(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
H01M 4/48 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월30일
(11) 등록번호 10-0702164
(24) 등록일자 2007년03월26일

(21) 출원번호 10-2005-0099145
(22) 출원일자 2005년10월20일
심사청구일자 2005년10월20일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자 심영재
경상남도 진주시 평거동 들말대경아파트 101동 605호

김국태
경상남도 진주시 이현동 28-36 15통 1반

(74) 대리인 이세진

(56) 선행기술조사문헌
KR1020000062340A *
KR20010086371 A
Korean J. Materials Research Vol.12, No.9(2002) *
1020050099145 - 750845
KR20000062340 A
KR20020088527 A
1020000062340
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 최병철

전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 침전-증발법을 이용한 리튬이온 이차전지용 양극 재료인리튬망간산화물 분말의 합성방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이온 이차전지의 양극재료인 $LiMn_2O_4$ 분말을 제조하기 위한 새로운 합성방법으로서, 기존의 합성방법인 고상반응법보다 미세하고 균질하며 졸-겔(sol-gel), 페치니공정(Pechini process)과 같은 습식법보다 적은 비용과 간단한 시스템으로 복합산화물을 합성할 수 있는 침전-증발법에 관한 것이다.

대표도

도 5

특허청구의 범위

청구항 1.

K_2CO_3 수용액에 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 수용액을 적정하여 $MnCO_3$ 침전물을 얻은 후에 상기 $MnCO_3$ 침전물에 LiCl 수용액을 첨가하여 $MnCO_3$와 LiCl이 혼합되어 있는 수용액을 건조시켜서 $MnCO_3$와 LiCl의 혼합분말을 얻은 후에 증발이 완료된 건조분말을 예비가열처리하고 하소시켜서 되는 리튬이온 전지용 양극재료인 리튬망간 산화물분말을 침전-증발법으로 제조하는 방법에 있어서,

상기 건조는 회전증발기를 이용하여 30 ~ 60℃의 저온에서 실시하고, 상기 건조분말인 $LiMn_2O_4$ 분말의 전구체는 파이렉스 관에 넣어 1℃/min의 승온 속도로 300 ~ 400℃의 온도에서 48시간 동안 예비가열처리하고, 증류수와 함께 분산제로서 암모늄 폴리메타아크릴레이트 수용액$[(CH_2CCH_3COO)C_4H_5\ NH_4O_2]_n$과 폴리카르복실산암모늄$(-CH_2CRCOONH_4-)n$을 상기 $LiMn_2O_4$ 분말 1g에 대해 1 내지 2㎖의 범위로 첨가한 후 지르코니아 보울(1mm, 5mm, 10mm)을 사용하여 습식 분쇄한 후 하소시켜서 되는 것을 특징으로 하는 침전-증발법을 이용한 리튬이온 이차전지용 양극 재료인 리튬망간산화물 분말의 합성방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 K_2CO_3 수용액과 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 수용액의 농도는 1 ~ 2몰 농도로 하고, K_2CO_3 수용액은 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 수용액에 1.2 ~ 2배의 몰비로 적정하여서 $MnCO_3$ 침전물을 얻는 것을 특징으로 하는 침전-증발법을 이용한 리튬이온 이차전지용 양극 재료인 리튬망간 산화물 분말의 합성방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 침전-증발법을 이용한 리튬이온 이차전지용 양극재료인 리튬망간산화물($LiMn_2O_4$) 분말의 합성방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 기존의 합성방법인 고상반응법보다 미세하고 균질하며 졸-겔(sol-gel), 페치니공정(Pechini process)과 같은 습식법보다 적은 비용과 간단한 시스템으로 복합산화물을 합성할 수 있는 침전-증발법을 이용하여 리튬이온 이차전지용 양극재료인 리튬망간산화물($LiMn_2O_4$) 분말의 합성방법에 관한 것이다.

리튬이온 이차전지에 사용되는 양극재료의 하나인 $LiMn_2O_4$는 정스피넬 구조를 갖는 물질로서 $LiNiO_2$와 $LiCoO_2$에 비하여 가격이 싸고 망간의 매장량이 많아 전지의 제조 단가를 낮출 수 있으며, 독성이 적고 재사용이 가능하므로 환경문제를 해결할 수 있기 때문에 리튬이온 2차전지의 양극재료로 가장 유망한 물질이다. $LiMn_2O_4$은 Fd3m 공간그룹의 구조를 갖는 물질로서 합성방법은 비교적 간단하지만 출발물질, 하소온도, 냉각 속도 및 제조공정 등에 따라 리튬이온이차전지의 전기화학적 특성에 영향을 주는 격자상수, 양이온 혼합정도, 입도분포 그리고 입자형태 등이 변하게 되는 물질이다.

침전-증발법(Precipitation Evaporation method)은 침전법을 응용한 합성방법으로서 액상 물질을 고상으로 분리하기 위한 방법이다. 침전법은 값싼 원료나 장치만으로 우수한 $LiMn_2O_4$ 분말을 얻을 수 있으며, 침전이 형성되는 조건에 따라 분말 특성(입도 분포, 입자형태, 격자상수 등)을 적절히 조절 할 수 있으므로 공업적으로 매우 유용한 방법중의 하나이다. 또한, 용액을 통한 혼합이므로 기계적인 분쇄와 혼합을 거치는 고상합성법에서는 얻을 수 없는 원자 혹은 분자 단위까지 혼합이 이루어져 균일한 분말을 합성 할 수 있다. 그러나 침전법은 리튬을 함유하는 복합산화물의 경우 리튬염과 다른 금속염의 용해도적 차 때문에 수용액을 이용한 공침이 어렵기 때문에 스테아린산(stearic acid)과 같은 유기 전구체를 이용해

서 침전시키게 된다. 유기물을 포함하는 $LiMn_2O_4$ 전구체는 열처리시 유기물의 분해 반응으로 인해 급격한 열을 발생시켜 최종분말의 특성에 나쁜 영향을 주게 된다. 침전-증발법은 유기 전구체를 사용하지 않으므로 이러한 문제점을 해결 할 수 있다.

리튬이온 이차전지의 양극재료로 사용하기에 좋은 $LiMn_2O_4$ 분말의 조건은 우수한 결정성, 균질성, 마이크론 크기 이하의 분포를 갖는 일정한 형상의 단일상인 $LiMn_2O_4$ 분말이 필요하다. $LiMn_2O_4$을 합성하기 위한 출발물질인 망간의 공급원으로는 산화망간(manganese oxide), 망간질산염 (manganese nitrate), 또는 망간 탄산염(manganese carbonate)를 사용하며, 리튬의 공급원으로는 수산화리튬(lithium hydroxide), 리튬질산염(lithium nitrate) 또는 리튬탄산염(lithium carbonate) 등을 사용하고 있다. 일반적으로 $LiMn_2O_4$ 분말은 고상합성법과 습식법을 이용하여 합성하고 있는데, 고상반응법을 이용하여 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성하는 경우, 출발물질과 저온에서 생성된 이차상들이 고온에서도 남아 있게 되며, 출발물질로 사용된 입자들의 크기가 클 경우에는 입자의 균질한 분포와 크기를 제어하기가 어렵다. 이러한 문제점들을 해결하고 단일상의 $LiMn_2O_4$ 분말을 제조하기 위해서는 낮은 온도에서 합성이 가능한 방법들이 적용되어야 한다. 낮은 온도에서 분말을 합성하는 방법은 대부분 습식법을 사용하고 있는데, 습식법으로는 졸-겔(sol-gel), 침전(precipitation), 페치니 공정(Pechini process), 열수공정(hydrothermal process), 에멀젼-건식법(emulsion-drying method), 용융함침법(melt-impregnation method), 연소법(combustion method), 구연산법(citric acid method) 등이 있다. 습식법을 이용하여 우수한 결정성, 균질성, 마이크론 크기 이하의 분포를 갖는 일정한 형상의 단일상인 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성할 수 있으나 이러한 제조방법들은 비용, 시간, 복잡한 제조공정 등과 같은 많은 문제점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 리튬이온 이차전지용 양극재료인 $LiMn_2O_4$ 분말을 기존의 제조 공정보다 간편하고, 적은 비용으로 고순도의 $LiMn_2O_4$ 분말을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 입자형상이나 입자 크기, 분포를 제어할 수 있는 침전-증발법을 이용한 리튬이온 이차전지용 양극재료인 $LiMn_2O_4$ 분말의 합성방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

또한, 본 발명은 침전-증발법을 이용하여 $LiMn_2O_4$ 분말을 제조하는데 있어서 고상반응법의 문제점들과 습식법의 복잡한 제조공정 그리고 유기 전구체의 분해반응과정에서 발생하는 문제점들을 보완하여 리튬이온 이차전지용 양극재료인 $LiMn_2O_4$ 분말의 합성방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성

본 발명은 리튬이온 이차전지의 양극재료인 $LiMn_2O_4$ 분말을 제조하기 위한 새로운 합성방법으로서, 기존의 합성방법인 고상반응법보다 미세하고 균질하며 졸-겔(sol-gel), 페치니공정(Pechini process)과 같은 습식법보다 적은 비용과 간단한 시스템으로 복합산화물을 합성할 수 있는 침전-증발법을 이용하여 리튬이온 이차전지의 양극재료인 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성하는 방법인 것이다.

즉, 본 발명의 침전-증발법을 이용한 리튬이온 이차전지용 양극 재료인 $LiMn_2O_4$ 분말의 합성방법은 먼저, $MnCO_3$ 침전물에 LiCl 수용액을 첨가하여 $MnCO_3$와 LiCl이 혼합되어 있는 수용액을 30 ~ 60°C의 온도에서 회전 증발기를 사용하여 건조시키고, 상기 건조된 분말($LiMn_2O_4$분말의 전구체)을 300 ~ 400°C온도에서 예비열처리하여 증류수와 함께, 분산제로서 암모늄 폴리메타아크릴레이트 수용액[$(CH_2CCH_3COO)C_4H_5\ NH_4O_2]_n$ [Darvan-C(R.T Vanderbilt Co., Inc사 제조)]과 폴리카르복실산암모늄($-CH_2CRCOONH_4-)_n$[cerasperse 5468 cf, 상표명, ㈜에이엠티코리아사에서 제조]을 상기 $LiMn_2O_4$ 분말 1g에 대해 약 1 내지 2㎖의 범위로 첨가한 후 지르코니아 보올(1mm, 5mm, 10mm)을 사용하여 습식 분쇄하여서 합성한다.

본 발명에서 사용하는 상기 $MnCO_3$ 침전물은 $MnCl_2.4H_2O$ 수용액을 1~2몰 농도로 제조한 뒤 침전제 K_2CO_3를 $MnCl_2.4H_2O$의 1.2 내지 2배의 몰비로 하여 K_2CO_3수용액을 1~2몰 농도로 제조한 후 K_2CO_3 침전제를 $MnCl_2.4H_2O$ 수용액에 첨가하여서 만든다.

본 발명에서 $MnCl_2.4H_2O$와 K_2CO_3수용액을 1~2몰 농도로 하게 된 것은 이 범위를 벗어나게 되면 침전된 분말의 크기가 크게 되거나, 너무 작아지게 되어 분말이 뭉쳐지게(aggregation) 되므로 분말을 제어하기가 어렵게 된다. 또한 첨가하는 침전제의 양이 $MnCl_2.4H_2O$와 K_2CO_3의 몰 비가 1 : 1.2 ~ 2보다 작으면 완전한 침전이 이루어지지 않게 되고, 침전제의 양이 이 보다 많으면 K를 제거 하는데 많은 시간과 공정이 소요되여 침전물의 크기가 증가하는 단점이 있다.

그리고 상기의 건조과정에서 온도를 30 ~ 60°C의 범위로 한 것은 온도가 높아지게 되면 수화반응에 의하여 침전물들의 크기가 증가하거나 응집에 의해 미세한 분말을 얻기가 어렵고, 또한 최종생성물에도 좋지 않은 영향을 미치게 된다(다른 이차상 생성, 분말크기 등).

본 발명에서 지르코니아 보올을 사용하여 다시 분쇄한 이유는 침전하는 동안 미세하게 응집되어 있는 분말을 다시 분리하기 위한 과정이다.

본 발명에서 출발 물질로서 LiCl 과 $MnCl_2.4H_2O$ 를 사용하고 있는데, LiCl를 대체하여 리튬 아세테이트 디하이드레이트($CH_3CO_2Li.2H_2O$), 리튬 니트레이트 ($LiNO_3.x4H_2O$) 계열 그리고 리튬 설페이트($Li_2SO_4.xH_2O$) 계열 등을 사용할 수 있으며 그리고 $MnCl_2.4H_2O$를 대체하여 망간 아세테이트 디하이드레이트($(CH_3CO_2)_2Mn.xH_2O$) 계열, 망간 니트레이트($Mn(NO_3)_2.xH_2O$) 계열 그리고 망간 설페이트 ($MnSO_4.xH_2O$)계열 등을 사용할 수도 있다.

그리고 침전제로는 다른 물질을 사용할 수 있으나 침전제로 K_2CO_3를 사용하여 합성하는 것이 가장 바람직하다.

본 발명은 양극 활물질인 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성하기 위해 침전-증발법을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하며, 특히 용액 내의 Li 과 $MnCO_3$을 혼합하고 건조하는 과정에서 회전 증발기를 사용하고, 특정한 온도에서 건조하는 방법을 특징으로 한다. 만일 건조과정에서 회전 증발기를 사용하지 않을 경우에는 침전물인 $MnCO_3$와 Li 염이 균일한 혼합물을 형성하지 못하게 된다. 이에 따라 최종생성물에서 이차상 들(MnO_2 등)이 생성될 수 있다.

이와 같은 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

실시예 1

LiCl 과 $MnCl_2.4H_2O$를 1:2의 몰 비로 칭량한 후 증류수를 용매로 사용하여 각각 1~2몰농도의 수용액을 만들었다. $MnCl_2.4H_2O$을 녹인 수용액에서 $MnCO_3$ 침전물을 얻기 위하여 침전제 K_2CO_3를 사용하였다. K_2CO_3를 침전제로 사용하기 위해 $MnCl_2.4H_2O$ 용액을 완전히 침전시킬 수 있는 양의 1.2배의 몰 비로 1~2몰 농도의 침전용액을 만들었다. 그리고 침전용액인 K_2CO_3 용액을 300rpm으로 교반하면서 $MnCl_2.4H_2O$ 용액을 10ml/min의 속도로 천천히 적정하여 침전물을 얻었다. 침전반응이 끝난 후에는 용액내에 존재하는 K^+이온과 Cl^-이온등의 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 10회에 걸쳐 세척하였다.

세척 후, 불순물이 없는 $MnCO_3$ 침전물에 LiCl 수용액을 첨가하여 2시간동안 300rpm정도로 교반하였다. $MnCO_3$와 LiCl이 혼합되어 있는 수용액을 30~60°C 정도의 온도로 유지하면서 회전증발기(Rotary Evaporator)로 건조하였다.

건조된 분말을 진공건조기(OV-01)내에서 24시간 건조하였다. 건조된 분말을 파이렉스관(pyrex tube)에 넣어 1°C/min의 승온 속도로 350°C까지 올린 다음 48시간 동안 8시간 주기로 파이렉스관을 회전시켜 전체적으로 균일한 하소가 되도록 하여 예비열처리 하였다. 예비열처리한 분말을 증류수에 넣은 다음 Darvan-C(R.T Vanderbilt Co. Inc)를 첨가한 후 지르코니아볼(zirconia ball : 1mm, 5mm, 10mm)을 사용하여 24시간동안 습식 분쇄하였다. 분쇄한 분말을 회전 증발기를 사용하여 다시 건조하여 325mesh 체로 체가름하였다. 예비열처리하여 체가름한 분말을 400°C, 600°C, 700°C, 800°C, 850°C에서 24시간 동안 하소하여 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성하였다. 이때 승온속도는 분당 1°C로 행하였다.

침전-증발법을 이용하여 합성된 $LiMn_2O_4$ 분말의 X-선 회절분석 결과는 도 1과 같다. 250°C의 낮은 온도에서 $LiMn_2O_4$ 결정상이 생성되기 시작하는 것을 확인 할 수 있다. 그리고 400°C의 낮은 온도에서 단일상의 스피넬 $LiMn_2O_4$가 생성되며 하소온도가 증가할수록 결정성이 증가하고 있는 것을 확인할 수 있다.

도 2와 3은 700°C, 850°C 에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말의 SEM 사진이다. 각 하소온도에서 전체적으로 균질한 입도분포를 유지하며, 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 결과를 얻었다. 입자의 크기는 850°C에서 하소한 분말의 경우에서도 분말의 크기가 마이크론 이하이며 입도분포가 좁은 우수한 분말을 합성할 수 있었다.

침전증발법에 의해 합성된 $LiMn_2O_4$분말의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 700°C, 850°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말을 도전재(super-p-black) 그리고 결합제 (polyvinylidene fluoride(PVDF))와 함께 70:15:15의 조성비로 혼합하여 전극을 제조하였다. 전해질로는 1M $LiPF_6$/EC-DEC를 사용하였고, 분리기는 Hoechest사의 Celgard 2500을 사용하였다. 충방전 특성을 알아보기 위해 3전극으로 구성하였다. WonAtec사의 충방전장치를 이용하여 다음과 같은 조건으로 충방전실험을 하였다. 충방전 범위는 3.0 ~ 4.35V vs. Li^+/Li였고, 전류밀도는 0.1mA/cm^2로 충방전 실험을 하였다. 전지의 특성을 측정한 결과는 도 4, 5 와 같다. 도 4은 850°C에서 하소한 분말의 충방전 곡선이다. 그리고 도 5는 700°C와 850°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말을 사용하여 제조한 $LiMn_2O_4$/Li cell의 충방전 싸이클에 따른 방전용량을 나타내었다. 충방전 싸이클 시 700°C, 850°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말의 초기 방전용량이 각각 128.77, 128.34mAh/g 이었고, 18번째 충방전 싸이클후 방전용량은 각각 100mAh/g과 115mAh/g 이었다. 초기 방전 용량은 700°C와 850°C 에서 거의 차이를 보이지 않았지만 충방전 싸이클이 진행됨에 850°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말이 우수한 특성을 보였다.

발명의 효과

상기 실시예를 통하여 살펴본 바와 같이, 본 발명은 리튬이온 이차전지용 양극재료인 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성할 수 있는 침전 증발법에 관한 것이다. 침전-증발법은 고상반응법으로는 얻을 수 없는 우수한 결정성, 균질성, 마이크론 크기 이하의 분포를 갖는 단일상의 $LiMn_2O_4$ 분말을 약 400℃ 정도의 낮은 온도에서 합성할 수 있는 장점이 있다.

또한 침전법에서 문제점이 되는 용해도적 차이가 큰 두 다른 복합 산화물들을 간단한 공정, 예를 들어 $MnCO_3$의 침전물에 Li을 바로 첨가하여 건조하는 것과 같은 공정에 의해 합성할 수 있다.

또한 침전-증발법은 도 4, 5의 결과와 같이 차세대 리튬이온 이차전지의 양극활물질 $LiMn_2O_4$ 분말을 합성하기 위한 매우 유용한 제조 방법이다.

도면의 간단한 설명

도 1은 침전증발법에 의해 제조된 $LiMn_2O_4$ 분말의 하소온도에 따른 X-선 회절 분석 결과이다.

도 2는 700°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말의 SEM 사진이다.

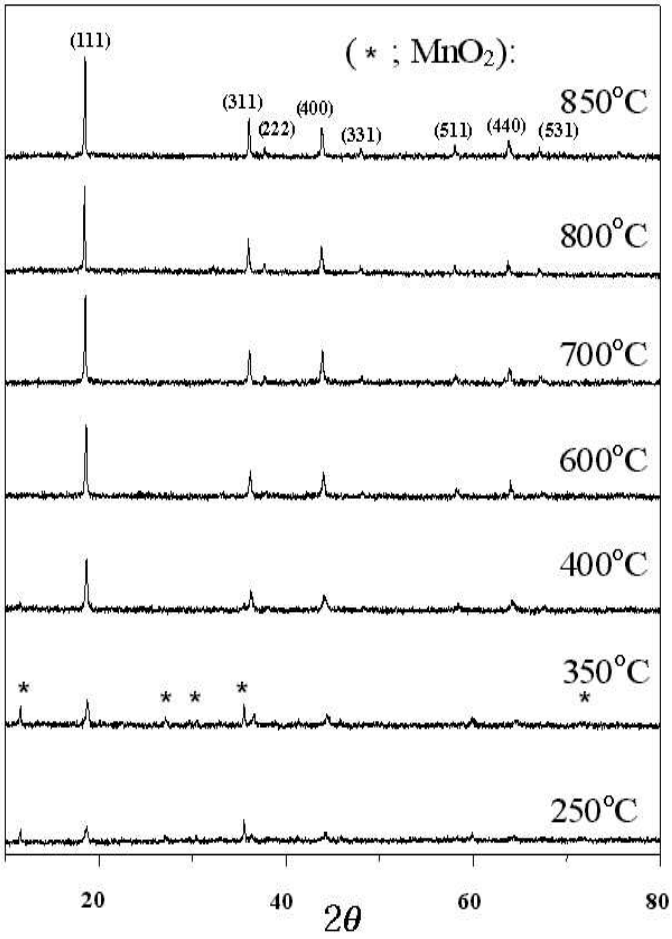
도 3은 850°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말의 SEM 사진이다.

도 4는 850°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말을 사용하여 제조한 전지(cell)의 충방전 곡선이다.

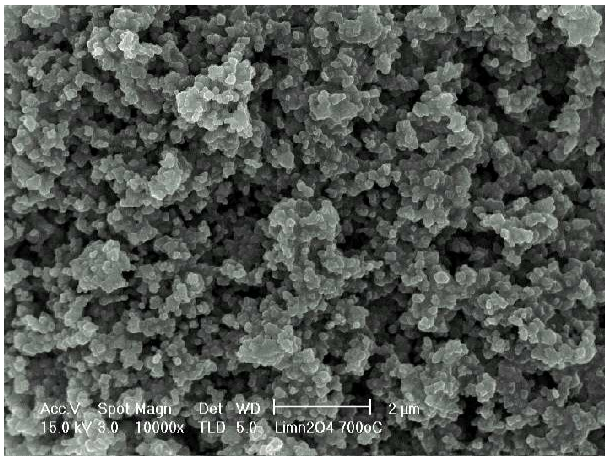
도 5는 700°C, 850°C에서 하소한 $LiMn_2O_4$ 분말을 사용하여 제조한 전지의 충방전 용량곡선이다.

도면

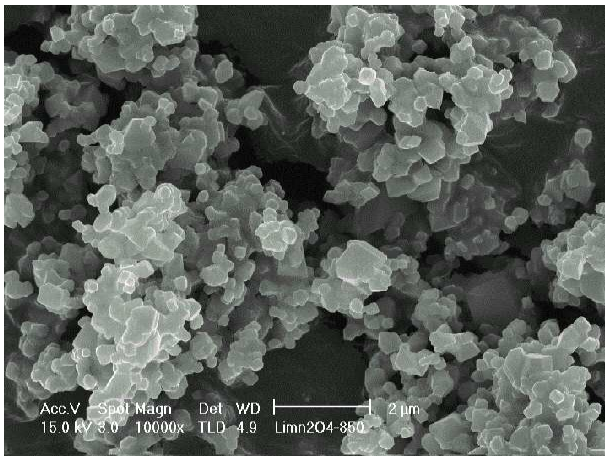
도면1


(111)
(* ; MnO2):
(311)
(222)
(400)
(331)
(511)
(440)
(531)
850°C
800°C
700°C
600°C
400°C
350°C
250°C
20
40
60
80
2θ

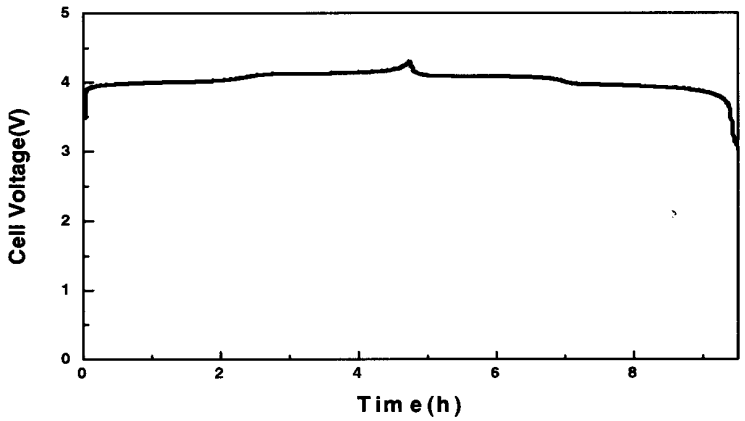
도면2


Acc.V Spot Magn Det WD 2 μm
15.0 kV 3.0 10000x TLD 5.0 Limn2O4 700oC

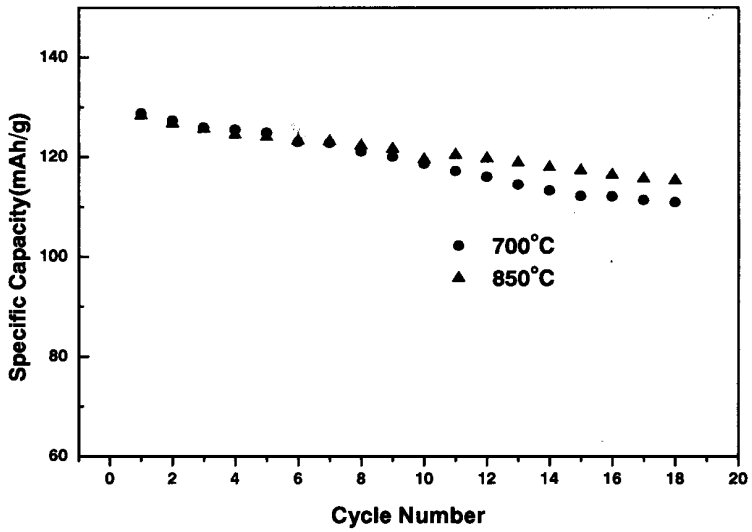
도면3


Acc.V Spot Magn Det WD 2 μm
15.0 kV 3.0 10000x TLD 4.9 Limn2O4-850

도면4


Cell Voltage(V)
Time(h)
0
1
2
3
4
5
0
2
4
6
8

도면5


Specific Capacity(mAh/g)
Cycle Number
700°C
850°C
60
80
100
120
140
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20