



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0021686

(43) 공개일자 2007년02월23일

(21) 출원번호 10-2005-0076235

(22) 출원일자 2005년08월19일

심사청구일자 2006년03월20일

(71) 출원인 경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자 김철진
경남 진주시 신안동 주공아파트 105-1104
정준기
경남 진주시 강남동 108-34
안인섭
경남 진주시 신안동 현대아파트 104-1304
조권구
경남 진주시 금산면 장사리 1000 흥한아파트 106-901
배승렬
경남 진주시 상평동 석류맨션 가동 501호
김용국
경남 창원시 내동 내동아파트 404호

(74) 대리인 최경수

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 리튬 이차전지의 양극재를 구성함에 있어서, 상기 양극재는 니켈 또는 니켈합금계의 후면에 절연 및 산화방지를 위한 안정화된 산화물층(7)을 형성하고 니켈 또는 니켈합금계의 전면 위에 리튬니켈산화물(LiNiO₂) 혹은 리튬니켈전이금속산화물(LiNi_{1-x}M_xO₂; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)이 형성된 다층구조를 가지거나, 상기 양극재는 니켈 혹은 니켈합금의 전극형성을 위한 면적을 제외한 양쪽 면 위에 리튬니켈산화물(LiNiO₂) 혹은 리튬니켈합금산화물 (LiNi_{1-x}M_xO₂; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)이 형성된 다층구조를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재 및, 다결정 또는 2축 배향성을 갖는 니켈 금속 박판 혹은 니켈합금 금속 박판을 준비하는 단계, 니켈 금속 박판 혹은 니켈합금 금속 박판의 산화방지를 위하여 박판 후면에 산화마그네슘, 이트륨 산화물, 안정화 지르코니아, 세리아 등에 물리적 진공 증착법으로 산화물층을 증착하는 단계, 니켈 금속 박판 혹은 니켈합금 금속 박판층에 산화물층을 형성시키는 단계, 니켈 산화물층 혹은 니켈합금 산화물층에 리튬을 증발법 혹은 물리적 증착법에 의해 증착하는 단계를 적어도 포함하는 것을 제조방법의 특징으로 한다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

리튬 이차전지의 양극재를 구성함에 있어서,

상기 양극재는 니켈 또는 니켈합금계의 후면에 절연 및 산화방지를 위한 안정화된 산화물층(7)을 형성하고 니켈 또는 니켈합금계의 전면 위에 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈전이금속산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)이 형성된 다층구조를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재.

청구항 2.

리튬 이차전지의 양극재를 구성함에 있어서,

상기 양극재는 니켈 혹은 니켈합금의 전극형성을 위한 면적을 제외한 양쪽 면 위에 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)이 형성된 다층구조를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재.

청구항 3.

리튬 이차전지의 양극재를 제조함에 있어서,

다결정 또는 2축 배향성을 갖는 니켈 금속 박판 혹은 니켈합금 금속 박판을 준비하는 단계, 니켈 금속 박판 혹은 니켈합금 금속 박판의 산화방지를 위하여 박판 후면에 산화마그네슘, 이트륨 산화물, 안정화 지르코니아, 세리아 등에 물리적 진공 증착법으로 산화물층을 증착하는 단계, 니켈 금속 박판 혹은 니켈합금 금속 박판층에 산화물층을 형성시키는 단계, 니켈 산화물층 혹은 니켈합금 산화물층에 리튬을 증발법 혹은 물리적 증착법에 의해 증착하는 단계를 적어도 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재의 제조방법.

청구항 4.

제 3 항에 있어서,

상기 리튬의 니켈금속 박판층 또는 니켈합금 금속박판 위에 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 인시튜(in-situ) 방법으로 합성시,

니켈금속 박판층 또는 니켈합금 금속박판의 온도를 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 온도 구간을 유지하고 산소를 주입해서 열처리 분위기를 산화분위기로 형성하여 리튬이 증발됨과 동시에 산소 및 니켈금속 박판층 또는 니켈합금금속 박판층과 반응하여 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극재 물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지의 양극재의 제조방법.

청구항 5.

제 3 항에 있어서,

상기 리튬의 니켈금속 박판층 또는 니켈합금 금속박판 위에 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 엑스시튜(ex-situ) 방법으로 합성시,

엑스시튜(ex-situ) 방법으로 니켈 또는 니켈합금계의 산화물층(5)에 리튬을 증발법 혹은 물리적 증착법으로 증착한 후, 이를 $170 \sim 1000^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 열처리하여 리튬의 확산을 일으켜 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물 ($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극재 물질을 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지의 양극재의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 니켈 계열 금속 합금 박판층, 또는 금속 합금 박판층 위에 니켈 산화물 층을 형성시킨 후, 리튬을 물리적 증착법에 의해 증착시켜 리튬의 니켈 산화물 층으로의 확산 반응을 통하여 리튬니켈-전이금속산화물계($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극재 및 그 양극재를 구성하는 물질구성의 제조방법에 관한 것이다.

오늘 날 전기, 전자, 정보 통신의 눈부신 발전으로 휴대폰, 디지털 카메라, 캠코더, 모바일 컴퓨터, 노트북의 대중화가 이루어지고 있다.

이러한 제품들은 소형화, 경량화를 위해 경쟁적으로 연구 개발되고 있으며, 가장 중요한 소형화 및 경량화를 위한 열쇠는 이차전지에 있다.

특히, 휴대폰에 있어 이차전지가 차지하는 비중은 가격, 무게의 30% 이상을 차지할 정도로 디지털 시대의 핵심 부품으로 자리 잡고 있으며, 모든 종류의 모바일 기기에 필수적인 이차전지의 시장은 거의 무한한 정도로 열려있는 상황이다.

종래로부터 이차전지에 널리 사용되고 있는, 리튬 이온 전지는 리튬 이온의 탈락 및 진입에 의하여 작동되는 전지로 충전 시에는 음극에 리튬이온이 진입되고, 방전 시에는 리튬이온이 양극으로 진입되는 원리로 작동된다.

양극물질로는 리튬(전이금속)산화물(LiMO_2 ; M=전이금속원소 Mn, Co, Ni), 리튬망간산화물(LiMn_2O_4) 등의 산화물이 이용되고, 음극으로는 카본이 사용된다.

양극물질로 이용되는 산화물들 중, 니켈망간산화물(LiMn_2O_4)은 합성이 용이하고 원자재의 가격이 저렴하나 용량이 작다는 단점이 있고,

소니가 1992년 상용화한 리튬코발트산화물(LiCoO_2)은 희토류 금속인 코발트(Co)의 가격이 비싸며, 과 충전시 유독가스가 발생하는 문제점이 있었다.

이에 비해 리튬니켈산화물(LiNiO_2)은 가격이 저렴하고 높은 방전 용량의 전지 특성을 가지고 있으나 합성이 어려운 단점이 있다.

리튬니켈산화물(LiNiO_2)의 양극재의 제조는 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)과 수산화니켈(Ni(OH)_2)를 1:1의 몰비로 칭량하여 혼합한 후, 소결하여 제조하는 고상반응법과, 출발 원료로 질산화리튬(LiNO_3), 수산화니켈($\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 졸-겔법으로 제조되어왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

그러나, 기존의 소결에 의한 고상 반응법과 졸-겔법은 미세조직의 배향화와 나노크기의 입자 조절에 어려움이 있는 등의 실제적인 적용으로의 문제와 효율성의 문제점이 있었다. 고상 반응법에 의하여 제조한 양극재는 전극을 형성하기 위하여 양극재 원료를 슬러리 상태로 만든 다음 알루미늄 혹은 니켈 혹은 구리와 같은 박판위에 도포한 다음 소결하는 과정을 거치므로 입자의 크기가 크고 비표면적이 높지 않아 2차전지의 두께를 줄이거나 같은 두께일 경우 충방전 용량을 증대시키는데 한계가 있다. 졸-겔법은 고상반응법보다 작은 크기의 양극재 원료를 형성할 수 있으나 대량생산에 적합하지 않고 제조단가가 높다는 단점이 있다.

본 발명은 상기와 같은 종래 기술을 개선하기 위하여 안출된 것으로, 니켈 혹은 니켈합금 금속 박판 위에 니켈 혹은 니켈합금의 산화물 층을 형성시킨 후, 리튬을 증발법 혹은 물리적 방법에 의해 증착 시킨 후,

리튬의 니켈 니켈합금의 산화물 층으로의 확산 열처리 반응을 통하여 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈전이금속산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극 물질을 제조함으로써, 기존의 공정에서 탈피하여 저렴하고도 효율성 높은 리튬 이차전지의 양극물질을 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성

상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법은;

리튬 이차전지의 양극재를 구성함에 있어서, 상기 양극재는 니켈 또는 니켈합금계 박판층(6)의 후면은 절연 및 산화방지를 위한 안정화된 산화물층(7)을 형성하고 전면은 니켈 또는 니켈합금의 산화물층(5)을 형성한 후, 니켈 또는 니켈합금의 산화물층상에 리튬 증착층(4)을 연속적으로 형성한 후, 열처리를 행하여 니켈 또는 니켈합금의 산화물층(5)과 리튬 증착층(4)이 반응을 하여 리튬-니켈 혹은 니켈합금의 복합산화물층을 형성하거나, 혹은 니켈 또는 니켈합금계 박판층(6)의 전극 형성을 위한 일부 면을 제외한 양쪽 면에 니켈 또는 니켈합금의 산화물층(5)을 형성한 후, 니켈 또는 니켈합금의 산화물층상에 리튬 증착층(4)을 연속적으로 형성한 후, 열처리를 행하여 니켈 또는 니켈합금의 산화물층(5)과 리튬 증착층(4)을 반응시켜 리튬-니켈 혹은 니켈합금의 복합산화물층으로 형성하여 리튬 이차전지의 양극재로 하고,

다결정 또는 2축 배향성을 갖는 니켈 혹은 니켈합금금속 박판을 준비하는 단계, 금속 박판의 절연 및 산화방지를 위하여 박판 후면에 산화마그네슘, 이트륨 산화물, 안정화 지르코니아, 세리아 등을 물리적 진공 증착법으로 산화물층을 증착하는 단계, 니켈 또는 니켈합금 박판층에 산화물층을 형성시키는 물리적 혹은 화학적 혹은 열적 단계, 금속 박판층 또는 금속박판-복합산화물층에 리튬을 증발법 혹은 물리적 증착법에 의해 증착하는 단계, 니켈 또는 니켈합금의 산화물층(5)과 리튬 증착층(4)이 반응을 하여 리튬-니켈 혹은 니켈합금의 복합산화물층을 형성시키는 열처리 단계를 적어도 포함하는 것을 양극재의 제조방법의 특징으로 하고 있다.

이하의 부수된 도면과 함께 본 발명의 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법을 더욱 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 전면만 리튬 이차전지의 양극재의 형성을 도시하는 단면도, 도 2는 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 전극형성을 위한 면적(5A)을 제외한 양쪽 면에 리튬 이차전지의 양극재의 형성을 도시하는 단면도, 도 3은 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 한쪽 면만 리튬 이차전지의 양극재 를 형성할 경우, 그 제조방법에 따른 리튬-니켈 박판의 양극재의 구성을 도시하는 단면도, 도 4는 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 니켈 혹은 니켈합금의 전극형성을 위한 면적을 제외한 양쪽 면에 리튬 이차전지의 양극재를 형성할 경우, 그 제조방법에 따른 리튬-니켈 박판의 양극재의 구성을 도시하는 단면도, 도 6는 증착 성장한 리튬니켈산화물(LiNiO_2)의 박막 표면의 미세조직 관찰을 위한 주사전자현미경 사진으로서 함께 설명한다.

도 1은 본 발명의 리튬 이차전지의 양극재를 예시적인 단면으로서 도시하는 것으로서, 니켈 또는 니켈합금계의 후면에 절연 및 산화방지를 위한 안정화된 산화물층(7)을 형성하고 니켈 또는 니켈합금계의 전면 위에 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈전이금속산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)이 형성된 다층구조를 가진다. 또 다른 구조로서 도 2는 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 전극형성을 위한 면적을 제외한 양쪽 면 위에 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈전이금속산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)이 형성된 다층구조를 가진다.

금속박판층(6)은 순수한 니켈 금속, 또는 다양한 도핑 레벨에 따라 전이 금속인 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W 등이 함유된 금속 테이프이며, 압연과정을 통해 얻거나, 압연과정을 통해 얻은 금속 박판을 재결정화 열처리 과정을 통하여 2축 방향으로 배향된 집합구조를 가지게 된다.

본 발명의 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법에 따른 리튬니켈-산화전이금속($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$: M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극재의 제조방법은 다음과 같다.

먼저, 니켈 혹은 니켈합금의 한쪽 면 위에만 양극재를 형성할 경우, 금속박판층(6)으로 사용되는 금속 박판 후면에 산화마그네슘, 이트륨 산화물, 안정화 지르코니아, 세리아 등을 물리적 진공 증착법으로 증착하여 산화물층(7)을 형성한다.

산화물층(7)이 증착된 금속박판층(6)의 반대 면에는 열처리 온도 $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 범위에서 산소 가스를 흘리면서 니켈 또는 니켈합금계의 산화물층(5)을 형성시킨다.

이 때 재결정화 처리를 통해 제조된 금속박판층(6)은 2축 집합구조를 가져 니켈산화물 또는 니켈합금계의 산화물층(5)도 니켈 합금의 배향을 따라 헤테로-에피(hetero-epitaxy) 성장된다.

이후 리튬을 증발법 혹은 물리적 증착법으로 니켈산화물 또는 니켈합금계의 산화물층(5) 위에 증착시킨 후, 열처리 과정에서 반응성이 좋은 리튬의 확산 속도를 이용하여 니켈 또는 니켈합금의 복합산화물층(5)과 반응하여 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$: M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극재 물질을 제조할 수 있게 되는 것이다.

이러한 확산반응을 이용하여 리튬증착층(4)를 형성하는 방법에는,

소위 인시튜(in-situ) 방법과, 엑스시튜(ex-situ) 방법으로 진행된다.

단일의 패치공정 또는 동일한 제조환경 하에서의 연속적인 공정을 의미하는 먼저 인시튜(in-situ) 방법으로는 리튬을 물리적 증착법에 의해 위의 니켈 또는 니켈합금계의 산화물층(5)위에 증착 시에,

니켈 또는 니켈합금계의 복합산화물층(5)의 온도를 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 온도 구간을 유지한 후 리튬이 증발됨과 동시에 니켈산화물 또는 니켈합금계의 산화물층(5)과 반응하여 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$: M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극재 물질을 제조한다.

불연속적인 패치공정 또는 제조환경이 상이한 환경 하에서의 공정을 의미하는 엑스시튜(ex-situ) 방법은 상온에서 니켈 또는 니켈합금계의 복합산화물층(5)에 리튬을 증발법 혹은 물리적 증착법으로 증착한 후, 이를 $170 \sim 800^\circ\text{C}$ 온도 구간에서 열처리하여 리튬의 확산을 일으켜 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 혹은 리튬니켈합금산화물($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$: M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)의 양극재 물질을 제조한다.

도 5는 증착 성장하여 구성된 복합산화물인 리튬니켈산화물(LiNiO_2)박막의 엑스레이회절(XRD) θ - 2θ 실험의 데이터, 도 6는 증착 성장한 리튬니켈산화물(LiNiO_2)의 박막 표면의 미세조직 관찰을 위한 주사전자현미경 사진으로서 치밀하고 균일한 물성을 보여주고 있다.

발명의 효과

이상과 같은 본 발명의 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법은,

코발트보다 저렴한 니켈 및 니켈합금을 사용함으로써 종래에 비하여 제조원가를 대폭 저감할 수 있고, 양극재 분말의 슬러리를 도포하여 소결하는 공정을 대체하여 양극재 입자크기가 작아서 비표면적이 클 뿐 아니라 양극재의 두께를 감소시켜 2차전지의 크기를 줄이거나 같은 크기일 경우 충방전용량을 증대시키는 효과를 가져 올 수 있고, 니켈 및 니켈합금의 산화와 리튬의 증착 및 리튬의 확산 열처리 반응을 연속적으로 할 수 있으므로 제조환경에 따라서 적용성이 높고 리튬-니켈 이차전지의 높은 효율성은 그대로 유지하게 하는 유용성을 가진다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 전면만 리튬 이차전지의 양극재의 형성을 도시하는 단면도.

도 2는 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 전극형성을 위한 면적을 제외한 양쪽 면에 리튬 이차전지의 양극재의 형성을 도시하는 단면도.

도 3은 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 한쪽 면만 리튬 이차전지의 양극재 를 형성할 경우, 그 제조방법에 따른 리튬-니켈 박판의 양극재의 구성을 도시하는 단면도.

도 4는 본 발명의 니켈 혹은 니켈합금의 니켈 혹은 니켈합금의 전극형성을 위한 면적을 제외한 양쪽 면에 리튬 이차전지의 양극재를 형성할 경우, 그 제조방법에 따른 리튬-니켈 박판의 양극재의 구성을 도시하는 단면도.

도 5는 본 발명의 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법에 따라 증착 성장한 리튬니켈산화물(LiNiO_2)박막의 X-선 회절 분석 데이터.

도 6은 본 발명의 리튬 이차전지의 양극재 및 그 제조방법에 따라 증착 성장한 리튬니켈산화물(LiNiO_2) 박막 표면의 미세 조직 관찰을 위한 주사전자현미경 사진이다.

도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

4: 산화물층

5: 금속 기판

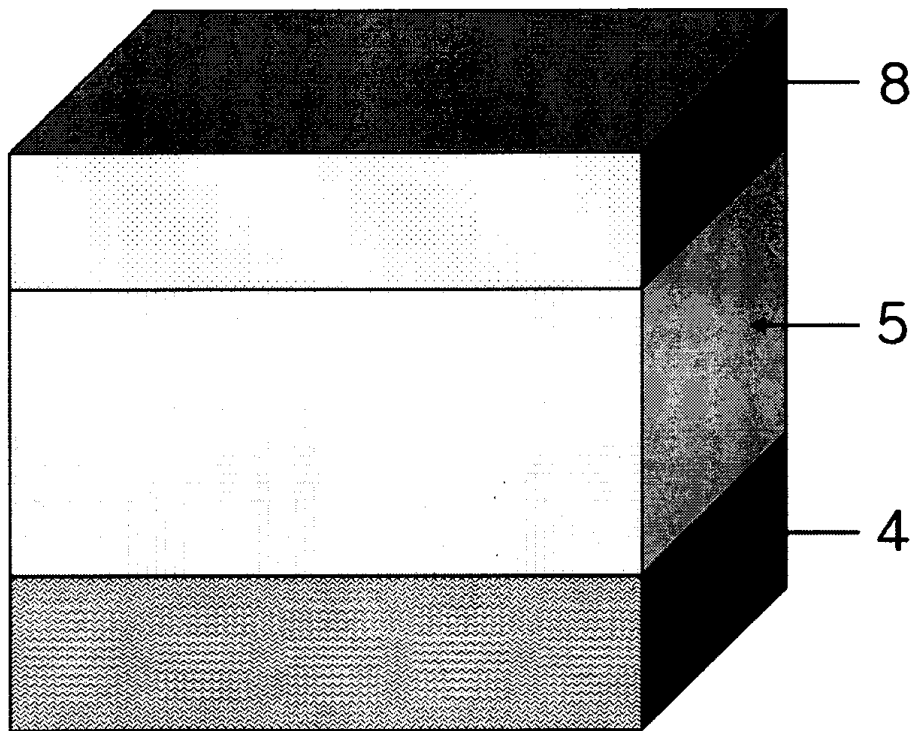
6: 금속기판의 산화층

7: 리튬 박막층

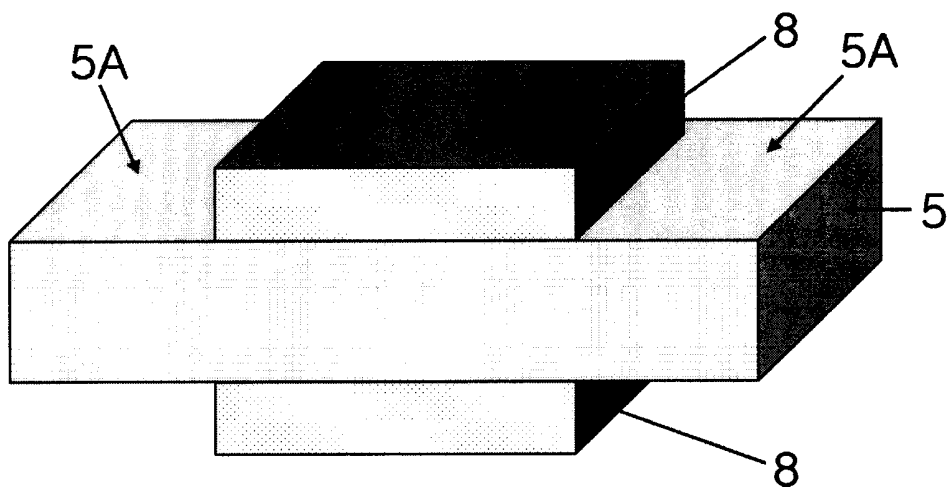
8: 리튬-니켈 또는 니켈 합금의 복합 산화물층($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$; M=전이금속 Co, Mn, Cr, Ti, Cu, Fe, Al, V, W)

도면

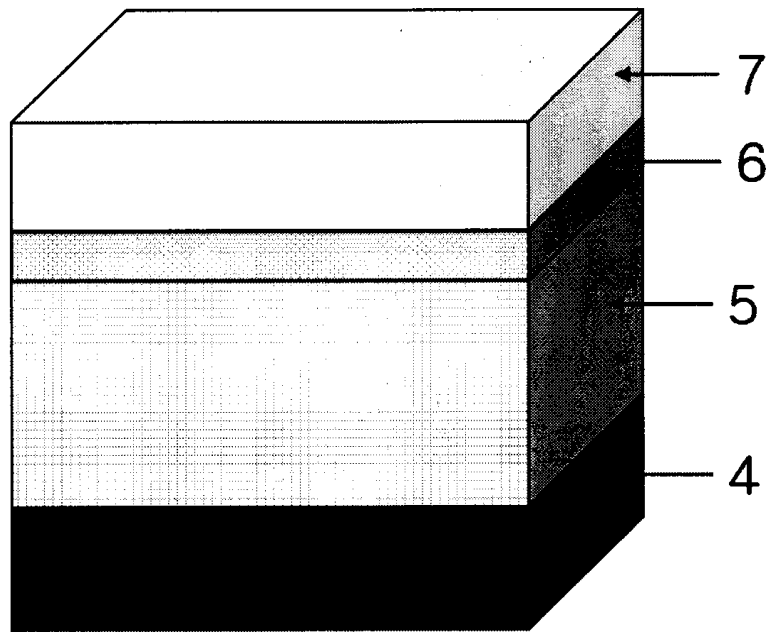
도면1



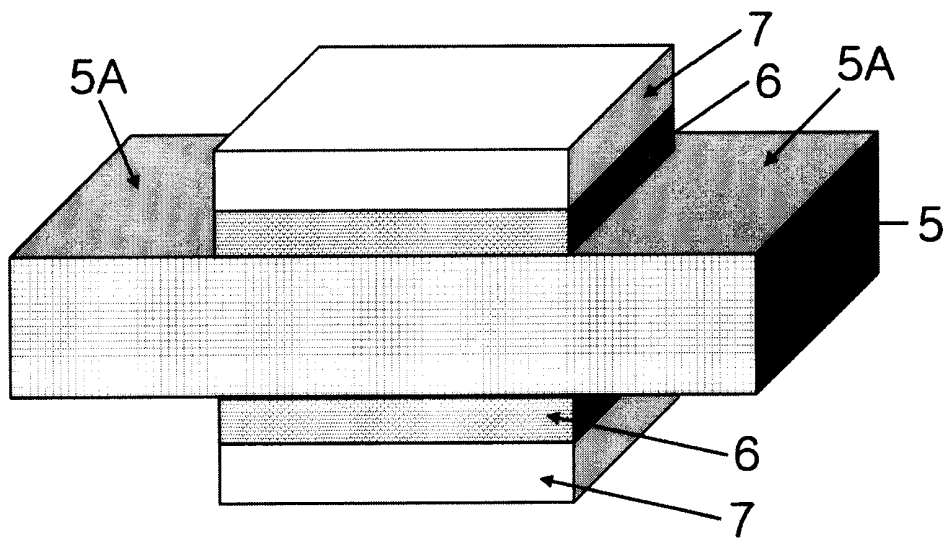
도면2



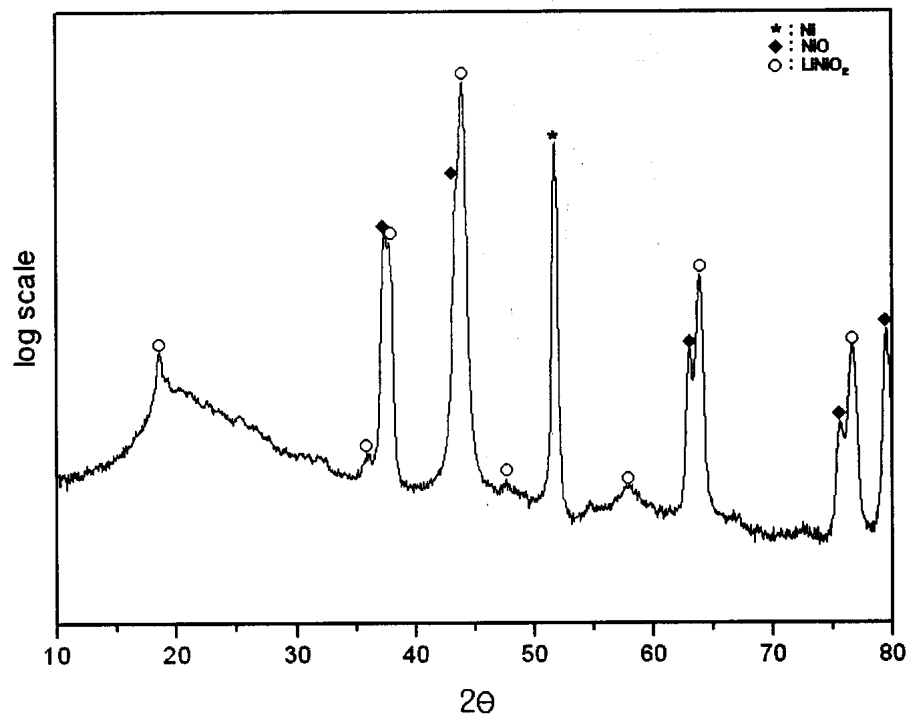
도면3



도면4



도면5



도면6

