



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0051779
(43) 공개일자 2012년05월22일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/131</i> (2010.01) <i>H01M 4/525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 10/05</i> (2010.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2012-7011698(분할)</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2004년08월05일
 심사청구일자 2012년05월04일</p> <p>(62) 원출원 특허 10-2006-7002617
 원출원일자(국제) 2004년08월05일
 심사청구일자 2008년03월19일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2012년05월04일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2004/011246</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2005/015663
 국제공개일자 2005년02월17일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2003-206878 2003년08월08일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 산요덴키가부시키키가이샤
 일본 오사카후 모리구치시 게이한 혼도오리 2초
 메 5반 5고</p> <p>(72) 발명자
 도데, 신고
 일본 652-0047 효고켄 고베시 효고꾸 시모사와도
 리 6-1-29-405
 기노시따, 아끼라
 일본 651-2116 효고켄 고베시 니시꾸 미나미베후
 1-21-1-202
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 주성민, 장수길</p> |
|--|--|

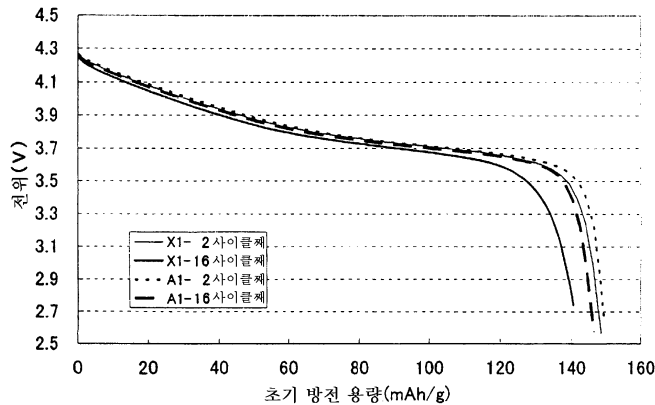
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **비수전해질 이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 전이 금속으로서 Ni 및 Mn을 적어도 함유하며, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 양극 활성 물질로서 사용한 비수전해질 이차 전지에 있어서, 전이 금속으로서 Ni 및 Mn을 적어도 함유하고, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물에 지르코늄을 추가로 함유시킨 것을 양극 활성 물질로서 사용하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

후지모토, 히로유키

일본 653-0014 효고켄 고베시 나가따꾸 미꾸라도
리 2-13-1-108

다카하시, 야스후미

일본 651-2273 효고켄 고베시 니시꾸 고우지다이
3-32-3-109

나카네, 이꾸로

일본 654-0152 효고켄 고베시 수마꾸 히가시오찌
아이 3-28-2

후지타니, 신

일본 651-2109 효고켄 고베시 니시꾸 쯤카이미나
미마찌 2-12-15-406

특허청구의 범위

청구항 1

양극 활성 물질을 포함하는 양극과 음극 활성 물질을 포함하는 음극과 비수전해질을 구비한 비수전해질 이차 전지이며,

상기 양극 활성 물질은 전이 금속으로서 Ni, Mn 및 Co를 적어도 함유하고, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물이며, 지르코늄을 전이 금속의 합계량에 대하여 0.1 몰% 이상, 5 몰% 이하로 더 함유하고, 전지를 만충전한 상태일 때의 양극의 전위가 4.3 V(vs. Li/Li⁺) 이상이 되는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 전지를 만충전한 상태일 때의 양극의 전위가 4.5 V(vs. Li/Li⁺) 이상이 되는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 음극 활성 물질이 탄소 재료이며, 4.4V 이상의 충전 종지전압에서 충전되도록 설계되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 양극 및 상기 음극의 대향하는 부분의 용량비 (음극/양극)가 1.0 내지 1.3의 범위 내인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물이 화학식: Li_aMn_xNi_yCo_zO₂(a, x, y 및 z는 0 ≤ a ≤ 1.2, x+y+z=1, 0 < x ≤ 0.5, 0 < y ≤ 0.5 및 z > 0을 만족함)로 표시되는 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물의 니켈량과 망간량이 실질적으로 동일한 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 양극 활성 물질의 비표면적이 0.1 내지 2.0 m²/g인 것을 특징으로 하는 비수전해질 이차 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수전해질 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 금속 리튬, 리튬 이온을 흡장·방출할 수 있는 합금 또는 탄소 재료 등을 음극 활성 물질로 하고, 화학식: LiMO₂(M은 전이 금속)로 표시되는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 양극 활성 물질로 하는 비수전해질 이차 전지가 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서 주목받고 있다.

[0003] 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물의 예로는, 리튬코발트 산화물(LiCoO₂)을 대표적인 것으로서 들 수 있고, 이

미 비수전해질 이차 전지의 양극 활성 물질로서 실용화되어 있다.

- [0004] 그러나, 전이 금속으로서 Mn을 포함하는 것이나 Ni를 포함하는 것도 검토되고 있으며, Mn, Ni 및 Co를 모두 포함하는 재료도 왕성하게 검토가 이루어지고 있다(예를 들면, 특허 문헌 1, 특허 문헌 2, 비특허 문헌 1 등).
- [0005] 또한, Mn, Ni 및 Co를 포함하는 리튬 전이 금속 산화물 중에서, Mn과 Ni의 조성이 동일한 화학식: $\text{LiMn}_x\text{Ni}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{O}_2$ 로 표시되는 재료가 충전 상태(높은 산화 상태)에서도 특이적으로 높은 열적 안정성을 나타내는 것이 보고되어 있다(비특허 문헌 2 등).
- [0006] 또한, Ni와 Mn이 실질적으로 동일한 복합 산화물이 LiCoO_2 와 동등한 4 V 근방의 전압을 가지며, 고용량에서 우수한 충방전 효율을 나타내는 것이 보고되어 있다(특허 문헌 3).
- [0007] 이러한 Mn과 Ni와 Co를 포함하고, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물(예를 들면, 화학식: $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_b\text{Co}_{(1-2b)}\text{O}_2$ ($0 \leq a \leq 1.2$, $0 < b \leq 0.5$)를 주재료(50 중량% 이상)로 하는 양극을 사용한 전지는, 충전시 높은 열적 안정성을 갖기 때문에 전지의 신뢰성이 비약적으로 향상하는 것을 기대할 수 있다. 또한, 이러한 Mn과 Ni와 Co를 포함하고, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물은, 그 높은 구조 안정성으로부터 현상의 충전 전압보다 높게 설정하여도(양극의 전위에서 4.5 V(vs. Li/Li^+) 이상), 현재 사용되고 있는 LiCoO_2 등 보다 양호한 사이클 특성을 나타내는 것이 보고되어 있다(비특허 문헌 3).
- [0008] 현재, 리튬 전이 금속 복합 산화물(예를 들면, LiCoO_2)을 양극에서 사용하고, 음극에 탄소 재료를 사용하는 비수전해질 이차 전지에서 그 충전 종지 전압은 일반적으로 4.1 내지 4.2 V로 되어 있지만, 이 경우 양극은 이론 용량에 대해서 50 내지 60 %만 이용되고 있다. 따라서, Mn과 Ni와 Co를 포함하고, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 사용하면, 충전 전압을 높게 설정하여도 열적 안정성을 크게 저하시키지 않고, 양극의 용량을 이론 용량에 대하여 70 % 이상 이용하는 것도 가능하며, 전지의 고용량화 및 고에너지 밀도화가 가능해진다.
- [0009] 특허 문헌 1: 일본 특허 제2561556호 공보
- [0010] 특허 문헌 2: 일본 특허 제3244314호 공보
- [0011] 특허 문헌 3: 일본 특허 공개 제2002-42813호 공보
- [0012] 특허 문헌 4: 일본 특허 제2855877호 공보
- [0013] 비특허 문헌 1: Journal of Power Sources 90(2000) 176-181
- [0014] 비특허 문헌 2: Electrochemical and Solid-State Letters, 4(12) A200-A203(2001)
- [0015] 비특허 문헌 3: Chemistry Letters, 2001, P.642-643

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 그러나, Mn과 Ni와 Co를 포함하고, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 양극 활성 물질로서 사용한 경우에도, 여전히 충방전 사이클에 수반되는 방전 전압 및 방전 용량의 저하가 나타난다. 특히, 양극의 충전 전위가 4.5 V(vs. Li/Li^+) 이상이 되는 높은 전위의 충전 상태에서는 충방전 사이클 후의 방전 전압 및 방전 용량의 저하가 크고, 에너지 밀도의 저하가 문제가 되어 있었다. 즉, 전지의 충방전 사이클 특성, 특히 만충전 상태에서의 양극의 전위가 4.5 V(vs. Li/Li^+) 이상이 되는 전지(예를 들면, 음극의 충전 전위가 0.1 V(vs. Li/Li^+)인 탄소 음극을 사용하는 경우이면, 충전 전압이 4.4 V 이상이 되는 전지)의 충방전 사이클 특성에 문제가 있었다.
- [0017] 본 발명의 목적은 전이 금속으로서 Ni 및 Mn을 적어도 함유하고, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 양극 활성 물질로서 포함하는 양극을 사용한 비수전해질 이차 전지에서, 충방전 사이클에서의 방전 전압 및 용량의 저하를 억제할 수 있고, 사이클 특성을 높일 수 있는 비수전해질 이차 전지를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명의 비수전해질 이차 전지는 양극 활성 물질을 포함하는 양극과, 음극 활성 물질을 포함하는 음극과, 비수전해질을 구비하고, 양극 활성 물질이 전이 금속으로서 Ni 및 Mn을 적어도 함유하며, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물이고, 지르코늄을 더욱 함유하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명에서는 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물에 지르코늄이 포함됨으로써, 충방전 사이클에서의 방전 전압 및 용량의 저하를 억제할 수 있다. 그 이유의 상세한 것에 대해서는 명백하지 않지만, 후술하는 바와 같이 충방전 사이클 후의 양극 및 음극을 해석한 결과, 이하의 것을 알 수 있었다.
- [0020] (1) 지르코늄(Zr)을 포함하지 않는 리튬 전이 금속 복합 산화물의 경우, 사이클 전후의 XRD 패턴을 조사한 결과, 둘의 차이는 거의 인정되지 않았다.
- [0021] (2) 충방전 사이클 후의 음극의 표면에 석출(또는 퇴적)된 망간량을 조사한 결과, 지르코늄(Zr)을 포함하지 않는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 양극 활성 물질로 한 전지에서는 지르코늄(Zr)을 포함하는 본 발명의 경우에 비해 다량의 망간이 음극의 표면 상에 석출(퇴적)되어 있었다.
- [0022] 상기한 바와 같이, 지르코늄을 포함하지 않는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 양극 활성 물질로서 사용한 전지의 충방전 사이클에 의한 특성 저하는 양극 활성 물질의 구조의 붕괴가 아닌, 양극 활성 물질의 표면으로부터 망간이 용해된 것에 의한 것으로 생각된다. 결과적으로, 양극-전해질 계면의 저항이 상승하고, 방전 전압 및 방전 용량이 저하한 것으로 생각된다. 본 발명에 따라, 지르코늄을 상기 리튬 전이 금속 복합 산화물에 첨가한 것을 양극 활성 물질로서 사용함으로써, 양극 활성 물질의 표면으로부터의 망간의 용해가 억제되고, 그 결과 양극-전해질 계면의 저항의 상승을 억제할 수 있으며, 방전 전압 및 방전 용량의 저하를 억제할 수 있을 것으로 생각된다.
- [0023] 충방전 사이클에 대한 지르코늄 첨가의 효과는 양극의 전위가 4.3 V(vs. Li/Li⁺)의 충전 상태에서도 확인되지만, 4.5 V(vs. Li/Li⁺) 이상의 높은 전위의 충전 상태인 경우, 특히 방전 전위의 저하 억제의 효과가 커진다.
- [0024] 특허 문헌 4에서는 LiCoO₂에 지르코늄을 첨가하는 것이 제안되어 있지만, 단락 번호 [0008] 에 기재되어 있는 바와 같이, 그 작용 효과는 LiCoO₂ 입자의 표면이 산화지르코늄 또는 리튬과 지르코늄의 복합 산화물 Li₂ZrO₃에 의해 덮여짐으로써 안정화되기 때문에, 전해액의 분해나 결정 파괴가 발생하지 않는 것이고, 본 발명과는 전혀 다른 작용 효과인 것으로 생각된다.
- [0025] 본 발명에서, 양극 활성 물질 중에 포함되는 지르코늄의 양은 리튬 전이 금속 복합 산화물 중 전이 금속의 합계량에 대하여, 0.1 몰% 이상, 5 몰% 이하인 것이 바람직하다. 지르코늄의 양이 지나치게 적으면 사이클 특성을 높이는 본 발명의 효과가 충분히 얻어지지 않고, 한편 지르코늄의 양이 지나치게 많으면 양극의 방전 특성에 악영향을 미칠 우려가 있다.
- [0026] 본 발명에서 사용하는 음극 활성 물질로는, 비수전해질 이차 전지에 사용할 수 있는 음극 활성 물질이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 흑연 등의 탄소 재료, 실리콘, 알루미늄, 주석 등의 리튬과 합금화하는 재료, 티탄산리튬 등을 사용할 수 있다. 예를 들면, 음극의 충전 전위가 0.1 V(vs. Li/Li⁺)인 탄소 재료를 음극 활성 물질로서 사용한 경우, 만충전 상태에서의 양극의 전위를 4.5 V(vs. Li/Li⁺) 이상으로 하면, 충전 중지 전압은 4.4 V 이상이 된다. 본 발명에서의 한정된 국면에서의 비수전해질 이차 전지는 이와 같은 이차 전지이다.
- [0027] 즉, 본 발명에 따른 한정된 국면에 따른 비수전해질 이차 전지는 양극 활성 물질을 포함하는 양극과, 음극 활성 물질로서 탄소 재료를 포함하는 음극과, 비수전해질을 구비하고, 4.4 V 이상의 충전 중지 전압으로 충전되도록 설계된 비수전해질 이차 전지이고, 양극 활성 물질이 전이 금속으로서 Ni 및 Mn을 적어도 함유하며, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물이고, 지르코늄을 더욱 함유하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 본 발명에서, 양극 및 음극의 대향하는 부분의 용량비(음극/양극)는 1.0 내지 1.3의 범위 내가 되도록 설계되는 것이 바람직하다. 이 용량비가 1.0보다 작아지면, 음극의 표면에 금속 리튬이 석출되고, 전지의 사이클 특성이나 안전성이 현저히 저하하는 경우가 있다. 또한, 용량비가 1.3을 초과하면, 반응에 관여하지 않는 여분의 음극이 증가하기 때문에 전지의 에너지 밀도가 저하한다.

- [0029] 본 발명에서는, 상술한 바와 같이 충전 상태에서의 양극의 전위는 4.5 V(vs. Li/Li⁺) 이상인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 충전 상태에서의 양극의 전위는 4.5 내지 5.2 V(vs. Li/Li⁺)이다. 양극의 전위가 5.2 V(vs. Li/Li⁺)를 초과하는 영역까지 충전하면, 활성 물질 중 리튬의 이탈 반응보다도 전극 표면에서의 전해액의 분해 반응이 현저하게 되기 때문에 바람직하지 않은 경우가 있다.
- [0030] 본 발명에서, 지르코늄을 함유하는 리튬 전이 금속 복합 산화물로는 화학식: Li_aMn_xNi_yCo_zO₂(a, x, y 및 z는 0 ≤ a ≤ 1.2, x+y+z=1, 0 < x ≤ 0.5, 0 < y ≤ 0.5 및 z ≥ 0을 만족함)로 표시되는 것이 바람직하다.
- [0031] 또한, 본 발명에서는 리튬 전이 금속 복합 산화물 중에 Ni와 Mn이 실질적으로 동일한 몰량 함유되어 있는 것이 바람직하다. 실질적으로 동일한 몰량이란 상기한 화학식에서 x 및 y가 하기 수학적 1, 2를 만족한다는 의미이다.
- [0032] [수학적 1]
- [0033] $0.45 \leq x/(x+y) \leq 0.55$
- [0034] [수학적 2]
- [0035] $0.45 \leq y/(x+y) \leq 0.55$
- [0036] 니켈은 용량은 크지만 충전시 열적 안정성이 낮다는 성질을 갖고, 망간은 용량은 작지만 충전시 열적 안정성이 높다는 성질을 갖고 있다. 따라서, 이들 원소가 실질적으로 동일한 몰량 포함됨으로써, 이들 특성을 균형 있게 구비할 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 양극 활성 물질의 비표면적은 0.1 내지 2.0 m²/g의 범위인 것이 바람직하다. 이러한 범위 내로 함으로써, 높은 전위에서의 양극 활성 물질과 전해액과의 반응을 억제할 수 있다.
- [0038] 본 발명에서는, 양극에 도전제를 함유시킬 수 있다. 도전제로서 탄소 재료가 포함되는 경우에는 상기 탄소 재료의 함유량이 양극 활성 물질과 도전제와 결합제의 합계에 대하여 5 중량% 이하인 것이 바람직하다. 양극이 높은 전위가 된 경우, 도전제로서의 탄소 재료의 표면에서 전해액의 산화 분해가 가장 진행되기 쉬워진다. 이 때문에, 도전제로서의 탄소 재료는 상기한 범위 내로 하는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명에서 사용하는 비수전해질의 용매로는 종래부터 비수전해질 이차 전지의 전해질의 용매로서 사용되고 있는 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트의 혼합 용매가 특히 바람직하게 사용된다. 환상 카르보네이트로는 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, 비닐렌카르보네이트 등을 들 수 있다. 쇄상 카르보네이트로는 디메틸카르보네이트, 메틸에틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등을 들 수 있다.
- [0040] 일반적으로, 환상 카르보네이트는 높은 전위에서 분해를 일으키기 쉽기 때문에, 용매 중의 환상 카르보네이트의 함유 비율은 10 내지 50 부피%의 범위 내인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 내지 30 부피%의 범위 내이다.
- [0041] 본 발명에서의 비수전해질의 용질로는, 비수전해질 이차 전지에서 일반적으로 용질로서 사용되는 리튬염을 사용할 수 있다. 이러한 리튬염으로는 LiPF₆, LiBF₄, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂), LiC(CF₃SO₂)₃, LiC(C₂F₅SO₂)₃, LiAsF₆, LiClO₄, Li₂B₁₀Cl₁₀, Li₂B₁₂Cl₁₂ 등 및 이들의 혼합물이 예시된다. 이들 중에서도, LiPF₆(헥사플루오로인산리튬)이 바람직하게 사용된다. 높은 충전 전압에서 충전하는 경우, 양극의 집전체인 알루미늄이 용해되기 쉬워지지만, LiPF₆의 존재하에서는 LiPF₆이 분해됨으로써, 알루미늄 표면에 피막이 형성되고, 이 피막에 의해서 알루미늄의 용해를 억제할 수 있다. 따라서, 리튬염으로는 LiPF₆을 사용하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따르면, 전이 금속으로서 Ni 및 Mn을 적어도 함유하며, 층상 구조를 갖는 리튬 전이 금속 복합 산화물을 사용한 비수전해질 이차 전지에서, 충방전 사이클에서의 방전 전압 및 용량의 저하를 억제할 수 있고, 사이클 특성을 높일 수 있다. 특히, 만충전한 상태에서의 양극의 전위가 4.5 V(vs. Li/Li⁺) 이상으로 했을

때에 큰 특성 개선의 효과가 얻어진다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1은 4.3 V(vs. Li/Li⁺)의 충전 전위에서 중지했을 때의 실시예 1의 전지 A1 및 비교예 1의 전지 X1의 2사이클째 및 16사이클째의 충전곡선을 도시한 도면이다.
- 도 2는 4.3 V(vs. Li/Li⁺)의 충전 전위에서 중지했을 때의 실시예 2의 전지 A2 및 비교예 1의 전지 X1의 2사이클째 및 16사이클째의 충전곡선을 도시한 도면이다.
- 도 3은 4.6 V(vs. Li/Li⁺)의 충전 전위에서 중지했을 때의 실시예 3의 전지 A3 및 비교예 2의 전지 X2의 2사이클째 및 16사이클째의 충전곡선을 도시한 도면이다.
- 도 4는 4.6 V(vs. Li/Li⁺)의 충전 전위에서 중지했을 때의 실시예 4의 전지 A4 및 비교예 2의 전지 X2의 2사이클째 및 16사이클째의 충전곡선을 도시한 도면이다.
- 도 5는 비교예 3의 전지 X3의 양극 활성 물질의 충전 사이클 시험 전후에서의 X선 회절 패턴을 도시한 도면이다.
- 도 6은 3전극식 비커셀의 개략 구성도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이하의 실시예에 어떤식으로든 한정되는 것은 아니고, 그 요지를 변경하지 않는 범위에서 적절하게 변경하여 실시하는 것이 가능하다.

[0045] <실험 1>

[0046] (실시예 1)

[0047] [양극 활성 물질의 제조]

[0048] LiOH와, Mn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}(OH)₂로 표시되는 공침 수산화물을 Li와 전이 금속 전체의 몰비가 1:1이 되도록 이시카와식 분쇄 막자 사발로 혼합한 후, 산화지르코늄(IV)을 LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O₂ 중 전이 금속의 함계에 대하여 지르코늄으로서 0.5 몰%가 되도록 첨가하고, 공기 분위기 중에서 1000 °C에서 20 시간 동안 열 처리한 후 분쇄하고, 평균 입径이 약 10 μm인 LiMn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}O₂로 표시되는 리튬 전이 금속 복합 산화물에 지르코늄을 첨가한 양극 활성 물질을 얻었다. 얻어진 양극 활성 물질의 BET 비표면적은 0.67 m²/g이었다.

[0049] [작용극의 제조]

[0050] 상기한 바와 같이 하여 얻어진 양극 활성 물질에 도전제로서의 탄소와, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴과, 분산 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈을 활성 물질과 도전제와 결합제의 중량비가 90:5:5의 비율이 되도록 첨가한 후에 혼련하여 양극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체로서의 알루미늄박 상에 도포한 후, 건조하고, 그 후 압연 롤러를 사용하여 압연하고, 집전 탭을 부착하여 작용극으로 하였다.

[0051] [전해액의 제조]

[0052] 에틸렌카르보네이트(EC)와 에틸메틸카르보네이트(EMC)를 부피비 3:7로 혼합한 용매에 헥사플루오로 인산리튬(LiPF₆)을 농도가 1 몰/ℓ 가 되도록 용해하여 전해액을 제조하였다.

[0053] [3전극식 비커셀의 제조]

[0054] 아르곤 분위기의 글로브 박스 중에서, 도 6에 도시하는 3전극식 비커셀을 제조하였다. 용기 내에는 전해액(4)이 포함되어 있고, 전해액(4) 중에 작용극(1), 대극(2) 및 참조극(3)이 침지되어 있다. 대극(2) 및 참조극(3)으로는 리튬 금속을 사용하였다.

[0055] [초기 충전 특성 평가]

[0056] 제조한 3전극식 비커셀을 실온에서 0.75 mA/cm²(약 0.3 C)의 정전류에서, 작용극의 전위가 4.3 V(vs. Li/Li⁺)에 도달할 때까지 충전하고, 추가로 0.25 mA/cm²(약 0.1 C)의 정전류에서, 전위가 4.3 V(vs. Li/Li⁺)에 도달

할 때까지 충전한 후, 0.75 mA/cm²(약 0.3 C)의 정전류에서, 전위가 2.75 V(vs. Li/Li⁺)에 도달할 때까지 방전함으로써 초기의 충방전 특성을 평가하였다.

[0057] [충방전 사이클 특성의 평가]

[0058] 초기 충방전 사이클 특성을 평가한 후, 실온에서 초기 충방전 특성의 평가와 동일한 조건으로 충방전을 15사이클 행하고, 16사이클에서의 용량 유지율을 하기 수학적 식 3으로 구하였다. 또한, 1사이클째의 방전 곡선과 16사이클째의 방전 곡선을 비교하고, 방전 개시시 전위의 저하를 구하였다.

[0059] [수학적 식 3]

[0060] 용량 유지율(%)=(16사이클째의 방전 용량)÷(1사이클째의 방전 용량)×100

[0061] (실시예 2)

[0062] 양극 활성 물질의 제조에서, 지르코늄의 양을 리튬 전이 금속 복합 산화물 중 전이 금속의 합계에 대하여 1.0 몰%가 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 3전극식 비커셀을 제조하였다. 또한, 얻어진 양극 활성 물질의 BET 비표면적은 0.64 m²/g이었다. 초기 충방전 특성 및 충방전 사이클 특성은 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다.

[0063] (실시예 3)

[0064] 실시예 1과 동일하게 하여 3전극식 비커셀을 제조하였다. 초기 충방전 특성 및 충방전 사이클 특성의 평가에서, 작용극의 충전 전위를 4.6 V(vs. Li/Li⁺)로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다.

[0065] (실시예 4)

[0066] 실시예 2와 동일하게 하여 3전극식 비커셀을 제조하였다. 초기 충방전 특성 및 충방전 사이클 특성의 평가에서, 작용극의 충전 전위를 4.6 V(vs. Li/Li⁺)로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다.

[0067] (비교예 1)

[0068] 양극 활성 물질의 제조에서, LiOH와 Mn_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.34}(OH)₂로 표시되는 공침 수산화물을 Li와 전이 금속 전체의 몰비가 1:1이 되도록 하여 이시카와식 분쇄 막자사발로 혼합하고, 이것을 그대로 열 처리한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 3전극식 비커셀을 제조하고, 실시예 1과 동일하게 하여 초기 충방전 특성 및 충방전 사이클 특성을 평가하였다.

[0069] (비교예 2)

[0070] 비교예 1과 동일하게 하여 3전극식 비커셀을 제조하였다. 초기 충방전 특성 및 충방전 사이클 특성의 평가에서, 작용극의 충전 전위를 4.6 V(vs. Li/Li⁺)로 한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 평가하였다.

[0071] 상기한 실시예 1 내지 4(비커셀 A1 내지 A4) 및 비교예 1 및 2(비커셀 X1 및 X2)의 평가 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또한, 표 1에는 사용한 양극 활성 물질의 BET 비표면적도 함께 나타낸다.

표 1

	셀	활성 물질 중 Zr 함유량 (몰%)	충전 중지 전위 (V vs. Li/Li ⁺)	비표면적 (m ² /g)	초기 충방전 효율 (%)	방전 용량 (mAh/g)
비교예 1	X1	0	4.3	0.67	84.5	149.0
실시예 1	A1	0.5		0.67	85.0	149.4
실시예 2	A2	1.0	4.6	0.63	85.6	150.8
비교예 2	X2	0		0.67	84.5	186.8
실시예 3	A3	0.5		0.67	85.1	186.7
실시예 4	A4	1.0		0.63	84.9	187.4

[0072]

표 2

	셀	활성 물질 중 Zr 함유량 (몰%)	충전 중지 전위 (V(vs. Li/Li ⁺))	사이클 전후에서의 방전 개시 전위 저하값 (mV)	용량 유지율 (%)
비교예 1	X1	0	4.3	56	94.5
실시예 1	A1	0.5		15	97.7
실시예 2	A2	1.0		14	97.1
비교예 2	X2	0	4.6	156	89.2
실시예 3	A3	0.5		55	93.1
실시예 4	A4	1.0		64	92.5

[0073]

[0074]

표 2로부터 명백한 바와 같이, 지르코늄을 첨가함으로써, 충방전 사이클에서의 용량 유지율이 향상되고, 방전 개시 전위의 저하가 억제되어 있다.

[0075]

도 1은 실시예 1의 전지 A1과 비교예 1의 전지 X1의 2사이클째 및 16사이클째의 충방전 곡선을 나타내고 있고, 도 2는 실시예 2의 전지 A2와 비교예 1의 X1의 2사이클째 및 16사이클째의 충방전 곡선을 나타내고 있다. 도 1 및 도 2에서, 충전 중지 전위는 4.3 V(vs. Li/Li⁺)이다.

[0076]

도 3은 실시예 3의 전지 A3과 비교예 2의 전지 X2의 2사이클째 및 16사이클째의 충방전 곡선을 나타내고 있고, 도 4는 실시예 4의 전지 A4와 비교예 2의 전지 X2의 2사이클째 및 16사이클째의 충방전 곡선을 나타내고 있다. 도 3 및 도 4에서, 충전 중지 전위는 4.6 V(vs. Li/Li⁺)이다.

[0077]

도 1과 도 3 및 도 2와 도 4를 비교함으로써, 충전 중지 전위를 4.6 V(vs. Li/Li⁺)로 한 것이 충방전 사이클 특성의 개선 효과가 크다는 것을 알 수 있다. 또한, 이것은 표 2로부터도 명백하다.

[0078]

<실험 2>

[0079]

(실시예 5)

[0080]

[양극의 제조]

[0081]

실시예 2에서 제조한 양극 활성 물질과, 도전체로서의 탄소와, 결합체로서의 폴리불화비닐리덴과, 분산 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈을 활성 물질과 도전체와 결합체의 중량비가 90:5:5의 비율이 되도록 하여 첨가한 후 혼련하여 양극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체로서의 알루미늄박 상에 도포한 후, 건조하고, 그 후 압연 롤러를 사용하여 압연하고, 집전탭을 부착함으로써 양극을 제조하였다.

[0082]

[음극의 제조]

[0083]

증점제인 카르복시메틸셀룰로오스를 물에 용해시킨 수용액에 음극 활성 물질로서의 인조 흑연과, 결합체로서의 스티렌-부타디엔 고무를 활성 물질과 결합체의 중량비가 95:3:2의 비율이 되도록 하여 첨가한 후 혼련하여 음극 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 집전체로서의 동박 상에 도포한 후, 건조하고, 그 후 압연 롤러를 사용하여 압연하고, 집전탭을 부착함으로써 음극을 제조하였다.

[0084]

[전해액의 제조]

[0085]

에틸렌카르보네이트(EC)와 에틸메틸카르보네이트(EMC)를 부피비 3:7로 혼합한 용매에 대하여 LiPF₆을 농도가 1 몰/ℓ 가 되도록 용해하여 전해액을 제조하였다.

[0086]

[전지의 제조]

[0087]

양극 및 음극을 격리판을 개재하여 대향하도록 권취하여 권취체를 제조하고, 아르곤 분위기하의 글로브 박스 중에서 권취체를 전해액과 함께 알루미늄 라미네이트에 봉입함으로써, 전지 규격 크기로서 두께 3.6 mm×폭 3.5 cm×길이 6.2 cm의 비수전해질 이차 전지 A5를 얻었다. 또한, 양극 및 음극의 대향 용량비는 1.15였다.

[0088]

(비교예 3)

[0089]

비교예 1에서 사용한 양극 활성 물질을 사용한 것 이외에는, 실시예 5와 동일하게 하여 전지 X3을 제조하여 평가하였다.

[0090] [전지의 초기 충방전 특성의 평가]

[0091] 제조한 비수전해질 이차 전지를 실온에서 650 mA(약 1 C)의 정전류에서, 전압이 4.5 V에 도달할 때까지 충전하고, 추가로 4.5 V의 정전압으로 전류값이 32 mA(약 0.05 C)가 될 때까지 충전한 후, 650 mA의 정전류에서 전압이 2.75 V에 도달할 때까지 방전함으로써, 전지의 방전 용량(mAh)을 측정하였다.

[0092] [충방전 사이클 특성의 평가]

[0093] 상기 전지의 초기 충방전 특성을 평가한 후, 동일한 조건에서 충방전 사이클시험을 행하고, 50사이클째에서의 용량 유지율과 방전 개시 전압의 변화를 구하고, 결과를 하기 표 3에 나타내었다. 또한, 용량 유지율은 하기 수학적 식 4에 의해 산출하였다.

[0094] [수학적 식 4]

[0095] 용량 유지율(%)=(50 사이클째의 방전 용량)÷(1사이클째의 방전 용량)×100

표 3

	셀	충전 전압 (V)	활성 물질 중 Zr 함유량 (wt%)	초기 방전 용량 (mAh)	초기 충방전 효율 (%)	50 사이클 후 용량 유지율 (%)	사이클 전후에서의 방전 개시 전압 저하값 (mV)
실시예 5	A5	4.5	1.0	642.7	82.1	92.2	67
비교예 3	X3	4.5	0	629.7	83.0	91.3	95

[0096]

[0097] 표 3으로부터 명백한 바와 같이, 지르코늄을 첨가한 본 발명에 따른 실시예 5의 전지 A5는 지르코늄을 첨가하지 않은 비교예 3의 전지 X3보다도 50사이클 후의 용량 유지율 및 사이클 후의 방전 개시 전압의 저하가 개선되어 있는 것을 알 수 있다.

[0098] <실험 3>

[0099] 여기서 리튬 전이 금속 복합 산화물의 충방전 사이클에 의한 방전 전압의 저하 및 방전 용량의 저하의 요인 및 지르코늄을 함유시키는 것에 의한 작용 효과를 조사하기 때문에 이하의 실험을 행하였다.

[0100] (1) 충방전 사이클 전후에서의 양극 활성 물질의 XRD 패턴의 측정

[0101] 비교예 3의 전지 X3에 대해서, 충방전 사이클을 행하는 전 및 사이클 후의 양극을 회수하고, CuK α 를 선원으로 하는 X선 회절(XRD) 패턴을 측정하였다. 그 결과를 도 5에 도시한다. 또한, 격자 상수와 가우스법을 이용하여 반가폭을 산출하였다. 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

표 4

	전지	충방전 사이클	반가폭 (deg)		
			003 면	104 면	110 면
비교예 3	X3	사이클 전	0.1423	0.2244	0.2555
	X3	사이클 후	0.1539	0.2444	0.3006

[0102]

[0103] 도 5로부터 명백한 바와 같이, 충방전 사이클 전후의 전지의 양극 활성 물질의 X선 회절 패턴에서 큰 차이는 인정되지 않았다. 또한, 표 4로부터 명백한 바와 같이 사이클 전후의 전지의 양극 활성 물질의 반가폭에서도 큰 차이는 인정되지 않았다. 이것으로부터, 사이클 후의 전지의 양극 활성 물질에서, 결정 구조의 붕괴 등은 발생하지 않은 것으로 생각된다.

[0104] (2) 사이클 후의 전지의 음극 상의 망간 석출량의 평가

[0105] 실시예 5의 전지 A5 및 비교예 3의 전지 X3을 충방전 사이클 후, 해체하여 음극을 회수하고, 로듐을 선원으로 하는 형광 X선 분석에 의해 음극 표면의 망간의 석출량을 측정하였다. 검출 범위는 0 내지 40 keV이다. 결과를 하기 표 5에 나타낸다.

표 5

	활성 물질 중 Zr 함유량 (물%)	음극상에의 Mn 석출량 (cps/ μ A)
실시에 5	1.0	1.901
비교예 3	0	2.262

[0106]

[0107]

[0108]

표 5로부터 명백한 바와 같이, 지르코늄을 첨가한 실시예 5의 전지 A5에서는 충방전 사이클 후에 음극 표면에 석출되는 망간의 양이 지르코늄을 포함하지 않는 비교예 3의 전지 X3보다도 10 % 이상 적어지고 있는 것을 알 수 있다.

이상의 점으로부터, 리튬 전이 금속 복합 산화물의 충방전 사이클에 의한 방전 전압의 저하와 방전 용량의 저하 요인은 충방전 사이클에 의한 양극 활성 물질의 결정 구조의 붕괴가 아닌, 충방전 사이클에 의한 양극 활성 물질로부터의 망간의 용출 및 이것에 기인하는 양극-전해액 계면의 저항의 증가인 것으로 생각된다. 본 발명에 따라, 리튬 전이 금속 복합 산화물에 지르코늄을 함유시킨 양극 활성 물질을 사용함으로써, 양극 활성 물질로부터의 망간의 용출이 억제되고, 충방전 사이클에 의한 방전 전압의 저하 및 용량의 저하가 억제되는 것으로 생각된다.

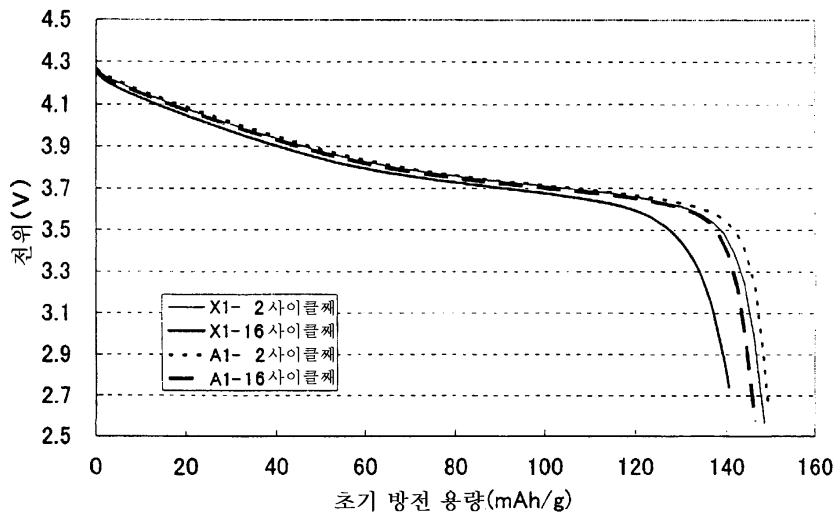
부호의 설명

[0109]

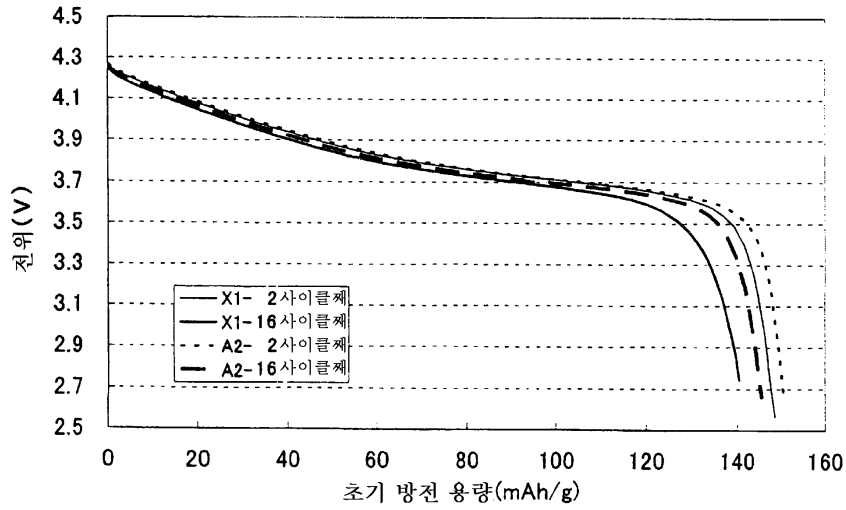
- 1 작용극
- 2 대극(對極)
- 3 참조극
- 4 전해액

도면

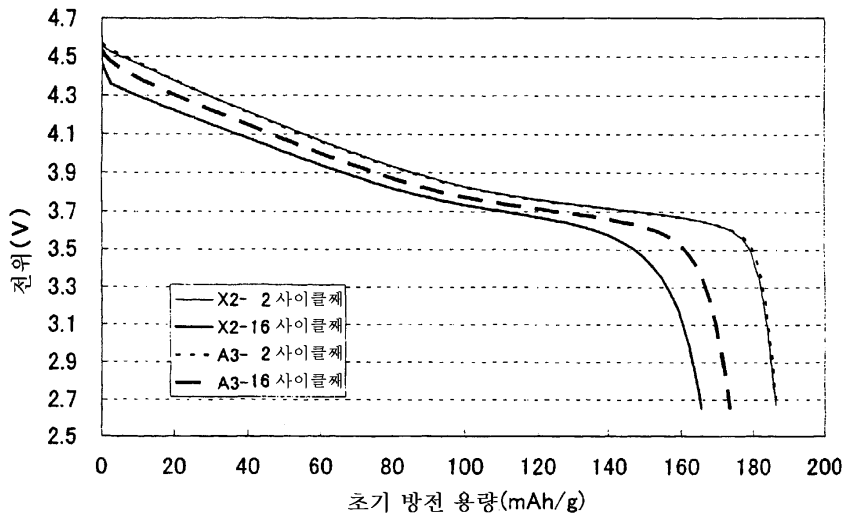
도면1



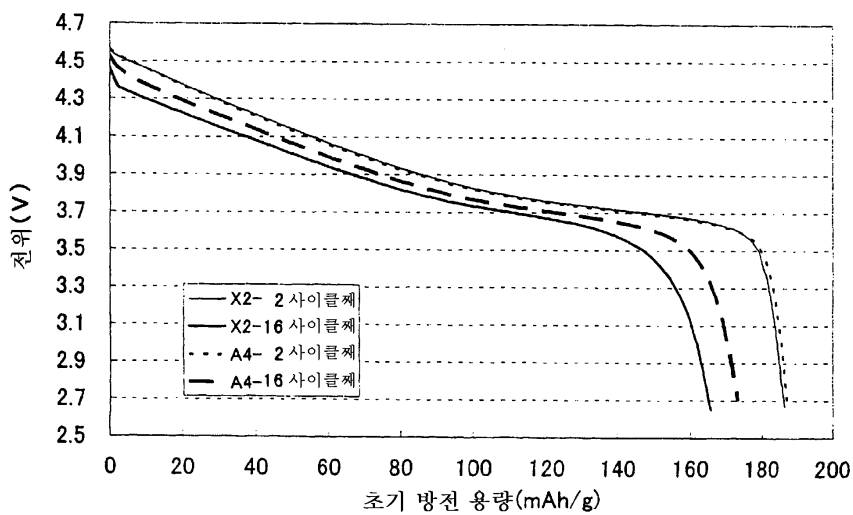
도면2



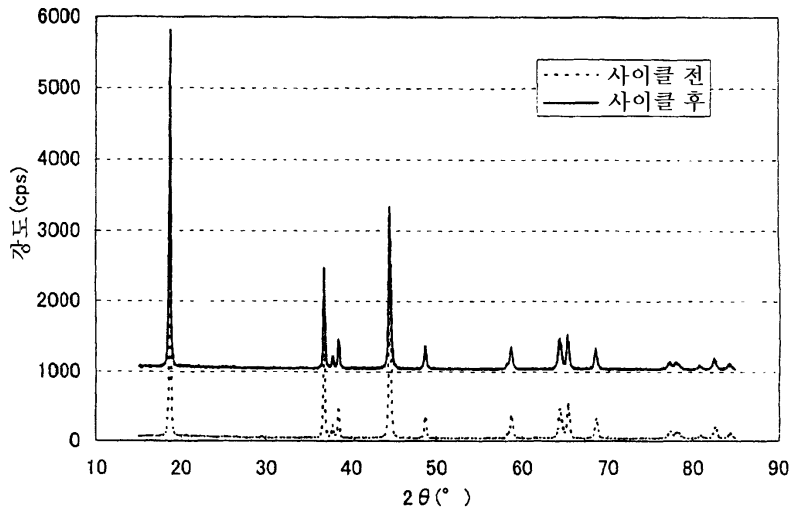
도면3



도면4



도면5



도면6

