

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ H01M 4/96	(45) 공고일자 2000년 10월 16일	(11) 등록번호 10-0269918
(21) 출원번호 10-1997-0041937	(24) 등록일자 2000년 07월 26일	(65) 공개번호 특 1999-0018715
(22) 출원일자 1997년 08월 28일	(43) 공개일자 1999년 03월 15일	

(73) 특허권자	삼성에스디아이주식회사 김순택
(72) 발명자	경기도 수원시 팔달구 신동 575번지 최완욱 경기도 수원시 장안구 영화동 공우아파트 2동 401호 류재율 경기도 수원시 팔달구 매탄동 153-50 윤상영
(74) 대리인	서울특별시 관악구 봉천동 722-3 김원호, 최현석

심사관 : 양인수

(54) 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질 및 그의 제조 방법

요약

리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질에 관한 것으로서, (002)면의 X선 회절 피크 강도 I(002)와 (110)면의 X선 회절 피크 강도의 비인 I(110)/I(002) 값이 0.2보다 작은 그래파이트계 탄소를 포함하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질을 이용하여 전지를 제조하면 고용량의 전지를 제조할 수 있다. 또한, 제조된 전지는 복잡한 여러 가지 실험을 하지 않아도 전지의 물성을 예측할 수 있어서 경제적이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 I(110)/I(002) 비에 따른 음극활물질의 용량 변화를 나타낸 그래프.
도 2는 리튬 계열 이차 전지 중 2016 형태의 코인 전지를 개략적으로 나타낸 단면도.
* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

1: 양극용 집전체	1': 음극용 집전체, Cu	5: 캔
10: 양극 활물질 또는 대극	15: 전해질	20: 가스켓
25: 세퍼레이터	30: 음극 활물질	35: 캡

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것으로서, 상세하게는 고용량의 전지를 제조할 수 있는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 카메라 일체형 VTR, 오디오, 랩탑형 퍼스널 컴퓨터, 휴대용 전화기 등의 새로운 포터블 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여, 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 성능을 고성능화하고, 대용량화하는 기술이 필요하게 되었으며, 특히 경제적인 측면에서 이들 전지의 제조 원가를 절감하는 기술 개발 노력이 진행되고 있다. 일반적으로 전지는 망간 전지, 알카리 전지, 수은 전지, 산화은 전지 등과 같이 일회용으로 사용하는 1차 전지와 납축전지, 금속수산화물을 음극 활물질로 하는 Ni-MH(니켈-메탈하이드라

이드) 전지, 밀폐형 니켈-카드뮴 전지와 리튬-금속 전지, 리튬-이온 전지(LIB: Lithium Ion Battery), 리튬-폴리머 전지(LPB: Lithium Polymer Battery)와 같은 리튬군 전지 등과 같이 재충전하여 사용할 수 있는 이차 전지, 그리고 연료 전지, 태양 전지 등으로 구분할 수 있다.

이 중 1차 전지는 용량이 적고, 수명이 짧으며, 재활용이 되지 않으므로 환경 오염을 일으키는 문제점이 있는데 반하여, 이차 전지는 재충전하여 사용할 수 있어 수명이 길며, 전압도 1차 전지보다 월등히 높아 성능과 효율성 측면에서 우수하며, 폐기물의 발생도 적어 환경 보호 측면에서도 우수하다.

상기한 전지 중 일반적인 리튬 계열 이차 전지의 개략적인 구조는 도 2와 같다. 도 2에 나타난 것과 같이, 리튬 계열 이차 전지는 양극용 집전체(Ni, 1)에 도포된 양극 활물질(10), 음극용 집전체(Cu, 1')에 도포된 음극 활물질(30), 전해질(15)과 세퍼레이터(25), 그리고 전지의 몸체를 구성하는 캔(5), 캡(35)과 가스켓(20)으로 구성된다. 양극활물질로는 리튬 금속 또는 리튬 전이 금속 산화물(LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄, LiNi_xCo_{1-x}O_y)을 사용하고, 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 계열의 다공성 고분자를 사용한다. 또한, 음극활물질로는 초기에는 리튬 금속을 사용하였는데 충방전 과정에서 용량이 크게 감소되고 리튬 이온이 석출되어 덴드라이트(dendrite)상을 형성함에 따라서 세퍼레이터를 파괴하여 전지의 수명을 단축시키는 결과를 초래하였다. 이를 해결하기 위하여 리튬 합금을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용하는 경우에 발생하는 상기한 문제점을 크게 개선하지 못하였다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 전해액 중의 Li 이온이 탄소 재료 속으로 인터칼레이션(intercalation)되고 다시 디인터칼레이션(deintercalation)되는 과정을 반복하는 과정에서 전기 에너지를 저장 방출하는 정도가 달라지는 원리를 이용하여 최근에는 탄소재를 음극활물질로 사용하고 있다. 음극활물질로 사용하는 탄소재 물질에는 비정질 탄소계 물질과 결정성 탄소계 물질이 있다.

이 중에서 비정질 탄소계 물질을 음극활물질로 사용하는 경우에는 충방전 용량은 크지만 비가역 반응이 많이 발생되고 전압 평탄성이 결정성 탄소계 물질에 비해 나쁜 단점이 있다. 또한 결정성 탄소계 물질인 흑연계 물질을 음극활물질로 사용하는 경우에는 우수한 전압 평탄성을 얻을 수 있고 충방전의 수명 특성이 양호하고 충전 용량에 대한 방전 용량의 비율인 충방전 효율이 큰 장점이 있지만 비정질 탄소계 물질에 비하여 충방전 용량이 작다는 단점이 있다.

상기한 문제점을 해결하기 위하여, 현재 비정질 탄소계 물질보다는 효과적인 결정성 탄소계 물질인 흑연계 물질의 충방전 용량을 증대시키는 연구가 진행되고 있다. 흑연계 물질의 충방전 용량을 증대시키기 위한 방법으로는 흑연계 탄소재라 하여도 완벽한 판상 구조가 적층되어 있는 구조를 갖지는 못하고 부분적으로 층상 구조를 갖는 모자이크 구조를 갖거나 결정질 부분과 비정질 부분의 혼합된 형태로 존재함에 따라 흑연계 탄소의 (002)면과 (10)면-(101)면과 (100)면의 혼합-의 XRD 피크를 결정성과 비정질 성분으로 분리하여 결정 성분의 비율을 조정하는 방법이 미국 특허 제 5,436,092 호에 기술되어 있다. 또한, I(101)/I(100)의 비를 조정하는 방법이 미국 특허 제 5,340,670 호에 기술되어 있으며, 흑연화 정도를 조정하는 방법이 미국 특허 제 5,344,724 호에 기술되어 있다. 그러나 이러한 방법들은 흑연계 탄소 물질의 충방전 용량 증대 효과가 만족할 만한 수준에 이르지 못하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명자들은 흑연계 탄소 물질의 충방전 용량을 증가시키기 위한 연구를 계속하던 중 본 발명은 완성하게 되었다.

본 발명의 목적은 활물질의 물성을 한정하여 우수한 충방전 용량을 갖는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질 및 이를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

[과제를 해결하기 위한 수단]

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (002)면의 X선 회절 피크 강도 I(002)와 (110)면의 X선 회절 피크 강도의 비인 I(110)/I(002) 값이 0.2보다 작은 그라파이트계 탄소를 포함하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질을 제공한다.

또한, 코올타르 피치 또는 석유 피치를 유기 용매로 처리하여 유기 용매 불용성 성분을 제거하고; 상기 유기 용매 불용성 성분이 제거된 피치를 불활성 가스 분위기하 400~450℃ 온도 범위에서 30분이상 열처리하여 이방성구체를 형성한 후; 상기 이방성구체를 안정화 처리 또는 코크화(coke)화 처리하고; 상기 안정화 처리 또는 코크화 처리한 이방성구체를 탄화 처리를 한 뒤; 상기 탄화처리된 이방성구체를 흑연화 처리하는 공정을 포함하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명의 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질은 (002)면의 X선 회절 피크 강도 I(002)와 (110)면의 X선 회절 피크 강도의 비인 I(110)/I(002) 값이 0.2보다 작은 그라파이트계 탄소를 포함한다.

상기한 본 발명에 있어서, 상기 탄소는 I(110)/I(002)의 비가 0.04 보다 작은 것이 더욱 바람직하다. X-선 회절 분석시 결정성을 보여주는 (110)면의 강도와 (002)면의 강도 비가 작을수록 용량이 증가하는 효과가 있어 바람직하다.

본 발명의 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질을 제조하는 방법은 다음과 같다.

코올타르 피치 또는 석유 피치를 유기 용매로 처리하여 유기 용매 불용성 성분을 제거하고; 상기 유기 용매 불용성 성분이 제거된 피치를 불활성 가스 분위기하 400~450℃ 온도 범위에서 30분이상 열처리하여 이방성구체를 형성한 후; 상기 이방성구체를 안정화 처리 또는 코크화 처리하고; 상기 안정화 처리 또는 코크화 처리한 이방성구체를 탄화 처리를 한 뒤; 상기 탄화처리된 이방성구체를 흑연화 처리하는 공정을

로 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법을 제공한다.

상기한 제조 방법에 있어서, 상기 불활성 가스 분위기는 질소 또는 아르곤 가스 분위기인 것이 바람직하다.

본 제조 방법에 있어서, 상기 형성되는 이방성구체의 양은 10~98중량%이다.

상기 안정화 처리 공정은 연화점보다 20~30℃ 높은 온도에서 실시하는 것이 바람직하다. 안정화 처리 공정이 상기한 범위보다 높으면 형성된 이방성 구체의 조직이나 함량이 변화되고 아울러 입자들간의 엉킴이 발생할 수 있다. 온도가 상기한 범위보다 낮은 경우에는 안정화처리에 효율이 떨어지는 단점이 있다.

상기 코크화 처리 공정은 600℃까지 승온시키면서 불활성 분위기에서 실시하는 것이 바람직하다.

상기 탄화 처리 공정은 900℃ 이상의 온도에서 실시하는 것이 바람직하며, 특히 1000~1300℃의 온도에서 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 탄화 처리 공정은 안정화 처리 혹은 코크화한 시료의 구성 성분 중에서 H, N, O 등의 성분을 제거하는 과정으로 온도가 상기한 범위보다 낮으면 이종원소가 잘 제거되지 않는다. 또한, 온도가 상기한 범위보다 높으면 흑연화후의 미세구조(I(110)/I(002) 값이 커짐)가 지나치게 발달되어 총방전 용량이 감소되는 경향이 있다.

또한, 상기 흑연화 처리 공정은 2000℃ 이상의 온도에서 실시하는 것이 바람직하며, 2500~3000℃의 온도에서 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 흑연화 처리 공정은 탄화된 시료의 미세구조를 정렬하는 공정으로 온도가 상기한 범위의 온도보다 낮으면 결정 구조의 형성이 잘 이루어지지 않아 비정질 탄소의 특성이 나타나 바람직하지 않다. 또한, 온도가 상기한 범위보다 높으면, I(110)/I(002)의 값이 매우 크게 되어 총방전 용량이 작게 되어 바람직하지 않다.

본 발명에서는 그래파이트계 탄소의 층상 구조면의 배열 상태를 나타내는 (002)면의 X-선 회절 피크의 적분 강도(integral intensity)-I(002)와 (002)면과는 직교관계에 있는 프리스매틱 플레인(prismatic plane)(110)의 X-선 회절 피크 적분 강도-I(110)를 비교함으로써 결정질과 비정질로 분리하여 전기적 용량의 기여도를 고려하기보다는 결정질 탄소계의 단위격자 내에서의 탄소 원자의 뒤틀림을 고려함으로써 고용량을 갖는 흑연계 탄소를 제조하였다. 또한, I(110)/I(002)의 비가 작은 경우에는 반드시 결정질 탄소계가 아니라도 동일한 효과가 나타남을 알 수 있었다. 본 발명에서 사용한 그래파이트계 탄소는 결정립, Lc의 크기가 10~100nm 정도이고, La는 20~200nm 정도의 크기를 갖고 비표면적은 3~20m²/g의 크기를 가졌다.

합성된 탄소재는 제조 조건에 따라서 미세 구조가 변화되며, 천연흑연과는 미세 구조가 차이를 보여주는 데 실험결과 X-선 회절 분석시 결정성을 보여주는 (110)면의 강도와 (002)면의 강도 비가 작을수록 용량이 증가하는 결과를 보여 주었다. 그러므로 본 발명에서는 (110)면의 강도와 (002)면의 강도 비가 작은 탄소재를 제조하여 음극활물질로 사용하여 총방전 용량이 큰 리튬 이차 전지를 제조할 수 있었다.

[실시예]

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

코올타르 피치(coal tar pitch)를 테트라하이드로퓨란(THF)으로 처리하여 THF 불용성 성분을 제거하고, 잔여 성분을 질소 분위기로 430℃의 온도에서 2시간 동안 열처리하여 이방성구체(mesophasemicro beads)를 10% 정도 형성하였다. 이어서 상기 이방성구체를 250~300℃에서 공기 분위기로 2시간 열처리하여 안정화처리를 하였다. 안정화처리를 한 후, 다시 1000℃ 질소 분위기로 탄화처리를 한 후, 2800℃ 온도에서 불활성 분위기(Ar, N₂)로 30분간 흑연화처리를 하여 그래파이트계 탄소를 제조하였다.

(실시예 2)

석유 피치(petroleum pitch)를 THF로 처리하여 THF 불용 성분을 제거하고, 잔여 성분을 질소 분위기로 430℃의 온도에서 15시간 동안 열처리하여 이방성구체(mesophasemicro beads)를 10% 정도 형성하였다. 이어서 이 이방성구체를 600℃까지 서서히 승온시키면서 질소 분위기로 열처리하여 코크화하였다. 코크화한 후, 다시 1000℃ 질소 분위기로 탄화처리를 한 후 2800℃ 온도에서 불활성 분위기(Ar, N₂)로 30분간 흑연화처리를 하여 그래파이트계 탄소를 제조하였다.

(실시예 3)

코올타르 피치(coal tar pitch)를 테트라하이드로퓨란(THF)으로 처리하여 THF 불용성 성분을 제거하고, 잔여 성분을 질소 분위기로 430℃의 온도에서 15시간 동안 열처리하여 이방성구체(mesophasemicro beads)를 98% 정도 형성하였다. 이어서 상기 이방성구체를 250~300℃에서 공기 분위기로 2시간 동안 열처리하여 안정화처리를 하였다. 안정화처리를 한 후, 다시 1000℃ 질소 분위기로 탄화처리를 한 후, 2800℃ 온도에서 불활성 분위기(Ar, N₂)로 30분간 흑연화처리를 하여 그래파이트계 탄소를 제조하였다.

(실시예 4)

석유 피치(petroleum pitch)를 THF로 처리하여 THF 불용 성분을 제거하고, 잔여 성분을 질소 분위기로 430℃의 온도에서 15시간 동안 열처리하여 이방성구체(mesophasemicro beads)를 98% 정도 형성하였다. 이어서 이 이방성구체를 600℃까지 서서히 승온시키면서 질소 분위기로 열처리하여 코크화하였다. 코크화한 후, 다시 1000℃ 질소 분위기로 탄화처리를 한 후 2800℃ 온도에서 불활성 분위기(Ar, N₂)로 30분간 흑연화처리를 하여 그래파이트계 탄소를 제조하였다.

(실시예 5)

코올타르 피치(coal tar pitch)를 테트라하이드로퓨란(THF)으로 처리하여 THF 불용성 성분을 제거하고,

잔여 성분을 질소 분위기로 430℃의 온도에서 15시간 동안 열처리하여 이방성구체(mesophasemicro beads)를 98% 정도 형성하였다. 이어서 상기 이방성구체를 600℃까지 서서히 승온시키면서 질소 분위기로 열처리하여 코크화하였다. 코크화한 후, 다시 1100℃ 질소 분위기로 탄화처리를 한 후, 2800℃ 온도에서 불활성 분위기(Ar, N₂)로 흑연화처리를 하여 그래파이트계 탄소를 제조하였다.

(비교예 1)

코올타르 피치(coal tar pitch)를 테트라하이드로퓨란(THF)으로 처리하여 THF 불용성 성분을 제거하고, 잔여 성분을 질소 분위기로 400℃의 온도에서 장시간 (15시간 이상) 열처리하여 이방성구체(mesophasemicro beads)를 형성하였다. 이어서 상기 이방성구체를 250~300℃에서 공기 분위기로 2시간 열처리하여 안정화 처리를 하였다. 안정화 처리를 거친 후 1500℃ 질소 분위기로 탄화처리를 하고 2800℃에서 불활성 분위기(Ar, N₂)로 흑연화 처리를 하여 그래파이트계 탄소를 제조하였다.

(비교예 2)

코올타르 피치(coal tar pitch)를 테트라하이드로퓨란(THF)으로 처리하여 THF 불용성 성분을 제거하고, 잔여 성분을 질소 분위기로 430℃의 온도에서 15시간 동안 열처리하여 이방성구체(mesophasemicro beads)를 98% 정도 형성하였다. 이어서 상기 이방성구체를 250~300℃에서 공기 분위기로 2시간 동안 열처리하여 안정화 처리하였다. 안정화 처리를 거친 후 다시 1000℃에서 질소 분위기로 탄화처리를 하여 그래파이트계 탄소를 제조하였다.

상기한 비교예 1의 그래파이트계 탄소는 I(110)/I(002) 값이 매우 크게 되어 이를 이용하여 제조한 전지의 용량이 크게 감소하며, 또한, 비교예 2의 그래파이트계 탄소는 I(110)면의 피크가 나타나지 않았으며, 아울러 전지의 용량도 매우 작게 나타났다.

상기 실시예 1~5 및 비교예 1에서 제조한 서로 다른 I(110)/I(002)의 비를 갖는 그래파이트와 PVDF(polyvinylidene fluoride: 폴리비닐리덴 플루오라이드)를 NMP(N-methyl pyrrolidone: N-메틸 피롤리돈) 용매에 용해시킨 결합제를 혼합하여 슬러리로 만들어 Cu 포일 집전체에 성형(코팅)하여 음극을 제조하였다. 대극으로 Li 금속 박편을 사용하고 전해질로 알칼리 탄산염인 LiPF₆를 유기 용매에 용해시킨 것을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 제조된 전지의 용량을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에서 알 수 있듯이, 본 발명의 활물질과 같이 I(110)/I(002)의 비가 0.2 보다 작은 특성 물성을 갖는 활물질을 사용하여 전지를 제조하는 경우 용량이 증대되는 효과가 있다.

발명의 효과

상기한 바와 같이, 본 발명은 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질로 사용되던 그래파이트계 탄소의 물성을 0.2 보다 작은 I(110)/I(002)의 비를 갖는 것으로 한정하여 고용량의 전지를 제조할 수 있다. 또한, 본 발명의 음극용 활물질을 사용하면 복잡한 전지 실험이 없이도 전지 성능을 추정할 수 있어서 경제적이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(002)면의 X선 회절 피크 강도 I(002)와 (110)면의 X선 회절 피크 강도의 비인 I(110)/I(002) 값이 0.2보다 작은 그래파이트계 탄소;를 포함하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탄소는 I(110)/I(002)의 값이 0.04보다 작은 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질.

청구항 3

코올타르 피치 또는 석유 피치를 유기 용매로 처리하여 유기 용매 불용성 성분을 제거하고;

상기 유기 용매 불용성 성분이 제거된 피치를 불활성 가스 분위기하 400~450℃ 온도 범위에서 30분이상 열처리하여 이방성구체를 형성한 후;

상기 이방성구체를 안정화 처리 또는 코크화 처리하고;

상기 안정화 처리 또는 코크화 처리한 이방성구체를 탄화 처리를 한 뒤;

상기 탄화처리된 이방성구체를 흑연화 처리하는;

공정을 포함하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 불활성 가스 분위기는 질소 또는 아르곤 가스 분위기인 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 상기 형성되는 이방성구체의 양은 10~98중량%인 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서, 상기 안정화 처리 공정은 연화점보다 20~30℃ 높은 온도에서 실시하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법.

청구항 7

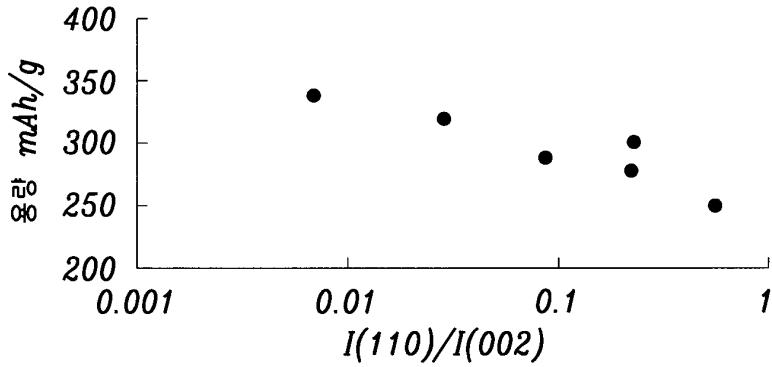
제 3 항에 있어서, 상기 코크화 처리 공정은 600℃까지 승온시키면서 불활성 분위기에서 실시하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법.

청구항 8

제 3 항에 있어서, 상기 탄화 처리 공정은 900℃ 이상의 온도에서 실시하는 리튬 계열 이차 전지의 음극용 활물질의 제조 방법.

도면

도면1



도면2

