



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월28일
(11) 등록번호 10-1801448
(24) 등록일자 2017년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/48 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/48 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0157986
(22) 출원일자 2015년11월11일
심사청구일자 2015년11월11일
(65) 공개번호 10-2017-0055588
(43) 공개일자 2017년05월22일
(56) 선행기술조사문헌
JP2014232680 A*
JP4960534 B1*
JP2002015734 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
박형호
서울특별시 강남구 압구정로29길 23 208동 402호 (압구정동, 현대아파트)
박창순
서울특별시 서대문구 신촌로11길 35-4 (창천동)
이윤광
경기도 안산시 상록구 안산천동로8길 10-1 402호 (월피동)
(74) 대리인
김권석

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 김윤희

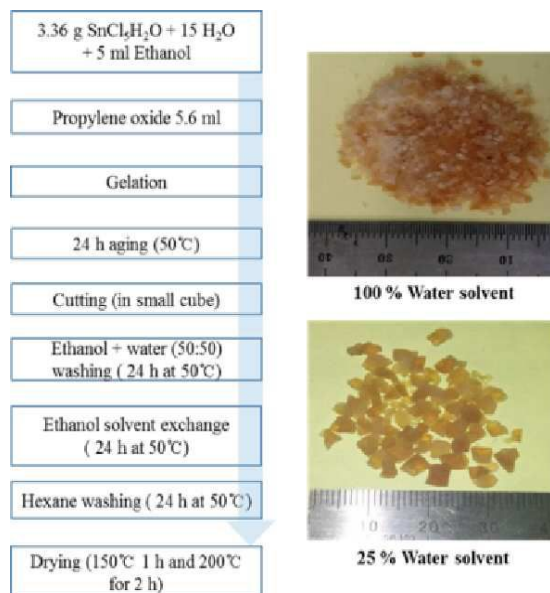
(54) 발명의 명칭 **리튬이온 전지용 음극 활물질 및 그 제조방법**

(57) 요약

리튬이온 전지의 음극 활물질 및 그 제조방법이 제공된다. 본 발명에 따른 리튬이온 전지의 음극 활물질은 금속 산화물 에어로겔에 탄소 나노 튜브가 포함된 구조로서, 상기 금속산화물 에어로겔의 표면의 적어도 일부는 금속으로 환원된 구조를 갖는다. 또한, 본 발명에 따른 리튬이온 전지의 음극 활물질의 제조방법은 본 발명에 따른

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



리튬이온 전지의 음극 활물질의 제조방법은: 원료 물질로부터 금속산화물의 에어로겔을 형성하는 제1단계; 상기 금속산화물 에어로겔 표면을 금속으로 환원시키는 제2단계; 및 상기 표면이 환원된 금속산화물 에어로겔에 바인더 및 도전재를 첨가하여 음극재 페이스트를 형성하는 제3단계를 더 포함한다.

본 발명에 따른 리튬이온 전지용 음극 활물질은 이론용량이 상대적으로 높은 산화물 음극활물질을 주성분으로 함으로써 충방전 용량 특성이 높으면서, 동시에 다공성, 개방형 구조로 합성함에 따라 충전과 방전을 반복하여도 리튬이온의 탈합금 반응의 공간이 충분하게 부여됨으로써 전극파괴를 최소화할 수 있고 이에 따라 충방전의 수명이 단축되는 문제점을 해결할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/387 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

원료 물질로서 주석 산화물 전구체에 물을 포함하는 용매를 첨가 및 교반하여, 하이드로졸 용액을 형성하는 단계;

상기 하이드로졸 용액에 산화 프로필렌을 첨가하여, 겔화반응 및 축합반응을 유도하여 주석 산화물의 네트워크 구조를 갖는 하이드로겔을 형성하는 단계;

상기 하이드로겔을 에이징하는 단계;

상기 에이징된 하이드로겔을 에탄올 용액에 침지하여 용매 교환을 진행하고 상압건조를 수행하여 주석산화물 에어로겔을 형성하는 단계;

상기 주석산화물 에어로겔에 대하여 수소 환경에서의 플라즈마 처리를 수행하여, 상기 주석산화물 에어로겔 표면의 적어도 일부의 주석 산화물을 금속 주석으로 환원시키는 단계;

상기 표면이 환원된 주석산화물 에어로겔을 바인더 및 도전제와 혼합하여 음극재 페이스트를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 용매 중의 상기 물의 비율을 제어하여 상기 주석산화물 에어로겔의 입자 크기를 제어하는 리튬이온 전지의 음극 활물질 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 원료물질인 주석 산화물 전구체는 틴 클로라이드 펜타하이드레이트($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)인 리튬이온 전지의 음극 활물질의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 5에 있어서, 상기 용매는 상기 물과 에탄올을 포함하는 리튬이온 전지의 음극 활물질의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 용매 중 상기 물의 비율이 높을수록 상기 주석산화물 에어로겔의 입자 크기가 감소하는 리튬이온 전지의 음극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이온 전지의 음극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 현재 리튬이온 전지용 음극 활물질로 사용되는 천연 흑연, 인조 흑연, 저결정 탄소와 같은 탄소 계열 물질들은 높은 안정성에 비하여 낮은 용량을 갖고 있어서 리튬이온 전지의 총용량을 제한하고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 높은 이론 용량을 가지는 금속을 음극 활물질로 적용하고자 하는 연구가 최근 진행 중이다. 그러나, 금속계 음극 활물질의 경우 리튬이온의 합금/탈합금 사이클이 반복됨에 따른 부피 변화로 인하여 수명이 매우 낮다는 단점이 있어서, 이러한 문제점을 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 예컨대, 금속 물질을 음극 활물질로 적용하는 일례로서 Si 복합체를 탄소계 음극 활물질에 일부 첨가하는 기술이 제시되고 있다. 하지만, 상기 방법은 Si 복합체 첨가시 본질적인 이론 용량이 높은 금속계 음극 소재의 영향으로 인해서 용량 특성은 향상되지만 충방전 사이클이 여전히 낮다는 문제점이 있어서 상용화가 곤란한 실정이다. 또한, 금속의 나노 구조화를 통하여 부피변화 효과를 완충할 수 있도록 함으로써 충방전 사이클이 낮은 문제점을 해결하려는 시도도 있지만, 금속 나노 구조체는 고온 고압 공정에 의해 생선되므로 대량 생산이 곤란하고 상업화가 곤란하다는 단점이 있다. 또한, 금속 나노 구조체를 이용할 경우 이중 원소와의 복합화가 어려워 기계적 특성 및 전기적 특성을 우수하게 개량하기 곤란하다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명은 종래의 탄소 계열 물질을 음극 활물질로 사용하는 경우에 용량 특성이 낮은 문제점 및 Si 복합체, 나노 구조화 Si 등 금속 물질을 음극 활물질로 사용할 경우 발생하는 충방전 사이클 수명의 감소 문제 및 대량 생산의 문제점을 동시에 해결할 수 있는 리튬이온 전지의 음극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 발명은 상기 문제점을 해결할 수 있는 리튬이온 전지의 음극 활물질의 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬이온 전지의 음극 활물질은 금속산화물 에어로겔에 바인더 및 도전제가 포함된 구조로서, 상기 금속산화물 에어로겔의 표면의 적어도 일부는 금속으로 환원된 구조인 것을 특징으로 한다.

[0010] 또한, 상기 리튬이온 전지의 음극 활물질은 바인더 및 도전제가 더 포함된 음극재 페이스트일 수 있다.

[0011] 또한, 상기 금속산화물은 SnO₂인 것이 더욱 바람직하다.

[0012] 또한, 상기 도전제는 탄소 나노 튜브인 것이 바람직하다.

[0014] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬이온 전지의 음극 활물질의 제조방법은:

[0015] 원료 물질로부터 금속산화물의 에어로겔을 형성하는 제1단계;

[0016] 상기 금속산화물 에어로겔 표면을 금속으로 환원시키는 제2단계;

[0017] 상기 표면이 환원된 금속산화물 에어로겔에 바인더 및 도전제를 첨가하여 음극재 페이스트를 형성하는 제3단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 상기 제1단계의 금속산화물 에어로겔은 졸-겔법에 의하여 형성될 수 있다.

[0019] 또한, 상기 제2단계에서 실리카 에어로겔 표면의 환원은 수소, 일산화탄소, 암모니아 또는 진공을 기반으로 하는 환원가스 분위기에서 열처리 또는 플라즈마 처리하여 제공되는 것이 바람직하다.

[0020] 또한, 상기 금속산화물은 SnO₂, Cr₂O₃, GeO₂, Fe₂O₃, MoO₂, RuO₂, CoO, SiO₂, ZnO, TiO₂, NiO, MnO, CuO, In₂O₃, Sb₂O₃ 중에서 선택된 적어도 하나인 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 상기 금속산화물은 SnO₂인 것이 더욱 바람직하다.

[0022] 또한, 상기 도전체는 탄소 나노 튜브인 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따르면, 금속 산화물의 경우 금속에 비해서는 이론 용량이 낮으나 탄소계 음극소재에 비해서 3배 이상의 이론 용량을 나타내고 있으며 화학 반응에 의한 생성물 형태로 제조가 가능하므로 나노 구조화 형태로의 대량생산도 가능한 장점을 갖는다. 또한 산화물의 본질적인 단점인 리튬이온의 충방전 과정에서 발생하는 비가역 용량을 음극소재의 표면 환원처리를 통해서 최소화 할 수 있으며 환원을 통한 금속성 음극재 표면을 형성할 경우 산화물에 비해서 높은 용량을 나타낼 수 있다.

[0025] 따라서, 본 발명에 따른 리튬이온 전지용 음극 활물질은 이론용량이 상대적으로 높은 산화물 음극활물질을 주성분으로 함으로써 충방전 용량 특성이 높으면서, 동시에 다공성, 개방형 구조로 합성함에 따라 충전과 방전을 반복하여도 리튬이온의 탈합금 반응의 공간이 충분하게 부여됨으로써 전극과피를 최소화할 수 있고 이에 따라 충방전의 수명이 단축되는 등의 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 다공성 구조로 인한 넓은 비표면적은 전기화학 반응의 반응성 영역을 증대함으로써 충방전 효율성의 극대화가 가능하고, 대량 생산이 용이하여 상업화에도 유리한 장점을 갖는다. 또한 환원처리 과정을 거침에 따라 산화물 음극소재의 본질적인 단점인 낮은 전기 전도성의 향상 및 비가역 용량의 최소화가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 비 알콕사이드 주석산화물 전구체로부터 주석산화물 에어로겔을 제조하는 방법을 개략적으로 도시하는 흐름선도이다.

도 2은 본 발명의 에어로겔 표면 환원처리를 위한 공정으로 일산화탄소, 진공 분위기에서 열처리후 X-ray diffraction 측정을 통한 결정성에 대한 분석 결과이다.

도 3는 본 발명의 핵심소재인 주석산화물 에어로겔의 미세구조 이미지와 EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석에 의한 원소분석 결과를 나타내는 도면이다.

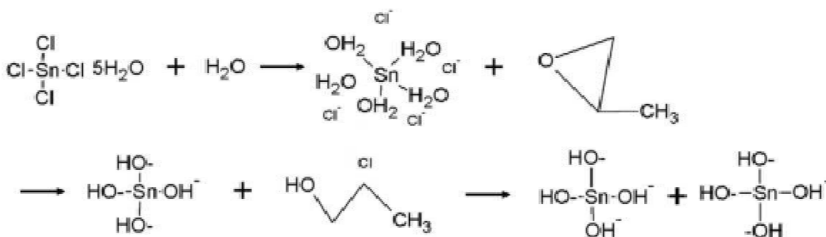
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬이온 전지의 음극 활물질 및 그 제조방법을 이하에서 상세하게 설명한다. 본 실시예는 본 발명의 특징적인 구성을 명료하게 설명하기 위하여 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 널리 알려진 구성은 상세한 설명을 생략하지만 본 발명에 전체로서 합체된다.

[0030] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 졸-겔법을 이용하여 비 알콕사이드 주석산화물 전구체(Tin chloride penta hydrate)로부터 주석 산화물 에어로겔을 제조하는 절차를 개략적으로 도시하는 도면 및 이로 인해 생성된 에어로겔의 이미지를 도시하는 도면이다.

[0031] 도 1에서 보듯이, 먼저 원료 물질로서 틴 클로라이드 펜타하이드레이트(SnCl₄·5H₂O)에 물과 에탄올을 용매로 적용하여 교반하게 되면 아래 수학적 1의 반응이 일어나서, 주 생성물로서 하이드로졸 상태인 Sn-OH를 생성한다.

수학적 1

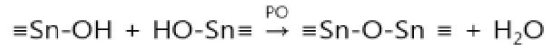


[0032]

[0035] 이어서, 산화 프로필렌을 상기 하이드로졸이 형성된 용액에 첨가하면, 수학적 2에 도시된 것과 같은 겔화반응

및 축합반응이 일어나 SnO₂ 네트워크 구조의 하이드로겔을 형성한다.

수학식 2



[0036]

[0038]

[0039]

[0040]

[0042]

[0044]

[0045]

[0047]

[0049]

이어서, 상기 하이드로겔을 오븐에서 수시간 동안 에이징(aging)한다. 이어서, 에이징된 하이드로겔을 물과 에탄올을 1:1로 혼합한 용액으로 수차례 세척한 후,

에탄올 용액에 24시간 정도 담귀둠으로써 용매 교환을 진행한다.

이어서, n-헥산을 이용하여 에탄올에 담귀둔 하이드로겔을 세척하고 24 시간 동안 담귀두어 용매교환을 진행한다.

마지막으로, 상압건조를 실시하여 주석산화물 에어로겔을 완성한다. 본 실시예에서 상압 건조는 약 150℃ 및 약 200℃에서 각각 1번씩 진행되는 것이 바람직하다.

다음으로, 앞에서 설명한 방법으로 형성된 주석산화물 에어로겔 표면의 산화물을 금속 주석의 형태로 환원시킴으로 비가역 용량은 최소화하고 저장용량은 최대화 한다. 상기 표면의 주석산화물을 금속 주석의 형태로 환원하는 단계는 예컨데 수소, 일산화탄소, 진공 환경에서 주석산화물 에어로겔을 열처리 또는 플라즈마 처리함으로써 구현 가능하다. 도 2은 환원처리의 한 예로써 일산화탄소, 진공 분위기에서 열처리 후의 X-ray diffraction 분석 결과를 보여준다. 200℃ 건조조건에서 형성된 열처리가 수행되지 않은 주석산화물 에어로겔의 경우 주석산화물 결정에 의한 회절 peak만이 나타나고 있으나 열처리 온도 및 환원성 분위기 조건이 변화함에 따라 금속 주석에 의한 회절 peak가 나타나게 되고 이는 표면의 환원효과에 의하여 나타나는 결과이다.

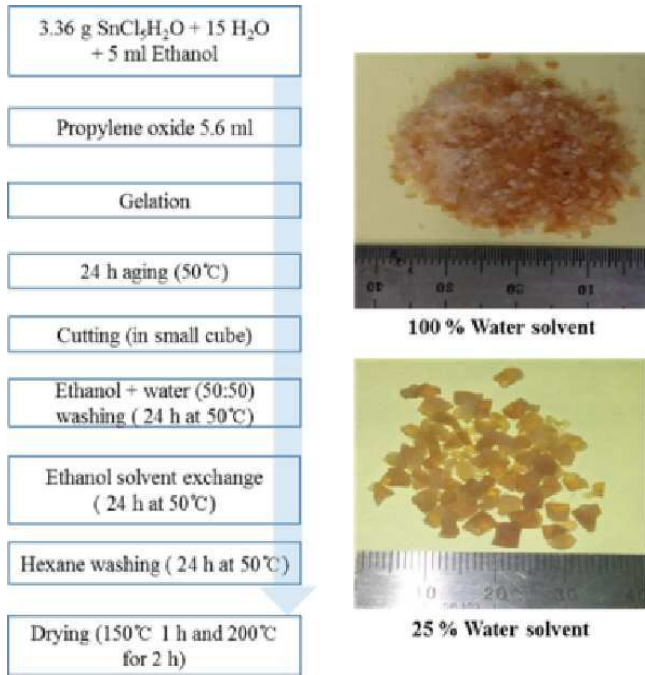
도 3은 주석산화물 에어로겔의 제조시의 용매조건 변화에 따른 제조된 에어로겔 입자 형상 및 입자사이즈 변화 효과를 나타내고 있다. SEM 분석결과를 토대로 물 용매의 비율이 높아질수록 입자크기는 작아지게 되는 것을 나타내며 용매조절을 통해 특성 최적화를 위한 미세구조의 변화가 가능함을 보여준다. 도3의 오른쪽 그래프는 EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 결과를 통해 전구체에 포함된 Cl 불순물의 검출이 되지 않는 순수 주석산화물 에어로겔의 합성이 이루어 졌음을 나타낸다.

다음으로, 표면이 환원된 주석산화물 에어로겔에 바인더 및 도전제를 첨가하여 음극재 페이스트를 구성할 수도 있다. 주석산화물 에어로겔을 바인더 및 도전제와 혼합하는 것은 예컨데 볼밀 공정에 의하여 제공될 수 있지만, 반드시 볼밀 공정으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속한 기술분야에서 공지된 혼합 기술이라면 자유롭게 이용가능하다.

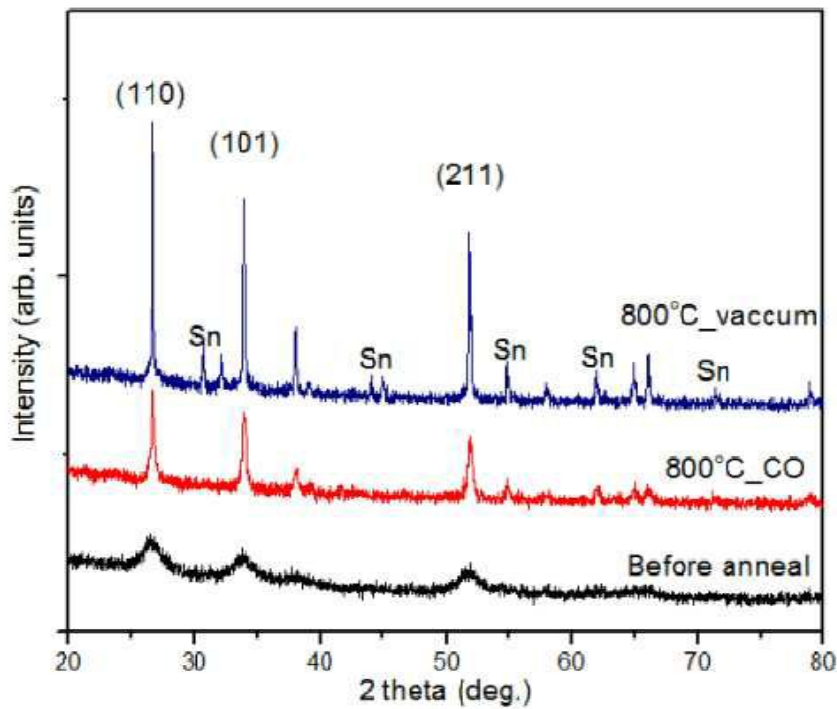
이상으로 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬이온 전지의 음극 활물질 및 그 제조방법을 상세하게 설명하였다. 본 실시예는 금속산화물 에어로겔로서 주석산화물 에어로겔을 이용하는 경우를 예를 들어 설명하였지만, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 주석산화물(SnO₂) 외에도 Cr₂O₃, GeO₂, Fe₂O₃, MoO₂, RuO₂, CoO, SiO₂, ZnO, TiO₂, NiO, MnO, CuO, In₂O₃, Sb₂O₃ 등 다양한 금속산화물을 에어로겔로 형성할 수 있음을 이해할 것이다. 또한, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 널리 알려진 구성은 상세한 설명을 생략하였지만 본 발명에 전체로서 합체된다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 범위는 오직 뒤에서 설명할 특허청구범위에 의해서만 한정된다.

도면

도면1



도면2



도면3

