



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년11월24일
(11) 등록번호 10-2182561
(24) 등록일자 2020년11월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/36 (2006.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/505 (2010.01) HO1M 4/525 (2010.01)
HO1M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/366 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0016534
(22) 출원일자 2019년02월13일
심사청구일자 2019년02월13일
(65) 공개번호 10-2019-0038490
(43) 공개일자 2019년04월08일
(30) 우선권주장
1020180017648 2018년02월13일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170063409 A*
KR1020150065046 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국교통대학교 산학협력단
충청북도 충주시 대소원면 대학로 50
(72) 발명자
손종태
대전광역시 서구 둔산로 201, 305동 507호(둔산동, 국화아파트)
신지웅
충청북도 옥천군 옥천읍 성암1길 30, 101동 509호(현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 윤유림

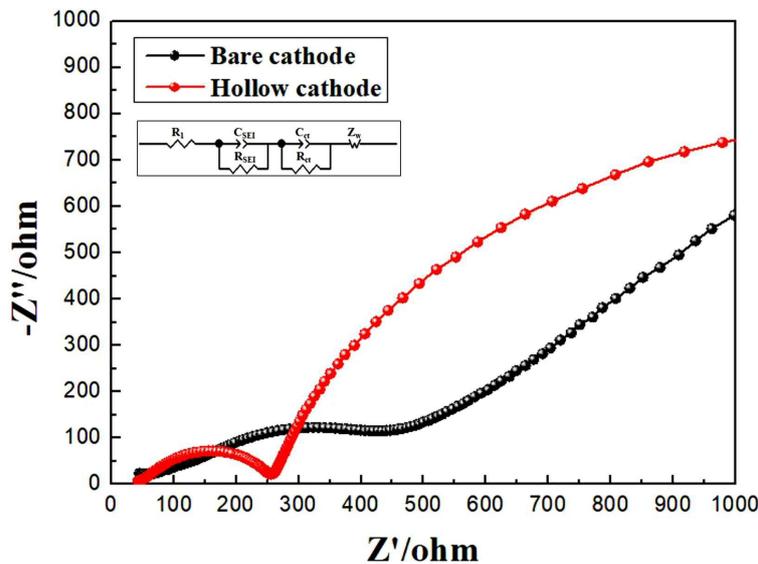
(54) 발명의 명칭 공침법으로 합성한 중공 구조를 갖는 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 공침법으로 합성한 중공 구조를 갖는 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

본 발명의 여러 구현예에 따르면, 중공 구조의 리튬전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 형성함으로써, 표면적이 넓고 리튬 이온의 확산거리를 짧게 할 뿐만 아니라, 용량과 안정성이 높은 삼성분계로 구성되어 있으므로 리튬 이차전지에 적용시, 전지의 용량, 출력 특성, 충전밀도 및 수명특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도3



- (52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)

김경태

경기도 구리시 이문안로155번길 21, 103동 402호(수택동, 우림아파트)

- (72) 발명자

신미라

전라북도 정읍시 샘골로 158, 207동 1205호(수성동, 부영2차아파트)

배진주

서울특별시 금천구 독산로24나길 13, A동 304호(시흥동, 시흥아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호 | 1415144294 |
| 부처명 | 산업통상자원부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술진흥원 |
| 연구사업명 | 기업연계형 연구개발 인력양성사업 |
| 연구과제명 | 철도분산전원용 에너지저장 시스템 |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 한국교통대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2017.03.01 ~ 2018.02.28 |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|-------------|---------------------------------|
| 과제고유번호 | C0636114 |
| 부처명 | 중소벤처기업부 |
| 과제관리(전문)기관명 | 중소기업기술정보진흥원 |
| 연구사업명 | 맞춤형 기술 파트너 지원사업 |
| 연구과제명 | 고성능 리튬이차전지 양극소재용 전구체 개발 및 성능 평가 |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 과제수행기관명 | 한국교통대학교 산학협력단 |
| 연구기간 | 2018.08.01 ~ 2019.04.30 |

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

i) 고분자 입자와 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 암모니아 수용액을 공침하여 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 얻는 단계;

ii) 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 얻는 단계; 및

iii) 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 리튬 전구체와 혼합한 후 소성하여 중공 구조의 리튬전이금속 산화물을 얻는 단계;를 포함하고,

상기 고분자 입자는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU) 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 i) 단계에서 공침 반응기에 고분자 입자를 넣은 후 교반하고, 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물과 암모니아 수용액을 순차적으로 투입하여 공침하는 것을 특징으로 하는 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 암모니아 수용액은 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 및 NH_4CO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 i) 단계는 불활성 분위기하에서 30 내지 100 °C에서 10 내지 20시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 ii) 단계는 100 내지 200 °C에서 10 내지 30시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 iii) 단계에서 리튬 전구체는 탄산리튬(Li₂CO₃) 또는 수산화리튬(LiOH)인 것을 특징으로 하는 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제3항에 따른 중공 구조의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공침법으로 합성한 중공 구조를 갖는 양극 활물질에 관한 것으로, 보다 상세하게는 표면적이 넓고, 리튬이온의 확산거리가 짧아져 저항이 감소한 중공 구조의 양극 활물질과 이를 공침법으로 제조하는 방법 및 이를 이용한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신재생에너지의 이용이 급격히 증가되면서, 배터리를 이용한 에너지 저장 장치에 대한 필요성이 급격히 증가하고 있다. 이러한 배터리 중에는 납 전지, 니켈/수소 전지, 바나듐 전지 및 리튬전지가 이용될 수 있다. 그러나 납 전지, 니켈/수소 전지는 에너지 밀도가 매우 작아서 동일한 용량의 에너지를 저장하려면 많은 공간을 필요로 하는 문제점이 있다.

[0003] 또한, 바나듐 전지의 경우에는 중금속이 함유된 용액을 사용함으로써 인한 환경 오염적 요소와 음극과 양극을 분리하는 멤브레인을 통해 음극과 양극간의 물질이 소량씩 이동함으로써 인해 성능이 저하되는 문제점을 가지고 있어서 대규모로 상업화하지 못하는 상태이다.

[0004] 리튬 이차전지는 1991년 일본 소니사에 의해 상용화된 이후, 에너지 밀도가 높은 대표적인 에너지 저장장치로써 최근 전자, 통신, 컴퓨터산업의 급속한 발전으로 인해 이들 휴대용 전자정보통신 기기들을 구동할 중요한 동력원으로 각광받고 있다. 이러한, 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂(0<x<1)등의 복합 금속 산화물들이 사용되고 있다.

[0005] 이렇듯 리튬 이차전지의 양극 활물질들이 다양하게 개발되고는 있으나, 여전히 충, 방전시 사이클특성, 안정성 등에 문제가 있어서 실용화되지 못하고 있는 실정이다. 이러한 단점을 보완하기 위해 니켈-코발트-망간의 복합 금속산화물이 개발되었으나, 높은 가격과 인체에 유해한 등의 문제점들이 발견되었다.

[0006] 따라서, 양극 활물질의 재료의 개발이 아닌, 용량과 출력, 충전밀도가 높고 수명특성을 향상시킬 수 있으면서도, 입자의 형상 제어가 용이한 새로운 구조의 양극 활물질 개발이 절실한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-1999-0036936호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 공침법을 사용하여 리튬전이금속 산화물을 포함하는 중공 구조로 제조함으로써, 넓은 표면적을 갖되, 리튬 이온의 확산거리를 짧게 하여 저항을 감소시키고, 고온에서도 용량과 출력 및 충전밀도가 높으며, 수명특성을 향상시키는 중공 구조의 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 보다 간편하고 손쉬운 공정을 통해 생산비용 및 공정시간을 절감할 수 있는 상기 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 양극 활물질을 사용하여 우수한 출력 및 사이클 특성을 갖는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명은 중공 코어부; 및 하기 화학식 1로 표시되는 리튬전이금속 산화물을 포함하는 셸부;로 구성된 중공 구조의 양극 활물질을 제공한다.

[0012] [화학식 1]

[0013] $Li_a[Ni_xCo_yMn_z]O_2$

[0014] 상기 화학식 1에서,

[0015] 상기 a는 1 내지 1.5 범위의 유리수이고,

[0016] 상기 x는 0.01 ~ 0.9이고, y는 0.01 ~ 0.9이며, z는 0.01 ~ 0.9이다.

[0017] 상기 중공 구조의 양극 활물질 평균 직경은 5 내지 25 μm 이고, 상기 중공 코어부의 평균 직경은 1 내지 15 μm 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은 하기 단계를 포함하는 상기 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0019] i) 고분자 입자와 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 암모니아 수용액을 공침하여 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 얻는 단계

[0020] ii) 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 얻는 단계 및

[0021] iii) 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 리튬 전구체와 혼합한 후 소성하여 중공 구조의 리튬전이금속 산화물을 얻는 단계.

[0022] 상기 i) 단계에서 공침 반응기에 고분자 입자를 넣은 후 교반하고, 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물과 암모니아 수용액을 순차적으로 투입하여 공침하는 것일 수 있다.

[0023] 상기 고분자 입자는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU) 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0024] 상기 암모니아 수용액은 NH_4OH , $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , CH_3COONH_4 , 및 NH_4CO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0025] 상기 i) 단계는 불활성 분위기하에서 30 내지 100 $^{\circ}C$ 에서 10 내지 20시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0026] 상기 ii) 단계는 100 내지 200 $^{\circ}C$ 에서 10 내지 30시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 iii) 단계에서 리튬 전구체는 탄산리튬(Li_2CO_3) 또는 수산화리튬(LiOH)일 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 목적은 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명의 여러 구현예에 따르면, 중공 구조의 리튬전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질을 형성함으로써, 표면적이 넓고 리튬 이온의 확산거리를 짧게 할 뿐만 아니라, 용량과 안정성이 높은 삼성분계로 구성되어 있으므로 리튬 이차전지에 적용시, 전지의 용량, 출력 특성, 충전밀도 및 수명특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 중공 구조의 양극 활물질은 탄화가능한 고분자 입자를 템플릿으로 하여 공침법을 사용하여 코어-셸 입자를 형성하고, 이를 소성하는 과정을 통해 제조할 수 있으므로, 제조비용과 환경오염을 저감시키는 데 현저한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 실시예 1로부터 제조된 중공 구조의 양극 활물질의 XRD(X-ray Diffraction Analyzer) 분석 결과를 나

타낸 것이다.

도 2는 실시예 1의 중공 구조를 갖는 양극 활물질을 포함하는 코인 셀과 비교예 1의 구형 양극 활물질을 포함하는 코인 셀에 대한 초기 충전 및 방전 용량 곡선을 측정된 것이다.

도 3은 실시예 1로부터 제조된 중공 구조의 양극 활물질이 사용된 코인 셀과 비교예 1로부터 제조된 구형 양극 활물질이 사용된 코인 셀에 대한 AC 임피던스 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 이하에서는 본 발명에 따른 중공 구조의 양극 활물질 및 그 제조방법에 관하여 도면과 함께 상세히 설명하기로 한다.
- [0033] 본 발명의 일 측면에 따르면, 중공 코어부; 및 하기 화학식 1로 표시되는 리튬전이금속 산화물을 포함하는 셀부;로 구성된 중공 구조의 양극 활물질을 제공한다.
- [0034] [화학식 1]
- [0035] $Ni_xCo_yMn_zO_2$
- [0036] 상기 화학식 1에서,
- [0037] 상기 a는 1 내지 1.5 범위의 유리수이고, 상기 x는 0.01 내지 0.9 범위의 유리수이고, 상기 y는 0.01 내지 0.9 범위의 유리수이며, 상기 z는 0.01 내지 0.9 범위의 유리수이다. 이때 $x+y+z$ 는 1인 것이 바람직하다.
- [0038] 또한 상기 화학식 1에서, x, y, z는 $0.01 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y \leq 0.9$ 이며, $z=1-(x+y)$ 로 표기될 수도 있다. 보다 바람직하게는 $0.1 \leq x \leq 0.9$ 이고, $0.01 \leq y \leq 0.3$ 이며, $z=1-(x+y)$ 로 표기될 수도 있다.
- [0039] 본 발명에서 "중공 구조"란, 코어-셀 형태의 양극 활물질에서 코어부가 비어 있는 것을 의미하는 것으로, 중공은 할로우(hollow), 구멍, 보이드(void), 포러스(porous)의 용어를 포함한다. 상기 중공 코어부는 내부 물질이 50 부피% 이상, 구체적으로 70 부피% 이상, 더욱 구체적으로 80 부피% 이상 존재하지 않는 공간이거나, 또는 내부의 50 부피% 이상, 구체적으로 70 부피% 이상, 더욱 구체적으로 80 부피% 이상이 비어 있는 공간이거나, 또는 내부의 공극률이 50 부피% 이상, 구체적으로 70 부피% 이상, 더욱 구체적으로 80 부피% 이상인 공간을 포함하는 것일 수 있다.
- [0040] 상기 셀부는 중공 코어부 외면에 존재하며, 상기 중공 코어부를 둘러싸는 형태로 존재할 수 있다.
- [0041] 상기 중공 구조의 양극 활물질은 특별히 그 형태가 제한되는 것은 아니나, 바람직하게는 구형일 수 있고, 상기 구형은 완전한 구형만을 의미하는 것은 아니고, 대략적으로 구 형태의 모양인 것을 포함할 수 있다. 예를들면, 상기 양극 활물질은 구형의 외표면이 평탄하지 않을 수 있으며, 하나의 중공 구조의 양극 활물질에서 곡률반경이 일정하지 않을 수도 있다.
- [0042] 상기 중공 구조의 양극 활물질 평균 직경은 5 내지 25 μm 인 것이 바람직한데, 상기 범주의 직경일 경우 충반전의 반응성을 높이고, 전지의 고율 특성을 현저히 향상시켰기 때문이다. 이 중에서도 상기 중공 코어부의 평균 직경이 1 내지 15 μm 인 것이 리튬 이온의 확산거리 단축에 의한 저항 저하효과를 향상시키는데 더욱 바람직하였다.
- [0043] 따라서, 상기 셀부의 두께는 1 내지 24 μm 일 수 있으나, 셀부의 두께가 중공 코어부보다 두꺼워지는 것은 리튬 이온의 확산 속도를 저하시키는 문제가 야기될 수 있으므로 바람직하지 않다. 상기 셀부의 두께는 1 내지 5 μm 인 것이 가장 바람직하며, 본 발명의 제조방법으로 제조될 경우, 공침과정에 따른 자발적인 반응에 의해 균일하게 형성되는 장점을 갖는다. 1 개의 양극 활물질 입자의 전 셀의 두께가 균일하며, 동일 조건 하에서 얻어지는 모든 양극 활물질의 셀의 두께도 균일하다.
- [0044] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 단계를 포함하는 중공 구조의 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0045] i) 고분자 입자와 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 암모니아 수용액을 공침하여 코어-셀 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 얻는 단계;
- [0046] ii) 상기 코어-셀 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어-셀 형태의 고분자-전이금속 산화물을 얻는 단계; 및

- [0047] iii) 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 리튬 전구체와 혼합한 후 소성하여 중공 구조의 리튬전이금속 산화물을 얻는 단계;
- [0048] 먼저, 고분자 입자를 중공 코어부의 템플릿로서 준비한다. 고분자 입자는 고온의 소성 과정에서 제거될 수 있는 것이라면 특별히 이에 제한되지 않는다. 예를 들어 상기 고분자 입자는 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 폴리비닐아세테이트(PVAc), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리스티렌(PS), 폴리우레탄(PU) 폴리 아크릴로니트릴(PAN) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 고분자 입자의 형상에 따라, 제조되는 양극 활물질의 중공 코어부의 형상이 결정되므로, 특별히 이에 제한되지 않고 구형, 막대형, 튜브형, 다각형 등 필요에 따라 다양하게 선택될 수 있으나, 바람직하게는 구형일 수 있다.
- [0050] 상기 고분자 입자 크기는 제조되는 양극 활물질의 중공 코어부의 크기에 대응된다. 즉 고분자 입자 크기가 큰 것을 사용할수록, 중공 코어부의 입경이 증가하게 되므로, 제조되는 양극 활물질의 비표면적은 증가하지만, 지나치게 커질 경우 오히려 충○방전 용량이 감소할 수 있으므로, 상기 고분자 입자는 평균 입경이 5 내지 15 μm 인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 이후, i) 고분자 입자와 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물 및 암모니아 수용액을 공침하여 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 얻는다.
- [0052] 보다 구체적으로 상기 i) 단계에서 공침 반응기에 고분자 입자를 넣은 후 교반하고, 이후 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물과 암모니아 수용액을 순차적으로 투입하여 공침하는 것이 바람직하다. 망간 이온의 초기 산화를 방지하여 입자의 균일성과 금속 원소들이 균일하게 분포된 침전물을 얻는데 효과적인 장점을 갖는다.
- [0053] 상기 과정을 통해 고분자 입자를 코어로, 소정의 두께를 가지는 셸부가 형성된 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 얻을 수 있다.
- [0054] 상기 망간 화합물은 MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{CHO}_2)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 , MnCl_2 및 MnCO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0055] 상기 니켈 화합물은 NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiCl_2 및 NiCO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 코발트 화합물은 CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CoCl_2 및 CoCO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0056] 상기 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물은 수용액 상태로 사용하는 것이 바람직하며, 상기 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물의 혼합비율은, 원하는 리튬전이금속 산화물에서의 니켈, 코발트 및 망간 몰분율에 따라 조절할 수 있다. 구체적으로 니켈, 코발트 및 망간의 몰비를 원하는 비율로 제어한 후, 증류수에 용해하여 사용할 수 있다.
- [0057] 바람직하게는 상기 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물을 포함하는 전이금속 수용액은 1 내지 3 M 농도의 것을 사용하고, 암모니아 수용액은 전이금속 수용액 농도의 20% 내지 40%의 농도로 사용하는 것이 바람직한데, 암모니아는 전이금속과 1 대 1로 반응하지만, 중간 생성물이 다시 암모니아로 회수되어 사용될 수 있기 때문이며, 나아가 이것이 양극 활물질 결정성을 높이고 안정화하기 위한 최적의 조건이기 때문이다.
- [0058] 상기 암모니아 수용액은 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 , NH_4Cl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, 및 NH_4CO_3 로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0059] 상기 i) 단계는 알칼리 용액을 더 포함할 수 있고, 알칼리 용액은 공침법에 사용되는 일반적인 알칼리성 물질이 용해된 용액이라면 특별히 이에 제한되지 않으나, 바람직하게는 수산화나트륨, 탄산 나트륨, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 알칼리 용액은 4 내지 5 M 농도의 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0060] 상기 셸부의 두께는 상기 망간 화합물, 니켈 화합물, 코발트 화합물을 포함하는 전이금속 수용액과의 농도를 통해 제어될 수 있다. 셸부의 두께는 리튬이차전지의 분말 밀도와도 관련되기 때문에, 적절한 두께를 유지하는 것이 좋으며, 기계적 강도를 고려하였을 때 셸부의 두께는 1 내지 20 μm 인 것이 바람직하다. 또한 상기 셸부는 중공 코어부보다 두꺼워지지 않는 범위인 1 내지 5 μm 가, 리튬 이온의 확산경로와 확산 속도가 감소하지 않는 범위에서 가장 바람직하다.

- [0061] 상기 i) 단계는 불활성 분위기하에서 30 내지 100 °C에서 10 내지 20시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도, 시간 범위보다 미만이거나 초과할 경우, 입자 성장을 통한 셀부의 형성이 충분하지 않거나, 과도하게 일어나, 추후 소성과정에서 중공 구조가 무너질 수 있다.
- [0062] 다음으로, ii) 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 얻는다.
- [0063] 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물을 열처리하여 코어셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 얻을 수 있는데, 본 발명에서는 열처리 과정을 통해 전이금속 수산화물을 산화물로 변화시킨 다음, 소성과정을 통해 코어부의 고분자 입자를 제거한다. 열처리를 통해 전이금속 수산화물을 산화물로 변화시키지 않을 경우, 소성과정에서 고분자 입자가 탄화되어 제거됨에 따라 중공 형태를 유지하지 못하고 망가지게 되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 소성과정에서 중공 구조가 망가지지 않고, 일정하고 균일하게 제조되도록 하기 위해, 상기 ii) 단계를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0064] 상기 ii) 단계는 100 내지 200 °C에서 10 내지 30시간 동안 수행될 수 있고, 상기 온도와 시간 범위를 벗어날 경우에는 앞서 설명드린 바와 같이 추후 소성 공정에서, 중공 구조가 망가지거나, 찌그러지는 경우가 발생할 수 있다.
- [0065] 최종적으로 iii) 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 리튬 전구체와 혼합한 후 소성하여 중공 구조의 리튬전이금속 산화물을 얻는다. 즉, 500 내지 1000 °C의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 소성되는 과정을 통해, 고분자 입자가 탄화되어 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물로부터 제거된다. 이와 동시에 리튬 전구체와 혼합되기 때문에 중공 구조의 리튬전이금속 산화물을 얻게 된다. 이때 상기 리튬 전구체는 탄산리튬(Li₂CO₃) 또는 수산화리튬(LiOH)일 수 있다. 상기 리튬 전구체는 크기가 작을수록 균일하게 혼합되므로, 매우 작게 분쇄하거나 용매에 용해한 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 일 실시예에 따르면 상기 iii) 단계는 500 내지 1000 °C의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 소성될 수 있는데, 상기 온도 또는 소성시간의 범위보다 미만이면 고분자 입자가 제거되지 않고 남아있게되고 상기 온도 또는 소성시간의 범위를 초과하게 되면 셀부의 형상이 변하게 된다.
- [0067] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 중공 구조의 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0068] 상기 리튬 이차전지는 특별히 이에 제한되지 않으나, 상기 중공 구조의 양극 활물질을 포함하는 양극 전극(이하, 양극이라고도 함)을 포함하는 것일 수 있고, 일반적으로 양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 전해질로 구성된 것일 수도 있다.
- [0069] 상기 양극은 본 발명에 따른 중공 구조의 양극 활물질, 도전제 및 바인더로 구성될 수 있고, 필요에 따라 충전제를 더 포함할 수 있다.
- [0070] 상기 바인더는 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐알코올, 폴리비닐클로라이드, 스티렌-부타디엔 고무, 셀룰로오스계 고분자, 니트릴계 고분자, 및 불소계 고분자로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것일 수 있다.
- [0071] 또한, 상기 도전제는 도전성 탄소, 도전성 금속 또는 도전성 고분자일 수 있다.
- [0072] 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.
- [0073] 또한, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, Li(CF₃SO₂)₂, LiCF₃SO₃, LiSbF₆ 및 LiAsF₆로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 것일 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 음극은 음극 활물질을 포함할 수 있고, 상기 음극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 음극 활물질의 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료, 리튬 이온이 삽입된 흑연계 탄소를 포함하는 것을 특징으로 하며, 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합하여 사용할 수 있다.
- [0075] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm이다. 이러한 분

리막으로는, 예를 들어, 내화학적 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.

[0076] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0077] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0078] **실시예 1 : 중공 구조의 양극 활물질 제조**

[0079] **1) 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물 제조**

[0080] 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)를 포함하는 구형의 고분자 입자를 반응기에 먼저 첨가하고, 이후 1 M 농도의 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액을 N_2 분위기 하에서 4ℓ의 연속 교반조 반응기에 펌핑하였다. 이때, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 8 : 1 : 1의 비율(몰비)로 혼합하였다.

[0081] 동시에, NaOH (2 M) 용액 및 NH_4OH 용액을 별도로 반응기에 공급하였다. 공침법 반응(반응온도: 60 °C, 반응시간: 12 시간)을 하는 동안, 새로 형성된 입자는 격렬하게 교반하면서 점차 구형의 코어-셸 형태를 갖는 고분자-전이금속 수산화물($\text{PMMA-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$)로 자랐다.

[0082] **2) 중공 구조의 양극 활물질 제조**

[0083] 상기 1) 단계를 통해 생성된 구형의 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 수산화물($\text{PMMA-Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$)을 여과하여 회수하고, 세척한 다음 진공 오븐에서 120 °C의 온도로 24 시간 동안 건조하여 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물($\text{PMMA-Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)을 제조하였다.

[0084] 상기 코어-셸 형태의 고분자-전이금속 산화물을 리튬 전구체인 LiOH 와 혼합하여 700 °C에서 10 시간 동안 소성함으로써, 중공 구조의 리튬전이금속 산화물($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)을 제조하였다. 도면 상에는 Hollow cathode로 표기하였다.

[0085] **비교예 1: 구형($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$) 양극 활물질 제조**

[0086] 1 M 농도의 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 수용액을 N_2 분위기 하에서 4ℓ의 연속 교반조 반응기에 펌핑하였다. 동시에, NaOH (2 M) 용액 및 NH_4OH 용액을 별도로 반응기에 공급하였다. 공침법 반응을 하는 동안, 새로 형성된 입자는 격렬하게 교반하면서 구형 입자로 자랐다. 생성된 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 리튬전이금속 수산화물은 여과하고 세척한 후, 진공 오븐에서 120 °C의 온도로 24 시간 동안 건조시켜 리튬전이금속 산화물($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)로 제조하였다.

[0087] 상기 과정을 통해 생성된 구형의 리튬전이금속 산화물($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)을 리튬 전구체인 LiOH 와 혼합하여 700 °C에서 10 시간 동안 소성함으로써, 구형의 리튬전이금속 산화물($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)을 제조하였다. 도면 상에는 Bare cathode로 표기하였다.

[0088] **실험예 1 : X선 회절 분석**

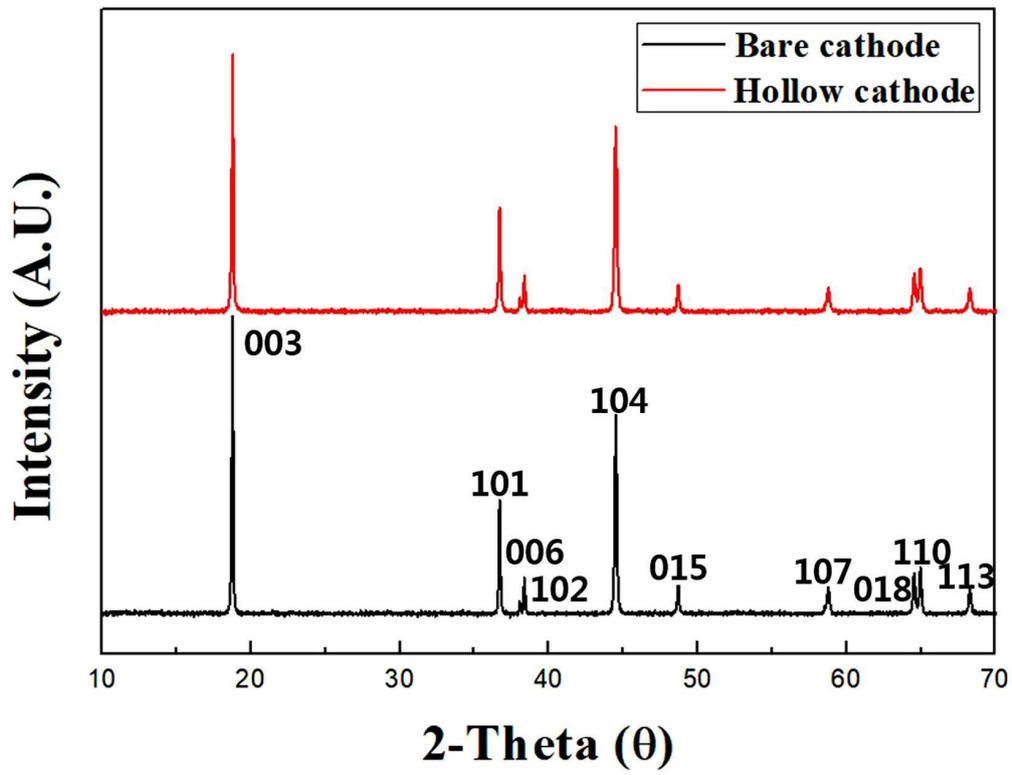
[0089] X선 회절 분석은 다음과 같은 조건으로 수행하였다. XRD 패턴은 $\text{Cu K}\alpha$ 방사선($\lambda = 1.54068 \text{ \AA}$)을 사용하여 10~70°까지 2θ 범위에서 Siemens D 회절계를 사용하여 얻었다. 실시예 1로부터 제조된 중공 구조의 양극 활물질과 비교예 1로부터 제조된 구형의 양극 활물질에 대하여 분석을 진행하였다.

[0090] 도 1은 실시예 1로부터 제조된 중공 구조의 양극 활물질의 XRD(X-ray Diffraction Analyzer) 분석 결과를 나타낸 것이다. 모든 샘플은 18°에서 Li 상(phase)의 (003) 주요 피크를 확인할 수 있었다.

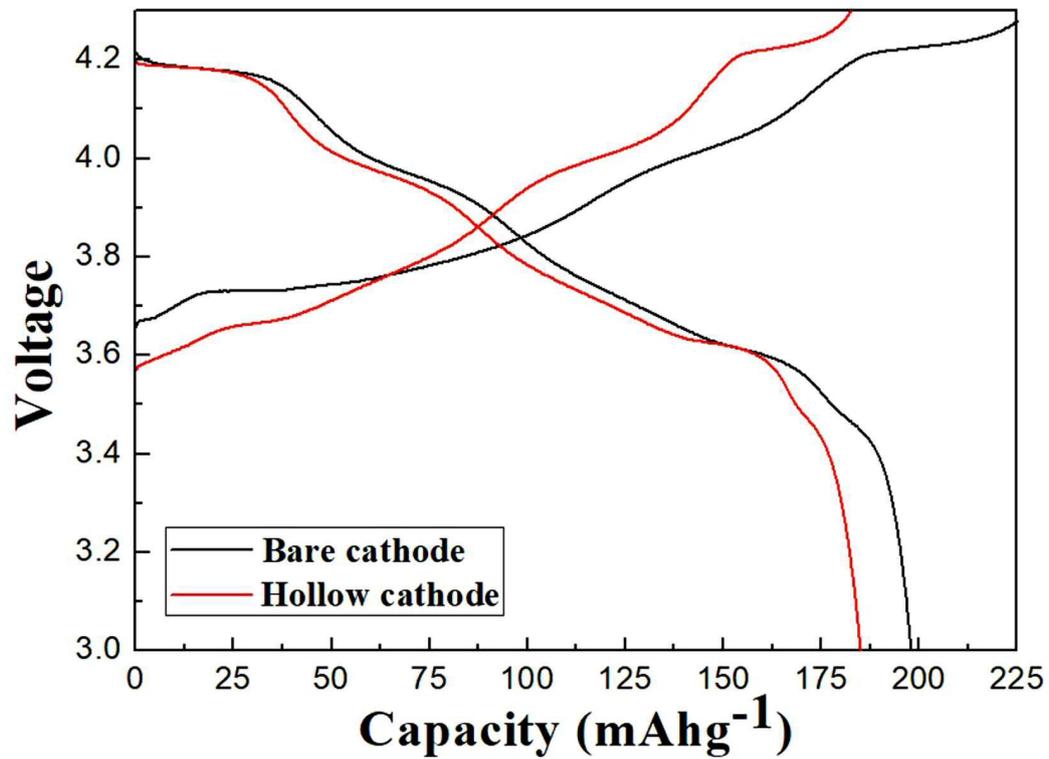
- [0091] **실험예 2 : 전기화학 분석**
- [0092] 음극은 N-메틸-2-피롤리돈에 활물질인 수퍼 P 카본과 바인더(8 : 1 : 1)를 혼합하여 제조하였다. 혼합된 슬러리를 얇은 알루미늄 호일 위에 균일하게 주조하고 120 °C에서 12 시간 동안 진공 건조시켰다. 전기 화학적 성능은 리튬 금속 호일을 양극으로 사용하는 CR2032 코인 셀을 사용하여 측정되었다. 세퍼레이터 및 전해액으로는 폴리프로필렌 세퍼레이터와 에틸렌카보네이트와 디에틸 카보네이트에 용해된 1M LiPF₆ 전해질 용액을 각각 사용하였다. 셀은 아르곤(Ar)이 채워진 글러브 박스에서 조립되었다. 전기화학 시험은 상기 셀을 0.1C(17 mA/g)에서 3~4.3 V의 컷오프 전압으로 충방전을 진행하였다.
- [0093] 도 2는 실시예 1의 중공 구조를 갖는 양극 활물질을 포함하는 코인 셀과 비교예 1의 구형 양극 활물질을 포함하는 코인 셀에 대한 초기 충전 및 방전 용량 곡선을 측정된 것이다.
- [0094] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 중공 구조를 갖는 양극 활물질이 사용된 코인 셀은 초기 방전 용량이 187.1 mAh/g이었다. 이와는 대조적으로, 비교예 1의 구형 양극 활물질이 사용된 코인 셀은 초기 방전 용량이 198.68 mAh/g을 나타내는 것으로 양 발명은 초기 충전 및 방전 용량에 큰 차이를 나타내지 않음을 확인하였다.
- [0095] 도 3은 실시예 1로부터 제조된 중공 구조의 양극 활물질이 사용된 코인 셀과 비교예 1로부터 제조된 구형 양극 활물질이 사용된 코인 셀에 대한 AC 임피던스 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0096] AC 임피던스를 통해 전하 이동 저항(Rct)의 존재를 확인할 수 있다. 도 3을 살펴보면 비교예 1 구형 양극 활물질이 사용된 코인 셀에서는 Rct가 419 Ω으로 확인되었다. 이에 반해, 실시예 1로부터 제조된 중공 구조의 양극 활물질이 사용된 코인 셀은 Rct가 221 Ω로 확인되었다.
- [0097] 상술한 결과를 통해 본원발명의 중공 구조를 갖는 양극 활물질로 유기태양전지를 제조할 경우, 전하의 이동 저항이 약 두 배(1.89 배) 낮은 것을 확인하였다.
- [0098] 실험내용을 종합하면 본 발명에서는 탄화가능한 고분자 입자를 템플레이트로 하여 공침법으로 코어-셸 구조의 리튬전이금속 산화물을 제조하고, 소성고정을 통해 코어 물질을 탄화시킴으로써, 손쉽고 빠르게 균일한 중공 구조의 양극 활물질을 제조할 수 있었다.
- [0099] 고분자 입자를 템플레이트로 함으로써, 양극 활물질의 크기를 균일하게 제어할 수 있고, 고분자 입자와 전이금속 수용액과 암모니아 수용액을 공침하고, 소성하는 간단한 과정을 통해 표면 변형이나 구조 붕괴 등의 하자없이 중공 구조의 양극 활물질을 쉽게 제조할 수 있다.
- [0100] 상기 방법을 통해 제조된 중공 구조의 양극 활물질이, 중공 구조가 형성되지 않을 때에 비해, XRD 패턴 상에 차이가 없고, 초기 충○방전 용량이 유사하나, 표면적이 넓기 때문에 리튬 이온의 확산거리가 짧아져 저항이 1.89 배 이상 현저히 감소하였음을 확인하였다.
- [0101] 게다가, 중공 구조의 양극 활물질이 전극 소재로 이용되면, 충○방전 과정 동안 부피팽창을 보상해주는 공간을 확보할 수 있기 때문에 초기 충○방전 용량 상의 차이는 없으나, 전극의 부피팽창으로 인한 성능저하 문제를 효과적으로 극복할 수 있도록 해주므로, 충○방전 과정 동안 양극 활물질의 구형 형상을 지속적으로 유지되도록 하여 전극 재료로의 높은 에너지 밀도를 기대할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

