



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0071377
(43) 공개일자 2009년07월01일

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

B82B 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0121401

(22) 출원일자 2008년12월02일

심사청구일자 2008년12월02일

(30) 우선권주장

96150514 2007년12월27일 대만(TW)

(71) 출원인

인더스트리얼 테크놀로지 리써치 인스티튜트

대만 신추 추통 청싱 로드 섹션 4. 195호

(72) 발명자

천, 진-밍

대만 타오유안 타오유안 씨티 구오성 1 스트리트
넘버 67 7층-2

수, 치아-호

대만 윤린 카운티 638 마일리아오 타운십 샬룬호
넘버74-2

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인아주

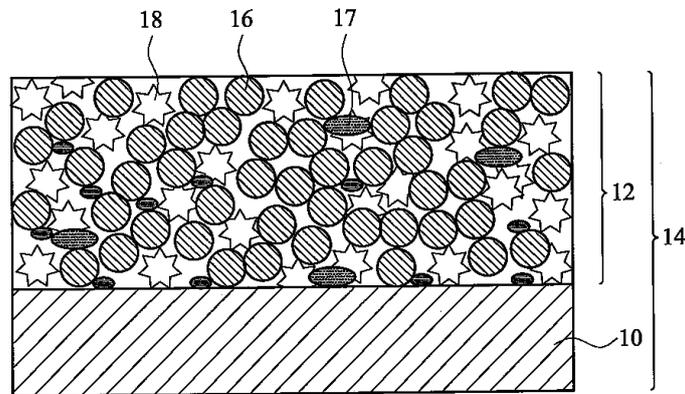
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 리튬 전지용의 정극 재료

(57) 요약

다공성 리튬 산화물 미립자를 포함하는 리튬 전지용의 정극 재료가 제공된다. 상기 다공성 리튬 산화물 미립자는 내부에 제1도전층이 형성된 복수의 다공성 리튬 산화물 나노입자; 상기 리튬 산화물 나노입자를 연결함으로써 규정된 공동; 상기 리튬 산화물 나노입자들 중 하나의 나노입자의 표면을 적어도 피복하고, 상기 제1도전층과 접촉하며, 또한 상기 리튬 산화물 나노입자들 간에 3차원 도전망을 형성하는 제2도전층; 및 상기 제2도전층과 연결되는 도전성 섬유를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

린, 유-런

대만 창후아 카운티 504 시오우슈에이 타운십 시오
쥬 스트리트 레인 96 넘버 76

시아오, 메이-후이

대만 화리엔 카운티 970 화리엔 씨티 민드 1 스트
리트 넘버51 2층-3

친, 투

대만 일란 카운티 260 일란 씨티 캉글 로드 넘버
111

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 리튬 산화물 미립자를 포함하되,

상기 다공성 리튬 산화물 미립자는

내부에 제1도전층이 형성된 복수의 다공성 리튬 산화물 나노입자(nanoparticle);

상기 리튬 산화물 나노입자를 연결함으로써 규정된 공동(pore);

상기 리튬 산화물 나노입자들 중 하나의 나노입자의 표면을 적어도 피복하고, 상기 제1도전층과 접촉하며, 또한 상기 리튬 산화물 나노입자들 간에 3차원 도전망을 형성하는 제2도전층; 및

상기 제2도전층과 연결되는 도전성 섬유를 포함하는, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공성 리튬 산화물 미립자의 평균 직경은 1 내지 50 μm (마이크로미터)인 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 다공성 리튬 산화물 나노입자의 평균 직경은 100 내지 500 nm(나노미터)인 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 리튬 산화물 미립자는 0.02 내지 0.12 c.c./g의 다공도로 형성되는 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다공성 리튬 산화물 나노입자는 층상 구조, 스피넬(spinel) 구조 혹은 올리빈(olivine) 구조로 형성된 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다공성 리튬 산화물 나노입자는 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 로 구성된 층상 구조로 형성되며, 상기 식에 있어서 $x+y+z=1$ 인 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 다공성 리튬 산화물 나노입자는 LiMn_2O_4 또는 LiTi_5O_8 로 구성된 스피넬 구조로 형성된 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 다공성 리튬 산화물 나노입자는 LiFePO_4/C , LiFePO_4 , $\text{Li}_x\text{M}_{1-(d+t+q+r)}\text{D}_d\text{T}_t\text{Q}_q\text{R}_r(\text{XO}_4)$ 를 포함하는 올리빈 구조로 형성되며, 상기 식 중, M은 Fe, Mn, Co, Ti, Ni 및 이들이 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, D는 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 및 Ti^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며, T는 Al^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{3+} 및 V^{3+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고, Q는 Ti^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 V^{4+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며, R은 V^{5+} , Nb^{5+} 및 Ta^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고, X는 Si, S, P, V 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq d, t, q, r \leq 1$ 이고, d, t, q 및 r 중의 적어도 하나는 0 이외의 값을 지니는 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 도전층은 금속, 도전성 유기 재료 또는 도전성 무기 재료를 포함하는 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 제1도전층은 약 3 내지 10nm의 두께로 형성되는 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 공동은 규칙적인 형태 혹은 무질서한 형태의 개방 공동(ordered or non-ordered open pore)인 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 공동은 약 10 내지 30nm의 크기로 형성되는 것인, 리튬전지용의 정극 재료.

청구항 13

리튬 이온 전구체, 인산염 전구체 및 철 이온 전구체로 구성되며 또한 복수의 다공성 나노입자를 포함하는 혼합 분말을 제공하는 단계;

상기 혼합 분말을 물과 혼합하여 제1슬러리를 형성하는 단계;

상기 제1슬러리를 제립화(granulating)하고 소결하여 제1의 구형-유사 전구체(first sphere-like precursor)를 형성하는 단계;

상기 제1의 구형-유사 전구체를 도전성 재료 및 물과 혼합하여 제2슬러리를 형성하는 단계;

상기 제2슬러리를 제립화하고 소결하여 복수의 다공성 리튬 산화물 미립자를 형성하는 단계; 및

상기 다공성 리튬 산화물 미립자를 도전성 탄소 및 결합제와 혼합하여 정극 재료를 형성하는 단계를 포함하는, 리튬전지용의 정극 재료의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 제1슬러리 중의 혼합 분말 및 물은 약 20:80 내지 60:40의 비율로 형성되는 것인, 리튬 전지용의 정극 재료의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서, 상기 제2슬러리 중의 제1의 구형-유사 전구체, 도전성 탄소 및 물은 약 46:4:50 내지 40:10:50(중량%)의 비율로 형성되는 것인, 리튬전지용의 정극 재료의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 정극 재료 중의 다공성 리튬 산화물 나노입자, 도전성 탄소 및 결합제는 약 93:3:4 내지 75:10:15(중량%)의 비율로 형성되는 것인, 리튬전지용의 정극 재료의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서, 상기 도전성 분말은 도전성 탄소 분말 또는 금속 분말인 것인, 리튬전지용의 정극 재료의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서, 상기 제1의 구형-유사 전구체는 열분무 분리법에 의해 형성되는 것인, 리튬전지용의 정극 재료의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서, 상기 혼합 분말 중의 리튬 이온 전구체는 LiOH, Li₂CO₃ 및 C₂H₅COOLi로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 인산염 전구체는 (NH₄)₂HPO₄, NH₄H₂PO₄, H₃PO₄ 및 (NH₄)₃PO₄로 이루어진 군으로부터 선택되며, 철

이온 전구체는 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Fe, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 및 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 리튬전지용의 정극 재료의 제조방법.

청구항 20

제1항에 따른 정극 재료를 포함하는 정극;
 부극; 및
 상기 정극과 부극 사이에 삽입된 이온-전도층을 포함하는 리튬 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 전극 재료, 특히, 리튬 전지용의 정극 재료(cathodal material)에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 리튬 전지는 리튬 합금 산화물의 정극(cathode), 액상 유기 전해질 용액/고상 전해질 및 탄소 재료의 부극(anode)으로 주로 구성된 이차 전지(충전가능한 전지)의 일종이다. 리튬 전지는 고전력 밀도를 제공하기 위하여 휴대폰, 랩톱 컴퓨터, 디지털 카메라 및 비디오 카메라 등의 컴퓨터, 통신 및 소비자 가전(3C) 제품 응용에 주로 이용된다.
- <3> 그럼에도 불구하고, 리튬 전지 내의 정극 재료의 리튬 합금 산화물은 낮은 전도도 문제를 지니고, 또한 고전류의 방전 동안 불충분한 전위를 가지므로, 고전류 동작 동안 충/방전 능력 및 제품 수명을 열화시킨다. 따라서, 리튬 이차 전지는, 3C 제품과 비교할 경우, 제품이 보다 높은 전류를 필요로 하므로, 전기 자동차 및 수동 공구 등의 고전력 응용에 좀체로 이용되지 않고 있다.
- <4> 따라서, 제품 수명 및 리튬 이차 전지의 충/방전 능력을 증가시켜, 보다 고전력 응용에의 이용을 증대시키기 위해서 전도도가 향상된 정극 재료가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<5> 본 발명에 의하면, 리튬 이차 전지용의 정극 재료, 해당 정극 재료의 제조방법 및 해당 정극 재료를 이용하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

과제 해결수단

- <6> 예시적인 리튬 전지용의 정극 재료는 다공성 리튬 산화물 미립자를 포함한다. 상기 다공성 리튬 산화물 미립자는 내부에 제1도전층이 형성된 복수의 다공성 리튬 산화물 나노입자(nanoparticle); 상기 리튬 산화물 나노입자를 연결함으로써 규정된 공동(pore); 상기 리튬 산화물 나노입자들 중 하나의 나노입자의 표면을 적어도 피복하고, 상기 제1도전층과 접촉하며, 또한 상기 리튬 산화물 나노입자들 간에 3차원 도전망을 형성하는 제2도전층; 및 상기 제2도전층과 연결되는 도전성 섬유를 포함한다.
- <7> 정극 재료를 제조하는 예시적인 방법은 리튬 이온 전구체, 인산염 전구체 및 철 이온 전구체로 구성된 혼합 분말을 제공하는 단계를 포함하되, 상기 혼합 분말은 복수의 다공성 나노입자를 포함한다. 상기 혼합 분말은 물과 혼합되어 제1슬러리를 형성한다. 상기 제1슬러리는 제립화(granulating)되고 소결되어 제1의 구형-유사 전구체(first sphere-like precursor)를 형성한다. 상기 제1의 구형-유사 전구체는 도전성 재료 및 물과 혼합되어 제2슬러리를 형성한다. 상기 제2슬러리는 제립화되고 소결되어 복수의 다공성 리튬 산화물 나노입자를 형성한다. 상기 다공성 리튬 산화물 나노입자는 도전성 탄소 및 결합제와 혼합되어 정극 재료를 형성한다.
- <8> 예시적인 리튬 이차 전지는 정극, 부극 및 상기 정극과 부극 사이에 삽입된 이온-전도층을 포함한다. 일 실시 형태에 있어서, 상기 정극은 전술한 정극 재료를 포함한다.

효 과

<9> 이상, 본 발명에 의하면, 전도도가 향상된 정극 재료를 제공함으로써, 제품 수명 및 리튬 이차 전지의 충방전 능력을 증가시켜, 보다 고전력 응용에의 이용을 증대시키는 것이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <10> 이하, 첨부 도면을 참조하여 이하의 실시형태에 대해서 상세히 설명한다.
- <11> 이하의 설명은 본 발명을 수행하는 최상으로 상정된 모드에 관한 것이다. 이 설명은 본 발명의 일반적인 원리를 예시할 목적으로 이루어진 것일 뿐, 제한하는 의미에서 취해진 것은 아니다. 본 발명의 범위는 첨부된 특허 청구범위를 참조함으로써 가장 잘 결정된다.
- <12> 도 1을 참조하면, 예시적인 정극판 구조체(14)의 개략 단면도가 예시되어 있다. 상기 정극판 구조체(14)는 집전판(10) 위에 피복된 정극 재료층(12)을 포함한다. 상기 집전판(10)은 전자를 집전하기 위한 것으로, 알루미늄, 알루미늄/탄소 및 나노-알루미늄/알루미늄으로 이루어진 판일 수 있다. 상기 정극 재료층(12)은 리튬 산화물(16), 도전성 탄소 재료(17) 및 결합제(18)를 약 93:3:4 내지 75:10:15의 중량비로 포함한다.
- <13> 도 2를 참조하면, 리튬 산화물(16) 내의 다공성 리튬 산화물 미립자(20)의 예시적인 구조의 개략도가 예시되어 있다. 리튬 산화물(16)은 복수의 리튬 산화물 미립자(20)를 제립화함으로써 형성된다. 리튬 산화물 미립자(20)는, 평균 직경이 약 5 내지 20 μ m, 표면적이 약 1 내지 50 m²/g, 다공도가 약 0.02 내지 0.12 c.c./g이다.
- <14> 도 2에 나타난 바와 같이, 간략화를 위해서 다공성 리튬 산화물 미립자(20)만이 예시되어 있고, 다공성 리튬 산화물 미립자(20)는 복수의 다공성 리튬 나노입자(30)를 포함한다. 다공성 리튬 나노입자(30)의 평균 직경은 약 100 내지 500nm이다.
- <15> 다공성 리튬 산화물 나노입자(30)는 각각 연결되어 있고, 이들 사이에는 복수의 공동(34)이 규정되어 있다. 공동(34)은 규칙적인 형태(ordered) 혹은 무질서한 형태(non-ordered)로 형성되어 있고 그 치수는 약 10 내지 30 nm이므로, 리튬 이차 전지의 작동 동안 전기화학적 반응용의 반응 영역과 전해질용의 습윤 개소를 제공함으로써, 그 안에서의 이온 전도도 속도를 증가시킨다.
- <16> 또, 도전층(32)은 다공성 리튬 산화물 나노입자(30)의 대부분의 표면에 걸쳐 더욱 제공된다. 다공성 리튬 산화물 미립자(20) 중 도전층(32)에 의해 피복되어 있지 않은 리튬 산화물 나노입자(30)는 도 2에 있어서 (30')로 표시되어 있다. 또한, 복수의 도전성 섬유(36)는 또한 다공성 리튬 산화물 미립자(20) 내에 구비되어 있고, 도전층(32)과 연결되어 있다. 도전성 섬유(36)는 다공성 리튬 산화물 미립자(20)의 표면 위로 돌출될 수 있고/있거나, 다공성 리튬 산화물 나노입자(30)/(30') 사이의 공동(34) 속으로 뻗어 다공성 리튬 산화물 미립자(20) 내부에 형성된 다공성 리튬 산화물 나노입자(30)/(30')와 더욱 연결될 수 있다. 도전층(32)은 금속, 도전성 유기 재료 혹은 도전성 무기 재료(예를 들어, 도전성 탄소)를 포함할 수 있고, 그 두께는 약 3 내지 10nm(나노미터)이다. 도전성 섬유(36)는 금속, 도전성 유기 재료 혹은 도전성 무기 재료(예를 들어, 도전성 탄소)를 포함할 수 있고, 그 두께는 약 0.5 내지 3 μ m(마이크로미터)이다. 따라서, 도전층(32)과 도전성 섬유 그리고 이들의 가능한 연결부를 통해서, 3차원(3D) 도전망이 다공성 리튬 산화물 미립자(20) 내에 형성되고, 이것은 전자 전도에 유리하다.
- <17> 도 3을 참조하면, 도 2의 다공성 리튬 산화물 미립자(20) 내의 예시적인 다공성 리튬 산화물 나노입자(30)를 나타낸 개략도가 예시되어 있다. 도 3에 나타난 바와 같이, 다공성 리튬 산화물 나노입자(30)는 그 표면이 도전층(32)으로 피복되어 있고, 다공성 리튬 산화물 나노입자(30)는 리튬 산화물의 복수의 나노결정(nanocrystal)(50)에 의해 규정된 공동(도시 생략)을 복수개 포함하고 있다. 나노결정(50) 사이에는 도전층(40)이 구비되어 있고, 해당 도전층(40)은 상기 도전층(32)과 접촉되는 동시에 연결되어 있다. 다공성 리튬 산화물 나노입자(30) 내의 나노결정(50)은 약 10 내지 100nm의 평균 직경으로 형성되어 있다. 따라서, 도전층(40) 및 (32)의 형성과 접촉을 통해서, 3차원 도전망이 다공성 리튬 산화물 나노입자(30) 내에 형성될 수 있고, 이에 따라, 그 안에서의 전자 전도를 향상시킬 수 있다.
- <18> 리튬 산화물 분말의 나노결정(50)은 층상 구조, 스피넬(spinel) 구조 혹은 올리빈(olivine) 구조의 리튬 산화물을 포함할 수 있다. 층상 구조의 리튬 산화물로는 예를 들어 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂ 또는 LiCo_xNi_yMn_zO₂(x+y+z=1)를 들 수 있다. 도 4a는 LiCoO₂ 나노결정으로 구성된 층상 구조를 나타낸 개략도이다.

스피넬 구조의 리튬 산화물로는 예를 들어 $\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_8$ 또는 LiMn_2O_4 를 들 수 있고, 도 4b는 LiMn_2O_4 나노결정의 스피넬 구조를 예시하고 있다. 올리빈 구조의 나노결정(50)으로는 예를 들어 LiFePO_4/C , LiFePO_4 또는 $\text{Li}_x\text{M}_{1-(d+t+q+r)}\text{D}_d\text{T}_t\text{Q}_q\text{R}_r(\text{XO}_4)$ (식 중, M은 Fe, Mn, Co, Ti, Ni 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, D는 Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 및 Ti^{2+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며, T는 Al^{3+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{3+} 및 V^{3+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고, Q는 Ti^{4+} , Ge^{4+} , Sn^{4+} 및 V^{4+} 로 이루어진 군으로부터 선택되며, R은 V^{5+} , Nb^{5+} 및 Ta^{5+} 로 이루어진 군으로부터 선택되고, X는 Si, S, P, V 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq d, t, q, r \leq 1$ 이고, d, t, q 및 r 중의 적어도 하나는 0 이외의 값을 지님)를 들 수 있다. 도 4c는 LiFePO_4 의 올리빈 구조를 나타낸 개략도이다.

- <19> 도 5는 부극(106)과 정극(104)이 대향해서 배치되어 있는 기동 형상을 지닌 리튬 이차 전지(100)의 예시적인 실시형태를 나타낸 개략도이다. 상기 부극(106)과 정극(104)은 이온 전도층(ionic conductor layer)(102)에 의해 단리되어 있다. 부극(106), 정극(104) 및 이온 전도층(102)은 하우징(108)에 의해 둘러싸여 있고, 정극(104)과 부극(106)은 각각 부극 단자(112) 및 정극 단자(110)와 접속되어 있다. 도 5에 나타낸 바와 같은 리튬 이차 전지에 있어서, 정극(104)은 도 1에 나타낸 바와 같은 정극 재료층(12)을 이용하고, 부극(106)은 탄소, 그래파이트, 메조카본 마이크로비드(MCMB: mesocarbon microbead) 또는 리튬 등의 재료를 포함하며, 이온 전도층(102)은 절연막 혹은 겔 전해질을 함유하는 리튬을 포함한다. 본 발명의 정극 재료층(12)을 이용함으로써, 리튬 이차 전지(100)는 고충/방전 전력 제품 응용에 적용할 수 있다.
- <20> 도 6은 코인 형상을 지닌 다른 예시적인 리튬 이차 전지(200)를 나타낸 개략도이다. 해당 리튬 이차 전지는 정극 재료층의 정극(204) 및 부극 재료층의 부극(208)을 포함한다. 정극(204)은 적층되어 있고, 부극(208) 위에 배치되어 있으며, 이온 전도층(202)은 부극(208)과 정극(204) 사이에 삽입되어 있다. 상기 적층된 정극(204), 이온 전도층(202) 및 정극층(204)은 정극 쪽에서는 정극 케이스(206)에 의해, 그리고 부극 쪽에서는 부극 케이스(210)에 의해 둘러싸여 있다. 정극 케이스(206) 및 부극 케이스(210)는 각각 정극 단자 및 부극 단자로서 기능할 수 있다. 여기서, 개스킷(250)은 정극 케이스(206)의 일부 내에 매립되어 리튬 이차 전지(200) 내의 재료가 누설되는 것을 방지한다.
- <21> 도 6에 나타낸 바와 같은 리튬 이차 전지에 있어서, 정극(204)은 도 1에 나타낸 바와 같은 정극 재료층(12)을 이용하고, 부극(208)은 탄소, 그래파이트, 메조카본 마이크로비드(MCMB) 또는 리튬 등의 재료를 포함하며, 이온 전도층(202)은 절연막 혹은 겔 전해질을 함유하는 리튬을 포함한다. 본 발명의 정극 재료층(12)을 이용함으로써, 리튬 이차 전지(200)는 고충/방전 전력 제품 응용에 적용할 수 있다.
- <22> 또, 이하의 단계를 포함하는 정극 재료를 제조하는 예시적인 방법이 제공된다:
- <23> (a) 우선, 예컨대 LiOH , Li_2O_3 또는 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOLi}$ 를 포함하는 이온 전구체, 예컨대 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, H_3PO_4 또는 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 를 포함하는 인산염 전구체 및 예컨대 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, Fe, $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 또는 $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2$ 를 포함하는 철 이온 전구체의 혼합물을 준비하는 단계(이와 같이 준비된 혼합 분말은 복수의 다공성 나노입자를 포함함);
- <24> (b) 이어서, 상기 혼합 분말을 물과 함께 혼합하여 제1슬러리를 형성하는 단계(여기서, 상기 혼합 분말 중의 상기 전구체의 혼합비는 약 1:1:1(물비)임);
- <25> (c) 다음에, 상기 제1슬러리를 제립화하고 소결하여 제1의 구형-유사 전구체를 형성하는 단계;
- <26> (d) 그 후, 상기 제1의 구형-유사 전구체를 도전성 재료 및 물과 혼합하여 제2슬러리를 형성하는 단계;
- <27> (e) 다음에, 상기 제2슬러리를 제립화하고 소결하여 복수의 다공성 리튬 산화물 나노입자를 형성하는 단계; 및
- <28> (f) 그 후, 상기 다공성 리튬 산화물 나노입자를 도전성 탄소 및 결합제와 혼합하여 리튬 전지용의 정극판 구조체에 적용가능한 정극 재료를 형성하는 단계.
- <29> 상기 단계들에 있어서, 단계 (b)에 있어서의 제1슬러리 내의 전구체 분말과 물의 혼합비는 약 20:80 내지 60:40(중량%)이다. 단계 (d)에 있어서 상기 제2슬러리 내의 제1의 구형-유사 전구체, 도전성 탄소 및 물의 혼합 비율은 약 46:4:50 내지 40:10:50(중량%)이다. 단계 (f)에 있어서의 다공성 리튬 산화물 미립자, 도전성 탄소 및 결합제의 혼합 비율은 약 93:3:4 내지 75:10:15(중량%)이고, 이와 같이 형성된 정극 재료를 이어서 집전기(예를 들어, 알루미늄박) 위에 피복하여 리튬 이차 전지용의 정극 전극판을 형성한다.

<30> 일 실시형태에 있어서, 단계 (d)에 있어서의 도전성 분말은 예를 들어 금속, 도전성 유기 재료 또는 도전성 무기 재료(예를 들어, 도전성 탄소), 예컨대 도전성 탄소 분말 또는 금속 분말일 수 있다.

<31> 또한, 일 실시형태에 있어서, 제1의 구형-유사 전구체는 1-스텝 분무 열분리법에 의해 또는 분무 건조 공정과 소결 공정을 포함하는 2-스텝 방법에 의해 형성된다. 단계 (c)에서의 제립화 및 소결은 약 200 내지 400℃의 온도 하에 수행될 수 있고, 단계 (e)에서의 제립화 및 소결은 약 600 내지 850℃의 온도 하에 수행될 수 있다.

<32> **실시예 1:**

<33> 우선, 전구체 분말 750g을 준비하고 물 750g과 교반하에 혼합함으로써, 제1슬러리를 형성하였다. 얻어진 제1슬러리를 제립화하고 소결하여 분말 형태의 제1의 구형-유사 전구체를 형성하였다. 상기 제1슬러리는 열분무 분리를 포함하는 1-스텝 공정 또는 분무-건조 단계에 이은 소결 단계를 포함하는 2-스텝 공정으로 제립화되고 소결될 수 있다. 상기 제1슬러리는 약 250℃의 온도 하에 제립화되고 소결될 수 있다.

<34> 다음에, 제1의 구형-유사 전구체 100g을 준비하고, 도전성 재료 6g 및 용제 100g과 혼합하여, 제2슬러리를 형성하였다. 이 제2슬러리를 약 600 내지 850℃의 온도 하에 제립화하고 소결하여, 복수의 다공성 미립자를 지닌 리튬 이온 인산염 정극 재료를 형성하였다. 상기 리튬 이온 인산염 정극 재료는 도 1에 예시된 리튬 이온 인산염 정극 재료와 유사한 다공성 미립자에 의해 형성되었고, 상기 도전성 재료는 예컨대 도전성 탄소일 수 있다.

<35> 다음에, 상기 리튬 이온 인산염 정극 재료를 도전성 탄소 및 폴리비닐리덴과 약 84:7:9의 혼합비로 혼합하고, 이어서, 소정량의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 준비하여 혼합함으로써, 제3슬러리를 형성하였다. 다음에, 상기 제3슬러리를 알루미늄박 위에 120μm의 스크레이퍼(scraper)를 이용해서 약 20μm의 두께로 피복하였다. 이어서, 상기 제3슬러리가 위에 피복되어 있는 알루미늄박을 예를 들어 진공 건조 공정에 의해 가열 건조시켜, NMP 용제를 제거함으로써, 정극판을 형성하였다.

<36> 다음에, 상기 전극판을 연마해서 약 12mm의 직경을 가진 코인 형상 전극판을 형성하고 부극으로서 리튬 전극을 이용하였다. 그 후, 정극으로서의 상기 코인 형상 전극판을 구성함으로써 코인형상 전지를 얻었고, LiPF₆(1M), 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 포함하는 전해질 용액을 약 3:5:2의 비율로 혼합하였다.

<37> **비교예 1:**

<38> 비교예를 위해서, 리튬 이온 인산염 정극 재료 및 그의 제조 방법은 상기 실시예에 기재된 것과 동일하였다. 그러나, 비교예용의 리튬 이온 인산염 정극 재료의 형성 동안 도전성 재료는 제공되지 않았고, 이에 따라, 그 안에 3D 도전망 없이 비교예의 리튬 이온 인산염 정극 재료를 얻었다.

<39> 이어서, 상기 비교예의 리튬 이온 인산염 정극 재료를 제공하였고, 비교예의 코어 형상 전지는, 그 제조 동안 도전성 재료가 제공되지 않은 것을 제외하고 상기 실시예에 기재된 동일한 제조 단계들에 의해 형성되었다.

<40> 도 7은 실시예 1 및 비교예 1의 X-선 회절 분석결과를 각각 나타내는 본 발명의 실시형태에 따른 정극 재료의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 선도(diagram)이다. 도 7에 나타낸 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 1의 정극 재료의 X-선 회절 분석결과는 유사한 프로파일을 보이지만 이들 사이에 강도 레벨차를 지니고 있다. 이와 같이 해서 얻어진 결과는, 실시예 1 및 비교예 1의 정극 재료의 리튬 이온 인산염 구조가 그 안에 올리빈 구조 및 결정 구조를 유지하고 실시예 1에 개시된 공정에 의해 변화되지 않은 것을 나타낸다.

<41> 한편, 이하의 표 1은 실시예 1 및 비교예 1의 리튬 이온 인산염의 조사된 물리적 특성을 나타낸다.

표 1

<42>

리튬 이온 인산염의 물리적 특성								
시험예	탄소 함량 (중량%)	탭 밀도 (g/c.c.)	진 밀도 (g/c.c.)	탭 저항 (Ω)	극판 저항 (mΩ)	BET 표면적 (m ² /g)	BET 평균 공동 직경 (nm)	BJH 단점 총 공동 체적 (c.c/g)
실시예	2~3	0.79	3.31	0.67K	0.67	30.3	2.06	0.06
비교예	0	0.65	3.59	2*10 ⁹	1.57	14.61	2.06	0.03

<43> 표 1에 표시된 바와 같이, 비교예 1의 리튬 이온 인산염은 진 밀도(true density)가 3.59g/c.c, 탭 밀도(tap density)가 0.65g/c.c였다. 비교예 1에서는 제로 탄소 함량이 조사되었으므로, 이것은 리튬 이온 인산염의 표

면 위에 탄소 형성을 보이지 않았다. 시트 저항은 4-점 테스트에 의해 조사되지 않았고, 표 1의 데이터는 문헌 [Solid State Ionics 176 (2005), 1801]에 기재된 데이터이다. 그의 잉곳 저항(ingot resistance)은 109Ω이었고, 그의 극판 저항(plate resistance)은 1.57mΩ이었다. 또한, 비교예 1에서의 리튬 이온 인산염의 g당의 표면적은 14.61 cm²/g(BET법에 의해 측정됨)이었고, 그의 공동 직경 2.06nm 및 다공도 0.03c.c/g이 측정되었다.

<44> 표 1에 표시된 바와 같이, 상기 실시예에서의 리튬 이온 인산염은 진밀도가 3.31g/c.c이었고, 탭 밀도는 0.79g/c.c였다. 실시예 1에서는, 약 2 내지 3%의 탄소 함량이 조사되었으므로, 이것은 리튬 이온 인산염의 표면 위에 탄소 재료 형성을 나타내었다. 0.67 kΩ의 시트 저항이 4-점 테스트에 의해 조사되었다. 그의 극판 저항은 0.67 mΩ이었다. 또한, 실시예 1에서의 리튬 이온 인산염의 g당의 표면적은 30.3 cm²/g(BET법에 의해 측정됨)이었고, 그의 공동 직경 2.06nm 및 다공도 0.06c.c/g이 측정되었다.

<45> 표 1 및 전술한 비교 결과를 참조하면, 실시예 1에서의 개질된 리튬 이온 인산염은 표면적의 증가, 직경의 감소, 저항의 감소 및 보다 양호한 도전성 재료 피복성을 보였다. 그 결과, 그의 리튬 이온 인산염 구조의 전자 전도도가 얻어지고, 또한, 리튬 이온용의 확산 경로를 개선시켜, 그 안에서의 이온 전도를 용이하게 하는 한편 그 내부의 공동에 전해질 용액을 채워, 반응 표면 및 증가된 표면적을 통한 반응 기회를 증대시킨다.

<46> 도 8은 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극 재료의 전기화학 분석결과를 나타낸 선도이며, 실시예 1에 있어서의 리튬 이차 전지의 충/방전 프로파일을 나타내고 있다. 도 8에 나타낸 바와 같이, 리튬 이차 전지는 0.1C, 0.2C, 1C, 3C, 5C, 8C 및 12C의 조건 하에 방전되었다. 리튬 이차 전지는 0.2C/0.2C(충/방전)의 조건 하에 50회 시험되었고, 140 mAh/g의 나머지 전기 용량이 얻어졌다. 다음에, 리튬 이차 전지는 0.5C/0.1C(충/방전)의 조건 하에 50회 시험되었고, 132 mAh/g의 나머지 전기 용량이 얻어졌다. 또한, 리튬 이차 전지는 1C/3C(충/방전)의 조건 하에 50회 시험되었고, 121 mAh/g의 나머지 전기 용량이 얻어졌다. 이와 같이 해서, 다공성 리튬 금속 산화물 미립자를 지닌 정극 재료로 구성된 리튬 이차 전지는 보다 큰 성능을 제공하였다.

<47> 도 9 및 도 10은 각각 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극 재료의 전기화학 분석결과를 나타낸 선도로서, 각각 실시예 1 및 비교예 1에 있어서의 리튬 이차 전지의 충/방전 프로파일을 나타내고 있다.

<48> 도 9에 나타낸 바와 같이, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 먼저 0.1C의 조건 하에 충방전되었고, 약 152/141(충/방전) mAh/g의 전기 용량이 얻어져, 11 mAh/g(약 7.3% 손실)의 비가역량을 보였고, 약 132 mAh/g의 전기 용량이 남은 한편, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 0.2C의 조건 하에 방전시켰으므로, 0.1C 방전속도 하에 9 mAh/g 손실을 보였다. 실시예 1의 리튬 이차 전지는 3C 방전 속도 하에 약 100 mAh/g의 전기 용량을 보였고, 12C 방전 속도 하에 약 80 mAh/g의 전기 용량을 보였다.

<49> 도 10에 나타낸 바와 같이, 비교예의 리튬 이차 전지를 먼저 0.1C의 조건 하에 충방전시켜, 약 155/141(충/방전) mAh/g의 전기 용량이 얻어졌고, 이것은 14 mAh/g(약 9% 손실)의 비가역량을 보였으며, 약 118 mAh/g의 전기 용량이 남은 한편, 비교예의 리튬 이차 전지는 0.2C의 조건 하에 방전되었다. 비교예 1의 리튬 이차 전지는 1C 방전 속도 하에 약 17 mAh/g의 나머지 전기 용량을 보였다.

<50> 도 9 및 10에 예시된 비교결과를 참조하면, 본 발명의 리튬 이온 인산염 재료가 없는 리튬 이차 전지(비교예 1)는 그 내부의 리튬 이온 인산염 정극 재료가 도 10에 있어서의 전기 화학 분석에 의해 표시된 바와 같이 고전류 방전 조건의 효과를 나타내지 못하였고, 따라서, 가능한 고전력 제품 응용을 저하시켰다. 한편, 본 발명의 리튬 이온 인산염 재료를 이용하는 리튬 이차 전지(실시예 1)는, 그 안의 리튬 이온 인산염 정극 재료가, 도 9의 전기화학 분석에 나타낸 바와 같이, 도 10에 예시된 것보다 고전류 방전 조건 하에 비교적 양호하게 수행됨으로써 가능한 고전력 제품 응용을 증가시키는 것을 나타내었다. 그 결과는, 또한 개질된 리튬 이온 인산염 정극 재료가 양호한 전도도를 제공하고, 그 안의 전자 및 리튬 이온의 양호한 도전성에 의해 리튬 이온 인산염 결정을 남길 수 있게 된 것을 나타내었다. 게다가, 다공성 구조에 의해, 개질된 리튬 이온 인산염 재료가 더 많은 표면을 제공하여, 리튬 이온의 삽입(intercalating) 혹은 탈리(deintercalation)의 더 많은 기회를 증가시켰다. 이것은 고전류 방전 동작에 대해서도 유효하다.

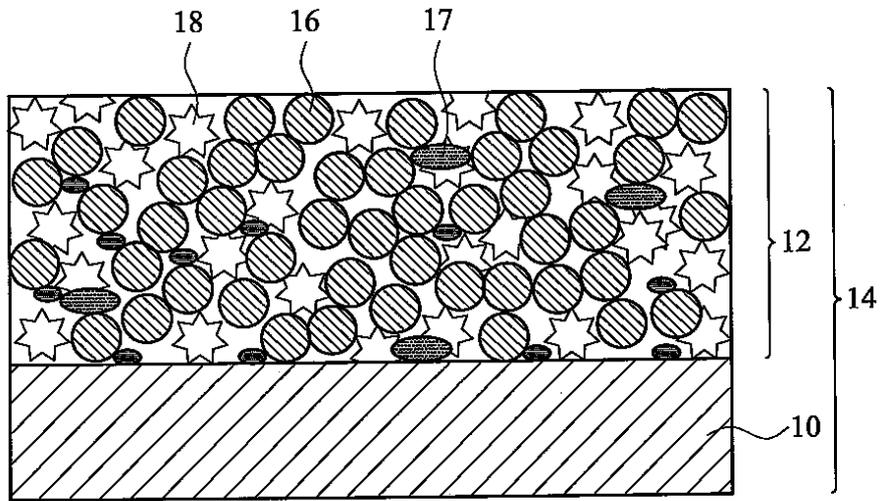
<51> 이상 본 발명을 실시예에 의해 그리고 바람직한 실시형태의 관점에서 설명하였으나, 본 발명은 개시된 실시형태로 제한되지 않는 것임을 이해할 필요가 있다. 그에 반해서, 각종 변형에 및 유사한 구성(당업자에게 명백한 바와 같은 것)을 커버하도록 의도되어 있다. 따라서, 첨부된 특허청구범위의 범주는 이러한 변형 및 유사한 구성을 모두 망라하도록 최광의의 해석에 따를 필요가 있다.

도면의 간단한 설명

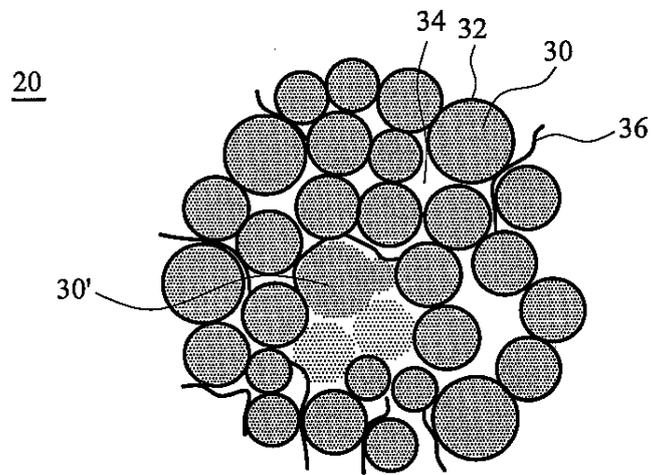
- <52> 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전지의 정극판 구조체의 단면을 나타낸 개략도;
- <53> 도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극 재료의 구조를 나타낸 개략도;
- <54> 도 3은 도 2에 나타낸 정극 재료의 도전성 입자의 구조를 나타낸 도면;
- <55> 도 4a, 도 4b 및 도 4c는 각각 본 발명의 각종 실시예에 따른 결정 구조를 나타낸 개략도;
- <56> 도 5는 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전지를 나타낸 개략도;
- <57> 도 6은 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타낸 개략도;
- <58> 도 7은 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극 재료의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 선도;
- <59> 도 8은 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극 재료의 전기화학 분석결과를 나타낸 선도;
- <60> 도 9는 본 발명의 일 실시형태에 따른 정극 재료의 전기화학 분석결과를 나타낸 선도;
- <61> 도 10은 본 발명의 비교 실시형태에 따른 정극 재료의 전기화학 분석결과를 나타낸 선도.
- <62> <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- <63> 10: 집전판 12: 정극 재료층
- <64> 14: 정극판 구조체 16: 리튬 산화물
- <65> 17: 도전성 탄소 재료 18: 결합제
- <66> 20: 리튬 산화물 미립자 30: 다공성 리튬 나노입자
- <67> 30': 도전층에 의해 피복되어 있지 않은 다공성 리튬 산화물 나노입자
- <68> 32: 도전층 34: 공동
- <69> 36: 도전성 섬유 40: 도전층
- <70> 50: 나노결정 100, 200: 리튬 이차 전지
- <71> 102, 202: 이온 전도층 104, 204: 정극
- <72> 106, 208: 부극 108: 하우징
- <73> 110: 정극 단자 112: 부극 단자
- <74> 204: 정극층 206: 정극 케이스
- <75> 208: 부극 210: 부극 케이스
- <76> 250: 개스킷

도면

도면1

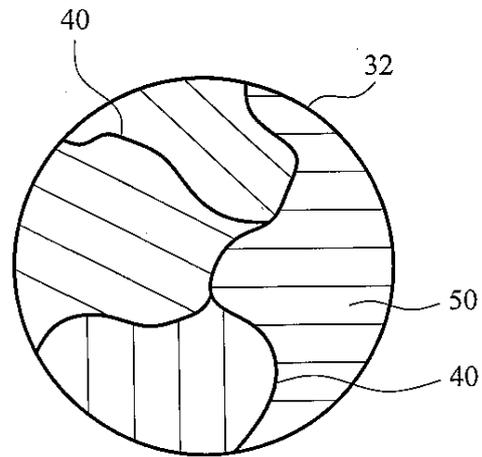


도면2

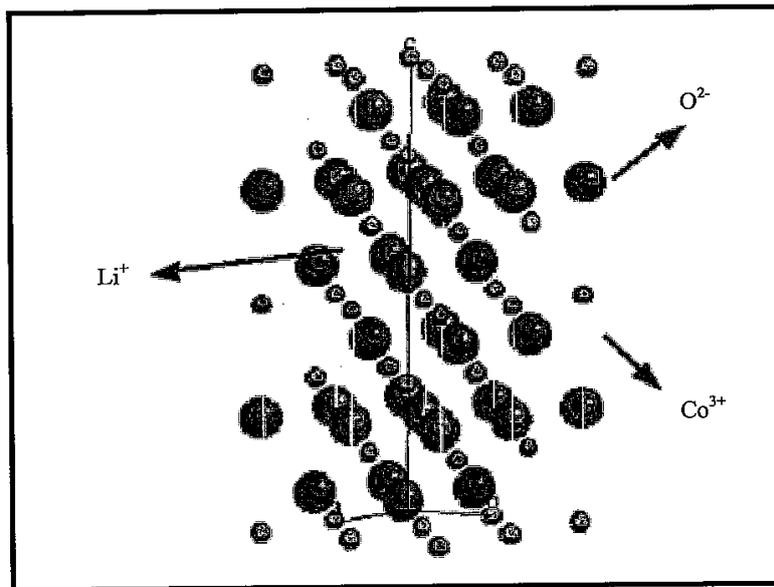


도면3

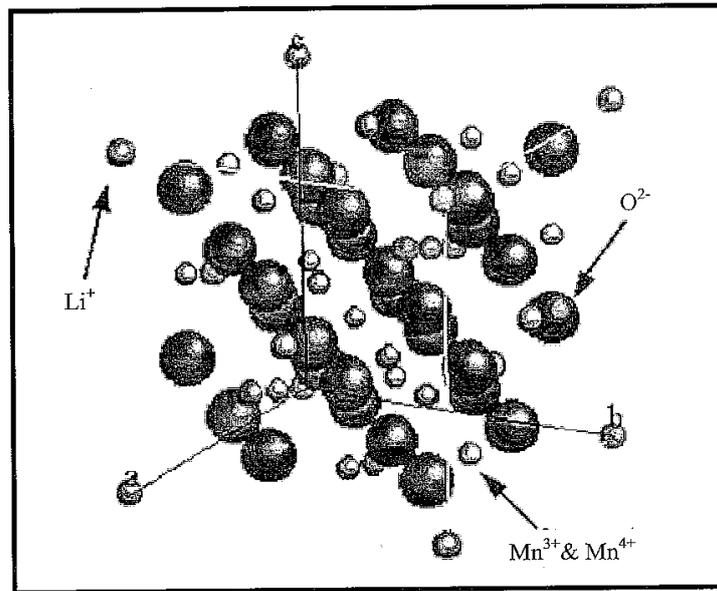
30



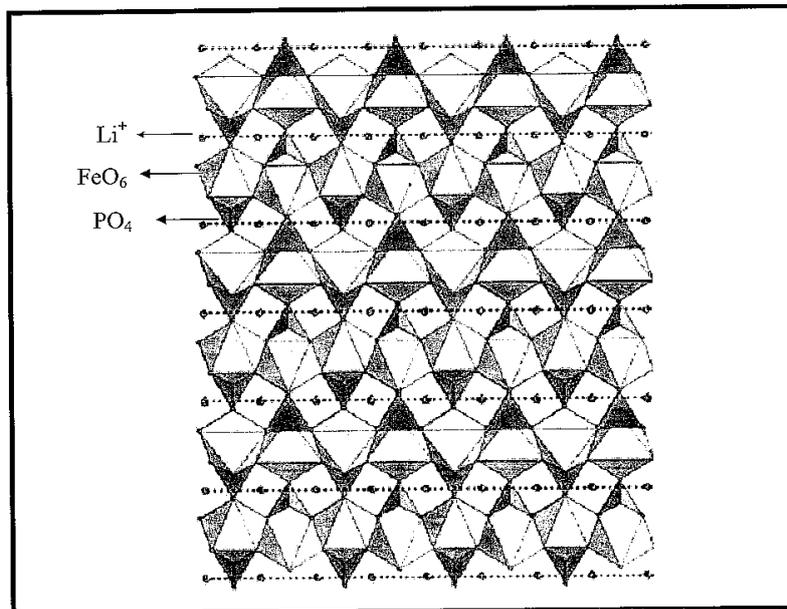
도면4a



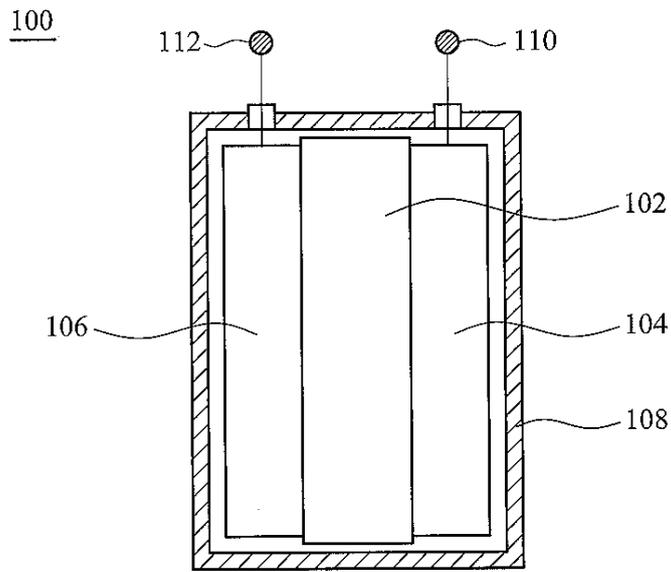
도면4b



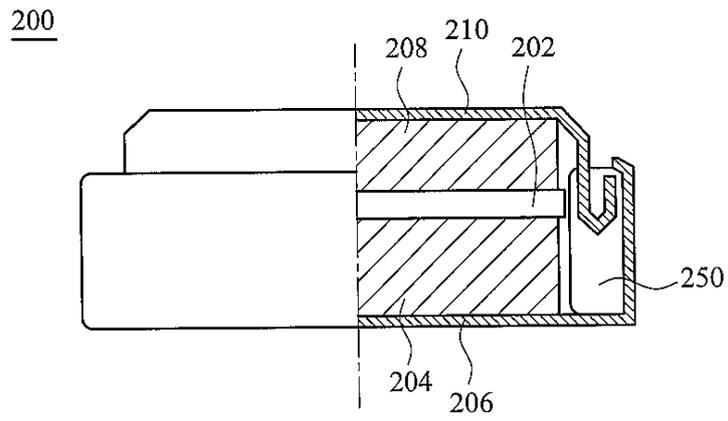
도면4c



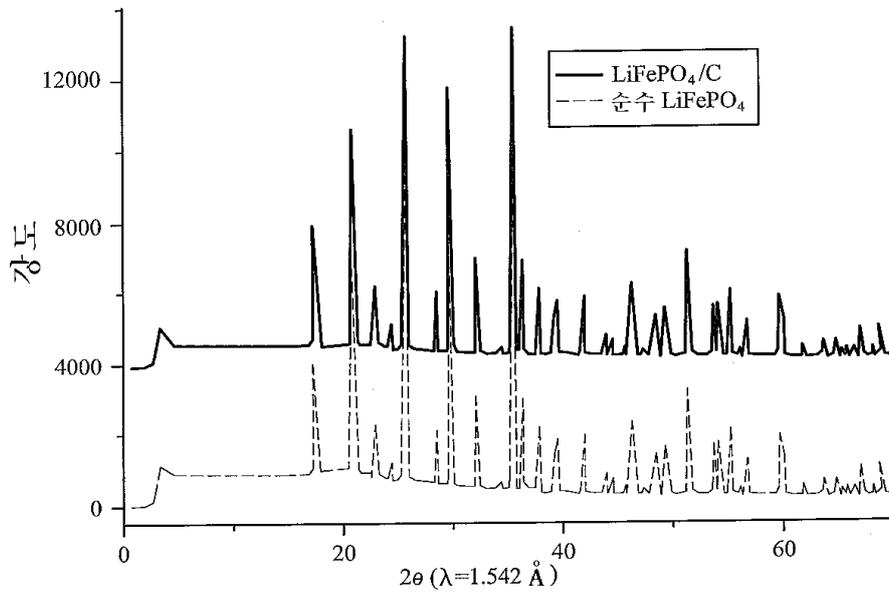
도면5



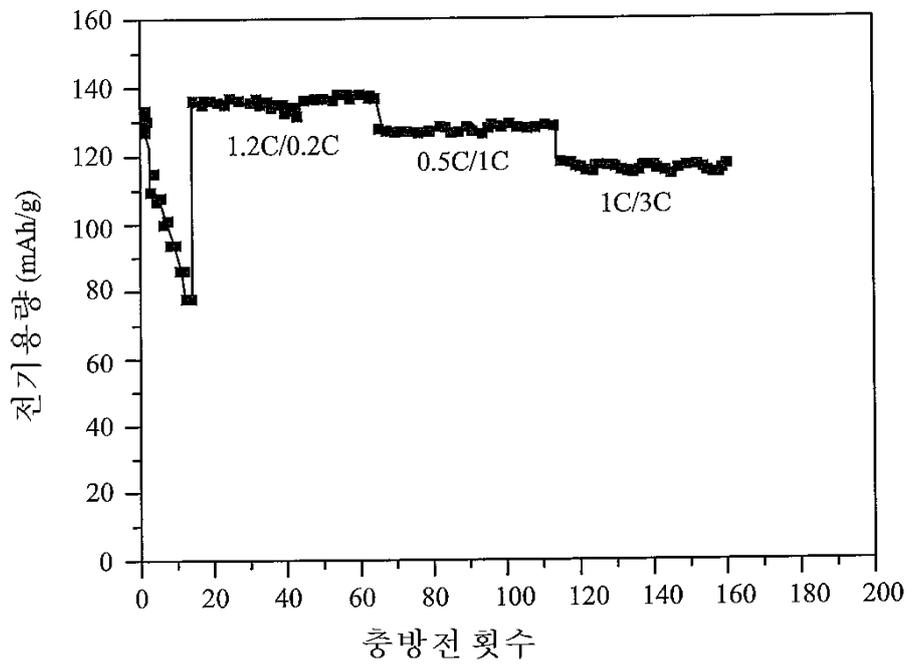
도면6



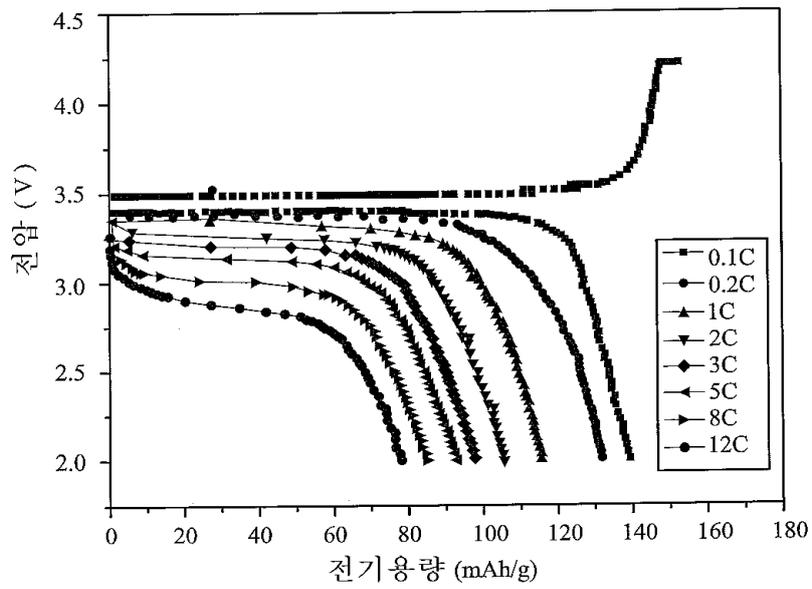
도면7



도면8



도면9



도면10

