(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01M 4/02

(11) 공개번호 10-2004-0106207
(43) 공개일자 2004년12월17일

(21) 출원번호 10-2004-0012182
(22) 출원일자 2004년02월24일

(30) 우선권주장 JP-P-2003-00166685 2003년06월11일 일본(JP)

(71) 출원인 가부시끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼
일본국 도쿄토 치요다쿠 마루노우치 1초메 6반 6고

히타치 긴조쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 2반 1고

신코베덴키 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 츄오구 니혼바시 혼쵸 2-8-7

(72) 발명자 유아사도요타카
일본국도쿄도지요다구마루노우치1쵸메5-1,신마루노우치빌딩가부시키가이샤히다치세이사꾸쇼지적재산권본부내

가사이마사히로
일본국도쿄도지요다구마루노우치1쵸메5-1,신마루노우치빌딩가부시키가이샤히다치세이사꾸쇼지적재산권본부내

나카지마게네이
일본국사이타마켄구마가야시미카지리5200,히타치긴조쿠가부시키가이샤첨단일렉트로닉스연구소내

(74) 대리인 김양오
송재련

심사청구 : 없음

(54) 양극 재료와 그 제조방법 및 리튬 2차 전지

요약

본 발명의 목적은, -30℃에서의 저온환경하에서의 방전율 특성 및 전지용량의 저하가 적은 양극 재료와 그 제조방법 및 그 양극 재료를 사용한 리튬 2차 전지를 제공하는 것에 있다.

본 발명은 복수개의 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고, 상기 1차 입자끼리가 접촉하고 있는 길이가 그 접촉하고 있는 상기 1차 입자의 단면에 있어서의 전체 주위의 길이에 대하여 10 내지 70%인 것을 특징으로 하는 양극 재료에 있다.

대표도

도 2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 주사전자현미경으로 관찰한 도,

도 2는 본 발명의 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 모식도,

도 3은 공극율과 실온 및 저온의 방전용량과의 관계를 나타내는 선도,

도 4는 비교예 1의 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 주사전자현미경으로 관찰한 도,

도 5는 비교예 1의 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 모식도,

도 6은 2차 입자, 1차 입자결정의 c 축 방위 분포를 나타내는 도,

도 7은 상대격자 체적 변화율과 $LiN_XMn_YCo_ZO_2$ 에 있어서의 X와의 관계를 나타내는 도면이다.

※ 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 1차 입자 2 : 2차 입자

3 : 1차 입자지름 4 : 2차 입자지름

5 : 공극

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 신규의 양극 전극과 그 제조방법 및 그 양극 전극을 사용한 리튬 2차 전지에 관한 것이다.

[특허문헌 1]

일본국 특개평7-245106호 공보

[특허문헌 2]

일본국 특개평7-37576호 공보

[특허문헌 3]

일본국 특개2001-85006호 공보

환경을 배려한 자동차로서 전기자동차 및 하이브리드자동차의 전원으로서의 고출력 및 고에너지밀도 전지의 개발이 요구되고 있다. 이들에 사용하는 전지로서, 비수전해액을 사용한 리튬 2차 전지는 전지전압이 높고 고에너지밀도이기 때문에 각 방면에서 정력적으로 개발이 진행되고 있다. 또 자동차용 전지로서는 종래의 민간용 전지 특성에 덧붙여 긴 수명 특성, 안정된 전압제어성, 내환경성, 대형화 및 저비용화가 요구되고 있다.

자동차용 전지는 저온으로부터 고온까지, 폭넓은 온도범위에서의 확실한 동작이 요구된다. 특히, 저온에서는 전해액 중의 Li 이온 전도성이 저하되어 전지 특성이 크게 저하되기 때문에 전지의 방전율을 개선하는 것이 제안되어 있다.

양극 재료인 리튬 전이 금속 복합 산화물의 입자형상은, 방전율과 밀접한 관계가 있다. 특히 양극 재료의 비표면적은, 양극 재료와 전해액이 반응하는 고액 계면의 면적에 관련되기 때문에, 방전율에 영향을 미친다. 이 때문에 특허문헌 1에서는, 높은 비표면적의 양극 재료를 사용함으로써 고방전율 특성이 뛰어난 리튬 2차 전지가 제안되어 있다.

한편, 특허문헌 2에서는 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 단결정 입자의 층상 구조면이 바깥쪽을 향하여 노출된 입자구조를 가지는 2차 입자에 의해 고용량으로 충방전 효율이 뛰어 난 양극 재료가 제안되어 있다.

또, 특허문헌 3에서는 리튬 니켈 복합 산화물에 있어서, 입자구조의 적정화로서 양극 재료의 2차 입자 중의 공극율을 규정함으로써 방전용량이 크고 또한 사이클 특성이 양호한 리튬 2차 전지가 제안되어 있다.

자동차용 전지는 저온으로부터 고온까지, 폭넓은 온도범위에서의 확실한 동작이 요구된다. 이 요구를 위해 리튬 2차 전지를 저온에서 동작시킬 때, 전해액의 이온 전도성은 저온에서 극단적으로 저하된다. 예를 들면, 종래의 전지계에서는 EC(에틸 카보네이트) 및 DMC(디메틸 카보네이트)의 혼합용매 중에 전해질인 $LiPF_6$ 가 들어 간 전해액의 -30℃에서의 이온 전도성이 실온시의 1/4 정도이다. 이 때문에 실온에서 충분한 특성이 얻어지고 있던 리튬 2차 전지라도 저온에서는 낮은 전지 특성밖에 얻어지지 않는다. 또 자동차용 전지에서는 긴 수명이 요구되기 때문에 저온 특성과 동시에 사이클 특성의 유지도 필수이다.

특허문헌 1에서는, 실온에서는 어느 정도의 효과가 인정되었으나, 전기자동차 또는 하이브리드자동차에 요구되는 저온에서의 환경하에서는 방전율 특성이 불충분하였다. 또 특허문헌 2에서는, 상기한 입자구조이어도 저온에서의 방전율 특성이 불충분하였다. 한편, 특허문헌 3에 개시된 양극 재료에서는 구성되는 전이 금속 중의 Ni 함유량이 50% 이상이기 때문에 충방전에 따르는 결정격자의 팽창 · 수축이 크다. 이 조성에서 격자 체적변화의 영향을 저감하기 위하여 2차 입자 중의 공극율을 10% 미만으로부터 10% 이상으로 증가시켜 사이클 특성이 향상되었다. 또, 공극율을 30% 이하로 함으로써 양극 재료의 밀도를 높여 방전용량의 향상에 성공하였다. 그러나 저온에서의 방전율은 불충분하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, -30℃에서의 저온 환경하에서의 방전율 특성 및 전지용량의 저하가 적고, 사이클 특성이 뛰어난 양극 재료와 그 제조방법 및 그 양극 재료를 사용한 리튬 2차 전지를 제공하는 것에 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 복수개의 1차 입자끼리가 결합하여 응집한 2차 입자의 입자구조에 착안하였다. 저온에서는 전해액의 이온 전도성이 저하되었기 때문에, 1차 입자가 응집한 2차 입자로 구성되는 양극 재료의 1차 입자 사이의 입자 사이가 개방되어 있어 전해액으로 가득 차 있는 경우에는, 1차 입자 사이의 도전 네트워크가 국소적으로 적어지고, 저항이 상승하여 전지의 전압 강하가 생기는 것을 발견하였다. 저온 환경하에서는 전해액을 경유한 Li 이온 전도가 아니라 1차 입자 사이의 Li 이온 확산이 지배인자이기 때문에 1차 입자 사이의 접촉면적이 중요하고, 그 때문에 전해액의 저온에서의 이온 도전성의 저하를 고려하여 1차 입자끼리의 접촉면적을 늘림으로써 저온 환경하에서도 도전 네트워크를 유지할 수 있는 이하의 구조로 하는 것이다.

본 발명자들은 2차 입자의 대략 중심 단면을 관찰하였을 때, 그 단면에 있어서 1차 입자의 전체 주위의 길이에 대하여 10% 이상이 다른 1차 입자와 결합되어 있는 것이 -30℃에서의 전지 특성의 저하가 적은 것을 밝혔다.

한편, 2차 입자 중에 존재하는 공극은 전해액을 유지하기 때문에, 전해액의 이온 전도성이 높은 실온시에는 방전율 및 방전용량 유지를 위해 필요하다. 이 때문에 2차 입자 중에 공극이 존재하기 위하여 1차 입자 사이의 접촉성이 다음과 같이 제한된다. 1차 입자가 다른 1차 입자와 변을 공유하여 접촉함과 동시에, 공유한 변의 길이의 합이 그 접촉하고 있는 1차 입자 단면의 외주의 길이에 대하여 70% 이하일 때에 2차 입자 중에 존재하는 공극이 방전용량 유지를 위해 필요한 양이 얻어지는 것을 밝혔다. 바람직한 범위는, 50 내지 70% 이다. 여기서 본 발명의 양극 재료 조성인 전이 금속 중의 Ni 함유량이 50% 미만일 때에 충방전시의 결정격자 체적의 변화가 적고, 1차 입자 사이의 접촉성이 양호한 경우에서도 입자에 왜곡이 걸리기 어려워 사이클 특성이 우수한 것이 분명해졌다.

또, 1차 입자의 주위를 덮는 형으로 공극이 존재하여 인접하는 1차 입자와의 입자 간 거리가 개방되어 있는 경우에는, 저온 환경하에서의 도전 네트워크를 저해한다. 이 때문에 2차 입자 중에는 필요 최소한의 공극이 1차 입자를 덮지 않는 형 으로 존재하고, 2차 입자의 절단면에서 1차 입자 사이에 형성된 공극의 단면적을 2차 입자 전체의 단면적으로 나눈 공극율을 2.5 내지 35%, 바람직하게는 2.5 내지 10%로 하는 것이다. 여기서 공극율이 2.5% 이하이면 전해액의 보액성(保液性)이 저하되어 실온 특성이 저하되어, 상기한 실온에서의 방전용량을 유지하기 위한 공극율은 2.5% 이

상이다. 한편, 공극율이 35% 이상이면 도전 네트워크를 저해하여 저온 특성이 저하된다.

상기 1차 입자의 접촉면적 및 공극율을 달성하기 위해서는, 2차 입자를 구성하는 1차 입자지름의 범위도 중요하게 된다. 즉, 1차 입자지름이 0.2㎛보다 작은 경우에는 공간체적 중에 충전할 수 있는 1차 입자가 한정되어 공극율이 커져 2차 입자의 공극율 범위를 달성할 수 없다. 한편, 1차 입자지름이 10㎛보다 큰 경우에는 수개의 1차 입자로 형성된 2차 입자의 입자지름이 40㎛를 초과하여 전기자동차 또는 하이브리드자동차용의 리튬 2차 전지의 전극을 형성하는 것이 곤란하게 된다.

또, 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료는 Li 이온이 층상의 Li 층으로부터 Li 이온의 탈리, 삽입이 행하여지기 때문에, Li 이온의 입자확산에서는 결정의 c 축 방위가 일치되어 있는 것이 유리하다. 이 때문에 1차 입자가 응집한 2차 입자 중에서 1차 입자 사이가 접촉하고 있고, 또한 결정의 c 축이 일치되어 있는 1차 입자의 네트워크가 존재하는 것이 바람직하다. 여기서 2차원성이 강한 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료에서의 Li 이온 도전성을 고려하였을 때, 2차 입자를 구성하는 1차 입자 중에서 c축 방위가 일치되어 있는 1차 입자수가 증가할 수록 2차 입자 전체의 Li 이온 도전성이 향상될 확률이 높아진다고 생각된다.

따라서 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 결정입자의 종횡비를 바꾸어 편평형상으로 하여 결정의 c 축 방위를 동일방향으로 일치시키는 이하의 방법을 검토하였다.

즉, 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 소성공정에서 탄산리튬을 화학양론 조성비보다도 많이 가함으로써 플럭스로서 작용시켜 결정의 ab면 방향을 우선적으로 성장시켜 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 판상 결정으로서 2차 입자 내의 1차 입자의 60% 이상이 그 결정의 c축 방위가 ±10도 이내(20도 이내), 바람직하게는 ±5도 이내(10도 이내)로 일치할 수 있다.

또, 탄산리튬의 첨가량 및 소성온도를 바꾼 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료로부터 시험전지를 제작하여 저온의 방전율 특성을 시험한 결과와, 얻어진 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 2차 입자의 단면을 관찰하여 1차 입자 사이의 접촉상황 및 1차 입자의 c축 방위의 관계를 검토하였다. 이 결과, 얻어진 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 2차 입자를 구성하는 1차 입자 단면 바깥 둘레가 다른 1차 입자와 변을 공유하여 접촉하고 있고, 공유하는 변의 길이의 합이 10 내지 70%의 범위, 2차 입자 전체의 단면적으로 나눈 공극율을 2.5 내지 35%, 이들 1차 입자수의 60% 이상에서 c축 방위가 ±10도 이내인 복수의 요건을 가짐으로써 저온에서의 높은 방전율 특성이 얻어진다.

본 발명은 Li, Ni, Mn 및 Co를 함유하는 원료분말을 950 내지 1100℃, 바람직하게는 1000 내지 1050℃에서 소결한 후, 분쇄하는 것을 특징으로 하는 양극 재료의 제조방법에 있다.

원료분말은, 탄산리튬, 산화니켈, 이산화망간 및 산화코발트를 함유하는 것, 또 원료분말을 스프레이드라이어에 의하여 제립 및 건조시킨 후, 소결을 행하는 것이 바람직하다.

이상과 같이, 본 발명자들은 여러가지의 층상 양극 재료의 분체구조와 저온 방전율을 검토한 결과, 층상 양극 재료의 구조 및 그 제조방법을 최적화하여 층상 양극 재료를 구성하는 1차 입자지름, 1차 입자의 응집체인 2차 입자의 입도분포 및 2차 입자의 공극율 등의 분체 물성을 제어함으로써 저온의 방전율이 뛰어 난 층상 양극 재료를 제작할 수 있는 것을 발견하였다. 그리고 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료에서 특히 중요한 것은, 1차 입자가 응집한 2차 입자의 입자구조에 있어서 1차 입자의 입자지름, 2차 입자의 입자지름 및 2차 입자의 공극율, 1차 입자 사이의 접촉성 및 그것들의 분포이며, 출발물질의 입자지름, Li 도입시의 소성온도 및 반응시간 등에 의하여 2차 입자의 입자구조를 제어하는 것이다.

본 발명은 이하에 설명하는 실시예에 한정되는 것이 아니다.

(실시예 1)

본 실시예에서는 원료로서 이산화망간, 산화코발트, 산화니켈 및 탄산리튬을 사용하고, 원자비로 Ni : Mn : Co 비가 1 : 1 : 1, Li : (NiMnCo)비가 1.02 : 1 이 되도록 칭량하여 순수를 가하고, 수지제의 포트와 지르코니아볼을 사용한 볼밀에 의해 습식으로 20시간 분쇄, 혼합하였다. 혼합액에는 폴리비닐알콜(PVA)용액을 고형분비로 환산하여 1질량% 첨가하고 나서 다시 1시간 혼합하고, 스프레이드라이어에 의해 제립 및 건조시켜 5 내지 100㎛의 입자를 제작하였다. 다음에 이 입자를 1000℃에서 3 내지 10시간 소성함으로써 층상 구조의 결정을 가지고, 그 후 해쇄(解碎)하여 양극 재료를 얻었다.

도 1은 본 발명의 양극 재료 분말의 단면 SEM 사진(7000배)이다. 도 2는 본 발명의 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 2차 입자의 단면을 나타내는 모식도이다. 양극 재료는 1차 입자(1)가 응집하여 2차 입자(2)를 형성하고 있다. 또한 이 모식도는 이해하기 쉽게 모식적으로 표시한 것으로, 실제의 입자형상을 특정하는 것은 아니다. 또 2차 입자

단면적은 도 1에 나타내는 바와 같이 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 가장 바깥 둘레를 연결하여 둘러싸이는 면적으로 정의한 것이다.

이 때의 2차 입자 단면구조의 측정방법은, 이하와 같다. 2차 입자의 대략 중심을 수속 이온빔으로 절단 또는 2차 입자를 수지로 메워 그 중심부근을 절단 연마하여 샘플을 전자현미경에 의해 3000배의 배율로 관찰하고, 화상처리에 의해 1차 입자지름, 2차 입자지름 및 1차 입자끼리의 접촉길이를 측정하였다. 이때 1차 입자지름 및 2차 입자지름은 지름으로서 가장 긴 부분에 의한 프렛(fret) 지름으로 정의하였다. 또 이 전자현미경상의 화상처리에 의해 2차 입자 단면적 및 공극(5)의 단면적을 구하였다. 여기서 2차 입자 단면적은 부정형의 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 가장 바깥 둘레를 연결한 면적으로 하였다.

1차 입자지름(3)은 프렛 지름으로 정의하고, 1차 입자지름(3)의 평균 입자지름은 0.2 내지 10㎛, 또한 2차 입자지름(4)은 5 내지 30㎛ 이었다. 또 2차 입자를 구성하는 1차 입자 단면에 있어서, 하나 하나의 1차 입자의 공유하여 서로 결합한 변의 길이의 합을 1차 입자 단면 바깥 둘레로 나누어 1차 입자 바깥 둘레와 공유한 변의 길이의 합에 대한 비율을 산출하였다. 또한 2차 입자 내의 1차 입자 모두에 대하여 이 비율을 계산하여 평균치를 산출한 결과, 1차 입자의 공유변과 바깥 둘레의 비는 50 내지 70% 이었다. 또 2차 입자 중에는 필요 최소한의 공극(5)이 존재하고, 공극면적을 2차 입자 단면적으로 나눈 공극율은 2.5 내지 35% 이었다.

이 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 특성을 평가하기 위한 양전극의 제작에 대응하여 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료, 탄소계 도전재 및 결착제를 질량 %로 표시하여 각각, 85 : 10.7 : 4.3의 비율로 혼합하고, 균일하게 혼합된 슬러리를 두께 15㎛의 알루미늄 집전체박상에 도포한 후, 110℃에서 건조시키고, 프레스로 1.5 ton/㎠로 가압하여, 약 40㎛ 두께의 도포막을 형성하였다. 이 양전극을, 대극(對極)으로서 리튬전극을 사용하여 시험용 전지를 제작하였다. 이때 전해액에는 1.0M의 $LiPF_6$ 을 전해질로 한 에틸카보네이트와 디메틸카보네이트의 혼합용매를 사용하였다.

표 1은 본 시험전지에서의 -30℃에서의 전압과 방전용량과의 관계를 나타내는 방전특성을 나타내는 것이다. 충전조건으로서 4.2V까지 0.5C에서 충전한 후, -30℃의 온도조건하에서 방전조건을 1C으로 하여 3.0V까지 방전하였다. 표 1에 나타내는 바와 같이 본 실시예 1에 있어서의 -30℃에서의 전압과 방전용량은 모두 후술하는 비교예 1과 비교하여 높은 값을 나타내었다. 또한 실시예 1의 전압 3.5V 에서의 방전용량도 5mAh/g로 우수하였다.

[표 1]

	3.5V에 있어서의 저온방전용량 (mAh/g)	3.0V에 있어서의 저온방전용량(mAh/g)
실시예 1	4.5	13
실시예 2	6	9.8
비교예 1	2	4

또, 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 소성조건을 바꿈으로써 1차 입자끼리의 접촉 및 2차 입자 중의 공극율을 바꾼 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 제작하였다. 여기서 소성시간을 길게 하면, 결정성장이 진행됨에 따라 1차 입자끼리의 접합면적이 증대된다. 이 재료로부터 시작(試作)전지를 제작하여 25℃의 실온 및 -30℃의 저온 방전율 시험을 행하였다.

도 3은 공극율과 방전용량과의 관계를 나타내는 선도이다. 공극율이 2.5% 이하에서는 실온 방전용량이 100mAh/g으로 낮고, 한편 공극율이 35%를 넘으면 -30℃ 에서의 저온 방전용량이 급격히 저하하였다. 그러나 본 발명의 2.5 내지 35%이면 25℃에서 약 150mAh/g, -30℃에서 10mAh/g 이상의 높은 방전용량이 얻어진다.

(비교예 1)

본 비교예는 실시예 1에서 나타낸 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 소성온도를 900℃로 하여 제작한 것이다. 도 4는 그 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 단면 SEM 사진(7000배)이다. 도 5는 그 2차 입자를 모식적으로 나타낸 단면도이다. 소성온도가 낮기 때문에 결정의 성장이 불충분하여 1차 입자(1)의 입자 사이에서 접촉하고 있는 곳이 적다. 또 결정성장이 불충분하기 때문에 2차 입자(2)를 구성하는 1차 입자의 입자지름(3)도 작고, 1차 입자 사이의 접촉면적이 적다. 실시예 1과 같이, 2차 입자 내의 1차 입자 모두에 대하여 1차 입자의 공유변과 바깥 둘레의 비를 계산하여 평균치를 산출한 결과, 이 비는 10% 이하였다. 또 1차 입자 사이의 접촉면적이 적기 때문에 공극(6)이 넓게 개방되어 있다. 실시예 1과 같이 공극율을 측정한 결과, 공극율은 41% 이상이었다.

다음에, 이 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 사용하여 실시예 1에서 나타낸 전극제작방법 및 시험전지제작방법에 의해 시험전지를 제작하였다. 본 시험전지에서의 -30℃에서의 전지특성은 표 1에 나타내는 바와 같이 저온에서의 방전율이 낮은 것이다. 1차 입자 사이의 접촉면적이 적기 때문에 -30℃의 저온율 특성이 뒤떨어져 있었다.

(비교예 2)

실시예 1에 있어서 원자비로 Ni : Co 비가 0.85 : 0.15, Li : (NiCo)비가 1.02 : 1 이 되도록 혼합하여, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 재료를 제작하였다.

(실시예 2)

실시예 1에 나타낸 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료의 제작방법으로, Li : (NiMnCo)비가 1.1 : 1 이 되도록 원료를 혼합하여 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 제작하였다. 이 재료의 2차 입자의 대략 중심을 수속 이온빔으로 절단 또는 2차 입자를 수지로 메운 후에 연마하여 측정용 샘플을 제작하였다.

이 때의 2차 입자 단면구조에 있어서의 1차 입자의 방위측정의 방법은, 이하 와 같다. 2차 입자의 대략 중심을 수속 이온빔으로 절단 또는 2차 입자를 수지로 메워 연마하여 측정용 샘플을 제작한다. 다음에 이 샘플의 결정방위를 EBSD (electron backscatter diffraction)법에 의해 구하였다. 이 방법은 전자현미경의 전자선을 1차 입자의 하나 하나에 쪼였을 때의 후방 산란으로부터의 키쿠치패턴을 해석함으로써 결정방위를 해석하는 방법이다.

도 6은 2차 입자 내의 1차 입자의 c축 방위의 각도와 누적빈도와의 관계를 나타내는 선도이다. 횡축의 각도는 c축에 대하여 ±의 값이다. 본 실시예에 있어서도 소결조건을 여러가지로 바꾸어 소결한 것이다. 도 6에 나타내는 바와 같이 1차 입자의 60%가 c축 방위의 ±10도 이내(20도 이내)의 동일한 방위에 있는 것을 알 수 있었다. c축에 대하여 ±15도 이상을 가지는 것은 약 5% 이다. 따라서 2차 입자 내에는 1차 입자의 95% 이상이 c축에 대하여 ±15도 이내의 것이고, 또한 ±10도를 초과하여 ±15 이내의 것이 약 35%, ±5도를 초과하여 ±10 이내의 것이 약 55%, ±5도 이내의 것은 약 5% 이다.

다음에 이 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 사용하여 실시예 1에서 개시한 전극제작방법 및 시험전지제작방법에 의해 시험전지를 제작하였다. 본 시험전지에서의 -30℃에서의 전지 특성은 표 1에 나타내는 바와 같이 전압 3.5V에서 6mAh/g의 방전용량을 나타내어 실시예 1보다 저온에서 뛰어난 방전율을 가지는 것이다. 1차 입자 사이의 접촉면적이 많음과 동시에, 1차 입자의 c축 방위가 일치하고 있기 때문에 -30℃의 저온율 특성이 우수하였다.

<충방전시의 격자 체적변화의 측정>

도 7은 실시예 1 및 비교예 2에서 나타낸 양극 재료로부터 전극을 제작하고 이것을 사용하여 각각 4.2V 및 3.4V까지 충전하였을 때의 양극 재료의 격자 정수를 X선 회절로 측정하여 상대격자 체적변화율과 $LiN_XMn_YCo_ZO_2$에 있어서의 X와의 관계를 나타내는 도면이다. 여기서 상대격자 체적변화율은 4.2V까지 충전하였을 때의 격자체적을 3.4V까지 충전하였을 때의 격자체적으로 나눈 값이다. Ni 함유율이 50% 이하일 때에서는 상대격자 체적 변화율이 적어졌다.

<충방전 사이클시험>

실시예 1 및 비교예 2의 양극 재료를 사용하여, 충방전 사이클시험용으로 18650형 전지를 제작하였다. 전지의 제작은 이하와 같이 한 것이다. 우선 제일먼저 실시예 1의 양극 재료와 흑연 도전재, 카본블랙 도전재, 폴리플루오르비닐리덴 (PVDF)을 중량비로 80 : 12 : 3 : 5가 되도록 혼합하고, 적량의 N-메틸-2-피롤리돈을 가하여 슬러리를 제작하였다. 상기 슬러리를 플라네터리믹서로 3시간 교반하여, 충분한 혼련을 행하였다. 다음에 롤 전사식의 도포기를 사용하여 두께 15㎛의 알루미늄박에 도포하였다. 이것을 롤프레스로 전극합재 밀도를 2.5g/㎤가 되도록 프레스하였다. 또한 상기 도포면과 반대측도 동일하게 하여 전극을 제작하였다. 음극에는 비정질 탄소에 중량비 6.5wt%를 가하여 슬러리믹서로 30분 교반하여 충분한 혼련을 행하였다. 도포기에 의해 슬러리를 두께 15㎛의 전해 구리박의 양면에 도포하고, 건조후에 롤프레스로 프레스를 행하여 음극 전극을 얻었다.

양극 전극 및 음극 전극을 각각 소정의 크기로 재단하여 전극의 미 도공부에 집전 탭을 초음파용접으로 설치하였다. 이 양극 및 음극 전극의 사이에 폴리에틸렌필름을 끼워 넣어 원통형상으로 감아 들인 후에 18650형 전지캔에 삽입하였다. 집전 탭과 전지캔 덮개를 접속한 후, 전지캔 덮개와 전지캔을 레이저용접에 의해 용접하여 전지를 밀봉하였다.

다음에, 전지캔에 설치한 주액구로부터 상기한 전해액을 주입하여 18650형 전지를 얻었다. 이 18650형 전지에 충방전 사이클시험을 행하여 사이클 특성을 조사하였다. 충방전 사이클시험의 조건은, 충전 종지 전압 4.2V까지 1mA/㎠의 정전류, 정전압으로 충전하고, 30분간의 휴지를 둔 후, 방전 종지 전압 3.0V까지 1 mA/㎠의 정전류로 방전을 행하

고, 이것을 500 사이클 반복하였다. 이때 시험환경온도를 60°C로 하였다.

표 2는 500 사이클째의 방전용량으로 1 사이클째의 방전용량을 나누어 백분률로서 용량 유지율로 하여 실시예 1 및 비교예 2의 양극 재료를 사용하였을 때의 시험전지의 용량 유지율을 나타내는 것이다. 실시예 1의 조성에서는 격자 체적변화가 적기 때문에 충방전 사이클시의 2차 입자 붕괴가 적고, 1 사이클째의 방전용량에 대하여 500 사이클째의 방전용량이 그 85%로 양호한 사이클 특성을 얻을 수 있었다. 한편 비교예 2의 양극 재료 조성에서는 격자 체적변화가 크기 때문에 1 사이클째의 방전용량에 대하여 500 사이클째의 방전용량이 그 40%로 사이클 특성이 저하하였다.

[표 2]

	전이금속중의 Ni 함유량	양극재료의 공극율(%)	리튬 2차전지 용량 유지율(%)
실시예 1	33	3.6	85
비교예 2	85	3.6	40

이와 같이, 본 실시예에 의하면 입자구조를 개선한 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 사용한 리튬 2차 전지의 저온에 있어서의 방전율 특성 및 전지용량이 뛰어난 양극 재료와 그 제조방법 및 그 양극 재료를 사용한 고출력, 고에너지밀도를 가지는 비수계 리튬 2차 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

본 발명에 의하면 입자구조를 개선한 층상 구조의 결정을 가지는 양극 재료를 사용한 리튬 2차 전지의 저온에 있어서의 방전율 특성 및 전지용량이 뛰어난 양극 재료와 그 제조방법 및 그 양극 재료를 사용한 고출력, 고에너지밀도를 가지는 비수계 리튬 2차 전지를 제공할 수 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
복수개의 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고, 상기 2차 입자의 단면에 있어서 상기 1차 입자끼리가 결합하고 있는 길이가 상기 1차 입자의 상기 단면에서의 전체 주위의 길이에 대하여 10 내지 70% 인 것을 특징으로 하는 양극 재료.

청구항 2.
복수개의 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고, 상기 2차 입자 내의 상기 1차 입자의 60% 이상이 그 c축 방위의 결정방위가 20도 이내에 있는 것을 특징으로 하는 양극 재료.

청구항 3.
복수개의 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고, 상기 2차 입자의 공극율이 2.5 내지 35% 인 것을 특징으로 하는 양극 재료.

청구항 4.
제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 2차 입자가 Li, Ni, Mn 및 Co를 함유하는 층구조를 가지는 결정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 양극 재료.

청구항 5.
제 1항 내지 제 4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 2차 입자가 $Li_aMn_xNi_yCo_zO_2$ 로 표시되고,

$1 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.65$, $0.35 \leq y < 0.5$, $0 \leq z \leq 0.65$ 및 $x + y + z = 1$인 복합 산화물의 층구조를 가지는 결정으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 양극 재료.

청구항 6.
제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 1차 입자의 평균 입자지름이 0.2 내지 10㎛ 인 것을 특징으로 하는 양극 재료.

청구항 7.
Li, Ni, Mn 및 Co를 함유하는 원료분말을 950 내지 1100℃에서 소결한 후, 분쇄하는 것을 특징으로 하는 양극 재료의 제조방법.

청구항 8.
제 7항에 있어서,

상기 원료분말은 탄산리튬, 산화니켈, 이산화망간 및 산화코발트를 함유하는 것을 특징으로 하는 양극 재료의 제조방법.

청구항 9.
제 7항 또는 제 8항에 있어서,

상기 원료분말을 스프레이드라이어에 의해 제립 및 건조시킨 후, 상기 소결을 행하는 것을 특징으로 하는 양극 재료의 제조방법.

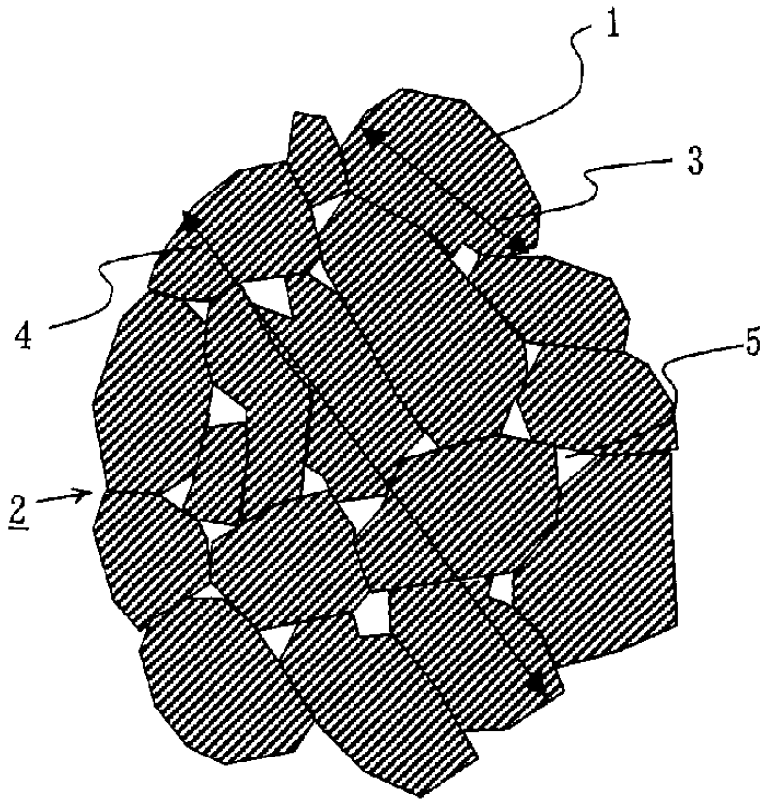
청구항 10.
제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 기재된 양극 재료를 가지는 양극과, 음 극과, 비수 전해액을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지.

도면

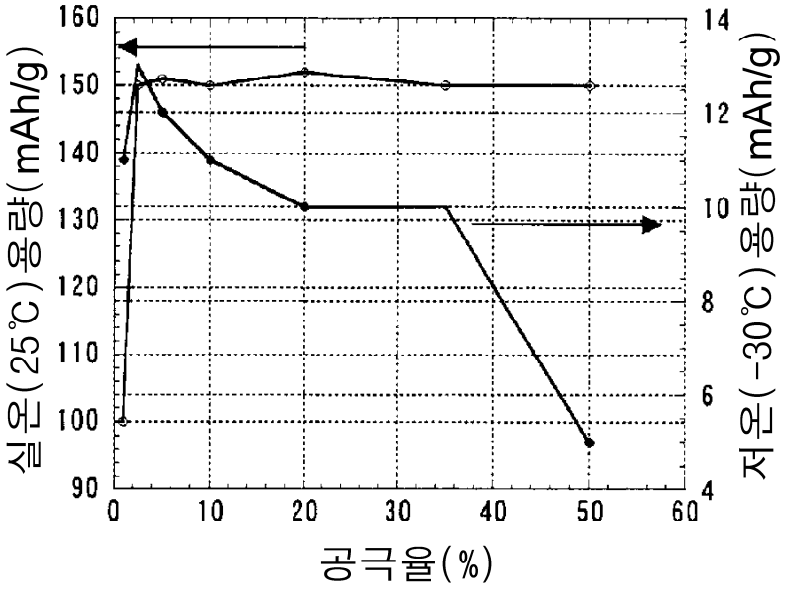
도면1



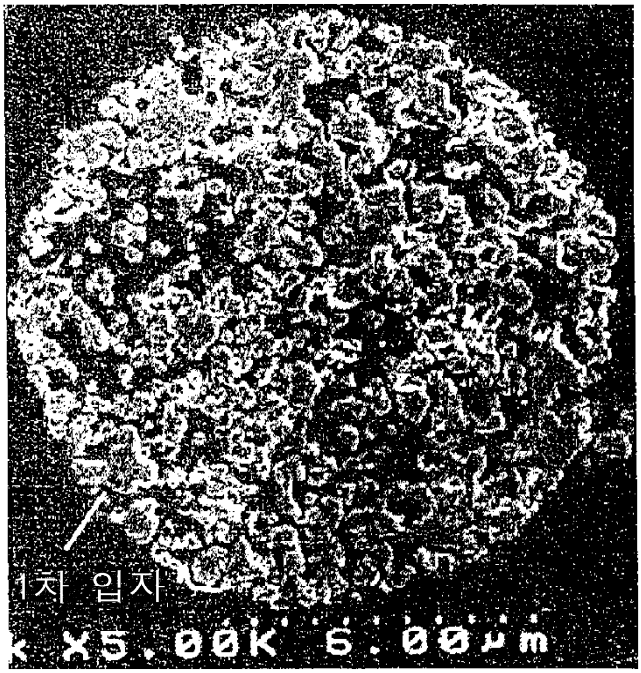
도면2


1
3
4
5
2

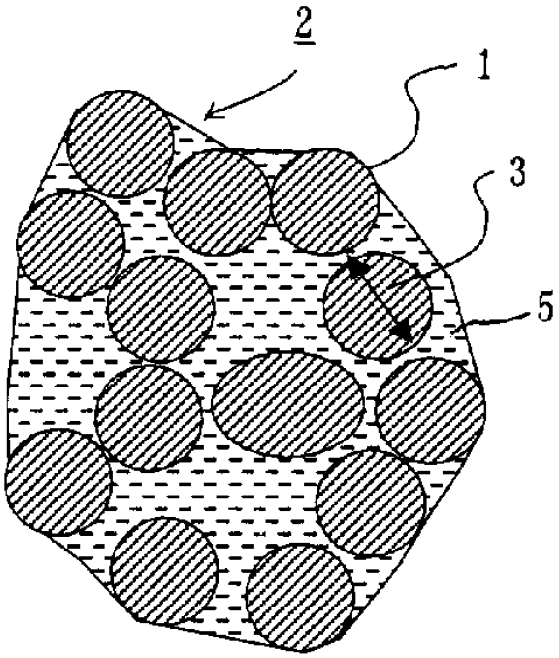
도면3


실온(25℃) 용량(mAh/g)
160
150
140
130
120
110
100
90
0
10
20
30
40
50
60
공극율(%)
14
12
10
8
6
4
저온(-30℃) 용량(mAh/g)

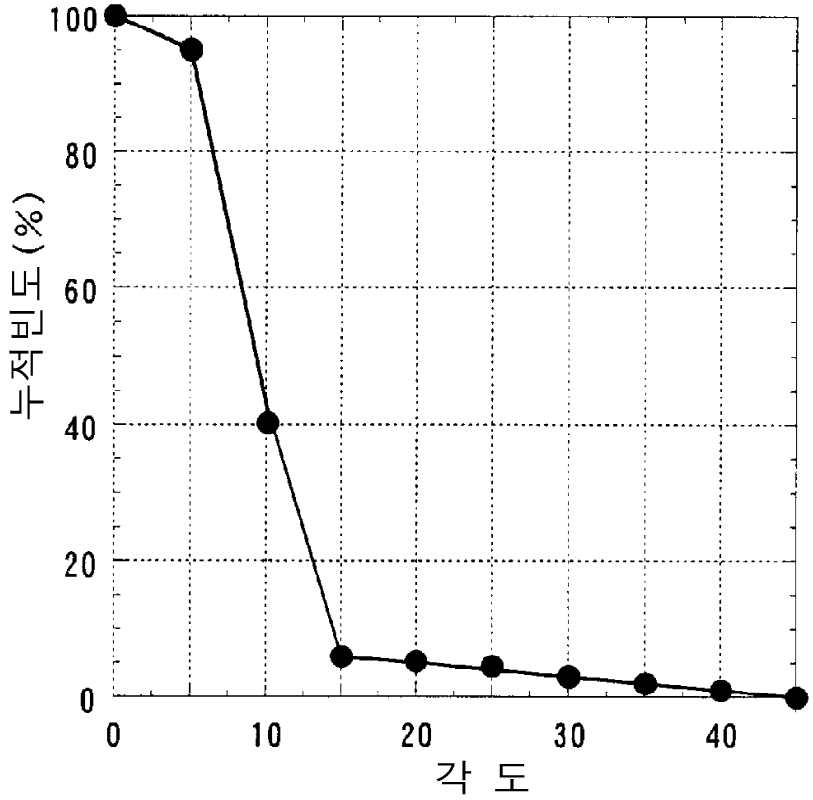
도면4



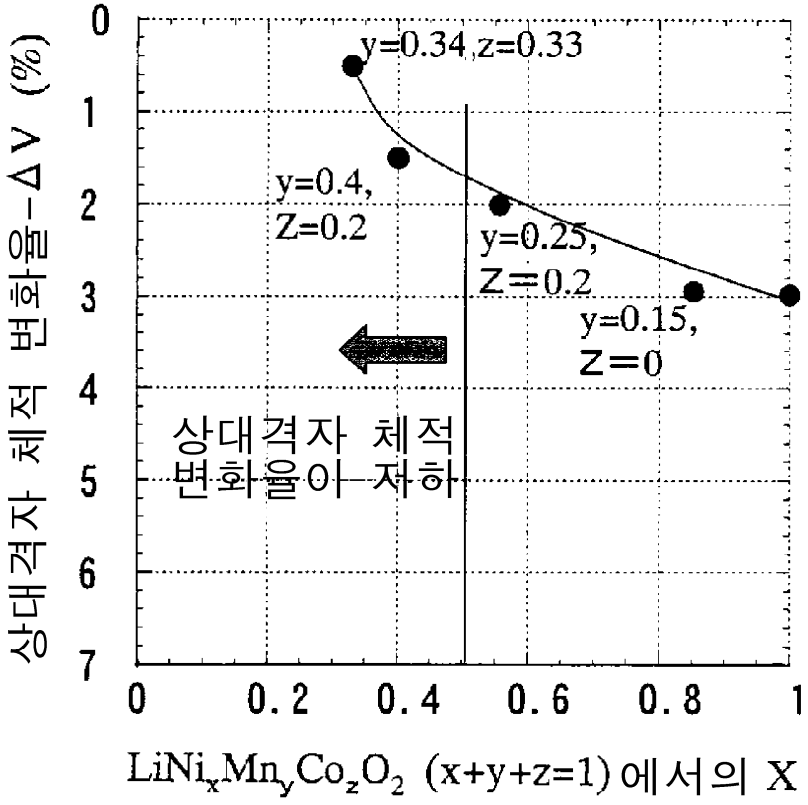
도면5



도면6


100
80
60
40
20
0
누적빈도(%)
0
10
20
30
40
각 도

도면7


0
1
2
3
4
5
6
7
상대격자 체적 변화율-ΔV (%)
y=0.34,z=0.33
y=0.4,
Z=0.2
y=0.25,
Z=0.2
y=0.15,
Z=0
상대격자 체적
변화율이 저하
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
LiNixMnyCozO2 (x+y+z=1)에서의 X