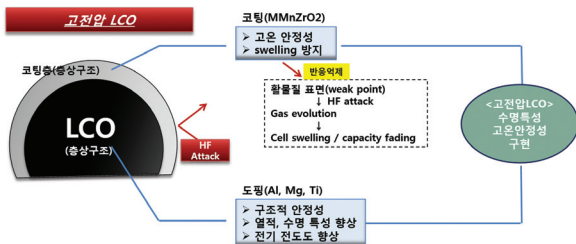
나노 복합산화물



특히, 양극 활물질의 표면에 효과적인 코팅이 가능하도록, 입자의 크기가 1nm에서 1000nm이하 수준인 코팅제를 제조하는 기술이다. 따라서 공침의 pH 및 반응 온도, 첨가제의 사용 및 추가 공침 원소의 사용을 통하여, 입자의 크기가 나노미터 수준인 코팅제를 제조. 이를 통하여, 기존에 사용되는 리튬 이차전지 양극 활물질의 종류에 제한 없이 그 표면을 효과적으로 코팅할 수 있으며, 이를 통하여 양극 활물질의 구조적 안정성을 개선할 수 있다.

### 2.2 동일상 구조의 코팅 기술

본 기술은 나노코팅제를 활물질 표면에 균일한 코팅 및 코어와 셸의 동일상 구조의 양극활물질을 제작하기 위해 건식 코팅법을 이용하여 구현하였다. 내부와 외부 코팅층의 동일 구조를 구현하기 위해 코어 부분은 구조적으로 안정한 활물질을 구현하며, 셸 부분은 전해액과의 반응 억제 및 HF attack으로부터 보호하기 위해 내부식성이 강한 물질이 추가로 첨가되었다.



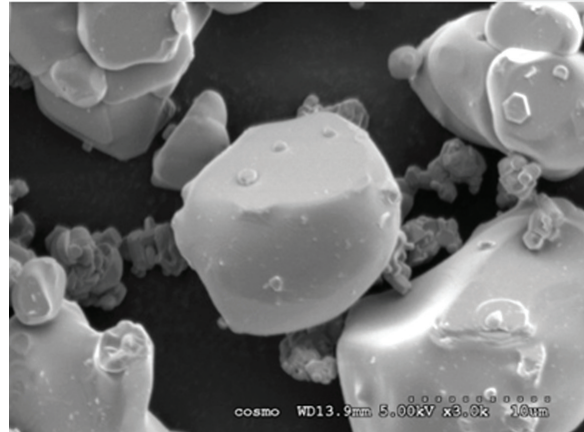
### 코어 제조 기술

$Li_{1+x}M_1yO_2$  제작 Li-rich형 양극활물질을 제작하였으며 M1은 Ni, Co, Mn 등 한 개 내지 두 개 이상의 M을 제작하였다. 활물질의 결정성을 높이기 위해서 고온에서 소성을 진행하였다. 활물질의 결정성 및 구조를 안정화 위해 도핑제로 Ti, Mg, Zr, P, Al등 이용하여 제작하였다.

### 코팅(셸) 기술

코팅층(셸)의 두께가 일정 이상 높아지면, 용량 감소 현상이 발생되며, 이를 해결하기 위해 Li-rich 형 양극활물질에 코팅제를 균일하게 건식 코팅 후 800 ~ 1000℃에 열처리하여 잔류한 Li과 나노사이즈 코팅제가 반응하여

### Coating material



비활물질이 아닌 활물질을 제작하였다. 또한, 코팅제를 제작 시 전기전도성 및 내 부식성이 강한 물질을 코팅제에 일부 첨가함으로써 전기화학적 성능을 향상시켰다.

## 3. 고전압용 양극활물질 응용분야 및 전망

### 3.1 응용분야

전기차, 전력저장, 차세대 ICT 용 향후 에너지 수요의 폭발적으로 증가하고 있으므로 이를 응용함으로써 이차전지 적용분야와 국제 경쟁력 확보가 가능하다.

화석연료의 고갈과 온실가스의 심각성에 대처가 가능한 에너지 자원으로 사용이 가능하다.

저가형 친환경적 에너지 시스템의 핵심 역할을 수행하면서 에너지 문제, 급격한 기후변화 등과 같은 미래 환경에 효과적으로 대처가 가능하다.

화석원료 절감, 이산화탄소 배출저감, 온실가스 배출권 비용 절감 등 에너지 환경 문제 해결의 효과가 있다. 또한 에너지 저장 기술 활용을 통한 효과적인 전력저장으로 국가 전력 운용의 안전성의 향상이 가능하다.

### 3.2 기술적 파급 효과

중대형 이차전지 제조가 간소한 고용량 고니켈계 양극소재 개발 및 제조기술 Platform화를 통해 차세대 이차전지 기술을 선점함으로써 국내이차전지 기술의 경쟁력 강화 및



핵심 소재, 설계 기술 등의 원천기술 확보를 통해 세계적으로 기술인도가 가능하며 국제 경쟁력 확보도 가능하다.

### 3.3 경제적 파급 효과

중대형 이차전지용 양극재의 국산화 개발로 이차전지, 및 에너지 산업의 기술경쟁력의 향상이 가능하다.

차세대 리튬전지 시장의 급속한 성장으로 양극재의 중요성이 부각되고 있으며 양극재의 시장도 급성장하였다. 따라서 우수한 가격경쟁력을 가지는 양극재 개발을 통하여 양극재 시장뿐만 아니라 전 세계 이차전지 및 자동차 시장에서의 시장 지배력의 확보가 가능하다.

상대적 열세인 핵심소재 원천기술의 확보를 통하여 차세대 수출산업에 기여함과 동시에 현재 세계 1위의 LIB 시장 점유율을 바탕으로 지속적인 우위 확보가 가능하다.

### 3.4 산업적 기대 효과

2021년 NCM의 세계 수요는 약 65000톤 내외가 예상되며 대부분은 고전압용 양극활물질 및 고니켈계가 접할 것으로 예상된다. 고전압용 양극활물질 및 고니켈계 소성 기술, 양산화 제조 기술 확보에 따라 시장 진출에 유리한 점이 있으며 전지업계와의 제휴를 통하여 시장점유율 확보가 가능하다.

전 세계적으로 전기차의 개발이 진행되고 있으며 전기차 시장도 점차 확대되고 있으므로 장기간 동안의 꾸준한 매출이 가능하며 점차 대형매출로의 성장이 기대된다.

현재 국내 양극소재 극신 적용률은 2011년 44%에서 매년 조금씩 감소하여 2014년 38% 수준이지만 고니켈계 및 고전압용 양극활물질 국산화 개발로 국산 적용률의 상승이 기대되며, 차세대 리튬이차전지 시장의 급속한 성장으로 양극소재의 시장도 2015년 34.7억불에서 2020년 61.1억불로의 성장이 예상된다.

현재 세계 1위의 리튬이온전지 시장 점유율을 바탕으로 지속적인 세계시장점유율 확보가 가능하며, 상대적으로 열세인 핵심소재의 기초원천기술을 확보하여 견고한 산업기반을 구축하여 차세대 수출산업으로 육성이 가능하고 이차전지 소재 설비 산업 육성 및 에너지 산업 전문 인력 양성이 가능하다.

### 4. 결론

고전압용 양극활물질 제조기술에서 중요한 코팅제 제조 기술이 중요하며, 코팅제 제조 시 이종 원소가 포함된 코팅제를 나노사이즈로 구현하여 보다 활물질 표면에 균일하게 분포할 수 있도록 제작하였다. 활물질 표면에 코팅방법은 건식 코팅법을 사용하여 공정 및 생산성 향상에 많은 이점을 가져온다. 고전압에서 우수한 성능을 구현하기 위해서 코어셀 구조로 제작하며 코어 부분은 구조적으로 우수한 활물질을 제작하고, 셀 부분은 전해액 반응을 억제하며, HF attack로 보호할 수 있는 물질을 코팅하여 고용량 고전압 양극활물질을 제작하였다.

온실가스의 심각성이 대두됨에 따라 향후 화석연료의 사용을 대체할 수 있는 에너지 자원으로 미래의 환경, 에너지 문제를 해소할 수 있는 친환경적 에너지시스템의 핵심 소재의 역할을 수행할 것으로 예상된다.

### 참고 문헌

1. Z. Takehara and Kanamura, *Electrochim. Acta*, **38**, 1169 (1993).
2. C. Delmans and I. Saadoun, *Solid State IONICS*, **50**, 370 (1992).
3. M. M. Thackeray, P. J. Hohnson, L. A. de Piccioni, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984).
4. 리튬이차전지용 W, Mp-doped Li<sub>1</sub>IV<sub>0.902</sub> 음극의 전기화학적 특성 분석. (2011).
5. C. A. Vincent and B. Scresati, in *Modern Batteries*, Arnold, London (1997).
6. G. Pistoia, in *Lithium Batteries*, Elsevier, New York (1994).
7. T. Nagaura and K. Tozawa, *Prog. Batt. Solar Cells*, **9**, 209 (1990).
8. 유망전자기기 부품현황분석, 전자부품연구원.
9. 이종석, 리튬이온전지, 한국특허정보원.
10. A. Herold, *Bull. Soc. Chim. France*, **187**, 999 (1955).
11. K. Mizushima, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
12. T. Nohma, H. Kurokawa, M. Uehara, M. Takahashi, K. Nashio, and T. Saito, *J. Power Sources*, **54**, 522 (1995).
13. S. Yamada, M. Fujiwa and M. Kanda, *J. Power Sources*, **54**, 316 (1995).





14. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 15, 783 (1980).
15. L. P. L. M. Rabou and A. Roskam, *J. Power Sources*, 54, 316 (1995).
16. B.B Owens, W. H. Smyrl, and J. J. Xu, *J. Power Sources*, 81-82, 150 (1999).
17. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, in proc. of the 37th Power Sources Conf., Cherry., Hill, NJ, 180. (1996).
18. 리튬 이차전지용 양극 활물질 Li[Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>]  
O<sub>2</sub>의 소성온도가 전기화학적 특성에 미치는 영향. 유기원, 전효진, 손종태 (2013).
19. Z. Chen, Y. Qin, K. Amine and Y. K. Sun, *Journal of Materials Chemistry*, 20 36 7606 (2010).
20. C. Ghanty, P. P. Dahiya, R. N. Basu, Jeng-Kuei Chang and S. B. Majumder, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 10 A1957 (2015)
21. X. Zhang, Y. Yang, S. Sun, Q. Wu, N. Wan, D. Pana and Y. Bai, *Solid State Ionics*, 284 7 (2016)

## ●● 박종욱



- 2002년 연세대학교 이학박사
- 2002~2005 (주)이엔켄 연구원
- 2005~현재 코스모신소재 전지재료 개발팀장

## ●● 정지성



- 1992~2006 새한미디어(주) Audio tape part 근무
- 2006~현재 코스모신소재 전지재료 개발팀 책임연구원

## ●● 전민상



- 2011년 경상대학교 금속재료공학 석사
- 2011~현재 코스모신소재 전지재료 개발팀 선임 연구원

## ●● 김선민



- 2012년 경상대학교 금속재료공학석사
- 2012~2016 한국전기연구원 연구원
- 2016~현재 코스모신소재 전지재료 개발팀 연구원