



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년07월13일
 (11) 등록번호 10-1049331
 (24) 등록일자 2011년07월07일

(51) Int. Cl.
H01M 10/05 (2010.01) *F16K 17/02* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2008-7031700
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2007년07월18일
 심사청구일자 2008년12월29일
 (85) 번역문제출일자 2008년12월29일
 (65) 공개번호 10-2009-0015150
 (43) 공개일자 2009년02월11일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2007/064210
 (87) 국제공개번호 WO 2008/010530
 국제공개일자 2008년01월24일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2006-197399 2006년07월19일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 EP01049189 A1
 JP2002279989 A
 KR1020060035767 A
 전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
 도요타지도샤가부시킴이샤
 일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1
 (72) 발명자
 아와노 히로끼
 일본 4718571 아이치켄 도요타시 도요타초 1 도요타지도샤가부시킴이샤 내
 (74) 대리인
 양영준, 김명곤

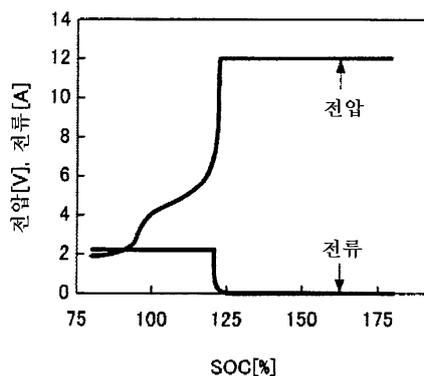
심사관 : 박수진

(54) 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 과충전 개시 직후에 전위가 급상승하여, 안전 밸브가 작동하기 전에 충전을 종료시킬 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 주 목적으로 한다. 본 발명은 정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 갖는 정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 정극에 끼움 지지된 세퍼레이터와, 지지염을 용해하여 이루어지는 전해액과, 개방 밸브 압력이 25 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 범위 내인 안전 밸브를 갖고, 상기 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100으로 한 경우에, 상기 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 5 내지 20의 범위 내인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공함으로써 상기 과제를 해결한다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 갖는 정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 부극에 끼움 지지된 세퍼레이터와, 지지염을 용해하여 이루어지는 전해액과, 개방 밸브 압력이 25 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 범위 내인 안전 밸브를 갖고,

상기 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100으로 한 경우에, 상기 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 5 내지 20의 범위 내인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전해액에 포함되는 상기 지지염의 농도가 0.5 mol/L 내지 1 mol/L의 범위 내인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 과충전 상태를 바로 검지할 수 있어, 안전 밸브가 작동하기 전에 충전을 종료시킬 수 있는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 퍼스널 컴퓨터, 비디오 카메라, 휴대 전화 등의 소형화에 수반하여, 정보 관련 기기, 통신 기기의 분야에서는, 이들 기기에 사용하는 전원으로서, 고에너지 밀도라는 이유로부터, 리튬 이차 전지가 실용화되어 널리 보급되는 것에 이르고 있다. 또 한편으로, 자동차의 분야에 있어서도, 환경 문제, 자원 문제로부터 전기 자동차의 개발이 재촉되고 있고, 이 전기 자동차용의 전원으로서도 리튬 이차 전지가 검토되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 화학적 활성이 높은 리튬, 가연성이 높은 전해액, 충전 상태에서의 열안정성이 낮은 산화물 정극 활물질을 사용하고 있기 때문에, 전지의 취급에 대해서는 세심한 주의가 필요하게 된다. 특히, 리튬 이차 전지는 충방전을 반복할 수 있는 점이 가장 큰 이점의 하나이기 때문에, 충전시의 오사용, 구체적으로는 과충전에 대한 대책을 중점적으로 행할 필요가 있다. 일반적으로, 리튬 이차 전지를 과충전 상태로 두면, 정극 전위가 전해액의 분해 전위를 넘은 시점에서, 전해액 분해 가스가 발생하고, 그 가스의 발생에 수반하여 전지의 내압이 상승하는 것이 알려져 있다. 그로 인해, 과충전 상태를 바로 검지할 수 있는 리튬 이차 전지가 요구되고 있다.

[0004] 또한, 특허 문헌 1에 있어서는, 올리빈 구조의 인산 화합물을 갖는 정극 활물질에, 도프·탈도프에 의해 도전율이 현저하게 변화되는 도전성 조절재를 가한 비수전해질 이차 전지가 개시되어 있다. 이 이차 전지는, 도전성 조절재의 도전율의 저하에 의해 과충전시의 전류를 차단시키는 것이다. 한편, 특허 문헌 2에 있어서는, 정극층과 정극 집전체층 사이에 도전성 고분자의 층을 형성한 전지가 개시되어 있다. 이 전지는, 과전류나 과전압 등의 이상이 발생한 경우에, 도전성 고분자의 저항이 증가하는 것을 사용하여, 이것을 전지 회로의 차단 수단에 사용한 것이다. 그러나, 상기한 전지는 모두, 도전성 고분자 등을 사용하는 것으로, 제조시의 공정수나 비용이 증가하는 등의 문제가 있었다.

[0005] 특허 문헌 1 : 일본특허공개 제2002-216770 공보

[0006] 특허 문헌 2 : 일본특허공개 평10-199505호 공보

발명의 상세한 설명

[0007] 본 발명은 상기 문제점에 비추어 이루어진 것으로, 과충전 상태를 바로 검지할 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하는 것을 주 목적으로 하는 것이다.

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명에 있어서는, 정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 갖는 정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 부극에 끼움 지지된 세퍼레이터와, 지지염을 용해하여 이루어지는 전해액과, 개방 밸브 압력이 25 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 범위 내인 안전 밸브를 갖고, 상기 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100

으로 한 경우에, 상기 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 5 내지 20의 범위 내인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0009] 본 발명에 따르면, 정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 사용함으로써, 과충전시에 전지 전위를 급상승시킬 수 있어, 안전 밸브가 작동하기 전에 과충전 상태를 검지할 수 있다.

[0010] 상기 발명에 있어서는, 상기 전해액에 포함되는 상기 지지염의 농도가 0.5 mol/L 내지 1 mol/L의 범위 내인 것이 바람직하다. 지지염의 농도가 지나치게 낮으면, 충분한 전류 밀도를 얻을 수 없고, 지지염의 농도가 너무 높으면, 전해액으로부터 Li이 고갈되기 어려워짐으로써 전위가 상승하는 타이밍이 느려져, 전지의 내압 상승에 의해 안전 밸브가 작동해 버릴 가능성이 있기 때문이다.

[0011] 본 발명에 있어서는, 안정성이 높은 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다는 효과를 발휘한다.

실시예

[0014] 이하, 본 발명의 리튬 이차 전지에 대해 상세하게 설명한다.

[0015] 본 발명의 리튬 이차 전지는, 정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 갖는 정극과, 부극과, 상기 정극 및 상기 부극에 끼움 지지된 세퍼레이터와, 지지염을 용해하여 이루어지는 전해액과, 개방 밸브 압력이 25 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 범위 내인 안전 밸브를 갖고, 상기 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100으로 한 경우에, 상기 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 5 내지 20의 범위 내인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0016] 본 발명에 따르면, 정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 사용함으로써, 과충전시에 전지 전위를 급상승시킬 수 있어, 안전 밸브가 작동하기 전에 과충전 상태를 검지할 수 있다. 또한, 전해액의 지지염의 농도를 비교적 낮게 설정함으로써, 전해액으로부터 Li이 빠른 시기에 고갈되어, 전지 전위를 급상승시키는 시기가 빨라지고, 전지의 내압이 지나치게 커지기 전에 충전을 종료시킬 수 있다. 그 결과, 상술한 바와 같은 개방 밸브 압력을 갖는 안전 밸브를 작동시키지 않고, 충전을 종료시킬 수 있어, 안정성이 높은 리튬 이차 전지로 할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 있어서는, 정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 사용함으로써, 과충전시에 전지 전위를 급상승시키는 것이지만, 이 현상은 올리빈 구조의 인산 화합물이 SOC 100 %에서 그 중에 Li을 거의 갖지 않게 되는 성질에 기인하는 것이라 생각된다. 즉, 과충전 개시 직후에 정극 중의 Li이 고갈되고, 계속해서 전해액 중의 Li도 고갈됨으로써 전지 내의 내부 저항이 상승하고, 그 결과 전지 전위가 급상승한다는 현상이 발생한다고 생각된다.

[0018] 다음에, 과충전 상태에 있어서의 본 발명의 리튬 이차 전지의 거동에 대해 도면을 사용하여 설명한다. 본 발명의 리튬 이차 전지는 과충전 상태로 되면 전위가 급상승하나, 구체적으로는 도1에 도시한 바와 같이, SOC 125 % 부근에 있어서, 전위가 급상승하여 바로 상한 전위(도1에 있어서는 12 V)까지 도달하기 때문에, 전지의 내압이 지나치게 커지기 전에 충전을 종료시킬 수 있어, 안정성이 높은 리튬 이차 전지로 할 수 있다.

[0019] 이하, 본 발명의 리튬 이차 전지에 대해, 각 구성마다 설명한다.

[0020] 1. 정극 및 부극

[0021] 우선, 본 발명에 사용되는 정극 및 부극에 대해 설명한다. 본 발명에 사용되는 정극은, 정극 활물질로서 올리빈 구조의 인산 화합물을 갖는 것이다. 본 발명에 사용되는 정극은 통상, 정극층과 정극 집전체로 구성되고, 또한 정극층은 정극 활물질과, 결합제와, 필요에 따라서 도전화제를 함유한다.

[0022] 상기 정극 활물질로서 사용되는 올리빈 구조의 인산 화합물로서는, 과충전 상태에서 전위가 급상승하는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 Li_MFe_{1-x}PO₄(0 ≤ x ≤ 0.5), Li_MCo_{1-x}PO₄(0 ≤ x ≤ 0.5), Li_MNi_{1-x}PO₄(0 ≤ x ≤ 0.5), Li_MMn_{1-x}PO₄(0 ≤ x ≤ 0.5), Li_MV_{1.5-x}PO₄(0 ≤ x ≤ 0.75) 등을 들 수 있고, 그 중에서도 Li_MFe_{1-x}PO₄(0 ≤ x ≤ 0.5)가 바람직하다. 또한, M은 Fe, Co, Ni, Mn 및 V 중 적어도 1종을 나타낸다.

[0023] 본 발명에 있어서, 정극 활물질이 올리빈 구조의 인산 화합물인 것의 동정(同定, identification)은, X선 회절에 의해 행한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 정극층 중에 포함되는 올리빈 구조의 인산 화합물의 양으로서는, 과충전 상태에서 전위를 급상승시킬 수 있으면 특별히 한정되는 것은 아니나, 통상 70 중량% 내지 95 중량%의 범위 내, 그 중에서도 75

중량% 내지 95 중량%의 범위 내, 특히 80 중량% 내지 90 중량%의 범위 내인 것이 바람직하다.

- [0025] 상기 결합재로서는, 일반적인 리튬 이차 전지에 사용되는 결합재와 같은 것을 사용할 수 있어, 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등을 들 수 있다.
- [0026] 상기 도전화재로서는, 일반적인 리튬 이차 전지에 사용되는 도전화재와 같은 것을 사용할 수 있어, 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 카본블랙, 아세틸렌블랙, 흑연 등의 탄소 물질 등을 들 수 있다.
- [0027] 상기 정극 집전체로서는, 일반적인 리튬 이차 전지에 사용되는 정극 집전체와 같은 것을 사용할 수 있어, 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 알루미늄, 스테인리스 등의 금속을 판 형상으로 가공한 박 등을 들 수 있다.
- [0028] 한편, 본 발명에 사용되는 부극은 통상, 부극층과 부극 집전체로 구성되고, 또한 부극층은 부극 활물질과, 결합재와, 필요에 따라서 도전화재를 함유하는 것이다.
- [0029] 상기 부극 활물질로서는, 정극 활물질보다도 낮은 전위에서 Li 이온을 삽입 이탈할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 $Li_4Ti_5O_{12}$, Sn, Si, Li 금속, 및 그래파이트 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다.
- [0030] 부극층에 사용할 수 있는 결합재 및 도전화재 등의 종류는, 상술한 정극층에 사용되는 것과 마찬가지로, 여기서의 설명은 생략한다.
- [0031] 상기 부극 집전체로서는, 일반적인 리튬 이차 전지에 사용되는 부극 집전체와 같은 것을 사용할 수 있어, 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 구리, 니켈 등의 금속을 판 형상으로 가공한 박 등을 들 수 있다.
- [0032] 정극 및 부극의 제조 방법으로서, 통상 활물질, 결합재 및 도전화재 등을 적당한 용매로 용해, 분산시킨 페이스트를 제작하고, 그 페이스트를 집전체 상에 도포하고, 그 후 건조시키는 방법 등이 사용된다.

[0033] 2. 전해액

- [0034] 다음에, 본 발명에 사용되는 전해액에 대해 설명한다. 본 발명에 사용되는 전해액은, 통상 Li를 함유하는 지지염과, 그 지지염을 용해시키는 용매를 갖는 것이다. 본 발명에 있어서는, 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100으로 한 경우에, 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 5 내지 20의 범위 내에 있는 것을 특징의 하나로 한다. 그 중에서도 본 발명에 있어서는, 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100으로 한 경우에, 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 5 내지 15의 범위 내, 특히 5 내지 10의 범위 내에 있는 것이 바람직하다. 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 지나치게 적으면, 충분한 전류 밀도를 얻을 수 없고, 전해액에 포함되는 초기 Li 양이 지나치게 많으면, 전해액으로부터 Li이 고갈되기 어려워짐으로써 전위가 상승하는 타이밍이 느려져, 전지의 내압 상승에 의해 안전 밸브가 작동해 버릴 가능성이 있기 때문이다.
- [0035] 또한, 「정극에 포함되는 초기 Li 양」이라 함은, 리튬 이차 전지를 조립하기 직전에 정극이 갖는 Li 양을 말한다. 이 값은, 정극 활물질의 화학 조성 및 사용량으로부터 산출할 수 있다. 한편, 「전해액에 포함되는 초기 Li 양」이라 함은, 리튬 이차 전지를 조립하기 직전에 전해액이 갖는 Li 양을 말한다. 이 값은 Li 이온 농도, 전해액 중량, 전해액 비중으로부터 산출할 수 있다.

- [0036] 전해액에 포함되는 지지염의 농도로서는, 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 0.5 mol/L 내지 1.0 mol/L의 범위 내, 그 중에서도 0.5 mol/L 내지 0.75 mol/L의 범위 내인 것이 바람직하다. 지지염의 농도가 지나치게 낮으면, 충분한 전류 밀도를 얻을 수 없고, 지지염의 농도가 너무 높으면, 전해액으로부터 Li이 고갈되기 어려워짐으로써 전위가 상승하는 타이밍이 느려져, 전지의 내압 상승에 의해 안전 밸브가 작동해 버릴 가능성이 있기 때문이다.

- [0037] 본 발명에 사용되는 지지염 및 용매의 종류 등에 대해서는, 일반적인 리튬 이차 전지와 같은 것을 사용할 수 있어, 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는, 상기 지지염으로서, $LiPF_6$, LiTFSI[Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide] 및 $LiBF_4$ 등을 들 수 있다. 한편, 상기 용매로서는 EC(에틸렌카보네이트), DMC(디메틸카보네이트), DEC(디에틸카보네이트), DMC(디메틸카보네이트) 및 이들 혼합물 등을 들 수 있다.

[0038] 3. 안전 밸브

- [0039] 다음에, 본 발명에 사용되는 안전 밸브에 대해 설명한다. 본 발명에 사용되는 안전 밸브는, 개방 밸브 압력이 25 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 범위 내인 것을 특징의 하나로 한다. 본 발명에 사용되는 안전 밸브로서는, 이상 압력을 감지하여 밸브가 개방되고, 전지 내압을 저하시키는 타입으로, 개방 밸브 압력이 상기의 값이면 특별히

종류는 한정되지 않는다.

[0040]

4. 세퍼레이터

[0041]

다음에, 본 발명에 사용되는 세퍼레이터에 대해 설명한다. 본 발명에 사용되는 세퍼레이터는 정극과 부극을 분리하고, 전해액을 보유하는 기능을 갖는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 다공막 등을 들 수 있다.

[0042]

5. 리튬 이차 전지

[0043]

본 발명의 리튬 이차 전지의 형상으로는 특별히 한정되는 것은 아니나, 구체적으로는 원통형, 코인형, 라미네이트형 등을 들 수 있고, 그 중에서도 원통형이 바람직하다. 또한, 원통형의 리튬 이차 전지로서는, 구체적으로는 18650형(직경 18 mm, 높이 65 mm), 17670형(직경 17 mm, 높이 67 mm) 등을 들 수 있고, 그 중에서도 18650형이 바람직하다.

[0044]

또한, 상술한 도1에 있어서는, 전지 전위가 12 V로 된 시점에서 수렴시켰으나, 이와 같은 상한 전위는, 통상 10 V 내지 20 V의 범위 내이다.

[0045]

또한, 본 발명은 상기 실시 형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시 형태는 예시이고, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 마찬가지로의 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이라도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0046]

이하에 실시예를 나타내어 본 발명을 더 구체적으로 설명한다.

[0047]

[제1 실시예]

[0048]

(정극 제작)

[0049]

결착재인 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)를 5 g 용해한 용제n-메틸피롤리돈 용액 125 mL 중에, 정극 활물질인 철인산리튬(LiFePO₄) 분말 85 g과 도전화재인 카본 블랙 10 g을 도입하여, 균일하게 혼합할 때까지 혼련하여 페이스트를 제작했다. 다음에, 이 페이스트를 두께 15 μm의 Al 집전박 상에 양면 도포하고, 그 후 건조함으로써 전극을 제작했다. 전극 목표량은 12 mg/cm²(한쪽 면 6 mg/cm²)였다. 다음에, 이 전극을 프레스하고, 페이스트 두께 70 μm, 밀도 1.7 g/cm³로 했다. 그 후, 이 전극을 전극 도포 시공부의 치수가 폭 52 mm, 길이 680 mm로 되도록 잘라내어 정극을 얻었다.

[0050]

(부극 제작)

[0051]

결착재인 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)를 5 g 용해한 용제n-메틸피롤리돈 용액 125 mL 중에, 부극 활물질인 티탄산리튬(Li₄Ti₅O₁₂) 분말 85 g과 도전화재인 카본 블랙 10 g을 도입하여, 균일하게 혼합할 때까지 혼련하여 페이스트를 제작했다. 다음에, 이 페이스트를 두께 15 μm의 Al 집전박 상에 양면 도포하고, 그 후 건조함으로써 전극을 제작했다. 전극 목표량은 14 mg/cm²(한쪽 면 7 mg/cm²)였다. 다음에, 이 전극을 프레스하고, 페이스트 두께 90 μm, 밀도 1.6 g/cm³로 했다. 그 후, 이 전극을 전극 도포 시공부의 치수가 폭 55 mm, 길이 720 mm로 되도록 잘라내어 부극을 얻었다.

[0052]

(전지 제작)

[0053]

상기 정극과 상기 부극에 리드를 용접하고, 정극과 부극 사이에 세퍼레이터로서 25 마이크로미터 폴리에틸렌제의 다공질 필름을 배치하여 권회했다. 다음에, 이 권회물을 18650 전지 캔 중에 수용하고, 부극 리드 및 캔, 및 정극 리드 및 캡을 용접했다. 다음에, 18650 캔 중의 전극, 세퍼레이터에 전해질을 주입했다. 전해질로서는 EC(에틸렌카보네이트), DMC(디메틸카보네이트), EMC(에틸메틸카보네이트)를 각각 체적 비율 3:3:4로 혼합한 것에, 지지염으로서 6불화인산리튬(LiPF₆)을 농도 0.75 mol/L로 혼합한 것을 사용했다. 마지막으로, 캡을 캔에 코오킹하여 밀봉함으로써, 리튬 이차 전지를 얻었다. 또한, 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100으로 한 경우에, 전해액에 포함되는 초기 Li 양은 15였다. 또한, 리튬 이차 전지에 설치된 안전 밸브의 개방 밸브 압력은 25 kgf/cm²이었다.

[0054]

[제1 비교예]

[0055]

지지염으로서 사용하는 6불화인산리튬(LiPF₆)을 1.0 mol/L로 한 것 이외에는, 제1 실시예와 마찬가지로 하여 리튬 이차 전지를 얻었다. 또한, 정극에 포함되는 초기 Li 양을 100으로 한 경우에, 전해액에 포함되는 초기 Li

양은 22였다.

[결과]

제1 실시예 및 제1 비교예에 대해, 과충전시의 전지 전압, 전류, 전지 온도를 도2에 나타낸다.

과충전 시험 조건 :

(1) 전지 전압이 12 V에 도달한 경우, 충전 전류를 수렴시켰다.

(2) 전류는 5 C(2.5 A)였다.

그 결과, 모두 12 V에 도달하여 충전 전류가 수렴되었으나, 제1 비교예에서는 그때까지 밸브 작동한 것에 반해, 제1 실시예는 비교예보다 빠른 SOC(충전 상태)에서 전위가 급상승하여 12 V까지 도달하고, 충전 전류가 수렴되었다. 그 사이 밸브 작동하지 않고, 안전성이 향상된 것이 확인되었다.

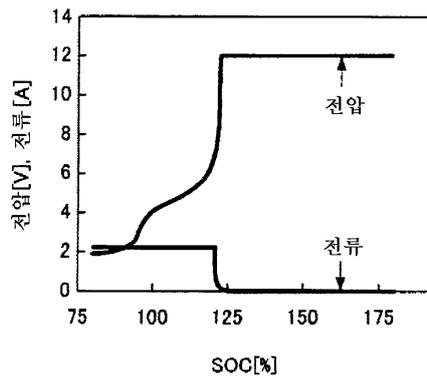
도면의 간단한 설명

도1은 과충전 상태에 있어서의 본 발명의 리튬 이차 전지의 거동을 설명하는 설명도이다.

도2는 실시예 및 비교예의 결과를 나타내는 그래프이다.

도면

도면1



도면2

