



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0000209
(43) 공개일자 2013년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0566 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-0060778

(22) 출원일자 2011년06월22일

심사청구일자 2011년06월22일

(71) 출원인

한국전기연구원

경상남도 창원시 성산구 불모산로10번길 12 (성주동)

(72) 발명자

도철훈

경상남도 창원시 성산구 대암로 282, 동성아파트 101동 1903호 (대방동)

황민지

경상남도 양산시 북정서길 16, 네오파트 103동 401호 (북정동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인부경

전체 청구항 수 : 총 12 항

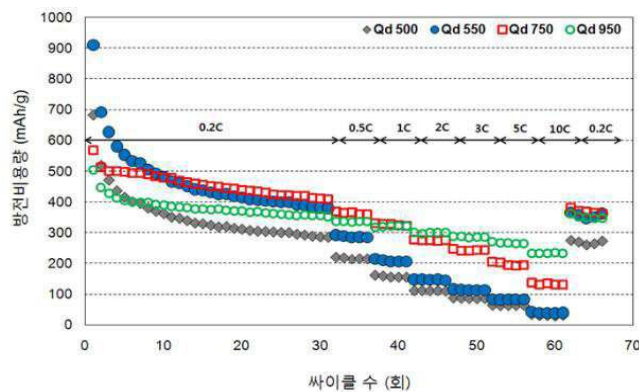
(54) 발명의 명칭 아연계 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 구비한 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 음극활물질의 제조방법 및 그 음극활물질 및 이를 구비한 리튬이차전지에 관한 것이며, 특히 줄겔법으로 제조한 아연계 음극활물질 복합체를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 음극활물질의 제조방법, 상기 음극활물질을 이용한 리튬이차전지를 기술적 요지로 한다. 이에 의해 상기 음극활물질 및 리튬이차전지 특성을 분석한 결과 초기 방전비용량이 909 mAh/g 이상인 리튬이차전지용 음극활물질로 확인하였으며, 열처리를 통하여 고용량 특성을 나타내는 비탄소계 전극의 제조방법을 제공한다.

아연계 음극활물질은 인듐과 니켈이 균일하게 분포된 특성을 가진다. 또한 상기 특징적인 전극을 구비한 고효율, 고에너지 장수명의 리튬이차전지를 제공한다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

하윤철

경상남도 김해시 장유면 관동리 448-8 팔판마을 푸르시오5차아파트 501-2002

김주석

경상남도 창원시 성산구 정동로162번길 81, 대우1차아파트 104동 409호 (남산동)

배상호

경상남도 거창군 가조면 동례리 1153번지

허민영

경상남도 진주시 지수면 청담길16번길 3-2

진봉수

경상남도 창원시 상남동 토월대동아파트 108동 1504호

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 아연 아세테이트, 인듐 아세테이트, 니켈 아세테이트를 졸겔의 화학방법으로 균일하게 혼합하여 Zn-In-Ni 복합물을 제조하는 단계,
- (2) 제조된 Zn-In-Ni 복합물을 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 Zn-In-Ni 복합체 음극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서, 아연 아세테이트, 인듐 아세테이트, 니켈 아세테이트는 몰 비율 조성 90:7.5:2.5으로 혼합한 후, 아크릴 아마이드, 메틸렌 비스 아크릴 아마이드를 70~80℃에서 교반 혼합하여 100~120℃에서 12시간 건조하는 것을 특징으로 하는 Zn-In-Ni 복합체 음극 활물질의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 열처리는 서서히 승온하여 300℃에서 5시간 동안 1차 열처리하고, 수급된 Zn-In-Ni 재료를 승온 속도 5℃/min으로 500-950℃에서 3시간 동안 2차 열처리하는 것을 특징으로 하는 복합체 음극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 (2)단계에서 상기 열처리는 아르곤 또는 환원성 분위기하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 복합체 음극 활물질의 제조방법.

청구항 5

아연, 인듐, 니켈 재료를 포함하여 이루어지되, 상기 Zn-In-Ni 복합체 재료는 졸겔의 화학적 방법으로 균일하게 혼합하여 합성되는 것을 특징으로 하는 Zn-In-Ni 복합체 음극 활물질.

청구항 6

제 5항에서, 인듐을 Sb, Te, Se, Sn, Ge, Si, 또는 P로 대체하거나 추가한 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 7

제 5항에서, 니켈을 Co, Fe, Mn, 또는 Cu로 대체하거나 추가한 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 Zn-In-Ni 화합물 복합체에서 몰 비율은 90:7.5:2.5인 것을 특징으로 하는 음극활물질.

청구항 9

음극활물질을 포함하는 음극과 양극활물질을 포함하는 양극 및 이온전도체를 구비한 리튬이차전지에 있어서, Zn-In-Ni 복합체를 음극활물질로 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 음극은 도전재로 카본 블랙(Super P Black)이 사용되는 것을 특징으로 하는 리

튴이차전지.

청구항 11

제 9항에 있어서, 상기 음극은 결합제로 폴리 비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoried, PVD F)가 사용되는 것을 특징으로 하는 리튴이차전지.

청구항 12

제 9항에 있어서, LiPF₆의 용질에 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸-메틸 카보네이트(EMC)가 1:1의 부피비로 녹아 있는 용매에 비닐렌 카보네이트(VC) 첨가제가 녹아있는 전해액을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튴이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고용량 리튴이차전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튴이차전지에 관한 것으로, 상세하게는 졸겔(Sol-Gel)법을 이용하여 Zn-In-Ni 복합체를 포함하는 음극활물질, 그 제조방법 및 이를 구비한 리튴이차전지에 관한 것이다. 특히, 비탄소계 음극활물질을 기반으로 하는 화합물을 이용하여 고용량 음극을 제조하고, 고용량 음극을 포함하여 이루어진 고효율, 고에너지의 리튴이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전기자동차의 보급 추진과 이의 에너지원인 고성능 이차전지를 개발하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 상용화된 리튴이차전지의 음극화 양극 활물질은 리튴이온의 삽입과 탈리가 가능한 흑연과 리튴 전이금속 산화물을 각각 사용하며, 그 외에 각 전극 간의 직접적인 접촉을 막는 격리막과 리튴이온이 해리된 유기용매 전해액 또는 폴리머 전해질로 구성되어 있다.

[0003] 향후의 전기자동차 등 대형 이차전지 시장은 리튴이차전지의 고용량화와 고출력화 기술을 요구하고 있다. 이에 따라, 음극의 고용량화를 위하여 이론 용량이 탄소계 재료보다 훨씬 높은 실리콘이나 주석 등을 기반으로 하는 비탄소계 음극활물질 개발이 활발히 진행되고 있다.

[0004] 1991년 리튴이차전지가 상용화된 이래 음극활물질로서는 흑연 등의 탄소재가 주로 이용되고 있다. 상용화 초기부터 지금까지 전지 용량이 약 2배 이상으로 증가하였으며 이러한 전지 성능의 향상은 양극에서의 전지 충전 전압의 상승과 함께 음극활물질의 비용량이 170 mAh/g 수준의 비정질 하드카본에서 360 mAh/g 이상이 가능한 고비용량의 흑연으로 발전한 것에 기인한다.

[0005] 최근 리튴이차전지가 적용되고 있는 휴대 기기의 경량화, 소형화에 따라 긴 작동시간을 만족시키기 위해서는 기기의 소비전력은 저감하고, 전원으로서는 전지의 에너지밀도를 향상시켜야 한다. 그러나 현재까지 상용화 된 흑연의 경우 리튴의 이론 저장용량(LiC₆ 기준)이 372 mAh/g으로 제한되기 때문에 이러한 문제점을 극복하기 위해서는 보다 큰 리튴 저장 용량을 갖는 음극활물질이 필요하다. 흑연 외에 고용량이 가능한 음극활물질로는 리튴과 반응하여 합금을 형성할 수 있는 실리콘과 주석을 대표적인 예로 들 수 있으며 최근 이러한 금속과 관련된 다양한 합금 및 복합체가 활발히 연구 개발되고 있다. 순수 실리콘과 주석은 리튴과 반응하여 리튴-실리콘 합금과 리튴-주석 합금을 생성하며, 이때의 에너지 밀도는 각각 흑연보다 약 10배와 3배 정도 크다. 하지만 충방전 시 반복적인 합금의 수축과 팽창 과정은 전지의 전기화학적 가역반응을 저하시키는 원인으로 작용하여 아직 상업화에 이르지 못하고 있다.

[0006] 도철훈 등(대한민국특허, 출원번호 10-2009-0135084, 출원일 2009. 12. 31)은 순수 아연 분말 전극의 리튴이차전지 음극활물질 적용에 대한 특허를 출원하였으며, 60℃의 고온 작동 조건에서 300 mAh/g이하의 비용량을 발현하고, 상온에서는 방전비용량이 20mAh/g 이하를 나타낸다고 보고하였다.

[0007] 칼라이셀비 등(N. Jayaprakash, K. Sathiyarayanan, N. Kalaiselvi. Electrochimica Acta 52 (2007) 2453-2460)의 논문 보고에 따르면, 졸겔 방법과 500℃ 열처리를 통하여 아연계 합금을 개발하고, 리튴이차전지 음극활물질로 적용 한 바 제 1차 방전비용량이 450~650 mAh/g 수준이었으며, 25회 충방전의 방전비용량은 490 mAh/g을 나타낸 것을 보고 한 바 있다.

- [0008] 손헌준 등(Sukeun Yoon, Cheol-Min Park, Hansu Kim, Hun-Joon Sohn, Journal of Power Sources 167 (2007) 520-523)의 논문에서는 아연 탄소 복합 재료 전극의 특성에 대하여 보고하였으며, 초기 비용량은 약 200 mAh/g 을 나타내고, Li_2ZnSi 가 금속간 화합물로 형성됨을 보고하였다.
- [0009] Hou 등(Xianghui HOU, Qiang Cheng, Ying Bai, W.F. Zhang., Solid State Ionics 181 (2010) 631-634)은 Zn_2SnO_4 재료의 리튬이차전지 특성을 연구하였으며, 25회 충방전에서 850 mAh/g 나타낸다고 보고하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 이상과 같은 사항을 감안하여 창출된 것으로서, 졸겔법을 이용하여 아연계 음극활물질을 합성하고, 기존의 흑연 재료의 비용량 및 용량밀도를 증가하도록 된 신규재료로서 리튬이차전지용 음극 재료의 조성물을 제공하고, 상기 특징을 갖는 음극활물질을 제조하는 방법 및 이를 이용한 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0011] 아연은 경금속으로서 중금속 환경 오염의 문제가 없으며, 부존량이 많아 저가이며, 알카리 망간전지와 공기아연 전지 등의 활물질로 널리 사용되어온 재료이다.
- [0012] 이러한 전지에서는 아연의 산화상태가 +2가에서 0가로 산화 및 환원되는 특징을 가진다. 이러한 아연 재료는 리튬이온을 흡장하는 기구로서 전지에 사용된 바는 없다. 이론적으로는 아연 1원자 당 리튬 1원자가 합금화 된다고 알려져 있다.
- [0013] 본 연구에서 아연계 화합물 재료를 개발하고, 리튬이차전지 음극활물질로 적용하여 고효율, 고에너지의 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은,
- [0015] 아연염, 인듐염, 니켈염을 물비로 조성물을 제조하고, 환원제 및 증류수와 함께 금속이온 복합 겔(gel)을 만든 후, 소성하여 Zn-In-Ni 화합물 복합체 분말을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명에서, 상기 아연금속염은 아연아세테이트, 인듐아세테이트, 니켈아세테이트 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것이 특징이다.
- [0017] 또한, 상기 아연금속염, 인듐금속염, 니켈금속 물비는 자유롭게 선택할 수 있으며, 특히 90:7.5:2.5가 바람직하다.
- [0018] 상기 환원제는 유기산이며 시트릭 산(Citric acid), 아스코빅 산(Ascorbic acid) 등을 선택할 수 있고, 환원제의 양은 총 금속 이온의 몰수에 비교하여 1?2배를 사용하는 것을 특징으로 하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0019] 또한, 상기 금속이온 복합 수용액을 70?90℃로 교반하여 물의 증발과 함께 환원제/금속이온 복합 졸(metal ion sol)을 형성하며, 상기 졸을 100?120℃ 오븐에서 가열하여 환원제/금속이온 복합 겔(metal ion gel)을 형성하고, 상기 겔 분말을 소성 열처리하는 것을 특징으로 하는 음극활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0020] 또한, 환원제/금속이온 복합 겔은 비활성(Ar) 또는 환원성 분위기 하에서 열처리하는 것이 특징이며, 열처리 시간과 온도는 1?5시간 및 500?1000℃의 범위이며 열처리 조건을 다단계로 할 수도 있고, 300℃에서 5시간 동안 소결한 후, 다시 500?950℃에서 3시간 열처리하는 것이다.
- [0021] 또한, 상기 음극활물질은 전술한 음극활물질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지를 제공한다
- [0022] 또한, 상기 음극 활물질은 도전제인 카본 블랙(super p. black)을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0023] 또한, 상기 음극 활물질은 바인더인 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF)를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0024] 또한, 이온전도체는 전해액 또는 고분자 전해질인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 졸-겔법의 금속이온복합체로부터 제조한 주석계 금속-흑연 복합음극활물질 및 이를 이용한 리튬이차전지를 제조하고 물리적 및 전기화학적 특성을 분석한 결과, 주석이온 만으로 제조한 음극활물질에 비교하여 충방전 특성이 향상되었으며 우수한 사이클 특성과 비용량, 충전 및 방전율 특성을 나타내어 리튬이차전지의 음극활물질로 유용하게 사용 될 수 있다.

[0026] 본 금속이온복합체 음극활물질 제조방법은 고에너지의 기계적 밀링법과 비교하여 균질한 조성의 재료를 대량으로 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 Zn-In-Ni 화합물 복합체의 FE-SEM 사진

도 2는 본 발명의 일실시예의 온도별 열처리에 따른 XRD 회절분석 결과도.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 Zn-In-Ni 화합물 복합체를 사용한 리튬이차전지의 정전류/정전압 충전비용량 비교도

도 4은 본 발명의 일실시예에 따른 Zn-In-Ni 화합물 복합체를 사용한 리튬이차전지의 정전류/정전압 방전비용량 비교도

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 이하의 제조방법에 대한 설명은 상기의 음극활물질에 대한 설명도 포함된다.

[0029] 먼저, 본 발명에 음극활물질을 설명한다.

[0030] 본 발명에 따른 음극활물질의 제조방법은 아연 아세테이트, 인듐 아세테이트, 니켈 아세테이트(Zn acetate, In acetate, Ni acetate)를 졸겔법으로 혼합하여 복합물을 제조하는 단계, 제조된 Zn-In-Ni 복합물을 열처리하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하며, 제조 방법에 있어서 균질한 복합조성과 환원제를 적용하여 차별화된 제조 방법으로 발명을 실시하였다.

[0031] 졸겔법으로 제조한 복합체를 비활성기체 분위기에서 열처리하는 것이 좋으며, 상기 비활성기체는 아르곤(Ar)을 사용하였다. 열처리한 결과물을 분쇄하여 입도를 조절하는 것이 좋다. Zn-In-Ni이 포함된 아연계 복합체를 제조하는 방법은 졸겔(sol-gel)의 화학 방법으로 균일하게 혼합한다.

[0032] 상기 졸겔법은 아연 아세테이트(Zn acetate), 인듐 아세테이트(In acetate), 니켈 아세테이트(Ni acetate)는 물 비율 조성 90:7.5:2.5으로 혼합한 후, 아크릴 아마이드(acryl amide), 메틸렌 비스 아크릴 아마이드(N,N-methylene-bis-acryl amide)를 8 0℃에서 교반 혼합하여 100℃에서 12시간 건조하는 것이 좋다.

[0033] 다음, 졸겔법으로 혼합된 아연 복합체를 안정화시키기 위하여 열처리를 하는 것이 바람직하다. 열처리는 서서히 승온하여 300℃에서 5시간 동안 1차 열처리하는 것이 좋다. Zn-In-Ni이 포함된 아연계 복합체 제조 후에는 입자를 분쇄하고 분급하여 입도를 조절하는 것이 좋다.

[0034] 다음, 1차 열처리 후 수급된 Zn-In-Ni 재료를 승온 속도 5℃/min으로 500℃에서 3시간 동안 열처리하는 것이 좋다.

[0035] 상기 단계 이후에, 얻어진 재료를 미세하게 분쇄하고 분급하는 것이 좋다.

[0036] 본 발명에서, 인듐을 Sb, Te, Se, Sn, Ge, Si, 또는 P로 대체하거나 추가 또는 니켈을 Co, Fe, Mn, 또는 Cu로 대체하거나 추가할 수도 있다.

[0037] 상기의 과정을 통해 제조된 본 발명의 아연계 음극활물질 재료에 대한 물리적 특성을 측정하였다.

[0038] 이하에서는, 본 발명에 따른 음극활물질을 구비한 리튬이차전지를 상세히 설명한다.

[0039] Zn-In-Ni이 포함된 아연계 복합체를 제외한 나머지 구성은 본 기술 분야에서 알려진 구성을 제한되지 않고 선택하여 적용할 수 있다. 바람직하기로는, 상기 음극은 도전재인 카본 블랙(Super P Black)을 더 포함할 수 있으

며, 상기 음극은 결합제인 폴리 비닐리덴 플로라이드(PVDF)와 집전체를 더 포함하여 이루어질 수 있다. 또한, 상기 이온전도체는 전해액 또는 고분자 전해질일 수 있다.

[0040] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명은 음극활물질, 도전재, 및 결합제가 70:15:15의 중량비로 포함되어 이루어진 음극; Zn₉₀In_{7.5}Ni_{2.5}(몰비율) 복합체를 포함하여 이루어진 음극활물질을 구비한 음극을 포함하여 이루어지고, 초기 방전비용량이 909 mAh/g의 고용량 리튬 이차 전지용 음극활물질을 제공한다.

[0041] 또한, 상기 음극활물질은 상기 도전재는 카본 블랙(Super P Black)인 것을 특징으로 하는 고용량 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0042] 또한, 상기 결합제는 폴리 비닐리덴 플로라이드(PVDF)인 것을 특징으로 하는 고전압 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0043] 또한, 상기 이온전도체는 LiPF₆가 용해된 비수계 전해액인 것을 특징으로 하는 고용량 리튬이차 전지를 제공한다.

[0044] 또한, 상기 비수계 전해액은 EC, EMC, VC가 포함되어 이루어진 것을 특징으로 하는 고용량 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0045] 또한, 상기 Zn-In-Ni 화합물 복합체의 평균 입도는 15~17 μm 이며, 2차 입자의 크기는 3 μm 인 것을 특징으로 하는 고용량 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0046] 또한, 상기 음극활물질 : 도전재 : 결합제의 중량비는 70:15:15인 것을 특징으로 하는 고용량 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.

[0047] 바람직하게는 LiPF₆의 용매에 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸-메틸 카보네이트(EMC)가 1:1의 부피비로 녹아있는 용매에 비닐렌 카보네이트(VC) 첨가제가 녹아있는 전해액을 사용한다.

[0048] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 실시예 1

[0050] 가. Zn₉₀In_{7.5}Ni_{2.5}-500 음극활물질 제조

[0051] 아연 아세테이트(Zn acetate), 인듐 아세테이트(In acetate), 니켈 아세테이트(Ni acetate)분말 (98+% pure, Sigma Aldrich)을 90 : 7.5 : 2.5의 몰비율 조성으로 각각 3.95 g, 0.43 g, 0.12 g을 중탕한 증류수 20 g을 80℃에서 중탕 하에 재료를 충분히 혼합한 후, 촉매제인 아크릴 아마이드(acryl amide), 엔엔 엠비에이(N,N-methylene-bis-acryl amide)를 1.42 g, 0.061 g을 넣어 혼합하였다.

[0052] 졸겔법을 이용하여 제조한 복합체를 100℃에서 12시간 동안 건조하였고, 32 g의 Zn-In-Ni 화합물 복합체를 얻었다.

[0053] 졸겔법으로 제조한 Zn-In-Ni 화합물 복합체를 알루미늄 도가니에 넣고 아르곤 분위기의 300℃ 전기로에서 5시간 소결하였다. 1차 열처리한 재료를 분쇄 후, Zn-In-Ni 재료를 분쇄한 후, 복합체를 500℃에서 2차 소결하였다. 전기로의 승온 속도는 5℃/min이고, 3시간 유지하였다. 2차 열처리한 재료를 분쇄하고, 분급하여 재료의 입도를 조절하여 평균 입경 16 μm 이하의 Zn-In-Ni 복합체 음극활물질을 얻었다.

[0054] 나. Zn-In-Ni 복합체 음극활물질을 이용한 리튬이차전지 조립

[0055] 리튬이차전지를 조립하기 위하여 슬러리를 제조하였다. 상기 가에서 제조된 Zn-In-Ni 복합체, 도전재로 카본 블랙(Super P Black), 결합제로 폴리 비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoried, PVDF)를 70:15:15의 중량비율 조성으로 슬러리를 제조하였다. 먼저 0.3 g의 결합제와 분산용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 12 ml를 싱키볼(thinky bowl)에 넣고 5분 동안 싱키혼합기(thinky mixer, Kurabo AR-250)로 교반 후, 1.4 g의 Zn-In-Ni 복합체와 0.3 g의 도전재를 막자사발을 이용하여 혼합하여 싱키볼(thinky bowl)에 넣고 25분 동안 혼합하였다. 제조한 슬러리를 구리 집전체에 약 70 μm 로 도포하고, 100℃에서 5시간 건조 후 압착하여 전극을 제조하였다. 제조한 전극의 밀도는 500, 550, 750, 950℃재료의 각 밀도는 0.515, 0.391, 0.218, 0.219 g/ml 였다.

[0056] 상대전극으로 리튬 금속을 사용하였고, 양극과 음극 사이에 분리막을 넣고, 1.2M LiPF₆에 에틸렌 카보네이트

(EC)와 에틸-메틸 카보네이트(EMC)가 1:1의 부피비로 녹아있는 용질에 비닐렌 카보네이트(VC)가 2% 첨가된 전해액을 사용하여 2025 원형 전지를 조립하였다.

[0057] 실시예 2

가. $Zn_{90}In_{7.5}Ni_{2.5}$ -550 음극활물질 제조

실시예 1-가에서 2차 열처리 온도가 500℃에서 550℃로 바꾼 것 이외에는 동일하게 제조하였다.

나. $Zn-In-Ni$ 복합체 음극활물질을 이용한 리튬이차전지 조립

실시예 1-나에 나타낸 바와 같다.

[0062] 실시예 3

가. $Zn_{90}In_{7.5}Ni_{2.5}$ -750 음극활물질 제조

실시예 1-가에서 2차 열처리 온도가 500℃에서 750℃로 바꾼 것 이외에는 동일하게 제조하였다.

나. $Zn-In-Ni$ 복합체 음극활물질을 이용한 리튬이차전지 조립

실시예 1-나에 나타낸 바와 같다.

[0067] 실시예 4

가. $Zn_{90}In_{7.5}Ni_{2.5}$ -950 음극활물질 제조

실시예 1-가에서 2차 열처리 온도가 500℃에서 950℃로 바꾼 것 이외에는 동일하게 제조하였다.

나. $Zn-In-Ni$ 복합체 음극활물질을 이용한 리튬이차전지 조립

실시예 1-나에 나타낸 바와 같다.

[0072] 실험예 1

가. $Zn-In-Ni$ 복합체 재료의 물성 분석

재료의 결정 구조 특성은 X-pert PRO MPD Philips의 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer)를 사용하였으며, Cu Kradiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하고 주사속도는 0.04/sec였으며 측정된 2θ 범위는 20~80였다.

재료의 표면 형상은 SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol S-300H)을 사용하였다. 입도분석은 Malvern Hydro 2000MU를 사용하였다.

[0076] 실험예 2

나. 전지의 전기화학적 특성 분석

각 실시예에 따라 제조된 전지를 24시간 동안 안정화 시킨 후 Toyo사의 TOSCAT 3100을 사용하여 충방전 특성과 율 특성을 평가하였다.

구체적으로는 상온에서 0.2C의 전류밀도로 0.005V까지 정전류 모드 충전 후, 정전압 모드로 일정하게 전류밀도가 0.02C가 되도록 충전하였고, 0.2C의 전류밀도로 1.5V까지 정전류 모드 방전을 완료하였다. 같은 조건으로 정전류/정전압 충방전을 25회 반복하였고, 0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C, 10C, 0.2C의 율로 각 5회씩 충방전하여 율 특성 시험을 완료하였다.

실험결과는 다음과 같다.

도 1은 졸겔법을 통하여 제조한 $Zn-In-Ni$ 복합체의 SEM 사진으로서 것 이다 . 2차 입자의 크기는 3 μm 크기가 많은 것을 알 수 있다.

도 2는 각각의 출발 물질과 합성한 아연계 복합체의 XRD 회절 패턴을 나타낸 것이다. 500, 550, 750, 950℃에서 소성한 아연계 화합물 복합체는 ZnO 로 확인 하였다. 또한 950℃의 열처리 온도에서는 ZnO 는 사라지고 In_3Ni_2 의 새로운 금속간 화합물이 형성됨을 확인 하였다. 열처리 온도의 증가에 따라 봉우리 강도도 증가하여 결정성이 증가하였다.

[0083] 도 3은 열처리 온도별 아연계 화합물 복합체를 이용하여 제조한 리튬이차전지의 충방전에 따른 충전비용량 변화를 나타낸 것이다. 실시예 1(500℃-소성)은 1508 mAh/g, 실시예 2(550℃-소성)은 2036 mAh/g, 실시예 3(750℃-소성)은 1373 mAh/g, 실시예 4(950℃-소성)은 1508 mAh/g이었다. 또한, 550℃에서 열처리 하여 얻은 재료로 제조한 전극의 초기 충전비용량이 가장 높았고, 950℃에서 열처리를 하여 얻은 재료로 제조한 전극은 사이클 특성이 우수하였다.

[0084] 도 4는 열처리 온도별 아연계 화합물 복합체를 이용하여 제조한 리튬이차전지의 충방전에 따른 방전비용량 변화를 나타낸 것이다. 실시예 1(500℃-소성)은 682 mAh/g, 실시예 2(550℃-소성)은 909 mAh/g, 실시예 3(750℃-소성)은 568 mAh/g, 실시예 4(950℃-소성)은 503 mAh/g이었다. 또한, 550℃에서 열처리 하여 얻은 재료로 제조한 전극의 초기 방전비용량이 가장 높았고, 950℃에서 열처리를 하여 얻은 재료로 제조한 전극은 사이클 특성이 우수하였다.

[0085] 실시예 1에서 실시예 4에 따라 제조한 아연계 음극활물질의 리튬 이차전지 음극 특성을 표 1에 요약하여 나타내었다.

표 1

열처리 온도	제1회 충전비용량 (mAh/g)	제1회 방전비용량 (mAh/g)	제1회 Ah효율 (%)	제65회 충전비용량 (mAh/g)	제65회 방전비용량 (mAh/g)	제 65회 Ah효율 (%)	3C 방전용량 (mAh/g)	3C 방전용량율 (%) [*]
500	1527.12	682.44	44.68	37	273.82	739.93	86.8	76.6
550	2036.17	909.92	44.68	49.34	635.09	739.93	115.73	76.6
750	1373.59	568.62	41.39	135.91	381.59	280.77	248.46	88.13
950	1508.93	503.14	33.34	237.96	361.03	151.71	286.79	91.42

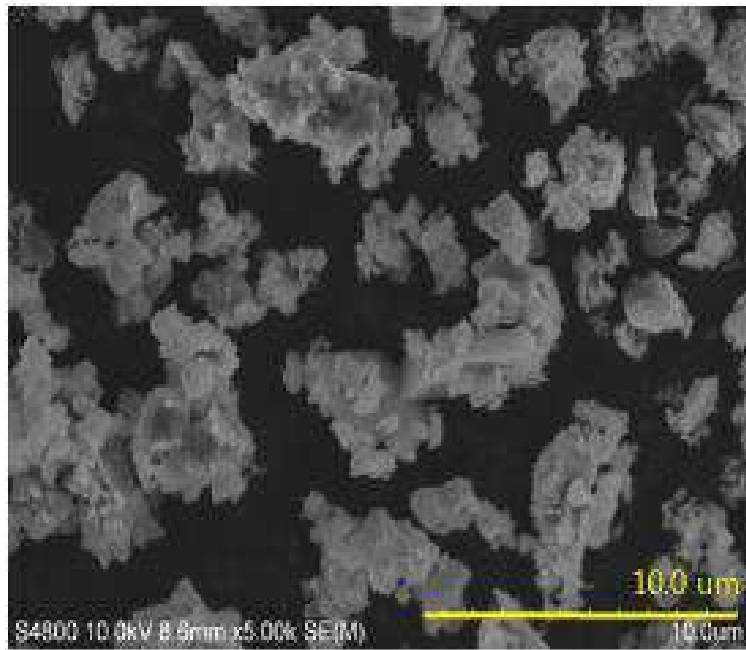
[0087] *0.2C 율로 충방전 한 62회 방전비용량 대비

[0088] 실시예 3(750℃-소성 음극활물질)은 실시예 1(500℃-소성 음극활물질)과 실시예 2(550℃-소성 음극활물질)에서 제조한 음극활물질과 비교하여 비용량은 모두 기존 음극재료인 흑연의 이론 비용량 372 mAh/g은 상회하는 높은 수준이었으며, 사이클 특성보다 우수한 특성을 나타내었다.

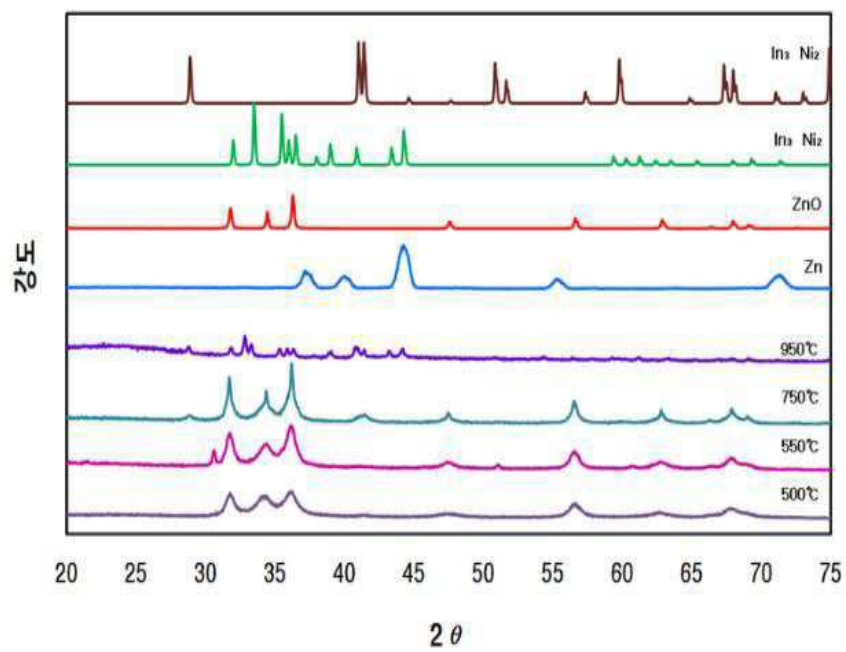
[0089] 도3 및 4에 나타난 충전과 방전의 비용량, 사이클 특성 및 율 특성 시험에서 750℃에서 열처리한 재료가 제 1차 방전비용량으로 568 mAh/g을 나타내고, 3C율 방전비용량은 250 mAh/g으로서 62회 0.2C 율 방전의 비용량 400 mAh/g에 비교하여 62.5%의 방전비용량을 나타내었다.

도면

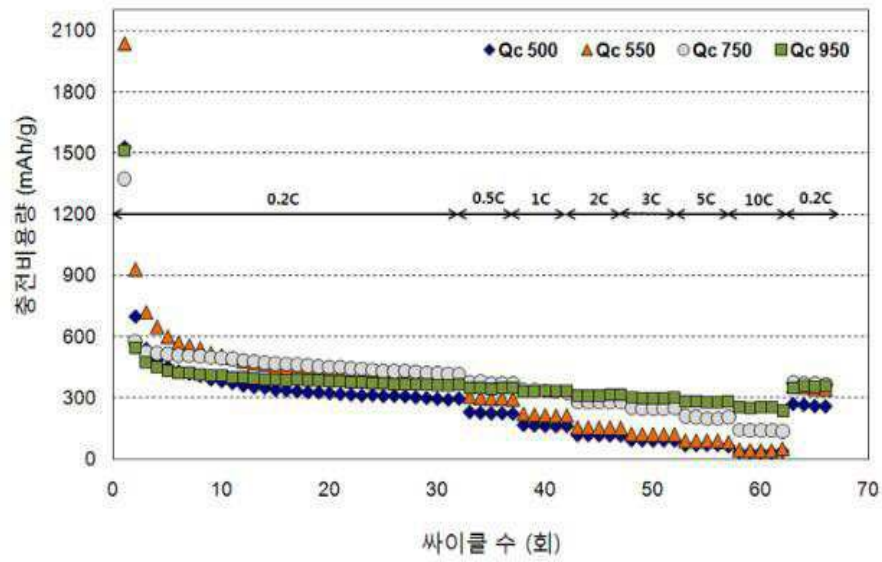
도면1



도면2



도면3



도면4

