



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월13일
(11) 등록번호 10-1134566
(24) 등록일자 2012년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0079155
(22) 출원일자 2009년08월26일
심사청구일자 2009년08월26일
(65) 공개번호 10-2011-0021384
(43) 공개일자 2011년03월04일
(56) 선행기술조사문헌
JP2000063123 A*
KR101001163 B1
KR1020100107788 A
JP2002170566 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
(72) 발명자
최지원
서울특별시 강남구 언주로 332, 109동 304호 (역삼동, 역삼푸르지오)
윤석진
서울특별시 노원구 덕릉로73길 31, 101동 2005호 (중계동, 양지대림아파트)
(74) 대리인
정태훈, 배성호, 진수정, 오용수
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

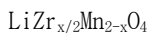
심사관 : 김지수

(54) 발명의 명칭 신규한 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이를 이용한 리튬 이차전지용 양극 박막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 지르코늄이 치환된 리튬 이차전지용 양극 활물질로 사용가능한 신규 화합물, 상기 화합물을 기판 위에 레이저 국소증착(Laser-assisted Chemical Vapor Deposition, LCVD)하여 리튬 이차전지용 양극 박막을 제조하는 방법, 및 상기 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

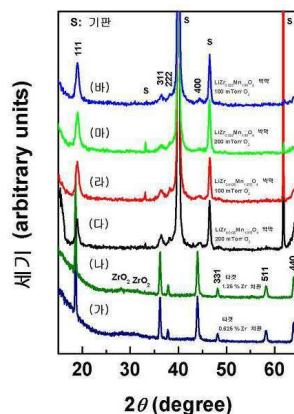
화학식 1



상기 식에서, x는 $0 < x \leq 0.1$ 이다.

본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 스피넬(spinel) 구조의 리튬-망간 산화물(LiMn₂O₄)에서 소량의 망간이 지르코늄으로 치환되어 우수한 충방전 용량 및 안정성과 개선된 충방전 수명을 나타내므로, 고에너지 및 고전력 밀도를 요구하는 차세대 마이크로 소자 구현에 유용하게 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김진상

서울특별시 서초구 نار터로4길 70-5, 한신타운
102호 (잠원동)

강종윤

서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 신반포2차 아
파트 101동 704호 (잠원동)

신동욱

충청남도 천안시 서북구 성거읍 성거길 152-9, 천
흥3리 533-5 101-1101 (진성아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

- 1) 리튬 함유 원료분말, 망간 함유 원료분말 및 지르코늄 함유 원료분말을 혼합한 후 1차 분쇄 및 건조하는 단계;
- 2) 상기 1차 분쇄된 혼합분말을 하소(calcination)하는 단계;
- 3) 상기 하소된 혼합분말을 2차 분쇄 및 건조하는 단계;
- 4) 상기 2차 분쇄된 혼합분말을 가압 성형하는 단계; 및
- 5) 상기 가압 성형된 시편을 소결하는 단계를 포함하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

단계 1)에서 리튬 함유 원료분말이 리튬카보네이트(Li₂CO₃), 수산화리튬, 질산리튬, 아세트산리튬 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

단계 1)에서 망간 함유 원료분말이 이산화망간(MnO₂), (CH₃CO₂)₂Mn, (CH₃COO)₂Mn·4H₂O, (CH₃COO)₂Mn·2H₂O, [CH₃COCH=C(O)CH₃]₂Mn, Mn(C₅H₇O₂)₃, MnCO₃, MnCl₂, MnCl₂·xH₂O(1≤x≤5), [C₆H₁₁(CH₂)₃CO₂]₂Mn, MnF₂, Mn(NO₃)₂, Mn₃O₄, MnO, Mn₂O₃, Mn(ClO₄)₂·6H₂O, MnSO₄·xH₂O(1≤x≤6), MnS 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

단계 1)에서 지르코늄 함유 원료분말은 지르코니아(ZrO₂), (CH₃CO₂)_xZr(OH)_y(x+y=4), Zr(C₅H₇O₂)₄, C₂₆H₄₄O₁₆Zr, Zr[OC(CH₃)₃]₄, Zr(OC₄H₉)₄, Zr(OH)₂CO₃·ZrO₂, ZrCl₄, ZrCl₄·20C₄H₈, Zr(OCC(CH₃)₃CHCOC(CH₃)₃)₂(OC₃H₇)₂, Zr(OC₂H₅)₄, ZrF₄·xH₂O(0≤x≤10), ZrH₂, Zr(OH)₄, Zr(OCH(CH₃)₂)₄·(CH₃)₂CHOH, ZrO(NO₃)₂·xH₂O(0≤x≤10), Zr(OCH(CH₃)₂)₄, Zr(SO₄)₂·xH₂O(0≤x≤10), Zr(OCC(CH₃)₃CHCOC(CH₃)₃)₄, Zr(C₅H₄F₃O₂)₄, ZrOC₁₂·xH₂O(0≤x≤8), ZrO(NO₃)₂, ZrO(ClO₄)₂·xH₂O(0≤x≤10) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

단계 1)에서 리튬 함유 원료분말로 리튬카보네이트(Li₂CO₃), 망간 함유 원료분말로 이산화망간(MnO₂) 및 지르코늄 함유 원료분말로 지르코니아(ZrO₂)이 사용될 때, 이들이 화학양론비(몰비)로 21.5 내지 22.2 : 76.0 내지 78.2 : 0.3 내지 2.0 의 범위로 혼합되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서,

단계 1)에서 1차 분쇄가 준비된 혼합분말을 지르코니아 볼 및 분산 용매와 함께 3 내지 24시간 동안 볼 밀링(ball milling)하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 9

제3항에 있어서,

단계 2)에서 하소가 1차 분쇄된 혼합분말을 400 내지 800℃에서 1 내지 5시간 동안 공기 분위기 하에서 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 10

제3항에 있어서,

단계 4)에서 가압 성형이 단계 3)에서 2차 분쇄된 혼합분말을 바인더와 혼합한 후 1 내지 5 톤/cm²의 압력 하에서 펠렛(pellet) 형태로 가압 성형하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 11

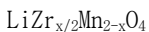
제3항에 있어서,

단계 5)에서 소결이 단계 4)에서 가압 성형된 시편을 800 내지 1300℃에서 1 내지 24시간 동안 공기 분위기 하에서 열처리하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물의 제조방법.

청구항 12

하기 화학식 1로 표시되는 지르코늄 치환된 양극 활물질 화합물을 증착용 타겟으로 레이저를 조사하여 Li, Zr, Mn 및 O를 포함하는 양극을 국소증착(LCVD)시키는 것을 포함하는, 리튬 이차전지용 양극의 제조방법:

<화학식 1>



상기 식에서, x는 0 <x≤0.1이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 국소증착이 기판 온도 350 내지 550℃; 기판과 타겟간의 거리 3 내지 5 cm; 산소 분압 0.05 내지 0.25 Torr; 레이저 출력 밀도 1 내지 4 J/cm²; 레이저 빔 면적 2 내지 5 mm²; 레이저 스팟(spot) 반복율 3 내지 10 Hz; 및 레이저 조사 기간 30 내지 120분의 조건 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차전지용 양극의 제조방법.

청구항 14

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 지르코늄이 치환된 리튬 이차전지용 양극 활물질로 사용가능한 신규 화합물, 상기 화합물을 기판 위에 레이저 국소증착(LCVD)하여 리튬 이차전지용 양극 박막을 제조하는 방법, 및 상기 양극 박막을 포함하는 리

[0001]

튴 이차전지에 관한 것이다.

배정 기술

- [0002] 최근 전자장비의 소형화 및 경량화가 실현되고 휴대용 전자기기의 사용이 일반화됨에 따라, 휴대용 전자기기의 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지는 리튴 이차전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0003] 리튴 이차전지는 리튴 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튴 이온의 이동이 가능한 유기 전해액, 폴리머 전해질, 또는 무기 전해질을 충전시켜 제조되며, 상기 양극 및 음극에서 리튴 이온의 삽입/탈리 시의 산화, 환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.
- [0004] 리튴 이차전지의 양극(cathode) 활물질로는 리튴 이온의 삽입과 탈리가 가능한 금속의 칼코겐화(chalcogenide) 화합물이 1970년대부터 사용되었다. 그러나 상기 화합물은 낮은 작동전압을 보이는 문제점이 있어, 그 후 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있는 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiNi_{1-y}Co_yO₂(0 < y < 1), LiMnO₂ 등의 복합 금속 산화물에 대한 연구가 활발히 진행되었다.
- [0005] 상기에 언급된 양극 활물질 중 LiNiO₂ 및 LiCoO₂는 충전 용량은 크지만 합성하기가 어려우며 충전 시 산소의 발생으로 폭발 위험성이 있고 니켈, 코발트 등 고가의 재료를 사용하여 비경제적이라는 단점이 있다. 반면, LiMn₂O₄, LiMnO₂ 등의 망간-계 활물질은 합성이 용이하고 충전 시 산소가 발생하지 않아 보다 안전하며, 상대적으로 저렴한 망간을 이용하여 가격적으로 유리할 뿐만 아니라 환경오염도 적은 장점이 있으나, 충전용량이 작다는 단점이 있다.
- [0006] 특히, LiMn₂O₄는 이론 충전용량이 148 mAh/g로 LiCoO₂ (274 mAh/g)에 비해 낮고 충방전 주기(cycle)가 반복됨에 따라 방전용량이 급격히 감소하는 단점을 가지고 있다. 문헌[W. Liu 등, *J. Electrochem. Soc.* 143(11): 3590-3596, 1996; 및 R.J. Gummow 등, *Solid State Ionics* 69: 59-67, 1994)에 따르면, 이러한 충방전 주기 불량 의 원인은 충방전이 계속됨에 따라 리튴 이온이 삽입되고, 그로 인해 양극에서 Li₂Mn₂O₄가 형성되어 정방정(tetragonal)계의 상전이가 일어나기 때문인 것으로 설명된다. 이처럼 리튴 이온이 삽입되면, Mn 이온의 평균 원자수가 3.5 이하로 떨어지고, 강한 야안-텔러 변형(Jahn-Teller distortion)(G. Pistoia 등, *Solid State Ionics* 78: 115-122, 1995)이 발생하여 결정구조가 입방정(cubic)에서 정방정으로 변형되며, 그 결과 더 이상의 리튴 탈리가 일어나지 않게 된다. 즉, 스피넬 구조에서 3가 Mn 이온의 배열(t³g²e¹, high spin)이 팔면체의 강한 신장으로 인해 c/a 비율이 단위세포 당 16% 증가하고, 그 증가로 인해 충방전이 반복되는 동안 양극의 구조적 평형을 유지할 수 없게 되는 것이다. 또한, 리튴 이온 탈리 시 망간의 평균 원자수가 다시 3.5로 회복되면서 야기되는 Mn³⁺(3d⁴)의 원자가 구조에 있어서 방전의 어려움으로 인해 충방전 용량의 급격한 감소가 유발되는 것으로 알려져 있다.
- [0007] 이러한 문제점을 개선하기 위해 Mn의 일부를 다른 원소로 치환하여 야안-텔러 변형에 의한 결정구조 전이를 억제하거나, 소량의 Mn을 Li으로 치환(Li_{1+δ}Mn_{2-δ}O₄)하는 방법이 시도되었다. 또한, 양이온 결함 스피넬(Li_{1-δ}Mn_{2-2δ}O₄)을 형성하여 Mn 이온의 평균 원자수를 3.5 이상으로 유지하는 방법이 시도되었으나, 상기 방법은 반복 재현성을 확보하면서 고순도의 물질을 제조하는데 어려움이 있었다. 이 외에도 LiMn₂O₄ 및 그 기본 구조에 Mg, Al, Cr, Co, Ni, Zn 등 1-3가의 산화수를 갖는 금속원소를 도핑 및 치환하려는 시도가 있었지만, 4가 이상의 산화수를 갖는 금속원소에 의한 도핑 및 치환 시도는 보다 제한적이었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0008] 따라서 본 발명의 목적은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, LiMn₂O₄의 Mn이 소량의 Zr로 치환되어 반복되는 충방전 주기에 도 야안-텔러 변형이 억제되어 상전이가 발생하지 않고, Mn 이온의 평균 원자수가 3.5 이상으로 유지되며, 우수한 충방전 용량 및 안정성을 나타내는 신규한 리튴 이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 지르코늄이 치환된 리튬 이차전지용 양극 활물질로 사용가능한 신규 화합물을 제공한다.
- [0010] <화학식 1>
- [0011] $LiZr_{x/2}Mn_{2-x}O_4$
- [0012] 상기 식에서, x는 $0 < x \leq 0.1$ 이다.
- [0013] 또한 본 발명은 상기 화합물을 기판 위에 레이저 국소증착(Laser-assisted Chemical Vapor Deposition, LCVD) 하여 리튬 이차전지용 양극 박막을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0014] 아울러 본 발명은 상기 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

효 과

- [0015] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 스피넬(spinel) 구조의 리튬-망간 산화물($LiMn_2O_4$)에서 소량의 망간이 지르코늄으로 치환되어 있어 기존의 순수한 리튬-망간 산화물에 비해 높은 충방전 용량을 나타내고, 반복되는 충방전 주기에도 상전이가 일어나지 않으며, 높은 전류밀도에서도 충방전 안정성이 우수하므로, 고에너지 및 고전력 밀도를 요구하는 차세대 마이크로 소자 구현에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 지르코늄이 치환된 리튬 이차전지용 양극 활물질로 사용가능한 신규 화합물을 제공한다.
- [0017] <화학식 1>
- [0018] $LiZr_{x/2}Mn_{2-x}O_4$
- [0019] 상기 식에서, x는 $0 < x \leq 0.1$ 이다.
- [0020] 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질은 기존의 리튬-망간 산화물($LiMn_2O_4$)에서 소량의 망간이 지르코늄으로 치환되고, 이러한 지르코늄 치환으로 인해 망간 함량이 감소하여 충방전 시 보다 많은 리튬 이온을 함유할 수 있는 것을 특징으로 하는 신규한 리튬-망간-지르코늄 산화물이다. 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질에서 리튬 : 망간 : 지르코늄의 원소비율은 바람직하게는 33.4 내지 33.9 : 64.4 내지 66.4 : 0.2 내지 1.7이다. 이러한 특징으로 인해 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질은 금속원소가 치환되지 않은 순수한 리튬-망간 산화물에 비해 보다 안정적인 충방전 특성을 나타낼 수 있다.
- [0021] 이러한 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질은
- [0022] 1) 리튬 함유 원료분말, 망간 함유 원료분말 및 지르코늄 함유 원료분말을 혼합한 후 1차 분쇄하는 단계;
- [0023] 2) 상기 1차 분쇄된 혼합분말을 하소(calcination)하는 단계;
- [0024] 3) 상기 하소된 혼합분말을 2차 분쇄하는 단계;
- [0025] 4) 상기 2차 분쇄된 혼합분말을 가압 성형하는 단계; 및
- [0026] 먼저, 단계 1)에서는 리튬 함유 원료분말, 망간 함유 원료분말 및 지르코늄 함유 원료분말을 화학양론비(몰비)에 따라 칭량하여 혼합한다. 본 발명에 사용하기에 적합한 리튬 함유 원료분말로는 리튬카보네이트(Li_2CO_3), 수산화리튬, 질산리튬, 아세트산리튬, 이들의 조합 등을 예로 들 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 망간 함유 원료분말로는 이산화망간(MnO_2), $(CH_3CO_2)_2Mn$, $(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$, $(CH_3COO)_2Mn \cdot 2H_2O$, $[CH_3COCH=C(O)CH_3]_2Mn$,

Mn(C₅H₇O₂)₃, MnCO₃, MnCl₂, MnCl₂?xH₂O(1≤x≤5), [C₆H₁₁(CH₂)₃CO₂]₂Mn, MnF₂, Mn(NO₃)₂, Mn₃O₄, MnO, Mn₂O₃, Mn(ClO₄)₂?6H₂O, MnSO₄?xH₂O(1≤x≤6), MnS, 이들의 조합 등을 예로 들 수 있다. 본 발명에 사용하기에 적합한 지르코늄 함유 원료분말로는 지르코니아(ZrO₂), (CH₃CO₂)_xZr(OH)_y(x+y=4), Zr(C₅H₇O₂)₄, C₂₆H₄₄O₁₆Zr, Zr[OC(CH₃)₃]₄, Zr(OC₄H₉)₄, Zr(OH)₂CO₃?ZrO₂, ZrCl₄, ZrCl₄?2OC₄H₈, Zr(OCC(CH₃)₃CHCOC(CH₃)₃)₂(OC₃H₇)₂, Zr(OC₂H₅)₄, ZrF₄?xH₂O(0≤x≤10), ZrH₂, Zr(OH)₄, Zr(OCH(CH₃)₂)₄?(CH₃)₂CHOH, ZrO(NO₃)₂?xH₂O(0≤x≤10), Zr(OCH(CH₃)₂)₄, Zr(SO₄)₂?xH₂O(0≤x≤10), Zr(OCC(CH₃)₃CHCOC(CH₃)₃)₄, Zr(C₅H₄F₃O)₄, ZrOCl₂?xH₂O(0≤x≤8), ZrO(NO₃)₂, ZrO(ClO₄)₂?xH₂O(0≤x≤10), 이들의 조합 등을 예로 들 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시예에서는, 리튬 함유 원료분말로 리튬카보네이트(Li₂CO₃)를, 망간 함유 원료분말로 이산화망간(MnO₂)을, 지르코늄 함유 원료분말로 지르코니아(ZrO₂)를 사용하여 이들을 화학양론비(몰비)로 21.5 내지 22.2 : 76.0 내지 78.2 : 0.3 내지 2.0의 범위로 혼합한다.

[0027] 상기와 같이 준비된 혼합분말을 지르코니아 불 및 분산 용매와 함께 3 내지 24시간 동안 볼 밀링(ball mill)하여 1차 분쇄한 후 건조시킨다. 이때 분산 용매로는 에탄올 또는 메탄올 등의 무수 알콜계 용매가 바람직하다.

[0028] 단계 2)는 단계 1)에서 1차 분쇄된 혼합분말을 400 내지 800℃에서 1 내지 5시간 동안 공기 분위기 하에서 하소하는 단계로, 하소 온도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 불순물 및 결합이 형성되어 증방전 용량 및 수명이 저하될 수 있으므로 상기 온도 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0029] 단계 3)은 단계 2)에서 하소된 혼합분말을, 예를 들어, 막자사발을 이용하여 2차 분쇄하는 단계이고, 단계 4)는 단계 3)에서 2차 분쇄된 혼합분말에 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)과 같은 바인더를 첨가하고 1 내지 5 톤/cm²의 압력 하에서 펠렛(pellet) 형태로 가압 성형하는 단계이다.

[0030] 단계 5)는 단계 4)에서 가압 성형된 시편을 800 내지 1300℃에서 1 내지 24시간 동안 공기 분위기 하에서 소결하는 단계로, 소결 온도가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 불순물, 결정 결합, 시편 깨짐 등의 문제점이 발생할 수 있으므로 상기 온도 범위를 유지하는 것이 바람직하다.

[0031] 상기와 같이 제조된 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질로서 지르코늄 치환된 리튬-망간-지르코늄 산화물은 벌크용, 후막용 및 레이저 국소증착용 타겟(target)으로 사용될 수 있다.

[0032] 본 발명은 또한 화학식 1의 지르코늄 치환된 양극 활물질을 타겟으로 하여 이를 기판 위에 레이저 국소증착(LCVD)에 의해 증착시켜 리튬 이차전지용 양극 박막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0033] 레이저 국소증착은 반응가스를 분해하여 표면에 물질을 증착시키는 과정에서 에너지원으로 레이저를 사용하여 국소적인 영역에 물질을 증착시키는 공정을 말한다. 레이저 국소증착은 물리적 증착(physical vapor deposition, PVD)으로는 증착이 어려운 금속물질을 다양한 재질 위에 용이하게 증착시킬 수 있고, 우수한 증착물 결합도, 전기 저항도(resistivity), 순도 등의 장점을 갖추고 있어 미세 회로 수정(circuit repair)이나 마스크 수정(mask repair)과 같은 2차원 공정뿐만 아니라, 최근에는 마이크로 3차원 구조물 제조, 마이크로 전자 소자 제조 등에 다양하게 응용되고 있다.

[0034] 본 발명에서는 상기 화학식 1의 지르코늄 치환된 양극 활물질 타겟에 레이저를 조사하여 기판 위에 상기 타겟의 구성성분인 Li, Zr, Mn 및 O를 포함하는 양극 박막을 국소 증착시킨다. 이때 레이저 국소증착은 하기의 조건으로 수행되는 것이 바람직하다: 기판 온도 350 내지 550℃; 기판과 타겟간의 거리 3 내지 5 cm; 산소 분압 0.05 내지 0.25 Torr; 레이저 출력 밀도 1 내지 4 J/cm²; 레이저 빔 면적 2 내지 5 mm²; 레이저 스팟(spot) 반복율 3 내지 10 Hz; 및 레이저 조사 기간 30 내지 120분.

[0035] 이와 같이 본 발명에 따른 화학식 1의 지르코늄 치환된 양극 활물질을 레이저 국소증착으로 증착시켜 제조된 리튬 이차전지용 양극 박막은 기존의 순수한 리튬-망간 산화물을 증착시켜 제조된 리튬 이차전지용 양극 박막에 비해 높은 증방전 용량을 나타내고, 반복된 증방전 주기에도 증방전 용량의 급격한 감소가 일어나지 않아 개선된 수명특성을 나타낼 뿐만 아니라, 높은 전류밀도에서도 우수한 증방전 안정성을 나타내어 고에너지, 고전력 밀도를 요구하는 차세대 마이크로 소자 구현에 유용하게 적용될 수 있다.

[0036] 따라서 본 발명은 화학식 1의 지르코늄 치환된 양극 활물질로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 화학식 1의 지르코늄 치환된 양극 활물질로 제조된 양극, 음극, 분리막 및 리튬염 함유 비수계 전해질 또는 고상전해질(폴리머 또는 무기물)을 포함할 수 있고, 이러한 구성의 리튬 이차전지를 제조하는 방법은 당업계에 공지되어 있다.
- [0038] 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 양극 박막을 포함하고, 예를 들어, 양극 집전체 상에 화학식 1의 지르코늄 치환된 양극 활물질, 도전제 및 결합제의 혼합물을 레이저 국소증착에 의해 증착시켜 제조되며, 필요에 따라서는 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [0039] 상기 양극 집전체는 일반적으로 10 내지 500 μm 의 두께로 제조된다. 이러한 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 탄소나노튜브(carbon nanotube), 전도성 나노와이어(nanowire), 전도성 휘스커(whisker), 그래핀(graphene) 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0040] 도전제는 도전성을 부여하기 위한 것으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않는 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 그 예로서, 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 탄소나노튜브, 전도성 나노와이어, 또는 전도성 휘스커 등이 사용될 수 있다.
- [0041] 결합제는 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로스, 하이드록시프로필렌셀룰로스, 다이아세틸렌셀룰로스, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 공중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0042] 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않는 섬유상 재료라면 특별히 제한되지 않는다. 그 예로서 올리핀계 중합체, 섬유상 물질 등이 사용될 수 있다.
- [0043] 음극은 당업계에 공지된 통상적인 방법에 따라 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제조된다.
- [0044] 음극 집전체는 전술한 양극 집전체에 대해 설명한 바와 동일하다.
- [0045] 음극 재료로, 예를 들어, 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비즈(mesocarbon microbeads), 비정질탄소 등의 탄소질 재료가 사용될 수 있다. 또한, 상기 탄소질 재료 이외에, 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물, 또는 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물이 음극 재료로 사용될 수 있다. 리튬과 합금화가 가능한 금속으로 Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si 합금, Sn 합금, 또는 Al 합금 등을 예로 들 수 있다. 또한 음극 재료로 금속 리튬 박막이 사용될 수 있다.
- [0046] 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 두 개 전극의 내부 단락을 차단하며 전해액을 함침하는 역할을 하는 것으로, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포; 알루미늄 또는 실리카 등으로 만들어진 다공성 산화물 및 그 복합체 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0047] 리튬염 함유 비수계 전해질은 비수성 전해질과 리튬염으로 구성된다.
- [0048] 비수성 전해질은 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로, 그의 예로는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥솔란, 4-메틸디옥솔란, N,N-다이메틸포름아미드, 다이메틸아세트아미드, 다이메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-다이메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 다이메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 다이에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 다이프로필카보네이트, 다이이소프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 다이에틸렌글리콜, 다이메틸에테르 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0049] 리튬염은 상기 비수성 전해질에 용해되어 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작동하여 기본적인 리튬 이차전지의 작동을 가능케 하고 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 것으로, 그의 예로는,

LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0050] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0051] **실시예 1: 지르코늄 치환된 양극 활물질의 제조**

[0052] 화학식 1의 LiZr_{x/2}Mn_{2-x}O₄에서 x가 0, 0.025 및 0.05인 지르코늄 치환된 양극 활물질을 제조하기 위해, Li₂CO₃, MnO₂ 및 ZrO₂ 원료분말을 화학양론비(몰비)에 맞게 칭량하되 열처리 시 리튬의 손실을 감안하여 Li₂CO₃을 칭량된 양보다 10% 초과하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 무수 알코올 및 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia) 볼과 함께 24시간 동안 볼-밀링(ball-milling)하여 분쇄한 후 120℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조된 혼합분말을 알루미늄나 막자사발에서 분쇄한 후 700℃에서 5시간 동안 공기 분위기 하에서 하소(calcining)하였다. 하소된 분말을 다시 알루미늄나 막자사발에서 분쇄하고 결합제(binder)로 PVA(polyvinyl alcohol)와 혼합한 후 1 내지 5 톤/cm²의 압력으로 펠렛(pellet) 형태로 일축가압 성형하였다. 가압 성형된 펠렛을 하소된 분말과 함께 1200℃에서 2시간 동안 공기 분위기 하에서 소결하여 LiMn₂O₄ 리튬-망간 산화물에서 일정량의 망간이 지르코늄으로 치환되어 있는 LiZr_{0.0125}Mn_{1.975}O₄ 및 LiZr_{0.025}Mn_{1.95}O₄ 리튬-망간-지르코늄 산화물을 수득하였다.

[0053] 수득된 리튬-망간-지르코늄 산화물 분말의 X-선 회절 분석 결과, 도 1에 나타난 바와 같이, 미량의 ZrO₂ 상이 존재하지만 주상(主相)은 LiMn₂O₄ 형의 스피넬 상임을 확인하였다. 또한, 수득된 리튬-망간-지르코늄 산화물의 이론 밀도는 3.5 g/cm³ 정도로 조사되었는데, 이는 화학양론의(stoichiometric) 리튬-망간 산화물(LiMn₂O₄)의 이론 밀도(4.4 g/cm³)의 약 80% 수준에 해당하는 것으로서 기준에 보고된 여타 양극 활물질보다 높은 수준이었다.

[0054] **실시예 2: 레이저 국소증착에 의한 양극 박막의 제조**

[0055] 실시예 1에서 제조된 지르코늄 치환된 양극 활물질을 타겟으로 하여 레이저 국소증착에 의해 리튬 이차전지용 양극 박막을 하기와 같이 제조하였다.

[0057] 먼저, 진공 챔버(chamber) 속에서 상기 양극 활물질은 타겟 홀더(holder)에, 세척한 기판은 기판 홀더에 고정시켰다. 이때, 기판의 일부는 이후 전기화학 측정을 위한 전극 물림을 위해 마스크로 차폐하였고, 기판과 타겟 사이의 거리는 3 내지 5 cm를 유지하였다. 진공 챔버 내의 기저 압력(base pressure)은 1×10⁻⁵ Torr 이하로 유지하고, 기판 온도는 350 내지 550℃로, 작업 가스(산소)의 압력은 0.05 내지 0.25 Torr로 유지하였다. 248 nm 파장에서 20 ns 지속기간(duration)을 갖는 KrF 엑시머(excimer) 레이저를 사용하여 2 내지 5 mm²의 레이저 빔 크기, 1 내지 4 J/cm²의 PLD(pulsed laser deposition) 출력 밀도, 및 3 내지 10 Hz의 스팟(spot) 반복율로 30 내지 120분간 레이저를 조사하여 타겟의 구성성분인 Li, Zr, Mn, 및 O를 기판 위에 증착시켜 리튬 이차전지용 양극 박막을 제조하였다.

[0058] 도 1은 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질과, 이를 타겟으로 하여 기판 위에 레이저 국소증착으로 증착시켜 제조된 리튬 이차전지용 양극 박막을 X-선 회절분석(XRD)으로 분석한 결과이다. 도 1에서, (가)는 0.625% 지르코늄 치환된 양극 활물질 타겟을, (나)는 1.25% 지르코늄 치환된 양극 활물질 타겟을, (다)는 0.625% 지르코늄 치환된 양극 활물질을 200 mTorr 산소 분압 하에서 레이저 국소증착으로 증착시켜 형성된 양극 박막을, (라)는 0.625% 지르코늄 치환된 양극 활물질을 100 mTorr 산소 분압 하에서 레이저 국소증착으로 증착시켜 형성된 양극 박막을, (마)는 1.25% 지르코늄 치환된 양극 활물질을 200 mTorr 산소 분압 하에서 레이저 국소증착으로 증착시켜 형성된 양극 박막을, (바)는 1.25% 지르코늄 치환된 양극 활물질을 100 mTorr 산소 분압 하에서 레이저 국소증착으로 증착시켜 형성된 양극 박막을 나타낸다.

[0059] 도 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 지르코늄 치환된 양극 활물질 (가) 및 (나)에서는 미미한

ZrO₂ 상이 관찰되었으나, 상기 지르코늄 치환된 양극 활물질을 레이저 국소증착에 의해 양극 박막으로 증착시킨 결과, 모든 양극 박막 (다), (라), (마) 및 (바)에서 순수한 리튬-망간 산화물(LiMn₂O₄)로 증착된 양극 박막과 동일한 (111), (311), (222), (400)면의 회절피크가 검출되었고, 공간군(space group)이 Fd3m(입방정, no.227)으로 나타나 스피넬 구조를 가짐을 확인하였다.

[0060] 실시예 3: 리튬 이차전지의 제조

[0061] 실시예 2에서 0.1 내지 1 μm의 두께로 지르코늄 치환된 양극 활물질로 제조된 박막을 양극으로 사용하고, 음극으로는 리튬을, 전해질로는 리튬 헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluorophosphate, LiPF₆)를 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate)와 다이에틸카보네이트(diethyl carbonate)가 1:1의 부피비로 혼합된 유기용매에 용해시킨 액체를 사용한 리튬 이차전지를 제조하였으며, 제조된 리튬 이차전지에 대해 충방전 실험을 수행하였다.

[0062] 도 2a 및 2b는 컷-오프(cut-off) 전압을 3.0 V에서 4.5 V로 하였을 때 상기와 같이 제조된 리튬 이차전지의 충방전에 따른 전압에 있어서의 변화를 조사한 결과이다. 도 2a 및 2b에 나타난 바와 같이, 순수한 리튬-망간 산화물(LiMn₂O₄)로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지는 98.0 mAh/g의 초기 충방전 용량을 나타낸 반면, 본 발명에 따른 지르코늄이 치환된 리튬-망간 산화물(LiZr_{0.025}Mn_{1.95}O₄)로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지는 103.8 mAh/g의 초기 충방전 용량을 나타내었고, 이들은 각각 이론 용량의 68% 및 72% 수준이었다. 일반적으로 스피넬 구조의 리튬-망간 산화물 양극의 충방전 용량을 결정하는 가장 중요한 요인은 Mn³⁺ 이온의 양이다. 따라서 본 발명에 따른 화학식 1의 LiZr_{x/2}Mn_{2-x}O₄에서 x가 증가할수록, 즉 치환되는 지르코늄의 양이 증가할수록 망간의 양은 감소하여 초기 충방전 용량의 저하가 유발될 수 있다. 그러나 이와는 달리 상기에서 x가 증가함에도 불구하고 초기 방전용량이 증가한 이유는 망간 결핍 결정 구조에서 보다 많은 리튬이 양극 결정 구조 내에 탈리될 수 있기 때문이다.

[0063] 또한, 순수한 리튬-망간 산화물(LiMn₂O₄)로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지는 반복되는 충방전 주기 동안에 4.0 V와 4.2 V 영역에서 평탄역(plateau)이 관찰되지만(도 2a), 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질(LiZr_{0.025}Mn_{1.95}O₄)로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지는 상기 영역에서 평탄역이 관찰되지 않았다(도 2b). 이러한 평탄역의 발생은 단위 전지의 차원이 다른 입방정 사이에서 상전이 및 열적 폭주(thermal runaway)의 발생을 의미하는 것으로, 이는 반복적인 충방전 시 전지의 구조적 안정성을 저해하는 요인이 된다. 따라서 이러한 평탄역을 보이는 리튬 이차전지는 마이크로 전지소자에서 불안정한 구동 및 전기적 방전(breakdown) 현상을 유발할 수 있다. 그러나 본 발명에 따른 리튬 이차전지에서는 이러한 평탄역이 나타나지 않기 때문에 근본적으로 장기간의 우수한 충방전 안정성을 기대할 수 있다.

[0064] 도 3은 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지의 충방전에 따른 방전용량 변화를 조사한 결과이다. 상기 도 2a 및 2b의 결과는 도 3에서도 확인되는데, 순수한 리튬-망간 산화물(LiMn₂O₄)로 제조된 리튬 이차전지에 비해 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질(LiZr_{0.025}Mn_{1.95}O₄)로 제조된 리튬 이차전지가 훨씬 우수한 충방전 주기 효율을 나타냄을 확인하였다.

[0065] 구체적으로, 도 3에서 LiMn₂O₄는 1.8 C의 충방전 속도로, LiZr_{0.025}Mn_{1.95}O₄는 5.9 C의 충방전 속도로 충방전 주기 효율을 측정하였는데, 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질(LiZr_{0.025}Mn_{1.95}O₄)로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지는 5.9 C라는 매우 빠른 충방전 속도에서도 초기 용량의 감소가 없고, 200 주기 이상의 장기간의 충방전 주기 후에도 86%라는 높은 초기 용량의 유지 효율을 나타내었다. 순수한 LiMn₂O₄의 충방전 주기 효율이 낮은 이유는 순물질의 경우 충방전이 수행되는 동안 결정성의 무너짐으로 인한 변형과, 양극 표면에 두꺼운 Li 층이 형성되기 때문이다. 그러나 순수한 LiMn₂O₄에서 망간의 일부가 지르코늄으로 치환된 본 발명에 따른 양극 활물질 LiZr_{0.025}Mn_{1.95}O₄는 지르코늄으로의 치환으로 인해 망간이 불충분(deficient)한 상태가 되어 충방전 시 보다 많은 리튬 이온을 함유할 수 있고, 그로 인해 높은 전류밀도(5.9 C)에서도 보다 우수한 충방전 용량 및 주기 효율을 나타낼 수 있다.

[0066] 이상으로 본 발명 내용의 특정 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명

백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면의 간단한 설명

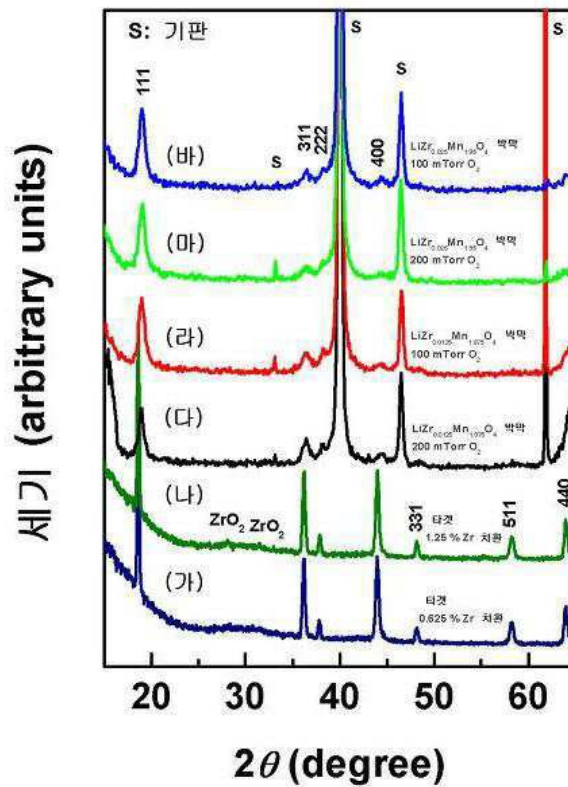
[0067] 도 1은 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질과, 이를 타겟으로 하여 기판 위에 레이저 국소증착으로 증착시켜 제조된 리튬 이차전지용 양극 박막을 X-선 회절분석(XRD)으로 분석한 결과이다.

[0068] 도 2a 및 2b는 각각 순수한 리튬-망간 산화물로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지와, 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지의 충방전에 따른 전압 변화를 조사한 결과이다.

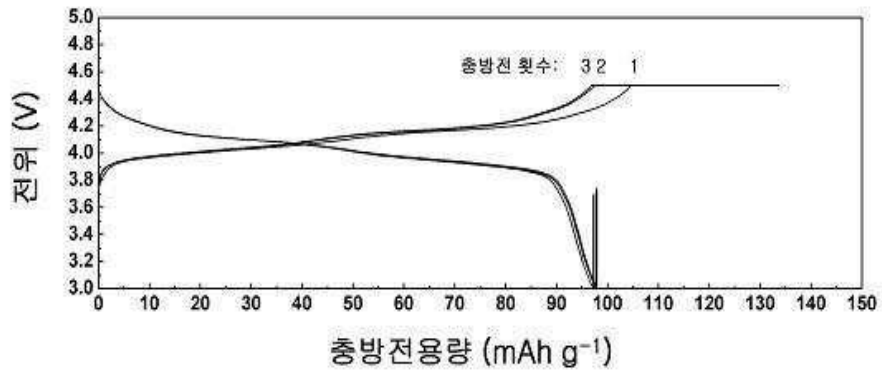
[0069] 도 3은 순수한 리튬-망간 산화물로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지와, 본 발명에 따른 지르코늄 치환된 양극 활물질로 제조된 양극 박막을 포함하는 리튬 이차전지의 충방전에 따른 방전용량 변화를 조사한 결과이다.

도면

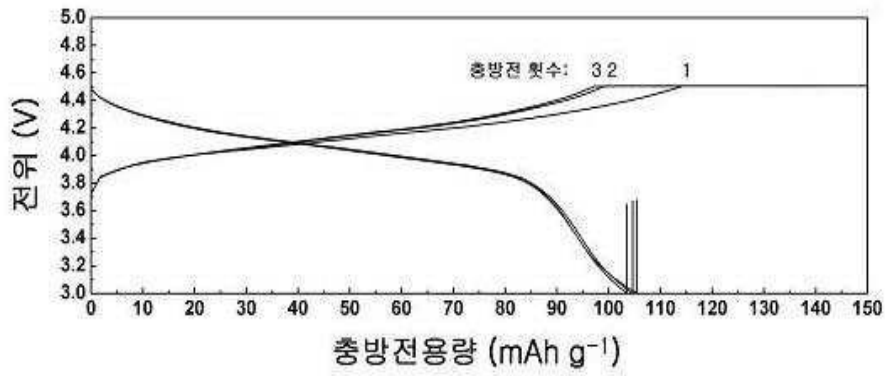
도면1



도면2a



도면2b



도면3

