

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0000138 (43) 공개일자 2013년01월02일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)		(71) 출원인 울산대학교 산학협력단 울산 남구 무거2동 산29
(21) 출원번호 10-2011-0060645		(72) 발명자 류광선 서울특별시 강남구 선릉로 222, 101동 701호 (대치동, 대치아이파크)
(22) 출원일자 2011년06월22일 심사청구일자 2012년05월31일 기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도		류성현 울산광역시 중구 성마을2길 13 (북정동)
		(74) 대리인 특허법인 충정

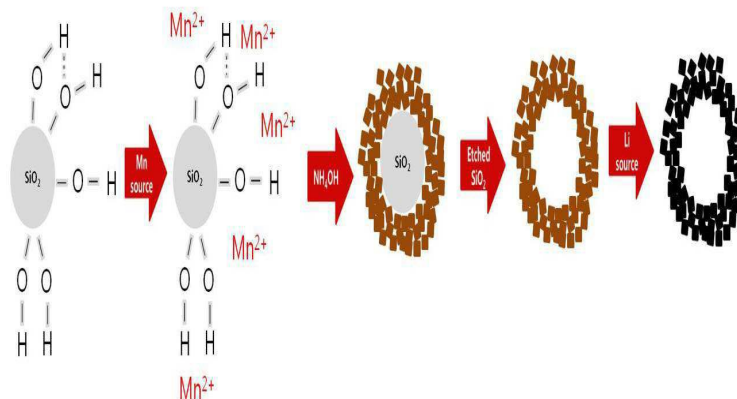
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **균일한 중공형의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 균일한 중공을 가진 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것으로서, 실리카 콜로이드, 전이 금속 전구체, 및 침전제를 공침하여 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물을 얻는 단계, 상기 수산화물을 열처리하여 코어셸 형태의 실리카-전이금속 산화물을 얻는 단계, 실리카 코어를 제거하여 중공형 전이금속 산화물을 얻는 단계, 및 중공형 전이금속 산화물과 리튬 전구체를 혼합한 후 소성하여 중공형 리튬전이금속 산화물을 얻는 단계를 포함한다. 본 발명에 따르면, 양극 활물질의 형상과 크기의 조절이 쉽고 균일한 중공을 가진 리튬 전이금속 산화물을 제공할 수 있다. 이러한 리튬 전이금속 산화물은 리튬 이차 전지의 양극재로 이용될 경우, 넓은 비표면적으로 인해 높은 전류밀도를 나타내고 리튬이온의 확산 경로가 감소하여 충방전 속도가 상승할 수 있으며 중공 구조가 버퍼층으로서 기능하여 전극의 부피팽창을 경감시킬 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 과학단지-연구테마 10-023

부처명 교육과학기술부

연구사업명 울산지방과학연구단지 육성사업-기초원천과제

연구과제명 전기자동차 전지용 코아셀 구조의 양전극물질과 카보네이트계 전해액 최적화에 관한 연구

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2010.04.15 ~ 2010.12.15

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 실리카 콜로이드, 전이금속 전구체, 및 침전제를 공침하여 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물을 얻는 단계;
- (b) 상기 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어셸 형태의 실리카-전이금속 산화물을 얻는 단계;
- (c) 실리카 코어를 제거하여 중공형 전이금속 산화물을 얻는 단계; 및
- (d) 중공형 전이금속 산화물과 리튬 전구체를 혼합한 후 소성하여 중공형 리튬전이금속 산화물을 얻는 단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 공침 반응기에 실리카 콜로이드를 넣은 후 교반하고, 전이금속 전구체 수용액과 암모니아 수용액을 반응기 내로 연속적으로 투입하여 공침하는 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 실리카와 화학량론적으로 1 내지 3의 비율로 하고 침전제와 전이금속 전구체의 몰 비는 0.5 내지 1.0으로 하는 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속 전구체는 MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 및 MnCl_2 중 선택된 어느 하나이고, 상기 침전제는 1 내지 5 중량%의 암모니아를 함유하는 암모니아 수용액인 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 중공형 리튬전이금속 산화물은 일반식 : $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{Li}_x)\text{O}_4$ (식중에서, $0 \leq x \leq 0.1$ 이다)으로 표시되는 스피넬형 리튬 망간 복합산화물인 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

단계 (b)에서 상기 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물은 400 내지 600℃에서 3 내지 5시간 동안 열처리되는 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

단계 (c)에서 상기 실리카 코어는 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH) 중에서 선택되는 무기 염기 수용액을 사용하여 화학적 에칭법으로 제거되는 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

단계 (d)에서 상기 리튬 전구체는 LiOH , LiNO_3 , Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , LiCH_3CO_2 및 이들의 혼합물 중에서 선택되고, 상기 소성은 300°C 내지 550°C 에서 4 내지 7시간 동안의 예비 소성 단계 및 700°C 내지 1100°C 에서 5 내지 10시간의 소성 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 실리카 입자크기는 200 nm 내지 $1\text{ }\mu\text{m}$ 이고, 상기 전이금속 산화물로 된 셀의 두께는 20 nm 내지 100 nm 이며, 상기 중공형 전이금속 산화물의 평균입경(D50)은 250 nm 내지 $1\text{ }\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는, 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 균일한 중공형의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법, 이에 의해 제조된 리튬이차전지용 양극 활물질, 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이차전지는 높은 전위, 높은 이온 용량, 저렴한 생산 가격 등의 많은 장점을 지니고 있다. 이러한 이유로, 리튬 이차 전지는 노트북 컴퓨터, 휴대폰, MP3 플레이어 등의 휴대용 전자기기 분야에 많이 사용되며, 전기자동차, 전기자동차 등의 고출력이 요구되는 전지 산업에서도 그 수요가 증가하고 있다.

[0003] 상기 리튬 이차 전지의 양극과 음극은 LiCoO_2 와 탄소가 주로 이용되는데, 이는 안정한 충·방전의 장점 때문이다. 그러나 LiCoO_2 의 Co는 가격이 비싸고 친환경적인 재료가 되지 못한다는 문제점을 지니고 있다.

[0004] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, LiCoO_2 를 대체할 양극 활물질 개발이 활발히 이루어지고 있다. 상기 양극 활물질의 하나로써 스피넬 양극 활물질인 LiMn_2O_4 가 있다. 상기 LiMn_2O_4 는 망간을 출발 물질로 하여, 단가가 낮을 뿐만 아니라 환경 친화적이다.

[0005] 그러나 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 은 망간 3^+ 에 기인한 얀텔러 뒤틀림 (Jahn-Teller distortion)의 문제점과, 망간 이 전해질 속으로 용해되는 현상에 기인하여 충·방전 수명이 짧은 문제점이 있다. 충·방전 수명을 증가시키려면 격자 상수를 유연하게 변화시킴으로써 얀텔러 뒤틀림을 감소시켜야한다. 이를 위해, 평균 입자의 크기가 작으며 입자의 분포가 균일한 양극 활물질의 개발이 절실하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이에 본 발명의 목적은 입자의 형상과 크기 조절이 가능한 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한 본 발명의 목적은 실리카를 코어 또는 템플릿으로 사용하여 중공형 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 를 쉽게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또한 본 발명의 목적은 균일한 중공과 입자크기를 갖는 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0009] 또한 본 발명의 목적은 충방전 수명이 길고 전류밀도가 높으며 사이클 특성이 우수한 리튬이차전지를 제공하는

것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 균일한 중공을 가진 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 제조방법은,
- [0012] a. 실리카 콜로이드, 전이금속 전구체, 및 침전제를 공침하여 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물을 얻는 단계; b. 상기 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어셸 형태의 실리카-전이금속 산화물을 얻는 단계; c. 실리카 코어를 제거하여 중공형 전이금속 산화물을 얻는 단계; 및 d. 중공형 전이금속 산화물과 리튬 전구체를 혼합한 후 소성하여 중공형 리튬전이금속 산화물을 얻는 단계;를 포함한다.
- [0013] 상기 단계 a에서 공침 반응기에 실리카 콜로이드를 넣은 후 교반하고, 전이금속 전구체 수용액과 암모니아 수용액을 반응기 내로 연속적으로 투입하여 공침할 수 있다. 여기서, 전이금속 전구체는 실리카와 화학량론적으로 1 내지 3의 비율로 할 수 있다. 상기 침전제는 1 내지 5 중량%의 암모니아를 함유하는 암모니아 수용액일 수 있다.
- [0014] 상기 전이금속 전구체는 $MnSO_4$, $Mn(NO_3)_2$, $Mn(CH_3COO)_2$ 및 $MnCl_2$ 중 선택된 어느 하나일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 상기 침전제와 전이금속 전구체의 물 비는 0.5 내지 1.0일 수 있다. 공침 반응시 반응기의 RPM은 500 내지 2000, 반응시간은 10 내지 20 시간, 반응 온도는 30℃ 내지 70℃일 수 있다.
- [0015] 단계 b에서 상기 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물은 400 내지 600℃에서 3 내지 5시간 동안 열처리될 수 있다.
- [0016] 단계 c에서 상기 실리카 코어는 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH) 중 선택되는 무기 염기 수용액을 사용하여 화학적 에칭법으로 제거될 수 있다.
- [0017] 단계 d에서 상기 리튬 전구체는 LiOH, $LiNO_3$, Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , $LiCH_3CO_2$ 및 이들의 혼합물 중에서 선택될 수 있다. 상기 소성은 300℃ 내지 550℃에서 4 내지 7시간 동안의 예비 소성 단계 및 700℃ 내지 1100℃에서 5 내지 10시간의 소성 단계를 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 방법에 따라 제조된 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질은 일반식 : $Li(Mn_{2-x}Li_x)O_4$ (식중에서, $0 \leq x \leq 0.1$ 이다)으로 표시되는 스피넬형 리튬 망간 복합산화물일 수 있다.
- [0019] 상기 실리카 입자크기는 200 nm 내지 1 μm 이고, 상기 전이금속 산화물로 된 셸의 두께는 20 nm 내지 100 nm이며, 상기 중공형 전이금속 산화물의 평균입경(D50)은 250 nm 내지 1 μm 일 수 있다.
- [0020] 본 발명은 또한 상기 방법으로 제조된 중공형 리튬이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질 제조방법에 따르면 균일한 크기의 중공을 갖는 양극 활물질을 제조할 수 있다. 또한, 열적으로 안정하고 형상과 크기를 손쉽게 제어할 수 있는 실리카를 템플릿으로 사용하므로 리튬 전이금속 산화물의 세공 형상과 크기를 용이하게 조절하여 제조할 수 있다. 본 발명에 따라 제조된 중공형 리튬 전이금속 산화물은 리튬이차전지의 양극재로 이용될 경우, 넓은 비표면적으로 인해 높은 전류밀도를 나타내고 리튬이온의 확산 경로가 감소하여 충방전 속도가 상승할 수 있다. 또한, 중공 구조가 버퍼층으로서 기능하여 전극의 부피팽창을 경감시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 균일한 중공형의 리튬이차전지용 양극 활물질을 제조하는 과정의 모식도이다.
- 도 2는 제조예 1에서 사용한 실리카 구형체의 전자현미경 사진이다.
- 도 3은 제조예 1 및 2에서 제조한 실리카-망간 수산화물의 전자현미경 사진이다.

도 4는 제조예 1 및 2에서 제조한 균일한 중공을 가진 망간산화물의 전자현미경 사진이다.

도 5는 실시예 1,2에서 제조한 균일한 중공을 가진 리튬이차전지용 스피넬형 리튬망간산화물의 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 본 발명을 설명하기 위하여, 바람직한 구현예로서 도면에 다양한 형태들이 제시되지만, 본 발명이 제시된 특징의 예들에 한정되는 것이 아님을 이해하여야 한다. 이하, 본 발명의 바람직한 구현예들을 도면을 참조하여 설명한다.
- [0024] 도 1에는 본 발명의 일 실시예에 따라 리튬이차전지용 양극 활물질을 제조하는 과정이 모식적으로 도시되어 있다. 다만, 제조과정에서 열처리 단계는 별도로 표현되지 않았다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 먼저 코어 또는 템플릿 지지체로서 실리카(SiO_2) 콜로이드를 준비한다. 실리카 콜로이드는 1 내지 3 중량%의 실리카를 증류수에 넣은 후 초음파 처리하여 분산시켜 제조될 수 있다. 본 발명에서는 중공체를 형성하기 위한 코어로서 실리카를 사용한다. 이러한 실리카를 템플릿으로 사용하는 경우 고온의 소성 과정이 아닌 화학적 에칭을 통해 제거될 수 있기 때문에 중공 사이즈 및 전체 입자 사이즈의 변화가 없다는 장점이 있다. 이와 달리, 폴리스티렌이나 PMMA 등과 같은 폴리머를 템플릿으로 한 경우에는 소성 과정에서 수축이 일어나 원하는 사이즈를 얻기 어렵다는 문제가 있다.
- [0026] 상기 실리카의 크기는 제조된 양극 활물질에서 내부 공극의 크기에 대응하는 것으로서 실리카의 입자크기가 클수록 비표면적이 넓어져 전류밀도가 상승하지만 지나치게 크면 전지용량이 감소할 수 있으므로 바람직하게는 약 100 nm 내지 1 μm , 더욱 바람직하게는 200 nm 내지 400 nm일 수 있다. 상기 실리카의 형상은 중공체의 중공 형상을 이루게 되고, 구형, 막대형, 튜브형, 다각형 등 필요에 따라 다양하게 선택될 수 있다. 상기 코어로서 사용되는 실리카는 비정질 실리카, 결정질 실리카, 다공성 실리카 등 모든 실리카를 사용할 수 있다.
- [0027] 또한, 전이금속 전구체와 침전제를 준비한다. 필요에 따라 반응에 분산제, 킬레이트제 등을 더욱 첨가할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 양의 전하를 띄는 망간염을 전이금속 전구체로 하고, 암모니아수를 침전제 및 킬레이트제 역할로 이용하였다. 공침 반응기에 실리카 콜로이드를 넣은 후 교반하고, 전이금속 전구체 수용액과 암모니아 수용액을 반응기 내로 연속적으로 투입하여 공침하여 실리카-전이금속 수산화물을 얻는다(단계a). 도 3에서와 같이 실리카 코어에 소정의 두께를 가지는 셸이 형성되어 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물을 얻는다.
- [0028] 상기 전이금속 전구체는 MnSO_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, MnCl_2 및 이들의 혼합물 또는 복합체로 구성된 그룹에서 선택된 망간염이 사용될 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0029] 상기 셸의 두께는 전이금속 전구체인 망간염과 침전제인 암모니아수의 농도를 조절함으로써 조절될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전이금속 셸의 두께는 리튬이차전지의 분말 밀도에 관련이 있기 때문에 두께조절이 필요하다. 상기 전이금속 산화물로 된 셸의 두께가 얇아지면 리튬 이온의 확산경로가 감소하게 되므로 확산속도의 증가로 레이트 특성이 향상되지만 지나치게 얇으면 강도저하의 우려가 있으므로, 바람직한 셸의 두께는 약 20nm 내지 100nm, 더욱 바람직하게는 약 30nm 내지 50nm일 수 있다.
- [0030] 상기 전이금속 전구체는 실리카와 화학량론적으로 1 내지 3의 비율로할 수 있다. 전이금속 전구체가 실리카와 화학량론적으로 1 이하가 될 경우 중공형 구조가 되지 않으며, 3 이상이 될 경우 입자 성장이 일어나 중공형 구조가 무너질 수 있기 때문이다. 또한, 상기 침전제와 전이금속 전구체의 몰 비는 0.5 내지 1.0으로 조절할 수 있다. 이는 공침법에서 중요한 요소인 pH가 합성시 일반적으로 사용되는 조건이기 때문이다. 상기 암모니아수는 1 내지 5 중량%의 암모니아를 함유할 수 있다. 반응기의 RPM은 약 500 내지 2000, 반응시간은 약 10 내지 20 시간, 반응 온도는 약 30℃ 내지 70℃일 수 있다.
- [0031] 다음으로, 상기 코어셸 형태의 실리카-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어셸 형태의 실리카-전이금속 산화물을 얻는다. 이와 같이 본 발명에서는 열처리 과정을 통해 망간 수산화물을 산화물로 변화시킨 후 화학적 에칭법을 통해 실리카를 제거한다. 열처리를 통해 망간수산화물을 산화물로 변화시키지 않으면 실리카를 제거하기 위

한 화학적 에칭과정에서 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 반응하여 망간수산화물의 형상을 변화시키기 때문이다. 상기 열처리 온도는 바람직하게는 350 내지 800℃, 더욱 바람직하게는 400 내지 600℃에서 3 내지 5시간 동안 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도 범위내에서 망간수산화물은 Mn_2O_3 형태의 망간산화물이 되며 형상 또한 유지한다. 상기 열처리 온도보다 높은 온도에서는 중공구의 형태가 망가지게 된다.

[0032] 다음으로 실리카 코어를 제거한다. 본 발명의 실시에서는 실리카를 화학적 에칭법으로 제거하는 바, 에칭액은 실리카를 녹일 수 있으면서 망간 수산화물을 변화시키지 않는 것이 바람직하며 예를 들어 수산화나트륨(NaOH) 또는 수산화칼륨(KOH)을 사용할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 따르면 예를 들어 0.5 내지 2몰 농도의 수산화나트륨 또는 수산화칼륨(KOH)이 사용될 수 있다. 상기 농도 범위보다 낮게 되면 실리카가 제거 되지 않고 남게 되며 상기 농도 범위보다 높게 되면 망간산화물의 셀의 형상이 변하게 된다. 상기 화학적 에칭 반응은 12 내지 24 시간 이내로 하는 것이 바람직하다. 도 4는 본 발명의 실시예 따라 열처리 후 실리카를 제거하여 균일한 중공구를 가진 망간산화물에 대한 전자현미경 사진이다.

[0034] 다음으로 제조된 중공형 전이금속 산화물과 리튬 전구체를 혼합한 후 소성하여 중공형 리튬전이금속 산화물을 얻는다. 일 예에서 망간산화물과 리튬염을 혼합시키고 열처리 과정을 통하여 균일한 중공구를 가진 스피넬형 리튬망간산화물을 제조할 수 있다. 상기 리튬 전구체는 $LiOH$, $LiNO_3$, Li_2CO_3 , Li_2SO_4 , $LiCH_3CO_2$ 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된 리튬염이 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 크기가 작을수록 상기 망간염과 균일하게 혼합되기 때문에, 본 발명에서는 리튬염을 매우 작게 분쇄하거나 용매에 용해하여 사용할 수 있다.

[0035] 상기 소성은 300℃ 내지 550℃에서 4 내지 7시간 동안의 예비 소성 단계 및 700℃ 내지 1100℃에서 5 내지 10시간의 소성 단계의 2단계 열처리가 바람직하다. 이러한 2단계 열처리단계를 통하여 균일한 중공을 갖는 스피넬형 리튬망간산화물을 제조할 수 있었다.

[0036] 본 발명의 방법으로 제조된 중공형 리튬전이금속 산화물은 바람직하게는 일반식 : $Li(Mn_{2-x}Li_x)O_4$ (식중에서, $0 \leq x \leq 0.1$ 이다)으로 표시되는 스피넬형 리튬 망간 복합산화물일 수 있다. 이러한 스피넬형 리튬망간 산화물은 풍부하고 저렴한 원료인 망간을 사용하므로 경제적이고, 결정구조의 안정성이 우수하여 에너지 효율과 충방전 사이클 특성이 우수하다는 장점이 있다.

[0037] 상기 중공형 전이금속 산화물의 전체 입경은 특별히 제한되지 않으며, 평균입경이 너무 크면 전극의 단위면적당 체적용량이 적어져 전지용량이 저하될 수 있고, 반대로 평균입경이 작을수록 리튬 이온의 이동이 빨라져 레이트 특성이 우수해지지만 지나치게 작으면 입자들간의 응집이 발생할 수 있고 제조가 용이하지 않으므로, 바람직하게는 평균입경(D50)은 약 250 nm 내지 1 μm 일 수 있다.

[0038] 본 발명은 또한 상기 중공형 리튬전이금속 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 양극 전극 및 이러한 양극 전극을 포함하는 것으로 구성된 리튬 이차전지를 제공한다. 이하에서는 상기 양극 전극을 양극으로 약칭하기로 한다.

[0039] 상기 리튬 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있다.

[0040] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.

[0041] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0042] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 40 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 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

물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [0043] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 40 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0044] 상기 충전제는 양극의 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.
- [0045] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.
- [0046] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 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. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0047] 상기 음극 활물질로는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_y\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq y \leq 1$), Li_yWO_2 ($0 \leq y \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me: Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0049] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0050] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0051] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0052] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI, Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로젠화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0053] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0054] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에

탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

[0055] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0056] [제조예 1]

[0057] 중공형 망간산화물의 제조

[0058] 100ml의 증류수 용액에 1g의 실리카(SiO_2) 구형체를 넣고 2시간 가량 초음파 처리(ultrasonication)를 한다. 그 다음으로 1000rpm으로 저어준다. 그 다음으로 양의 전하를 띄는 3.0g의 황산망간염을 150ml의 증류수에 녹인 것과 26wt%의 암모니아수 9ml와 증류수 141ml를 혼합한 것을 각각 1ml/min의 속도로 실리카가 분산된 수용액에 넣어 준다. 24시간 반응 후 증류수로 3번정도 세척 하여 불순물을 제거하여 실리카-망간 수산화물을 제조하였다.

[0059] 제조한 실리카-망간수산화물을 600℃에서 3시간 열처리 시켜준 후 0.5M의 수산화나트륨에 24시간 담그어 실리카가 제거된 균일한 중공구의 망간산화물을 제조하였다.

[0060] 0.5M의 수산화나트륨을 이용하여 실리카를 제거한 균일한 중공형의 망간산화물의 FE-SEM 이미지를 도 4의 a에 나타내었다. 제조된 균일한 중공형 망간산화물은 실리카가 완전히 제거되었고 망간산화물의 변화가 적어 0.5M의 수산화나트륨을 이용하여 실리카의 제거하는 것이 바람직하다.

[0061] [제조예 2]

[0062] 중공형 망간산화물의 제조

[0063] 수산화나트륨의 농도를 0.5M에서 1.0M로 바꾼 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 균일한 중공구를 가진 망간산화물을 제조하였다.

[0064] 1.0M의 수산화나트륨을 이용하여 실리카를 제거한 균일한 중공구의 망간산화물의 FE-SEM 이미지를 도 4의 b에 나타내었다. 제조된 균일한 중공구를 가진 망간산화물은 실리카가 완전히 제거되었지만 0.5M의 수산화나트륨을 이용하는 것 보다 망간산화물의 형상이 더욱 변하기 때문에 0.5M의 수산화나트륨을 이용하여 실리카의 제거하는 것이 바람직하다.

[0065] [실시예 1]

[0066] 중공형 리튬전이금속 산화물의 제조

[0067] 제조예 1에서 제조한 균일한 중공구를 가진 망간산화물과 수산화리튬1수화물을 화학량론적으로 2:1.05의 비로 섞은 후 450℃에서 5시간 열처리 후 800℃에서 5시간 열처리를 통하여 균일한 중공을 갖는 스피넬형 리튬망간산화물을 제조하였다.

[0068] 제조된 균일한 중공을 가진 스피넬형 리튬망간산화물은 600nm의 크기를 가지고 여러 입자가 모여 있는 형상을 가지고 있고 1차 입자는 50nm정도의 크기를 가지고 있다. 이의 FE-SEM 이미지를 도 5의 a에 나타내었다.

[0069] [실시예 2]

[0070] 중공형 리튬전이금속 산화물의 제조

[0071] 제조예 1에서 황산 망간염을 4.5g로 늘려준 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 균일한 중공구를 가진 스

피넬형 리튬망간산화물을 제조하였다. 제조된 균일한 중공구를 가진 스피넬형 리튬망간산화물은 600nm의 크기를 가지고 여러 입자가 모여 있는 형상을 가지고 있으며, 1차 입자는 50nm정도의 크기를 가지고 있다. 이는 황산망간염을 3g 넣어 준 시료보다 더욱 조밀한 스피넬형 리튬망간산화물을 얻었다. 이의 FE-SEM 이미지를 도 5의 b에 나타내었다.

[0072] [실시예 3]

[0073] 중공형 리튬전이금속 산화물의 제조

[0074] 제조예 1에서 황산 망간염을 6g로 늘려준 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 균일한 중공구를 가진 스피넬형 리튬망간산화물을 제조하였다.

[0075] 제조된 균일한 중공구를 가진 스피넬형 리튬망간산화물은 600nm의 크기를 가지고 여러 입자가 모여 있는 형상을 가지고 있으며, 1차 입자는 100nm정도의 크기를 가지고 있다. 황산망간염을 3g 넣어 준 시료보다 더욱 조밀하고 입자크기가 큰 스피넬형 리튬망간산화물을 얻었다. 이의 FE-SEM 이미지를 도 5의 c에 나타내었다

[0076] [실시예 4]

[0077] 리튬이차전지의 제조

[0078] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 중공형 리튬전이금속 산화물을 양극 활물질로 하고, 카본 블랙과 바인더인 PVdF를 각각 5 중량%씩 혼합하여, 용매인 NMP와 함께 교반한 후, 금속 집전체인 알루미늄 호일에 코팅하였다. 이를 120℃의 진공오븐에서 2 시간 이상 건조하여 양극을 제조하였다.

[0079] 상기 양극과 구리 호일에 MCMB 인조흑연을 코팅한 음극 및 폴리프로필렌으로 제조된 다공성 분리막을 사용하여 전극조립체를 제조하였다. 상기 전극조립체를 파우치에 넣고 리드선을 연결한 후, 1 M의 LiPF₆ 염이 녹아있는 부피비 1 : 1의 에틸렌카보네이트(EC)와 다이메틸카보네이트(DMC) 용액을 전해질로 주입한 다음, 밀봉하여 리튬이차전지를 조립하였다.

[0080] 이상 본원발명의 구체적 실시형태와 관련하여 본원발명을 설명하였으나 이는 예시에 불과하며 본원발명은 이에 제한되지 않는다. 당업자는 본원발명의 범위를 벗어나지 않고 설명된 실시형태를 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본원발명의 범위에 속한다. 또한, 본 명세서에서 설명한 각 구성요소의 물질은 당업자가 공지된 다양한 물질로부터 용이하게 선택하여 대체할 수 있다. 또한 당업자는 본 명세서에서 설명된 구성요소 중 일부를 성능의 열화 없이 생략하거나 성능을 개선하기 위해 구성요소를 추가할 수 있다. 뿐만 아니라, 당업자는 공정 환경이나 장비에 따라 본 명세서에서 설명한 방법 단계의 순서를 변경할 수도 있다. 따라서 본원발명의 범위는 설명된 실시형태가 아니라 특허청구범위 및 그 균등물에 의해 결정되어야 한다.

도면

도면1

