

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ H01M 4/02	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년07월18일 10-0500886 2005년07월04일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-2003-0025645 2003년04월23일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	10-2004-0091895 2004년11월03일
------------------------	--------------------------------	------------------------	--------------------------------

(73) 특허권자 제일모직주식회사
 경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 김대준
 서울특별시관악구신림동산56-1번지서울대학교공과대학재료공학부

 조재필
 경상북도구미시신평동금오공과대학교응용화학과

 박병우
 서울특별시관악구신림동산56-1번지서울대학교공과대학재료공학부

 양호석
 대전광역시서구만년동상록수아파트102-1302

 김중섭
 대전광역시유성구전민동세종아파트109동1208호

(74) 대리인 고영희

심사관 : 김수미

(54) 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 그의 제조방법 및 그를이용하여 제조된 리튬 이차 전지

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 용량이 높고, 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함한다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 종래의 음극 활물질에 비하여 용량이 높고, 사이클 수명 특성이 우수하다.

대표도

도 1

색인어

리튬 이차 전지, 음극 활물질, 코팅

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 실시예 3과 실시예 4의 EPMA(electron probe micro-analysis) 분석 결과이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

(산업상 이용분야)

본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 용량이 높고, 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

(종래기술)

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능한 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 칼코게나이드(chalcogenide) 화합물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등의 복합 금속 산화물들이 사용되고 있다.

음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite) 형성으로 인한 전지 단락이 발생하여 폭발의 위험성이 있어 리튬 금속 대신 탄소계 물질로 대체되어 가고 있다. 리튬 이차 전지의 음극 활물질로 사용되는 상기 탄소계 활물질에는, 천연 흑연(graphite) 및 인조 흑연과 같은 결정질계 탄소와 소프트 카본(soft carbon) 및 하드 카본(hard carbon)과 같은 비정질계 탄소가 있다. 상기 비정질계 탄소는 용량이 크지만, 충방전 과정에서 비가역성이 크다는 문제점이 있다. 결정질계 탄소로는 천연 흑연이 대표적으로 사용되며, 이론 한계 용량이 372 mAh/g으로서, 용량이 높아 음극 활물질로 이용되고 있으나, 수명열화가 심하다는 문제점이 있다. 한편 이러한 천연 흑연(graphite)이나 탄소계 활물질은 이론 용량이 380 mAh/g 정도 밖에 되지 않아, 향후 고용량 2차 전지의 개발시는 현재의 이 음극을 사용할 수 없는 문제점이 있다.

따라서 현재 활발히 연구를 진행하는 것이 금속계 또는 금속간 화합물(intermetallic compounds)계의 음극 활물질이다. 특히 Sn, Si, SnO_2 계통은 용량이 기존의 음극보다 2배 이상 높다는 장점이 있다. 그러나 기존의 SnO나 SnO_2 계의 음극 활물질은 비가역 용량이 전체용량의 65% 이상을 차지할 뿐만 아니라, 수명 특성도 매우 나쁘다는 단점이 있다. 예를 들면 SnO_2 는 초기 방전 용량이 1450 mAh/g 이지만 초기 충전 용량이 650 mAh/g 정도로 이용 효율이 상당히 떨어지는 단점이 있고, 20 cycles 뒤에는 용량이 초기 용량대비 80% 이하로 떨어지는 등 수명이 급격히 저하되는 특성이 있어 이차 전지에 사용하기에 심각한 문제점을 가지고 있다. (참고 논문 J. Electrochem. Soc. 144(6) 1997년 Page 2045., J. Electrochem. Soc. 144(9) 1997년 Page 2943.) 이를 극복하기 위해 Sn_2BPO_6 계통의 복합 산화물이 연구되고 있으나 이 또한 초기 용량이 급격히 떨어진다는 단점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 용량이 높은 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 용량이 높고, 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

본 발명은 또한 (a) 음극 활물질을 pH 0.1 내지 5 의 완충용액에 넣고 혼합하는 혼합단계; 및, (b) 상기 혼합된 혼합물을 건조시키는 건조단계; 를 포함하는 O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

본 발명은 또한 리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이테이드 인터칼레이션 화합물), 및 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포

합하는 양극; O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 비수용액 전해질; 을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명자들은 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질에 대하여 연구하던 중, 음극활물질에 O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되도록 코팅층을 형성시킨 실험한 결과, 용량이 높고 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제조할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함한다. O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 음극 활물질의 양이온과 함께 산화되어 얻은 물질을 음극 활물질의 표면에 농도 구배를 서로 다르게 하여 코팅시키면 용량 특성 뿐만 아니라 수명 측면에서도 우수한 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 얻을 수 있다.

상기 코팅층의 두께는 0.1 내지 5 micron인 것이 바람직하다. 상기 코팅층의 두께가 0.1 micron 미만인 경우 음극 활물질을 코팅함에 따른 효과가 미미하여 바람직하지 않으며, 코팅층의 두께가 5 micron을 초과할 경우, 음극활물질의 용량 및 수명 특성이 나빠지므로 바람직하지 않다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.

첫째, 음극 활물질을 pH 0.1 내지 5 의 완충용액에 넣고 혼합한다.((a) 혼합단계)

음극 활물질로 Sn, SnO₂, Si, Mg 등을 사용할 수 있다. 상기 완충용액은 H₃PO₄인 것이 바람직하다. 상기 혼합단계는 1 분 내지 12분 동안 실시되는 것이 바람직하다. 상기 혼합단계의 시간이 1분 미만인 경우 코팅의 효과가 미미하여 바람직하지 않으며, 12분을 초과하는 경우 음극 활물질 전부가 산화되어 용량 및 수명 특성이 저하되므로 바람직하지 않다.

둘째, 상기 혼합단계에서 혼합된 혼합물을 건조시킨다. ((b) 건조단계)

건조단계는 수분을 제거하기 위해 실시한다. 상기 건조단계는 100 내지 600 °C에서 실시되는 것이 바람직하다. 상기 건조단계의 온도가 100 °C 미만인 경우 수분이 충분히 제거되지 아니하여 바람직하지 않으며, 600 °C를 초과하는 경우 음극 활물질 내부까지 산화되어 용량 및 수명 특성이 저하되므로 바람직하지 않다.

본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬이온 인터칼레이션 화합물), 및 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포함하는 양극; O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 비수용액 전해질; 을 포함한다. O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 본 발명의 리튬 이차 전지는 사이클 수명 특성이 우수하다.

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)

Sn 금속분말을 pH 3의 완충용액(buffer solution)에 1분 동안 담근 뒤 여과하여 여액을 제거한 후 150 °C의 오븐에 5시간 동안 건조시켰었다. Sn 금속분말의 평균 입도는 10 micron 이었다. 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF: polyvinylidene fluoride, KF1100, 일본 구레하 화학) 결합제 0.3 g, Super P carbon black 0.3 g 과 이 건조된 분말 2.4 g을 N-메틸피롤리돈(NMP: N-methylpyrrolidone) 용액에 혼합 후 구리 호일(Cu foil)에 코팅을 하여 극판을 제조하였다. 이 극판을 이용하여 양극으로 Li metal을 이용하여 2016-type의 코인 셀을 제조 후 2.5와 0 V 사이에서 10회 충방전을 실시하였다. 전류 밀도는 0.3 mA/cm² 를 사용하였다. 전해액은 1.03 M LiPF₆ 가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate:DEC) 및 에틸메틸 카보네이트(ethyl-methyl carbonate:EMC)의 혼합용액(3/3/4 부피비)을 사용하였다.

(실시예 2)

Sn 금속분말을 pH 3의 완충용액(buffer solution)에 3분간 담가둔 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인 셀을 얻었다.

(실시예 3)

Sn 금속분말을 pH 3의 완충용액(buffer solution)에 6분 동안 담가둔 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인 셀을 얻었다.

(실시예 4)

Sn 금속분말을 pH 3의 완충용액(buffer solution)에 12분 동안 담가둔 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 코인 셀을 얻었다.

(실시예 5)

SnO 분말 50 g을 pH 2의 H₃PO₄ 용액 20 g에 넣어 3분간 혼합하여 여과없이 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 100℃의 오븐에서 1시간 건조 후 500℃에서 10분간 소성을 하였다.

(비교예 1)

Sn 금속 분말 2.4g, 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF: polyvinylidene fluoride, KF1100, 일본 구레하 화학) 결합제 0.3 g와 Super P carbon black 0.3 g을 N-메틸피롤리돈(NMP: N-methylpyrrolidone) 용액에 혼합 후 구리 호일(Cu foil)에 코팅을 하여 극판을 제조하였다. 이 극판을 이용하여 양극으로 Li metal을 이용하여 2016-type의 코인 셀을 제조 후 2.5와 0 V 사이에서 10회 충방전을 실시하였다. 전류 밀도는 0.3 mA/cm² 를 사용하였다. 전해액은 1.03 M LiPF₆ 가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate:DEC) 및 에틸메틸 카보네이트(ethyl-methyl carbonate:EMC)의 혼합용액(3/3/4 부피비)을 사용하였다.

(비교예 2)

Sn₂BPO₆ 분말을 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 1과 같이 동일하게 실시하여 셀을 제조하였다.

상기 실시예 1, 2, 3, 4, 5 및 비교예 1, 2의 방법으로 제조된 제조된 상기 전지들에 대하여 2.5와 0 V 사이에서 10회 충방전하여 사이클 수명을 평가하였고, 초기 충방전 용량 및 10회 뒤의 용량을 측정하여 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1.

	초기 방전 용량(mAh/g)	초기 충전 용량(mAh/g)	10회 뒤 충전 용량(mAh/g)
실시예 1	830	570	100
실시예 2	900	600	200
실시예 3	1300	640	450
실시예 4	1450	750	600
실시예 5	1450	730	560
비교예 1	800	550	50
비교예 2	1000	600	200

상기 표 1에서와 같이, 10회 후의 사이클 수명은 실시예 1, 2, 3, 4, 5의 리튬 이온 전지가 상기 비교예 1, 2의 리튬 이온 전지에 비하여 우수하게 나타났다.

상기 실시예 1, 2, 3, 4, 5 및 비교예 1, 2에 방법에 의해 제조된 음극 활물질을 Auger Electron Spectroscopy를 이용하여 분석하였다.

실시예 1의 음극 활물질은 분말 표면에서 내부 0.2 micron까지는 산소가 검출된 반면 그 이후로는 산소가 전혀 검출되지 않아 표면에서는 SnO₂로 존재함을 알 수 있었다. 실시예 2의 음극 활물질을 EPMA (electron probe micro-analysis) 분석 결과 표면에서부터 내부 0.7 micron까지 산소가 존재함을 발견하였다.

도 1은 실시예 3과 실시예 4의 EPMA 결과이다.

도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예 3의 음극 활물질은 표면에서부터 내부 1.4 micron까지 산소가 존재 즉, 표면에서부터 1.4 micron까지는 SnO₂로 존재함을 알 수 있었다. 실시예 4의 음극 활물질의 경우 분말 표면에서부터 내부 4 micron까지 산소가 존재함을 발견하였다. 즉, 표면에서부터 4 micron까지는 SnO₂로 존재함을 알 수 있었다. 음극 활물질을 완충용액에 담그두는 시간이 증가할수록, 표면에서 내부로 산소가 더 깊이 존재하고, 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 표면에서부터 내부로 산소가 더 깊이까지 존재할수록, 초기 용량 및 10회 뒤의 용량이 향상됨을 발견할 수 있다. 실시예 5의 음극 활물질의 경우 표면에서는 P₂O₅가 형성되고 이 내부에는 SnO₂ 층이 형성되고 core부분에는 SnO가 잔류하게 됨을 알 수 있었다.

비교예 1의 방법으로 제조한 리튬 전지의 충방전실험결과 초기 충전 용량은 550 mAh/g을 나타내었고 10회 뒤 용량이 50 mAh/g을 나타내어 용량 감소가 아주 심하게 일어남을 알 수 있다. 또한 비교예 2의 리튬 전지의 경우도 초기 충전 용량은 600 mAh/g을 나타내었고 10회 뒤 용량이 200 mAh/g을 나타내어 용량 감소가 아주 심하게 일어남을 알 수 있다. 즉, 음극 활물질의 표면을 산소의 농도 구배를 다르게 하여 산화시켜 얻은 물질으로 코팅한 결과 용량 특성 뿐만 아니라 수명 측면에서도 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지는 용량이 높고, 사이클 수명 특성이 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 완충용액과의 화학반응을 통하여 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하되,

상기 코팅층의 두께는 0.1 내지 5 micron인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 2.

(a) 음극 활물질을 pH 0.1 내지 5 의 완충용액에 넣고 혼합하는 혼합단계; 및,

(b) 상기 혼합된 혼합물을 건조시키는 건조단계;

를 포함하는 O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하되,

상기 건조단계는 100 내지 600 °C에서 실시되고,

상기 혼합단계는 1분 내지 12분 동안 실시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 3.

제2항에서, 상기 완충용액은,

H₃PO₄인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질의 제조방법.

청구항 4.

리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물), 및 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포함하는 양극;

O, F, S 및 Se로 이루어진 군에서 선택되는 원소가 코팅층의 표면으로부터 서로 다른 농도 구배로 분포되어 있는 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 비수용액 전해질;

을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 5.

리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물), 및 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포함하는 양극;

제2항 또는 제3항 중 어느 하나의 항에 따라 제조되는 음극 활물질을 포함하는 포함하는 음극; 및

상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 비수용액 전해질;

을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 6.
삭제

청구항 7.
삭제

청구항 8.
삭제

도면

도면1

