



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월27일

(11) 등록번호 10-1539843

(24) 등록일자 2015년07월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/05 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0066228

(22) 출원일자 2013년06월11일

심사청구일자 2013년06월11일

(65) 공개번호 10-2014-0009921

(43) 공개일자 2014년01월23일

(30) 우선권주장

1020120076905 2012년07월13일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020010066813 A

Energy Environmental Science, 2011, 4, 1345

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

오병훈

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

김제영

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 박상호

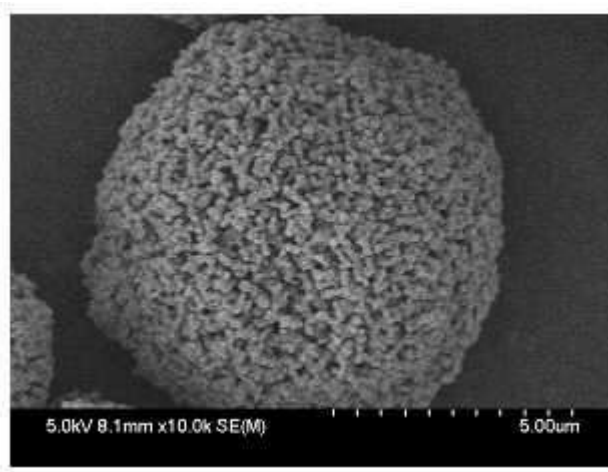
(54) 발명의 명칭 고밀도 음극 활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 음극 활물질은 내부 공극률이 3 % 내지 8 %이고, 평균 입경(D₅₀)이 5 μm 내지 12 μm인 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.

본 발명에 따르면, 상기 고밀도의 리튬 금속 산화물을 포함함으로써 음극 슬러리의 제조시 필요한 바인더의 양을 적게 사용하거나 동일 양의 사용으로 음극 접착력을 크게 향상시킬 수 있으며, 리튬 금속 산화물의 평균 입경을 더욱 작게 형성함으로써 이차 전지의 고율 특성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

윤현웅

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

김예리

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

명세서

청구범위

청구항 1

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTi_2O_4 , Li_2TiO_3 및 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 리튬 금속 산화물 입자를 포함하고,

상기 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률은 3 % 내지 8 %이고, 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 12 μm 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물 입자는 둘 이상의 일차 입자가 응집된 이차 입자인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 일차 입자의 평균 입경은 100 nm 내지 400 nm인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 금속 산화물 입자의 비표면적(BET)은 2 m^2/g 내지 8 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질.

청구항 7

리튬염 및 산화 티탄을 휘발성 용매에 첨가 및 교반하여 전구체 용액을 제조하는 단계,

상기 전구체 용액을 분무건조 장비의 챔버 내로 10 $\text{ml}/\text{분}$ 내지 1000 $\text{ml}/\text{분}$ 의 공급 속도로 공급하는 단계,

상기 전구체 용액을 상기 챔버 내에서 분무하여 20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 300 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 건조하는 단계를 포함하는, 청구항 1의 리튬 금속 산화물 입자의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리튬염은 수산화 리튬, 산화 리튬 및 탄산 리튬으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 산화물 입자의 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 휘발성 용매는 물, 알코올 또는 아세톤인 것을 특징으로 하는 리튬 금속 산화물 입자의 제조방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1 항에 따른 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 14

제 13 항에 따른 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고밀도의 리튬 금속 산화물 입자를 포함하는 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 또한 이를 제조하기 위한 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격 상승, 환경 오염의 관심이 증폭되며, 친환경 대체 에너지원에 대한 요구가 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있다. 이에 원자력, 태양광, 풍력, 조력 등 다양한 전력 생산기술들에 대한 연구가 지속되고 있으며, 이렇게 생산된 에너지를 더욱 효율적으로 사용하기 위한 전력저장장치 또한 지대한 관심이 이어지고 있다.

[0003] 특히, 리튬 이차 전지의 경우, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원으로서의 사용이 실현화되고 있으며, 그리드(Grid)화를 통한 전력 보조전원 등의 용도로도 사용영역이 확대되고 있다.

[0004] 종래의 리튬 이차 전지의 음극은 음극 활물질로 구조적, 전기적 성질을 유지하면서 가역적인 리튬이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능한 탄소계 화합물이 주로 사용되었으나, 최근에는 리튬 티타늄 산화물에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

[0005] 리튬 티타늄 산화물은, 충방전 동안 구조적 변화가 극히 낮아 제로 변형률(zero-strain) 물질로 수명특성이 매우 우수하고, 상대적으로 높은 전압대를 형성하며, 수지상 결정(dendrite)의 발생이 없어, 안전성(safety) 및 안정성(stability)이 매우 우수한 물질로 알려져 있다.

[0006] 그러나, 상기한 리튬 티타늄 산화물은, 전기 전도성이 흑연 등과 같은 탄소재에 비하여 떨어지고, 충전 속도 향상을 위하여 미립화가 요구되기 때문에 전극 구성을 위하여는 바인더의 함량이 증가한다는 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 특정한 내부 공극률 및 평균 입경을 갖는 리튬 금속 산화물 입자를 포함하는 음극 활물질을 제공함에 있다. 더 나아가, 상기 음극 활물질을 포함하는 이차 전지를 제공함에 있다.

[0008] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는 상기 리튬 금속 산화물 입자의 제조 방법을 제공함에 있다.

[0009] 본 발명이 해결하려는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래

의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 금속 산화물 입자를 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률은 3 % 내지 8 %이고, 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 12 μm 인 것을 특징으로 하는 음극 활물질을 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬염 및 금속 산화물을 휘발성 용매에 첨가 및 교반하여 전구체 용액을 제조하는 단계, 상기 전구체 용액을 분무건조 장비의 챔버 내로 공급하는 단계, 상기 전구체 용액을 상기 챔버 내에서 분무하여 건조하는 단계를 포함하는, 내부 공극률이 3 % 내지 8 %이고, 평균 입경(D_{50})이 5 μm 내지 12 μm 인 리튬 금속 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다.
- [0013] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 상술한 바와 같이 본 발명의 기술적 사상에 의한 음극 활물질은 고밀도의 리튬 금속 산화물 입자를 포함함으로써 음극 접착력이 크게 향상될 수 있다. 이는 곧, 통상의 밀도를 갖는 종래의 음극 활물질에 비하여, 동일한 강도의 전극 접착력을 발휘하는 데에 필요한 바인더의 양을 현격하게 줄일 수 있다.
- [0015] 즉, 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률이 감소됨에 따라, 리튬 금속 산화물 입자가 고밀도로 형성될 수 있다. 이러한 이유로 음극 슬러리의 제조시 필요한 바인더의 양을 감소시킬 수 있고, 나아가 이차 전지의 양산에 있어서 유리하다.
- [0016] 한편, 고밀도의 리튬 금속 산화물, 및 이로 인한 양호한 전극 접착력의 구현이 가능하기 때문에, 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경을 더욱 작게 형성하는 것이 가능하며, 이로 인하여 이차 전지의 고율 특성이 개선될 수 있다.
- [0017] 이러한, 고밀도의 음극 활물질은 본 발명의 일 실시예에 의하는 특유한 제조방법으로부터 기인한 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 비교예 3의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따르는 실시예 1의 고밀도화된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM 사진이다

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따르는 음극 활물질은 리튬 금속 산화물 입자를 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률은 3 % 내지 8 %이고, 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 12 μm 인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 특정 내부 공극률 및 평균 입경(D_{50})을 갖는 고밀도의 리튬 금속 산화물 입자를 포함함으로써, 음극 슬러리의 제조시 필요한 바인더의 양을 적게 사용하거나 동일 양으로도 음극 접착력을 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경을 더욱 작게 형성함으로써 이차 전지의 고율 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 금속 산화물 입자는 둘 이상의 일차 입자가 응집된 이차 입자로서, 다공질의 입자상일 수 있다.

- [0023] 상기 리튬 금속 산화물 입자가 일차 입자로서 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 사용되는 경우, 전극 접착력의 문제는 없으나, 고속 충방전 특성이 떨어진다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 일차 입자의 크기를 더욱 작은 300 nm 이하로 제조할 수도 있으나, 이 경우에는 오히려 비표면적의 증가로 인하여 음극 슬러리 제조 공정시의 문제, 예를 들면 과량의 바인더 사용으로 인한 제품 원가의 증가, 전기 전도성의 저하 등의 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 이러한 일차 입자를 사용하는 경우의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 금속 산화물 입자는 둘 이상의 일차 입자가 응집된 이차 입자 형태일 수 있다.
- [0024] 통상적으로, 이러한 이차 입자는 다공질의 형상을 갖기 때문에 전극 접착력을 유지하기 위하여 많은 양의 바인더를 필요로 하고 다량의 바인더의 사용으로 인하여 전지 용량이 감소될 수 있다.
- [0025] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따르는 리튬 금속 산화물 입자는 내부 공극률이 3 % 내지 8 %로 작은 고밀도의 이차 입자이기 때문에, 종래의 이차 입자에 비하여 적은 양의 바인더 사용, 예를 들어 종래의 바인더 사용량의 20 % 내지 50 %까지 적게 사용하더라도 충분한 전극 접착력을 발휘할 뿐만 아니라 고율 특성에 있어서도 우수하다.
- [0026] 상기 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률이 3 % 미만인 경우에는, 상기 이차 입자가 일차 입자의 응집에 의하여 형성된다는 점에서 제조 공정면에서 실질적인 어려움이 있을 수 있고, 내부 공극률이 8 %를 초과하는 경우에는 적절한 전극 접착력을 유지하기 위하여 필요한 바인더의 양이 증가하여 도전성이 저하되고, 용량이 감소하는 등, 적은 양의 바인더를 사용하고자 하는 본 발명의 효과가 미미할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률은 아래와 같이 정의 할 수 있다:
- [0028] 내부 공극률 = 단위 질량당 공극 부피 / (비체적 + 단위 질량 당 공극 부피)
- [0029] 상기 내부 공극률의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라, 예를 들어 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0030] 이와 비슷한 취지에서, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 비표면적(BET)은 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller; BET)법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 기공분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.
- [0032] 한편, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경(D_{50})은 $5 \mu\text{m}$ 내지 $12 \mu\text{m}$ 일 수 있으며, 이를 구성하는 일차 입자의 평균 입경은 100 nm 내지 400 nm일 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.
- [0034] 통상 리튬 금속 산화물 입자는 낮은 도전성을 갖고 있으므로 고속 충전용 셀에 적용하기 위하여는 평균 입경이 작은 것이 유리하지만, 이 경우 전술한 바와 마찬가지로 비표면적 증가로 인하여 적절한 전극 접착력을 유지하기 위하여는 많은 양의 바인더를 필요로 한다. 즉, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경이 $5 \mu\text{m}$ 미만인 경우에는 음극 활물질의 비표면적의 증가로 인하여 원하는 전극 접착력을 유지하기 위한 바인더의 양이 증가하고, 이로 인하여 전극 전도도의 저하와 같은 문제가 발생할 우려가 있다. 한편, 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경이 $12 \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 고속 충전 특성이 저하된다는 문제가 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따르는 고밀도 리튬 금속 산화물 입자로서, 평균 입경이 $5 \mu\text{m}$ 내지 $12 \mu\text{m}$ 범위인 리튬 금속 산화물 입자인 경우에는 전극 접착력을 유지하기 위한 바인더의 양을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, Li 이온과 직접 반응 가능한 면적이 증가하여 고속 충전 특성도 아울러 개선할 수 있는 것이다.
- [0035] 한편, 상기 일차 입자의 평균 입경이 100 nm 미만인 경우, 일차 입자의 응집으로 형성되는 리튬 금속 산화물 입자의 공극률이 증가하여 전극 접착력이 저하되는 문제가 있으며, 400 nm 초과인 경우, 리튬 금속 산화물 입자의 성형성이 저하되고, 조립화를 제어하기가 곤란한 문제가 발생할 수 있다.

- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 이온을 흡장 및 방출할 수 있는 물질로서, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 의 조성식으로 표현될 수 있다. 여기서, M은 각각 독립적으로 Ti, Sn, Cu, Pb, Sb, Zn, Fe, In, Al 및 Zr로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2 이상의 원소이고, x, y 및 z는 M의 산화수(oxidation number)에 따라 결정된다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차 전지의 음극 활물질로서 요구되는 충방전 특성 및 수명 특성의 관점에서, 상기 리튬 금속 산화물은 바람직하게는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTi_2O_4 , Li_2TiO_3 및 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 리튬 티타늄 산화물일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따르는 상기 리튬 금속 산화물은 전체 음극 활물질의 중량 대비 50 중량% 내지 100 중량%로 포함되어 있을 수 있다. 리튬 금속 산화물의 함량이 전체 음극 활물질 중량 대비 100 중량% 인 경우는, 리튬 금속 산화물만으로 음극 활물질이 구성되어 있는 경우를 의미한다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지에서 상기 음극 활물질은 상기 리튬 금속 산화물 이외에 음극 활물질에 통상적으로 사용되는 탄소계 물질, 전이금속산화물, Si계 및 Sn계로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 활물질을 더 포함할 수 있으며, 이들 종류로 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 또한, 본 발명은 리튬염 및 금속 산화물을 휘발성 용매에 첨가 및 교반하여 전구체 용액을 제조하는 단계, 상기 전구체 용액을 분무건조 장비의 챔버 내로 공급하는 단계, 상기 전구체 용액을 상기 챔버 내에서 분무하여 건조하는 단계를 포함하는, 내부 공극률이 3 % 내지 8 %이고, 평균 입경(D_{50})이 5 μm 내지 12 μm 인 리튬 금속 산화물 입자의 제조방법을 제공한다.
- [0041] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 이차 입자는 일차 입자를 제조한 후에 별도의 조립화 공정에 의하여 형성될 수 있지만, 통상적으로는 하나의 공정을 통하여 일차 입자를 생성함과 동시에 상기 일차 입자를 응집시키는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 이러한 방법으로서, 예를 들면 분무건조법을 들 수 있다. 이하에서는 본 발명의 일 실시예에 따르는 음극 활물질의 제조방법을 분무건조법을 예로 들어서 설명한다.
- [0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 금속 산화물은 산화 티탄일 수 있다.
- [0043] 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 내부 공극률이 3 % 내지 8 %이고, 평균 입경(D_{50})이 5 μm 내지 12 μm 인 리튬 금속 산화물 입자의 제조방법은 리튬염 및 산화 티탄을 휘발성 용매에 첨가 및 교반하여 전구체 용액을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0044] 보다 구체적으로, 상기 전구체 용액은 상기 휘발성 용매에 리튬염을 용해한 후, 교반하면서 금속 산화물인 산화 티탄을 첨가하여 제조될 수 있다.
- [0045] 여기서, 상기 휘발성 용매는 분무공정 온도에서 쉽게 휘발할 수 있는 용매라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 예를 들면 물, 아세톤, 알코올 등일 수 있다.
- [0046] 또한, 상기 리튬염은 리튬 금속 산화물 입자를 제조하기 위한 분무건조 공정에 있어서 리튬 소스가 되며, 수산화 리튬, 산화 리튬 및 탄산 리튬으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 나아가, 상기 산화 티탄은 티타늄 소스가 된다.
- [0047] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르는 제조방법은 상기 전구체 용액을 분무건조 장비에 구비된 챔버에 공급하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 분무건조 장비로는 통상 적으로 사용되는 분무건조 장비를 이용할 수 있으며, 예를 들어, 초음파 분무건조 장치, 공기노즐 분무건조 장치, 초음파노즐 분무건조 장치, 필터 팽창 액적 발생장치 또는 정전분무건조 장치 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 챔버 내로의 상기 전구체 용액의 공급 속도는 10 ml/분 내지 1000 ml/분일 수 있다. 만일 상기 공급 속도가 10 ml/분 미만인 경우에는 응집된 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경이 작아져 고밀도 리튬 금속 산화물 입자 형성의 어려움이 있으며, 상기 공급 속도가 1000 ml/분을 초과하는 경우에는 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경이 조대해지기 때문에 원하는 고율 특성을 구현하기 어려울 수 있다.
- [0050] 나아가, 본 발명의 일 실시예에 따르는 제조방법은 상기 전구체 용액을 상기 챔버 내에서 분무하여 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0051] 상기 전구체 용액은 챔버 내에서 고속으로 회전하는 디스크를 통하여 분무될 수 있으며, 분무와 건조는 동일 챔버 내에서 이루어질 수 있다.
- [0052] 나아가, 본 발명의 내부 공극률의 구현을 위해서는 분무 건조 조건, 예를 들어, 운반기체의 유량, 반응기내 체류 시간 및 내부 압력 등의 제어를 통하여 가능할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 의해 건조 온도 조절을 통해 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률을 제어할 수 있으며, 건조는 20 ℃ 내지 300 ℃의 온도에서 수행 가능하나 리튬 금속 산화물 입자의 고밀도화를 위해서는 가능한 낮은 온도에서 진행하는 것이 유리하다.
- [0054] 또한 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경 조절을 위해서는 전구체 용액내 고형분의 농도 변경을 통해서 조절 가능하다.
- [0055] 상기 제조된 전구체는 일반적인 소성로를 사용하여 공기 분위기 또는 산소 분위기 하에서 약 700 ℃에서 850 ℃ 사이에서 약 5시간 내지 20시간 동안 열처리 공정을 진행하여 고밀도 리튬 금속 산화물 입자의 제조가 가능하다.
- [0056] 본 발명은 또한, 상기한 음극 활물질을 포함하는 음극 및 상기 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0057] 상기 음극은, 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 슬러리를 NMP(N-메틸 피롤리돈) 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다. 상기 음극 슬러리는 상기 음극 활물질 이외에 선택적으로 도전재, 바인더, 충전제 등이 포함될 수 있다.
- [0058] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 음극 집전체는, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0059] 상기 도전재는 통상적으로 음극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0060] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 충전제는 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0062] 음극 슬러리를 음극 집전체에 고르게 도포하는 방법은 재료의 특성 등을 감안하여 공지 방법 중에서 선택하거나 새로운 적절한 방법으로 행할 수 있다. 예를 들어, 페이스트를 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시킬 수 있다. 경우에 따라서는, 분배와 분산 과정을 하나의 공정으로 실행하는 방법을 사용할 수도 있다. 이 밖에도, 다이 캐스팅(die casting), 콤마 코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 택할 수도 있으며, 또는 별도의 기재(substrate) 위에 성형한 후 프레스 또는 라미네이션 방법에 의해 집전체와 접합시킬 수도 있다.
- [0063] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질을 포함하고 있는 양극 슬러리를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 양극 슬러리에는, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 포함될 수 있다.
- [0064] 특히, 상기 리튬 이차 전지는 양극 활물질로서 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x는 0 내지 0.33임),

LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 내지 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 내지 0.1임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 사용할 수 있으나 바람직하게는 LiNi_xMn_{2-x}O₄(0.01=x=0.6)을 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 또는 LiNi_{0.4}Mn_{1.6}O₄을 사용할 수 있다. 즉, 본 발명에서, 음극 활물질의 높은 전위로 인하여 상대적으로 고전위를 가지는 LiNi_xMn_{2-x}O₄(x = 0.01 - 0.6임)의 스피넬 리튬 망간 복합 산화물을 양극 활물질로 사용하는 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0066] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[0067] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 실시예

[0069] 실시예 1: 평균 입경이 5.4 μ m이고, 내부 공극률이 3.5 %인 Li₄Ti₅O₁₂의 제조

[0070] LiOH·H₂O 및 TiO₂ (아나타제)를 4:5(몰수비)로 혼합하고 이 혼합물을 순수물에 용해시킨 후 교반하였다. 이 때 전체 고체 물질의 비율을 용액의 고형분으로 정의하고 30%로 맞추어 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기 전구체 용액을 분무 건조장비(아인시스템 제품)의 챔버 내로 공급하고, 챔버 내에서 분무하여 건조하였다. 이 때, 상기 분무 건조의 조건은 건조온도 130℃ 내부압력 -20 mbar, 공급속도 30 ml/분으로 진행한 뒤 얻어지는 전구체를 800℃에서 공기 중에 소성하여 평균 입경이 5.4 μ m이고, 내부 공극률이 3.5 %인 Li₄Ti₅O₁₂ 음극 활물질을 얻었다.

[0071] 실시예 2 내지 4 : Li₄Ti₅O₁₂의 제조

[0072] 하기 표 1에 기재된 분무 조건을 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 표 1에 기재된 평균 입경 및 내부 공극률을 갖는 Li₄Ti₅O₁₂ 음극 활물질들을 얻었다.

[0073] 비교예 1 내지 5 : Li₄Ti₅O₁₂의 제조

[0074] 하기 표 1에 기재된 분무 조건을 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 표 1에 기재된 평균 입경 및 내부 공극률을 갖는 Li₄Ti₅O₁₂ 음극 활물질들을 얻었다.

표 1

예	건조온도 (°C)	내부압력 (mbar)	용액 고형분(%)	공급속도 (ml/분)	¹ 평균 입경 (μm)	² 내부공극률 (%)
실시예 1	130	-20	30	30	5.4	3.5
실시예 2	170	-30	30	30	6	4.1
실시예 3	210	-40	30	30	6.2	7.8
실시예 4	130	-20	40	70	12	3.6
비교예 1	80	-10	30	30	5.5	2.5
비교예 2	230	-50	30	30	6	9
비교예 3	250	-70	30	30	6.5	15
비교예 4	130	-20	10	10	3	3.5
비교예 5	130	-20	50	100	14	3.7

1. 평균 입경: 레이저 회절 입도법(Laser Diffraction Method :Microtrac MT 3000)

2. 내부공극률 = 단위 질량당 공극 부피 / (비체적 + 단위 질량 당 공극 부피)

(BEL JAPAN 사의 BELSORP(BET 장비) 사용, 메조포어 측정법인 BJH법에 의해 계산된 값 사용)

실시예 5 내지 8 : 리튬 이차 전지의 제조

<음극의 제조>

음극 활물질로서 상기 표 1에서 제조된 실시예 1 내지 4의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 도전제로 카본 블랙(Super P) 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 88:4:8의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 N-메틸-2-피롤리돈에 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 구리 집전체의 일면에 65 μm의 두께로 코팅하고, 건조 및 압연한 후 일정 크기로 펀칭(pouching)하여 음극을 제조하였다.

<리튬 이차 전지의 제조>

에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합하고, 상기 비수전해액 용매에 LiPF_6 를 첨가하여 1M LiPF_6 비수전해액을 제조하였다.

또한, 상대전극, 즉 양극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하며, 양 전극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 상기 전해액을 주입하여 코인형 반쪽 전지를 제조하였다.

비교예 6 내지 10 : 이차 전지의 제조

음극 활물질로 상기 표 1에 기재된 비교예 1 내지 5의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

실험예 1

<SEM 현미경 사진>

상기 비교예 3 및 실시예 1에서 제조된 리튬 금속 산화물 음극 활물질을 각각 SEM 현미경 사진으로 확인하였고, 그 결과를 각각 도 1 및 도 2에 나타내었다.

도 1은 평균 입경이 6.5 μm이고, 내부 공극률이 15 %인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM 사진으로서, 일차 입자의 응집으로 인하여 상기 이차 입자에는 내부 및 표면에 공극이 형성된 다공질의 이차 입자임을 확인할 수 있다. 이때 입자 내부의 검은색 부분은 공극을 나타낸다.

[0091] 한편 도 2의 경우, 일차 입자가 응집되어 이차 입자로 구성되어 있으며, 평균 입경이 $5.4 \mu\text{m}$ 이고, 내부 공극률이 3.5 %인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM 사진으로서, 비교예 1의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다 고밀도로 구성되어 있음을 육안으로 확인할 수 있다.

[0092] 실험예 2

[0093] <접착력 측정>

[0094] 실시예 5 내지 8 및 비교예 6 내지 10의 리튬 이차 전지의 제조 과정 중 제조된 음극을 사용하여 음극에 대한 접착력 측정을 수행하였다. 접착력 측정은 일반적으로 알려진 180° peel test로 진행하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0095] <고율 특성 분석>

[0096] 본 발명의 실시예 5 내지 8 및 비교예 6 내지 10의 리튬 이차 전지의 고율 특성 분석을 위해, 충방전 밀도를 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1, 0.2, 2, 0.2, 5, 0.2, 10C로 순차적으로 진행하였다. 이때 충전 중지 전압은 1.0V이고, 방전 중지 전압은 2.5V로 설정하였다. 상기 고율 특성은 10C에서의 용량을 측정하여 0.1C에서의 용량 대비 백분율을 값으로 나타낸 것이다.

[0097] 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	전극조성 (활물질/도전재/바인더)	접착력(gf)	10C/0.1C (%)
실시예5	88/4/8	15	78
실시예6	88/4/8	12	74
실시예7	88/4/8	7	70
실시예8	88/4/8	20	72
비교예6	88/4/8	20	67
비교예7	88/4/8	4	66
비교예8	88/4/8	2	60
비교예9	88/4/8	6	63
비교예10	88/4/8	25	64

[0099] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 유사한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 평균 입경을 가지는 경우 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률의 차이에 의해서 전극의 접착력의 차이가 있음을 확인하였으며, 더 나아가 고율 특성에 영향을 주는 것을 확인 할 수 있다. 이것은 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률이 커지는 경우 리튬 금속 산화물 입자 내 공극에 바인더 물질이 들어가게 되어 음극 활물질과 도전재 간 연결이 느슨하게 되어 전극 저항이 증가하게 되고, 결국 고율 특성이 저하되는 결과가 나타난 것으로 이해할 수 있다.

[0100] 또한 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률이 너무 작은 경우 내부 활물질에 전해액 침투가 원활히 이루어지지 않아 높은 접착력을 가짐에도 불구하고 고율 특성이 저하되는 원인이 된다.

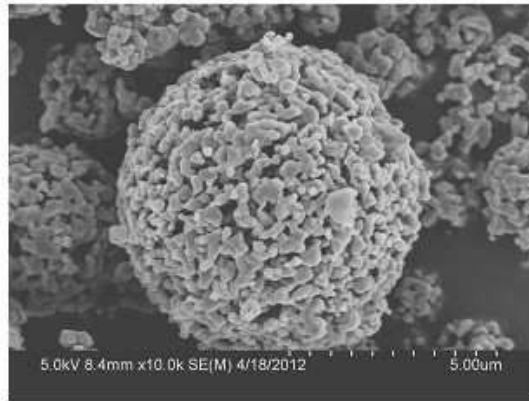
[0101] 게다가, 유사한 내부 공극률을 가지는 리튬 금속 산화물 입자의 경우에도 이의 입경 차이에 의한 전극 접착력 및 고율 특성이 상이하게 나타나는 것이 확인되었으며, 입경이 너무 작은 경우에는 전극 접착력 저하에 의한 결과로 해석될 수 있다.

[0102] 한편, 리튬 금속 산화물 입자의 입경이 큰 경우, 입자 내부의 활물질의 전기 전도성이 떨어지게 되어 고율 특성이 저하될 수 있음을 알 수 있다.

[0103] 따라서, 고율 특성 향상을 위해서는 리튬 금속 산화물 입자의 내부 공극률 및 리튬 금속 산화물 입자의 평균 입경 간 조화가 필요함을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

