



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0077071
(43) 공개일자 2021년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/168 (2017.01)
C01G 45/12 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 32/168 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2019-0167916
(22) 출원일자 2019년12월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
오승민
인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호
(송도동, 송도풍림아이원1단지아파트)
김익규
경기도 광명시 오리로 801, 107동 2501호(하안동, 이편한세상센트레빌아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

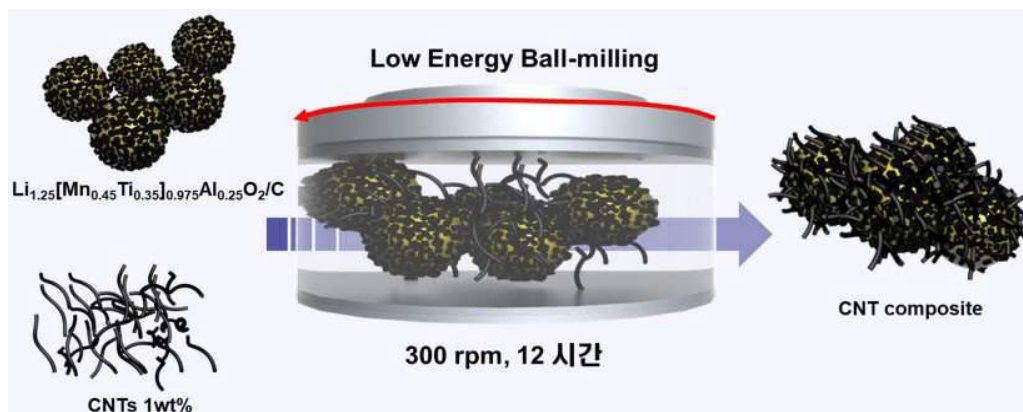
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 단일 양극소재만으로 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재는 Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 양극활물질과; 산처리 된 상태로 상기 양극활물질의 표면에 부착되어 복합체로 형성되는 탄소나노튜브(CNT)를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01G 45/1221 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

C01P 2006/40 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

여열매

경기도 화성시 남양읍 남양로621번길 38, 101동 305호 (현대아파트)

박상목

경기도 광주시 발말길 70-5, 318동 101호 (목현동, 모개미마을 3차)

이윤성

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호 (권선동, 수원아이파크시티4단지)

김남형

경상북도 김천시 시청로 46, 101동 604호 (신읍동, 현대아파트)

이지은

경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 현대자동차아파트 206동 304호

김동준

경기도 성남시 분당구 장미로 101, 809동 704호 (야탑동, 장미마을)

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209, 광개토관 626호 (군자동)

최지웅

서울특별시 광진구 능동로 209, 광개토관 706호 (군자동)

명세서

청구범위

청구항 1

Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 양극활물질과;

산처리 된 상태로 상기 양극활물질의 표면에 부착되어 복합체로 형성되는 탄소나노튜브(CNT)를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 양극활물질은 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 양극재 전체 중량 대비 1 ~ 5wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 4

청구항 1 또는 청구항 3에 있어서,

상기 탄소나노튜브는 길이가 50 ~ 100 μm 이고, 직경이 20 ~ 30nm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 5

Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 양극활물질을 준비하는 준비단계와;

탄소나노튜브(CNT)를 산성용액에 침지시키고 교반하여 산처리하는 산처리단계와;

준비된 양극활물질과 산처리된 탄소나노튜브를 복합체로 형성시키는 복합체화단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 준비단계는

Li_2CO_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 및 Al_2O_3 를 무수에탄올에 혼합하고 볼밀링하여 합성시키는 합성과정과;

합성된 합성물을 세척한 후 건조하여 펠렛(pellet)화 시키는 펠렛화과정과;

펠렛화된 합성물을 불활성분위기에서 가열하여 소성시켜서 파우더를 수득하는 소성과정을 포함하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 합성과정에서 합성되는 합성물은 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 이고,

상기 소성과정에서 합성물은 900 ~ 1000℃에서 10 ~ 14시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 8

청구항 5에 있어서,

상기 산처리단계는 탄소나노튜브(CNT)를 산성용액에 침지시키고 10 ~ 14시간 동안 교반하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 9

청구항 5에 있어서,

상기 복합체화단계는 양극활물질 95 ~ 99wt%와 탄소나노튜브 1 ~ 5wt%를 혼합한 다음 볼밀링하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 복합체화단계에서 볼밀링은 12 ~ 24시간 동안 실시하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 11

청구항 1에 따른 양극재를 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 단일 양극소재만으로 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차전지는 전기 자동차나 전지 전력 저장 시스템 등의 대용량 전력 저장 전지와 휴대 전화, 캠코더, 노트북 등의 휴대 전자기기의 소형의 고 성능 에너지원으로 사용되고 있다. 휴대 전자기기의 소형화와 장시간 연속 사용을 목표로 부품의 경량화와 저 소비 전력화에 대한 연구와 더불어 소형이면서 고 용량을 실현할 수 있는 이차전지가 요구되고 있다.

- [0004] 특히, 대표적인 이차전지인 리튬 이차전지는 니켈 망간 전지나 니켈 카드뮴 전지보다 에너지 밀도가 높고 면적당 용량이 크고, 자기 방전율이 낮으며 수명이 길다. 또한, 메모리 효과가 없어서 사용의 편리성과 장수명의 특성을 갖는다.
- [0005] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 전해질을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원 반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.
- [0006] 이러한 리튬 이차전지는 양극재, 전해질, 분리막, 음극재 등으로 구성되며, 구성요소 간의 계면 반응을 안정하게 유지하는 것이 전지의 장수명 및 신뢰성 확보를 위해 매우 중요하다.
- [0007] 이렇게 리튬 이차전지의 성능을 향상시키기 위하여 양극재를 개선하는 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히 고성능 및 고안전성의 리튬 이차전지를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으나, 최근 리튬 이차전지의 폭발 사고가 빈번이 일어나면서 지속적으로 안전성 문제가 제기되고 있다.
- [0008] 이에, 본 출원인은 리튬과량계 소재를 이용할 경우, 2 ~ 4.2V의 전압범위에서 250mAh/g이상의 높은 용량을 구현하여 고에너지밀도의 리튬 이차전지를 구현할 수 있다는 것에 착안하여 본 발명의 완성하였다.
- [0010] 상기의 배경기술로서 설명된 내용은 본 발명에 대한 배경을 이해하기 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 등록특허공보 제10-2046418호(2019.11.13)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 본 발명은 산처리된 탄소나노튜브(CNT)와 단일 양극소재를 단순히 복합체로 형성하는 것만으로 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0015] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재는 Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 양극활물질과; 산처리 된 상태로 상기 양극활물질의 표면에 부착되어 복합체로 형성되는 탄소나노튜브(CNT)를 포함한다.
- [0016] 상기 양극활물질은 $Li_{1.25}[Mn_{0.45}Ti_{0.35}]_{0.975}Al_{0.025}O_2$ 인 것이 바람직하다.
- [0017] 상기 탄소나노튜브는 양극재 전체 중량 대비 1 ~ 5wt%인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 탄소나노튜브는 길이가 50 ~ 100 μm 이고, 직경이 20 ~ 30nm인 것을 한다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법은 Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 양극활물질을 준비하는 준비단계와; 탄소나노튜브(CNT)를 산성용액에 침지시키고 교반하여 산처리하는 산처리단계와; 준비된 양극활물질과 산처리된 탄소나노튜브를 복합체로 형성시키는 복합체화단계를 포함한다.
- [0021] 상기 준비단계는 Li_2CO_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 및 Al_2O_3 를 무수에탄올에 혼합하고 볼밀링하여 합성시키는 합성과정과; 합성된 합성물을 세척한 후 건조하여 펠렛(pellet)화 시키는 펠렛화과정과; 펠렛화된 합성물을 불활성분위기에서

가열하여 소성시켜서 파우더를 수득하는 소성과정을 포함한다.

- [0022] 상기 합성과정에서 합성되는 합성물은 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 이고, 상기 소성과정에서 합성물은 900 ~ 1000℃에서 10 ~ 14시간 동안 가열하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 산처리단계는 탄소나노튜브(CNT)를 산성용액에 침지시키고 10 ~ 14시간 동안 교반하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 복합체화단계는 양극활물질 95 ~ 99wt%와 탄소나노튜브 1 ~ 5wt%를 혼합한 다음 볼밀링하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 복합체화단계에서 볼밀링은 12 ~ 24시간 동안 실시하는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 양극활물질과; 산처리 된 상태로 상기 양극활물질의 표면에 부착되어 복합체로 형성되는 탄소나노튜브(CNT)로 이루어지는 양극재를 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 실시예에 따르면, 단일 양극소재를 이용하여 산처리된 탄소나노튜브(CNT)를 코팅시키는 것만으로 고 에너지 밀도를 갖는 양극재를 구현할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.
- [0030] 특히, Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 양극활물질에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅시킴으로써, 양극활물질의 대기 불안정성, 구조적 불안정성, 낮은 수명특성 및 낮은 출력특성을 극복할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.
- [0031] 이에 따라 순수 전기차 모델을 구축할 수 있고, 이에 따라 기존에 설계된 차량 구조에 구동장치를 없는 방식인 하이브리드 및 파생형 전기차 대비 배터리 중심인 순수 전기차의 제작 비용절감할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법을 보여주는 모식도이고, 도 2a 및 도 2b는 양극활물질의 성분을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 충방전 곡선과 사이클결과를 보여주는 그래프이며, 도 3은 탄소나노튜브의 혼합량을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 사이클 결과를 보여주는 그래프이고, 도 4a 및 도 4c는 탄소나노튜브의 길이 및 직경을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 탄소나노튜브 및 복합체 성형 후의 모습을 보여주는 사진이며, 도 5a 및 도 5b는 합성과정에서 합성 온도 및 시간을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 XRD 결과이고,

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재는 리튬 이차전지에 적용되는 양극을 형성하는 물질로서, 양극 활물질에 산처리 된 탄소나노튜브(CNT)를 부착시켜 이루어진다. 여기서 리튬 이차전지는 양극 활물질을 포

합하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다.

- [0037] 양극 활물질은 리튬 이온의 가역적인 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능하도록 Li-[Mn-Ti]-Al-O 계의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0038] 상기 Li-[Mn-Ti]-Al-O 계의 물질은 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 인 것이 바람직하다.
- [0039] 여기서, Mn, Ti의 원자비, 그리고, Li, Al 및 O의 몰비는 사이클 중에 높은 가역 용량을 확보하고, 수명특성을 우수하게 유지하기 위하여 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 로 결정하였다.
- [0040] 그리고, 양극활물질의 표면에 부착되는 탄소나노튜브(CNT)는 양극화물질의 표면에 부착하기 전에 산처리를 시킨다. 이때 탄소나노튜브(CNT)를 산처리하는 이유는 탄소나노튜브(CNT)의 결정성을 높여 양극활물질과 복합체를 용이하게 형성하기 위함이다.
- [0041] 양극 활물질에 산처리 된 탄소나노튜브(CNT)를 부착하여 복합체를 형성하게 되면 양극 활물질의 대기 불안정성 및 구조적 불안정성을 해소하면서, 낮은 수명특성 및 낮은 출력특성을 극복할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.
- [0042] 이때 산처리 된 탄소나노튜브(CNT)는 양극재 전체 중량 대비 1 ~ 5wt%인 것이 바람직하다. 그래서, 양극재는 양극활물질 95 ~ 99wt%와 탄소나노튜브(CNT) 1 ~ 5wt%를 혼합한 다음 볼밀링하여 제조할 수 있다.
- [0043] 만약, 탄소나노튜브(CNT)의 혼합량이 1wt%보다 적은 경우에는 탄소나노튜브(CNT)의 부착에 따라 기대하는 특성이 발휘되지 않는 문제가 있고, 탄소나노튜브(CNT)의 혼합량이 5wt%보다 많은 경우에는 양극활물질과 복합체를 형성한 후 비효율적인 용량을 구현하여 수명 특성을 오히려 감소시키는 문제가 발생된다.
- [0044] 한편, 산처리시키는 탄소나노튜브(CNT)는 길이가 50 ~ 100 μm 이고, 직경이 20 ~ 30nm인 것이 바람직하다.
- [0045] 탄소나노튜브(CNT)가 제시된 길이 범위 및 직경 범위를 벗어나는 경우에는 탄소나노튜브(CNT) 형상 구현 및 양극활물질과의 복합체 형성이 어려운 문제가 발생된다.
- [0047] 상기과 같이 형성되는 양극재의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법을 보여주는 모식도이다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법은 크게 양극활물질을 준비하는 준비단계와; 탄소나노튜브(CNT)를 산처리하는 산처리단계와; 준비된 양극활물질과 산처리된 탄소나노튜브를 복합체로 형성시키는 복합체화단계를 포함하여 이루어진다.
- [0050] 준비단계는 양극활물질을 준비하는 단계로서, Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 물질을 이용하여 양극활물질을 준비한다. 이때 Li-[Mn-Ti]-Al-O 계 물질인 양극활물질은 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 인 것이 바람직하다.
- [0051] 이렇게 양극활물질로 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 을 준비하기 위해서는 먼저, Li_2CO_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 및 Al_2O_3 를 무수에탄올에 혼합하고 볼밀링하여 합성시킨다.(합성과정) 그래서 합성되는 합성물로 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{0.975}\text{Al}_{0.025}\text{O}_2$ 를 마련한다.
- [0052] 그리고, 합성된 합성물을 세척한 후 건조하여 펠렛(pellet)화 시킨다.(펠렛화과정)
- [0053] 그런다음 펠렛화된 합성물을 불활성분위기에서 900 ~ 1000℃로 10 ~ 14시간 동안 가열하여 소성시켜서 파우더를 수득한다.(소성과정)
- [0054] 양극활물질의 합성을 위한 소성과정에서 제시된 소성 온도 및 시간의 범위 내에서는 Cubic 구조의 Fm-3m의 공간군을 갖는 단일상 소재를 제조할 수 있다. 반면에, 제시된 소성 온도 및 시간의 범위를 벗어나면 양극활물질이 합성되지 않는 문제가 발생된다.
- [0055] 산처리단계는 탄소나노튜브(CNT)를 산성용액에 침지시키고 교반하여 탄소나노튜브(CNT)를 산처리 시킨다. 그래서, 탄소나노튜브(CNT)의 결정성을 높여 양극활물질과 복합체를 용이하게 형성할 수 있도록 한다.
- [0056] 산처리단계에서는 탄소나노튜브(CNT)를 산성용액에 침지시키고 10 ~ 14시간 동안 교반하는 것이 바람직하다.
- [0057] 예를 들어 산처리단계는 HNO_3 100ml에 0.5g MW-CNT를 넣은 후 상온에서 80 RPM으로 10 ~ 14시간 교반하는 것으

로 실시될 수 있다.

- [0058] 이때 탄소나노튜브(CNT)를 산처리시키는 시간의 10시간 보다 짧거나 14시간 보다 긴 경우에는 대략 20 사이클 이후에 용량이 크게 감소하는 경향이 나타나는 문제가 발생된다. 그래서 용량 유지율을 고려하여 탄소나노튜브(CNT)를 산처리시키는 시간은 10 ~ 14시간이 바람직하다.
- [0059] 또한, 산처리를 진행할 경우 MW-CNT가 점차 거미줄처럼 분산되는 변화가 나타났고, 이러한 현상은 양극활물질의 표면에 탄소나노튜브(CNT)가 부착되는데 매우 효과적이다. 하지만, 16시간 산처리된 탄소나노튜브(CNT)부터는 CNT가 짧게 끊어지는 현상이 뚜렷하게 나타나는 문제가 있다.
- [0060] 따라서, 양극활물질의 표면에 탄소나노튜브(CNT)가 이상적인 형태로 부착되도록 하기 위하여 10 ~ 14시간 동안 탄소나노튜브(CNT)를 산처리하여 매우 큰 표면적을 갖는 탄소나노튜브(CNT)를 얻을 수 있다.
- [0061] 복합체화단계는 준비된 양극활물질의 표면에 산처리된 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하여 복합체로 형성시키는 단계이다.
- [0062] 도 1에 도시된 바와 같이 복합체화단계는 $Li_{1.25}[Mn_{0.45}Ti_{0.35}]_{0.975}Al_{0.025}O_2$ 인 양극활물질과 탄소나노튜브(CNT)를 낮은 에너지의 볼밀링 장치에 장입하고 볼밀링시키면 양극활물질의 표면에 탄소나노튜브(CNT)가 부착되어 코팅됨으로써 복합체로 형성된다.
- [0063] 이때 양극활물질: 95 ~ 99wt%와 탄소나노튜브(CNT): 1 ~ 5wt%를 혼합한 다음 볼밀링하여 양극활물질의 표면에 탄소나노튜브(CNT)를 부착시켜 코팅하게 된다.
- [0064] 그리고, 복합체화단계에서 볼밀링은 12 ~ 24시간 동안 실시하는 것이 바람직하다.
- [0065] 만약 볼밀링 시간이 12시간 보다 짧은 경우에는 탄소나노튜브(CNT)의 형상은 유지되며 양극활물질과 복합체화는 가능하나 복합체 형성 전의 전지 성능과 유사한 특성을 유지하게 된다. 따라서 양극활물질과 탄소나노튜브(CNT)를 복합체화하는 효과를 기대할 수 없게 된다.
- [0066] 그리고, 볼밀링 시간이 24시간 보다 긴 경우에는 탄소나노튜브(CNT)의 고유 특성이 사라지게 되고, 이는 양극활물질과 탄소나노튜브(CNT)를 복합체화하는 개념에서 벗어나며, 전기화학적으로 용량 감소 및 수명특성 감소 현상이 발생하는 문제가 있다.
- [0068] 다음으로, 비교예 및 실시예를 통하여 본 발명을 설명한다.
- [0069] 먼저, 양극활물질로 사용되는 $Li-[Mn-Ti]-Al-O$ 계 물질의 각 성분의 원자비 또는 몰비를 선정하기 위한 실험을 실시하였다.
- [0070] 이때 양극재를 제조하기 위하여 먼저 Li_2CO_3 (Li_2CO_3 는 3wt% excess 투입), Mn_2O_3 ($MnCO_3$ 를 소성하여 합성), TiO_2 , Al_2O_3 를 무수에탄올 용매에 45ml용량의 Jar로 믹싱을 한다. 다만, $Li-[Mn-Ti]-Al-O$ 계 물질의 각 성분의 원자비 또는 몰비는 하기의 표 1과 같이 조정하여 맞춘다. 이때 ZrO_2 볼은 10mm x 5g, 5mm x 10g, 1mm x 4g을 넣어준다. 볼밀링 조건은 300rpm/5h으로 15분씩 17세트로 진행한다. 볼밀링 후 에탄올로 세척 후 건조를 하고 pellet화를 진행한다. 900도 12시간동안 Ar분위기에서 소성하여 파우더를 수득한다. 이후 1차 탄소 볼밀링 (300rpm / 6h , 15분씩 20세트) [활물질 : Acetylene black = 9 wt.% : 1 wt.%, ZrO_2 Ball : 10mm x 3#, 5mm x 9#, 1mm x 2g] 진행 후 2차 탄소 볼밀링 (300rpm / 12h , 15분씩 40세트), [ZrO_2 Ball : 1mm x 5.5g] 을 진행한다. 2차 탄소 볼밀링 시 산처리가 된 CNT를 1wt%를 넣어준다.
- [0071] 특히, 각 성분의 함량을 하기의 표 1과 같이 변경하면서 양극활물질을 합성하였고, 이를 사용한 리튬 이차전지의 전기화학적 특징을 알아보았고, 그 결과인 충방전 곡선과 사이클 결과를 도 2a 및 도 2b에 나타내었다.

표 1

구분	양극활물질 종류
비교예 1-1	$Li_{1.2}[Mn_{0.4}Ti_{0.4}]O_2$
비교예 1-2	$Li_{1.2}[Mn_{0.4}Ti_{0.4}]O_2 + Al\ 2.5\%$
비교예 1-3	$Li_{1.2}[Mn_{0.4}Ti_{0.4}]O_2 + Al\ 5\%$

비교예 1-4	$\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2$
실시예 1	$\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2 + \text{Al } 2.5\%$
비교예 1-5	$\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2 + \text{Al } 5\%$

[0073] 도 2a에서 알 수 있듯이, 비교예 1-1 내지 비교예 1-5에 비하여 실시예의 경우에 높은 가역 용량을 보이는 것을 확인할 수 있었고, 도 2b에서 알 수 있듯이, 비교예 1-1 내지 비교예 1-5에 비하여 실시예의 경우에 수명특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0074] 따라서, 양극활물질로는 실시예인 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2 + \text{Al } 2.5\%$ 를 선정하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다. 그래서 바람직하게는 양극활물질로 $\text{Li}_{1.25}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]\text{O}_2 + \text{Al } 2.5\%$ 를 선정하였다.

[0076] 다음으로, 양극활물질과 탄소나노튜브(CNT)의 함량 범위를 선정하기 위한 실험을 실시하였다.

[0077] 전체 양극재의 총량에 대하여 탄소나노튜브(CNT)의 함량을 1wt%, 5wt% 및 6wt%로 변경하면서 양극활물질에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하였고, 이를 사용한 리튬 이차전지의 전기화학적 특징을 알아보았고, 그 결과인 사이클 결과를 도 3 나타내었다.

[0078] 도 3은 탄소나노튜브의 혼합량을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 사이클 결과를 보여주는 그래프이다.

[0079] 도 3에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브(CNT)의 함량이 증가할수록 양극재에서 탄소나노튜브(CNT)는 더 많이 존재하지만, 복합체 형성 후 비효율적인 용량을 구현하여 수명 특성이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 탄소나노튜브(CNT)의 함량 범위를 1 ~ 5wt%로 선정하였다.

[0081] 다음으로, 양극재를 형성하는 탄소나노튜브(CNT)의 길이 및 직경 범위를 선정하기 위한 실험을 실시하였다.

[0082] 탄소나노튜브(CNT)의 길이와 직경을 하기의 표 2와 같이 변경하면서 양극재에 코팅하였고, 탄소나노튜브(CNT)와 양극재의 이미지를 관찰하였으며, 그 결과를 도 4a 내지 도 4c에 나타내었다.

[0083] 도 4a 및 도 4c는 탄소나노튜브의 길이 및 직경을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 탄소나노튜브 및 복합체 성형 후의 모습을 보여주는 사진이다.

표 2

구분	길이(μm)	직경(nm)
실시예 2	50 ~ 100	20 ~ 30
비교예 2-1	50 ~ 100	10 ~ 20
비교예 2-2	50 미만	30 초과

[0085] 도 4a에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브(CNT) 길이가 50 ~ 100 μm 이고, 직경이 20 ~ 30nm인 경우, 탄소나노튜브(CNT)의 형상이 구현되고, 복합체가 올바르게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[0086] 반면에, 도 4b 및 도 4c에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브(CNT)의 길이 및 직경이 제시된 범위를 벗어나는 경우에는 탄소나노튜브(CNT)의 형상이 올바르게 구현되지 않았고, 복합체 형성이 어려워진 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 탄소나노튜브(CNT)는 길이가 50 ~ 100 μm 이면서 직경이 20 ~ 30nm인 것을 선정하였다.

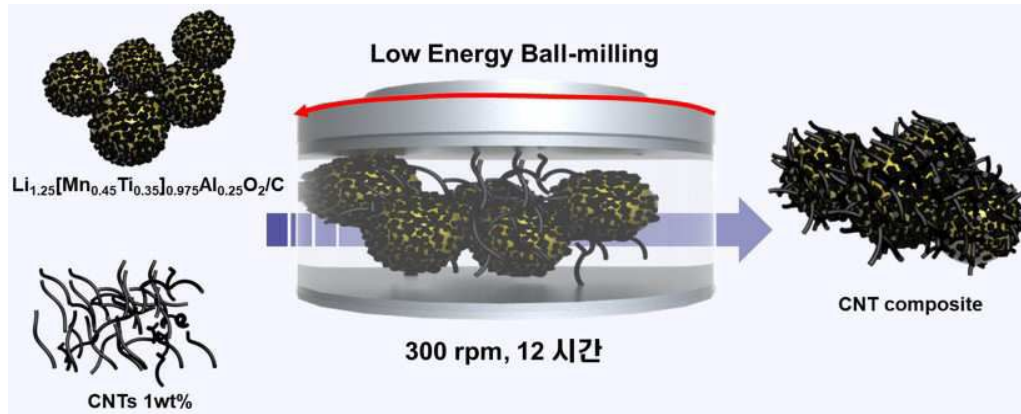
[0088] 다음으로, 합성과정에서 합성 온도 및 합성 시간을 선정하기 위한 실험을 실시하였다.

[0089] 합성 온도는 700 ~ 1200 $^{\circ}\text{C}$ 까지 100 $^{\circ}\text{C}$ 단위로 변경하면서 합성과정을 실시하였고, 그 결과를 도 5a에 나타내었다 그리고, 합성 시간은 9 ~ 17시간까지 시간을 변경하면서 합성과정을 실시하였고, 그 결과를 도 5b에 나타내었다.

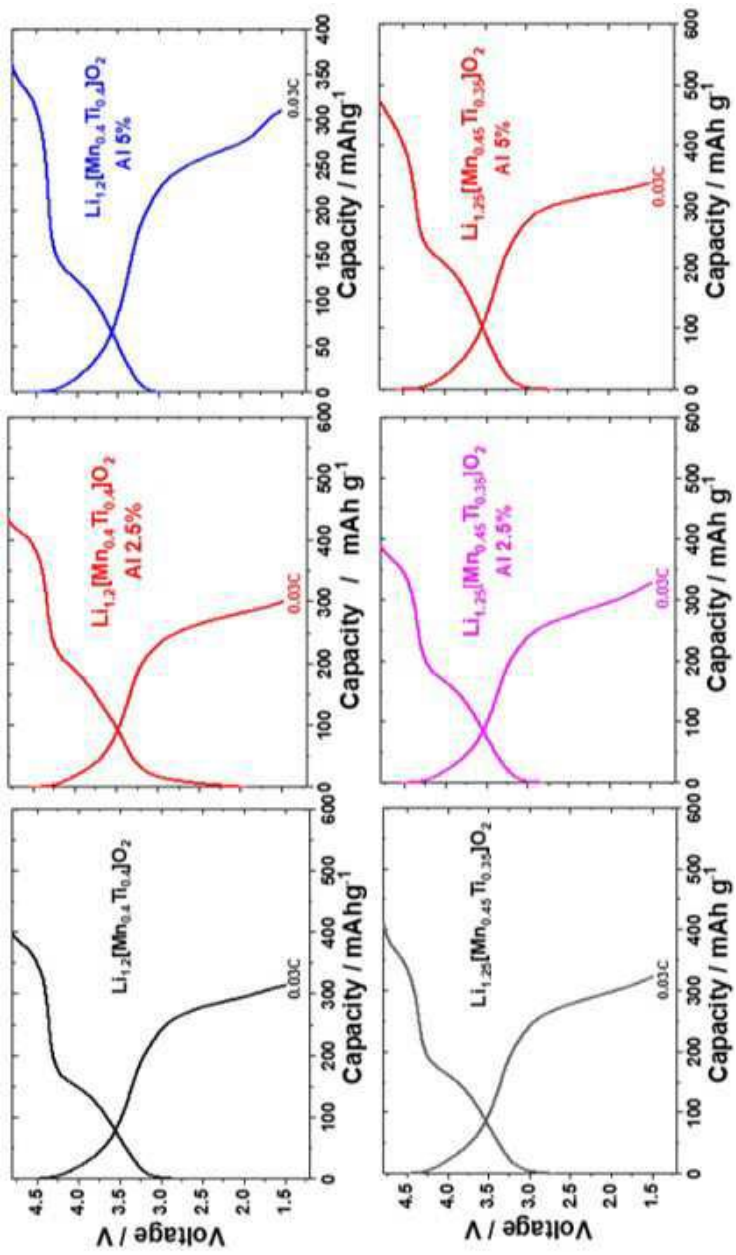
- [0090] 도 5a 및 도 5b는 합성과정에서 합성 온도 및 시간을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 XRD 결과이다.
- [0091] 도 5a에서 알 수 있듯이, 합성온도가 900 ~ 1000℃ 구간에서 Cubic 구조의 Fm-3m의 공간군을 갖는 단일상 소재를 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 제시된 합성온도 이외의 온도 구간에서는 합성이 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었다.
- [0092] 따라서, 합성온도는 900 ~ 1000℃으로 선정하였다.
- [0093] 또한, 도5b에서 알 수 있듯이, 합성시간이 10 ~ 14시간 구간에서 Cubic 구조의 Fm-3m의 공간군을 갖는 단일상 소재를 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 제시된 합성시간 이외의 시간 구간에서는 합성이 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있었다.
- [0095] 다음으로, 탄소나노튜브(CNT)의 산처리 시간을 선정하기 위한 실험을 실시하였다.
- [0096] 산처리 시간은 0 ~ 20시간까지 시간을 변경하면서 산처리를 실시하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0097] 도 6은 산처리 시간을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 사이클 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0098] 도 6에서 알 수 있듯이, 산처리 시간에 따른 초기 방전용량은 대략 300 mAh g⁻¹ 으로 차이가 없었다. 그러나, 산처리 시간 8시간 이하, 16시간 이상으로 처리된 탄소나노튜브(CNT)를 코팅한 복합체의 성능은 대략 20 사이클 이후에 큰 용량 감소를 보여주는 비효율적인 측면을 보인 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 탄소나노튜브(CNT)의 산처리 시간은 용량 유지율을 고려하여 10 ~ 14시간으로 선정하였다.
- [0100] 다음으로, 복합체화단계에서 불밀링 시간을 선정하기 위한 실험을 실시하였다.
- [0101] 복합체화단계에서 불밀링 시간을 0시간, 11시간, 12시간 및 25시간으로 변경하면서 복합체화단계를 실시하였고, 그 결과를 도 7a 및 도 7b에 나타내었다.
- [0102] 도 7a 및 도 7b는 불밀링 시간을 변경한 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 1사이클 충방전 곡선 및 사이클 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0103] 도 7a에서 알 수 있듯이, 불밀링 시간이 12시간 보다 짧은 경우에는 복합체 형성 전의 전지성능과 유사한 것을 확인할 수 있었다. 이는 복합체화 함에 의미가 없다는 것을 유추할 수 있다.
- [0104] 도 7b에서 알 수 있듯이, 불밀링 시간이 24시간 보다 긴 경우에는 탄소나노튜브(CNT)의 고유 특성이 사라진 것을 확인할 수 있었다. 이는 복합체의 개념에서 벗어나며, 전기화학적으로도 용량 감소 및 수명특성 감소를 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 복합체화단계에서 불밀링 시간을 12 ~ 24시간으로 선정하였다.
- [0106] 다음으로, 탄소나노튜브(CNT)의 12시간 산처리법을 통한 실시예에 따른 양극재와 비교예에 따른 양극재의 전기화학적 특성을 비교하였다.
- [0107] 이때 실시예는 Li_{1.25}[Mn_{0.45}Ti_{0.35}]_{0.975}Al_{0.025}O₂의 양극활물질의 표면에 12시간 동안 산처리한 탄소나노튜브(CNT) 1wt%를 부착시켜 코팅한 양극재를 적용하였고, 비교예는 Li[Ni_{0.8}Co_{0.16}Al_{0.04}]O₂의 양극활물질을 적용하였다.
- [0108] 그리고, 실시예와 비교예의 전기화학적 특성을 측정한 결과를 도 8a 내지 도 8c에 나타내었다.
- [0109] 도 8a에서 알 수 있듯이, 실시예는 비교예에 비하여 높은 가역 용량을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0110] 도 8b에서 알 수 있듯이, 실시예는 비교예에 비하여 높은 초기 방전 용량을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0111] 도 8c에서 알 수 있듯이, 실시예는 비교예에 비하여 높은 율특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.
- [0113] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

도면

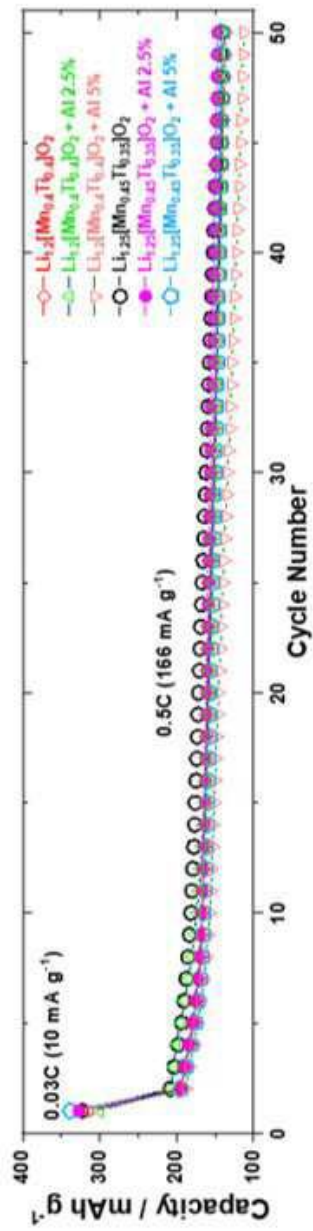
도면1



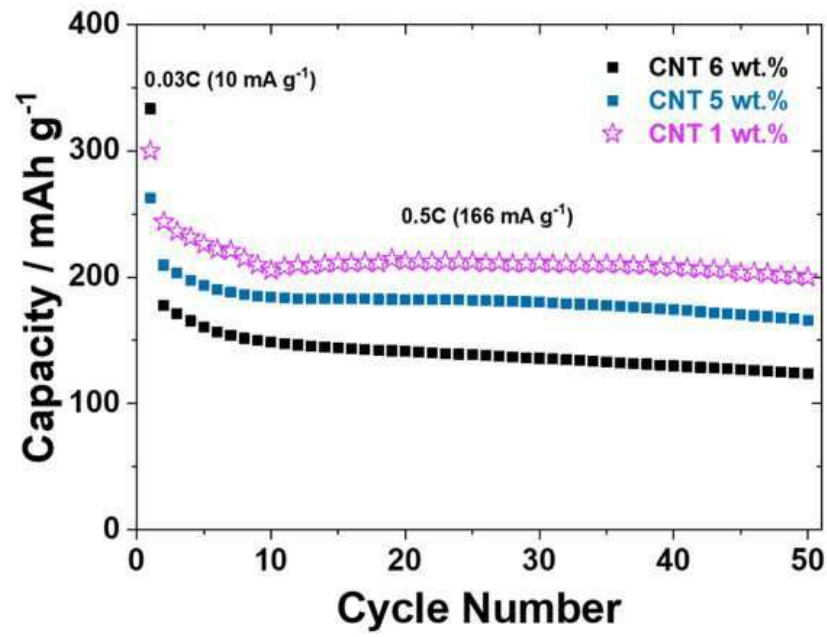
도면2a



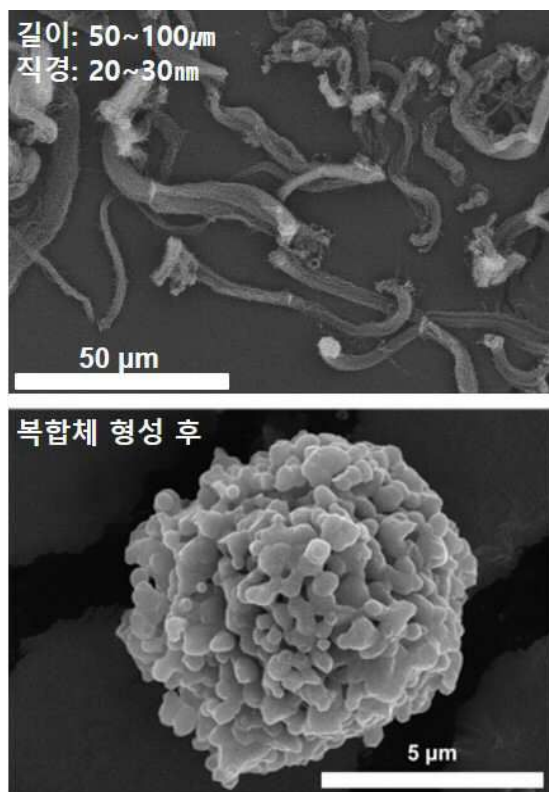
도면2b



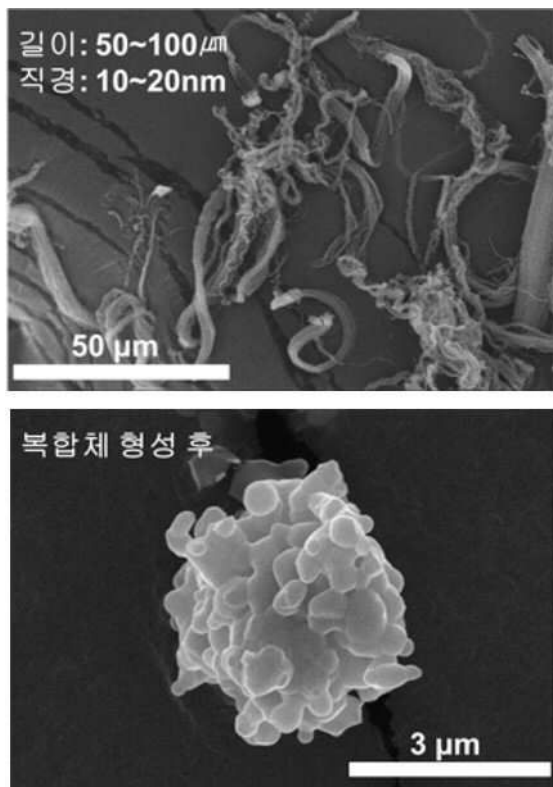
도면3



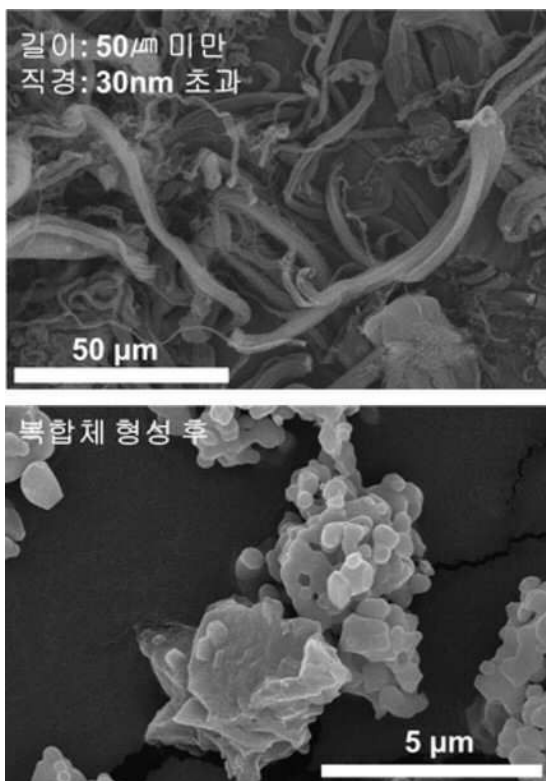
도면4a



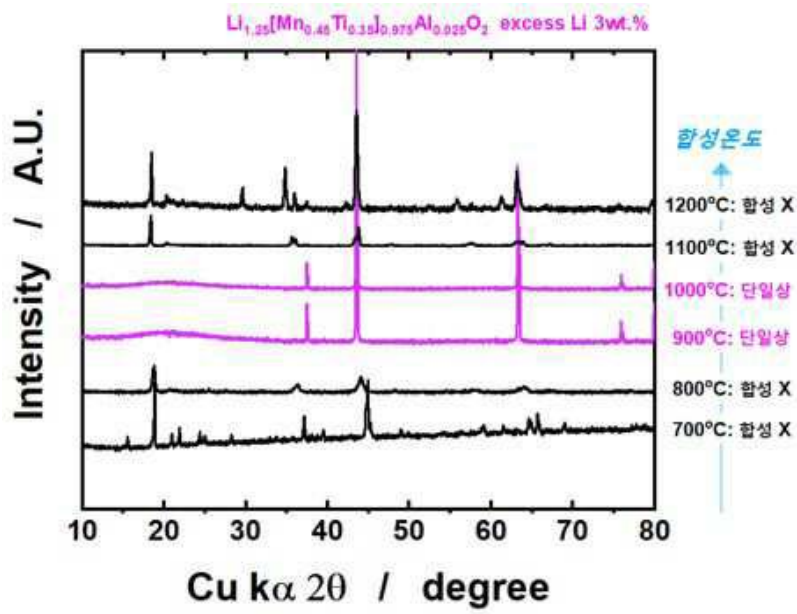
도면4b



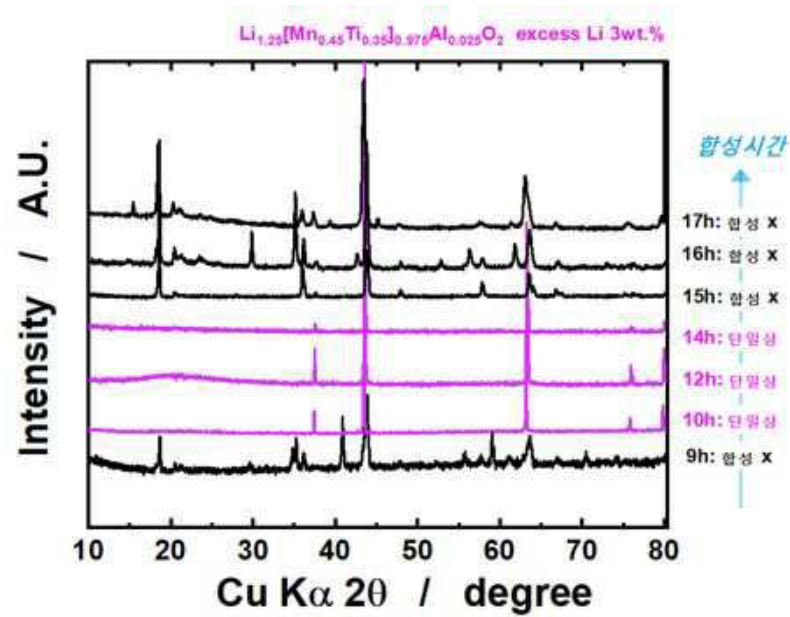
도면4c



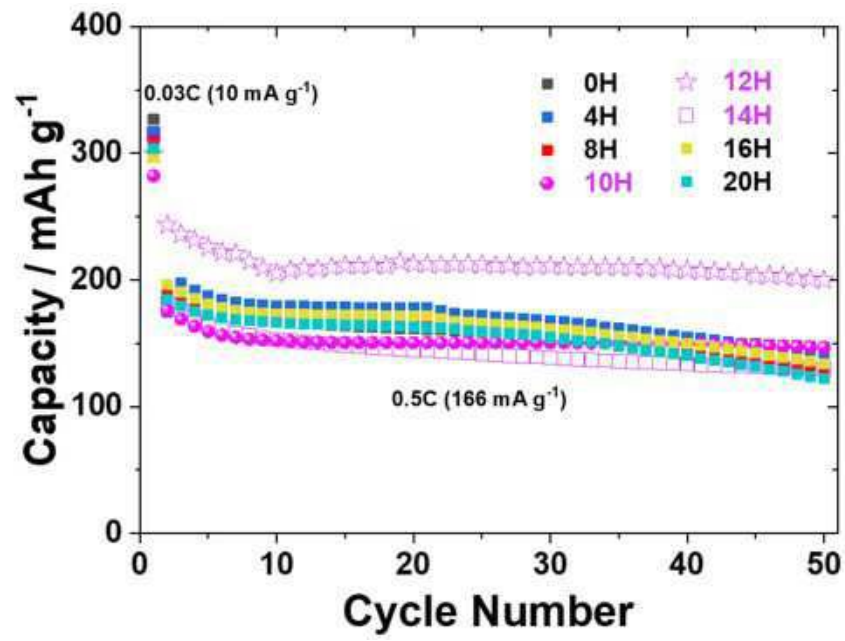
도면5a



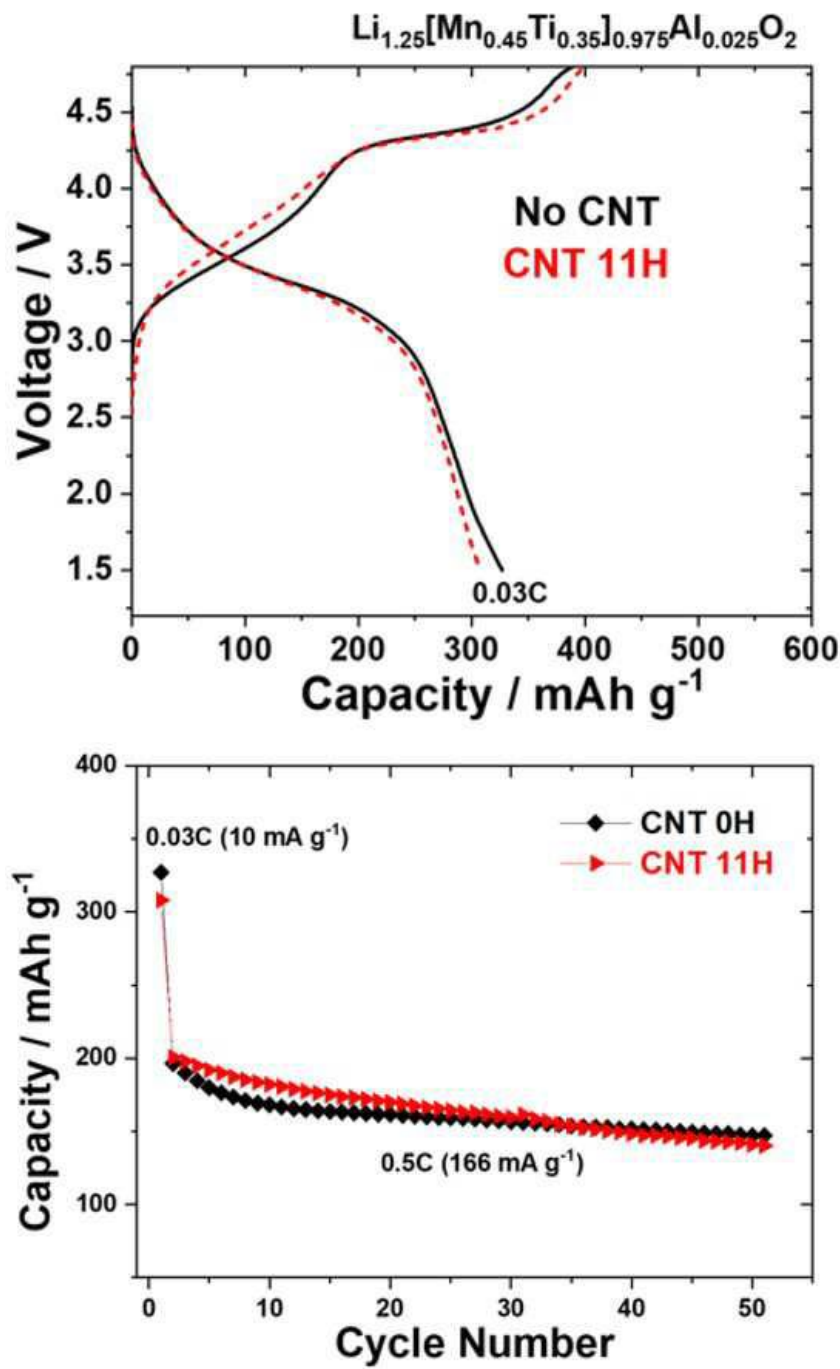
도면5b



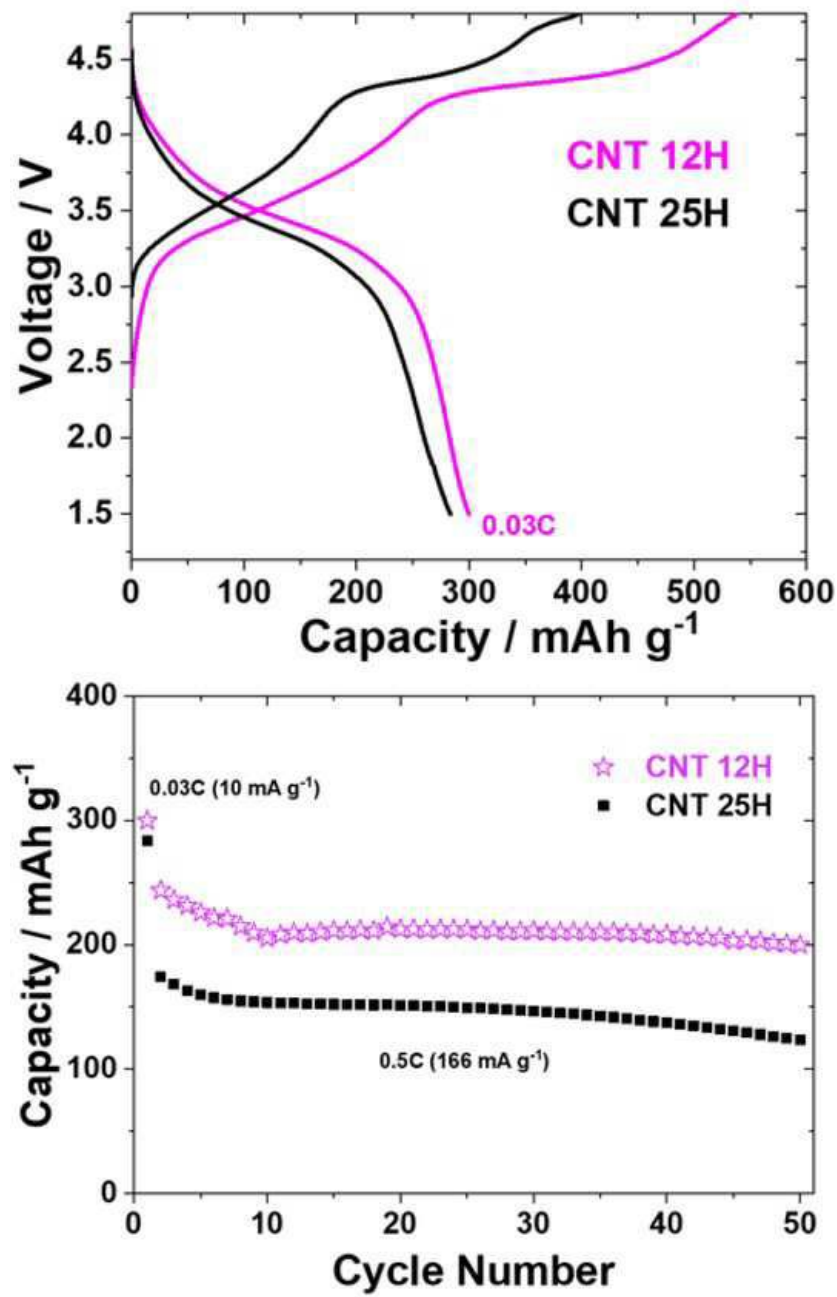
도면6



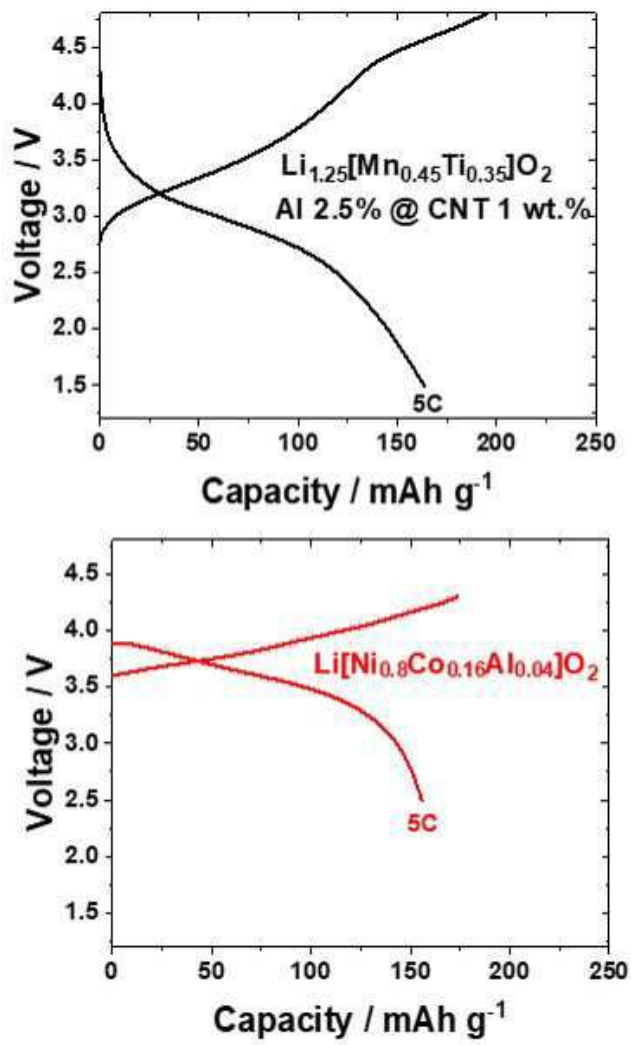
도면7a



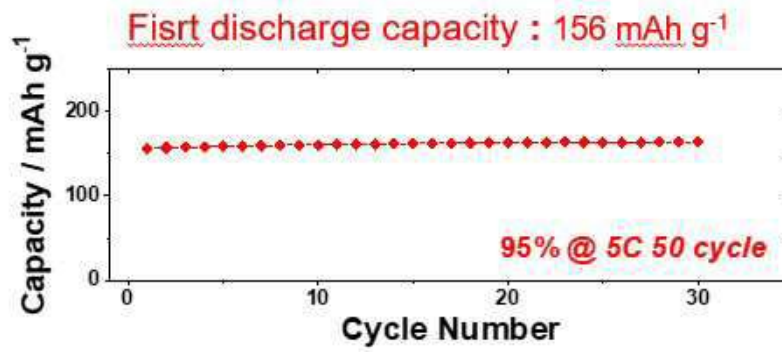
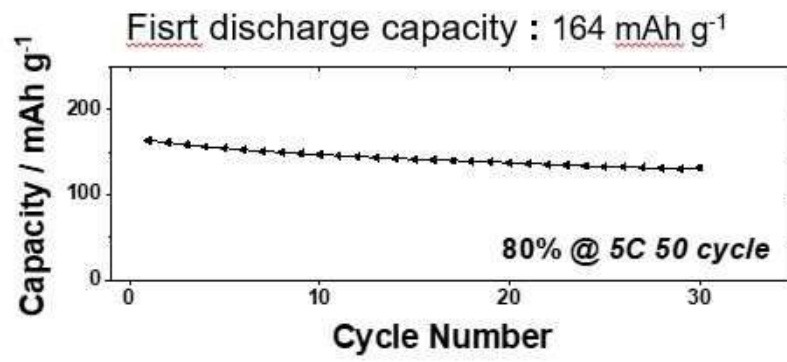
도면7b



도면8a



도면8b



도면8c

