



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년10월09일
(11) 등록번호 10-0920964
(24) 등록일자 2009년10월01일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7001823
(22) 출원일자 2002년07월12일
 심사청구일자 2007년07월10일
(85) 번역문제출일자 2004년02월06일
(65) 공개번호 10-2004-0040439
(43) 공개일자 2004년05월12일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/021927
(87) 국제공개번호 WO 2003/015196
 국제공개일자 2003년02월20일

(30) 우선권주장

09/923,855 2001년08월07일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US4233377 A

US4301221 A

US4049887 A

US4009052 A

전체 청구항 수 : 총 6 항

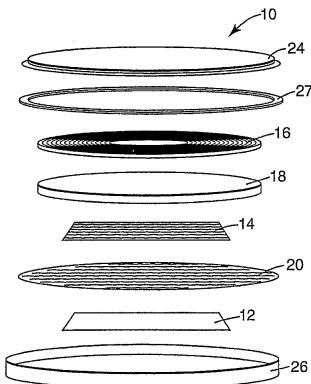
심사관 : 박진

(54) 리튬-이온 전지

(57) 요 약

본 발명은, 캐소드가 (i) 그레인 사이즈가 약 50 nm 이하인 전이 금속 그레인과, (ii) 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물(예컨대, 염화물, 봉화물, 요오드화물 또는 플루오로화물) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 리튬 함유 그레인을 포함하는 입자를 포함하는 것인 개선된 리튬-이온 전지를 제공한다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(a) (i) 그레인 사이즈(grain size)가 50 nm 이하인 전이 금속 그레인(grain)과, (ii) 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 리튬 함유 그레인을 함유하는 입자(particle)를 포함하는 캐소드와,

리튬 금속 이외의 애노드와

전해질

을 구비하는 리튬-이온 전지.

청구항 2

(a) (i) 그레인 사이즈가 50 nm 이하인 전이 금속 그레인과, (ii) 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 리튬 함유 그레인을 함유하는 입자를 포함하는 캐소드와,

(b) 애노드와,

(c) 전해질

을 구비하는 리튬-이온 전지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 리튬 함유 그레인의 그레인 사이즈는 50 nm 이하인 것인 리튬-이온 전지.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전이 금속 그레인은 철, 코발트, 크롬, 니켈, 바나듐, 망간, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 니오븀 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 리튬-이온 전지.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 캐소드는 상기 입자와 혼합된 리튬 전이 금속 산화물을 더 포함하는 것인 리튬-이온 전지.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 입자의 직경은 0.01 μm 내지 30 μm 의 범위 내에 있는 것인 리튬-이온 전지.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 리튬-이온 전지에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 리튬-이온 전지는 통상적으로 리튬 전이 금속 산화물 내에 리튬 원자가 삽입되어 있는 캐소드, 애노드 및 전해질을 구비한다. 사용되고 있는 전이 금속 산화물의 예로는, 리튬 코발트 이산화물, 리튬 니켈 이산화물 및 리튬 망간 이산화물이 포함된다. 그러나, 이들 재료 중 어느 것도, 큰 초기 용량과, 높은 열 안정성과, 반복된 충전-방전 사이클 후의 양호한 용량 보존율(capacity retention)의 최적의 조합을 나타내지 못한다.

발명의 상세한 설명

<3> 제1 양태에서, 본 발명은 캐소드, 리튬 금속 애노드 이외의 애노드 및 전해질을 구비하는 리튬-이온 전지를 특징으로 한다. 상기 캐소드는 (i) 그레인 사이즈가 약 50 nm 이하인 전이 금속 그레인(grain)과, (ii) 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물(예컨대, 염화물, 브롬화물, 요오드화물 또는 플루오르화물) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 리튬 함유 그레인을 포함하는 입자(particle)를 포함한다.

<4> 제2 양태에서, 본 발명은 캐소드, 애노드 및 전해질을 구비하는 리튬-이온 전지를 특징으로 하며, 상기 캐소드는 (i) 그레인 사이즈가 약 50 nm 이하인 전이 금속 그레인과, (ii) 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물(예컨대, 염화물, 브롬화물, 요오드화물 또는 플루오르화물) 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 리튬 함유 그레인을 포함하는 입자를 포함한다.

<5> 바람직한 실시예에서, 캐소드 입자의 직경은 약 0.01 μm 내지 약 30 μm 의 범위 내에 있다. 리튬 함유 그레인은 그레인 사이즈가 약 50 nm 이하인 것이 바람직하다. 전이 금속 그레인은 그레인 사이즈가 약 20 nm 이하인 것이 바람직하다. 유용한 전이 금속의 예로는, 철, 코발트, 크롬, 니켈, 바나듐, 망간, 구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 니오븀 또는 이들의 조합이 포함된다.

<6> 유용한 일 실시예에서, 캐소드 입자는 리튬 코발트 이산화물계 캐소드와 같은 리튬 전이 금속 산화물계 캐소드에서 첨가물로서 사용된다. 입자는 예컨대 그래파이트 애노드를 갖는 셀에 대용량의 리튬 공급원을 제공할 수 있는데, 그렇지 않으면 비가역적 용량 손실이 크게 된다는 단점이 있다.

<7> 본 발명은 (a) (i) 그레인 사이즈가 약 50 nm 이하인 전이 금속 그레인과, (ii) 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 리튬 함유 그레인을 포함하는 입자를 포함하는 캐소드를 제조하는 단계와, (b) 전지를 형성하도록 상기 캐소드를 전해질 및 애노드와 결합하는 단계를 포함하는 리튬-이온 전지의 제조 방법을 또한 특징으로 한다. 일 실시예에서, 캐소드는, 리튬 산화물, 리튬 황화물, 리튬 할로겐화물 및 이들의 조합으로 이루어지는 군에서 선택된 리튬 함유 화합물과 전이 금속을 포함하는 혼합물을 볼 밀링함으로써 제조된다.

<8> 리튬-이온 전지는 큰 초기 용량과, 반복된 충전-반전 사이클 후의 양호한 용량 보존율을 나타낸다. 또한, 이들 리튬-이온 전지는 셀 반응을 지원하는 데 필요한 모든 리튬 원자가 캐소드에 혼입될 수 있기 때문에 용이하게 제작될 수 있으며, 이 캐소드는, 대부분의 애노드와 달리, 리튬 함유 상태(즉, 방전 상태)에서 공기 중에서 비교적 안정적이다.

<9> 본 발명의 하나 이상의 실시예를 첨부 도면 및 이하의 설명에서 상세하게 설명한다. 본 발명의 다른 특징, 목적 및 장점은 이하의 설명, 도면 및 청구범위로부터 명확하게 될 것이다.

실시예

<17> 여러 도면에 있어서 동일 도면 부호는 동일 요소를 지시하고 있다.

<18> 리튬-이온 전지는 애노드, 캐소드 및 전해질을 구비한다. 제조된 리튬-이온 전지는 셀 반응을 지원하는 데 필요한 거의 모든 리튬 원자가 캐소드 내에서 방전 상태로 있다. 또한, 캐소드는 직경이 바람직하게는 약 0.01 내지 약 30 μm 의 범위 내에 있는 입자를 포함하며, 여기서 전이 금속 그레인은 리튬 산화물, 황화물, 할로겐화물 또는 이들의 조합으로 이루어지는 그레인에 의해 분리되어 있다. 전이 금속 그레인과 리튬 함유 그레인은 모두 약 50 nm 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 약 20 nm 이하이다. 이들 입자의 존재는 x선 회절과 같은 기술을 이용하여 검출될 수 있다.

<19> 각종의 전이 금속이 전이 금속 그레인으로 적합하다. 특정의 예로는, 철, 코발트, 크롬, 니켈, 바나듐, 망간,

구리, 아연, 지르코늄, 몰리브덴, 니오븀 및 이들의 조합이 포함된다. 철과 코발트가 특히 바람직하다.

<20> 전술한 바와 같이, 제조된 전지는 방전 상태로 있다. 충전 중에, 리튬 원자는 캐소드로부터 분리되어, 나노미터 크기의 전이 금속 산화물, 황화물 또는 할로겐화물이 형성된다. 후속 방전 시에, 리튬 원자는 캐소드로 복귀되어, 전이 금속 그레인과, 리튬 함유 산화물, 황화물 또는 할로겐화물이 재형성된다.

<21> 전술한 입자는 캐소드에서 단독으로 사용될 수도 있고, 리튬 전이 금속 산화물, 황화물 또는 할로겐화물 등과 같은 캐소드 재료와 조합되어 첨가물로서 사용될 수도 있다. 예컨대, 입자는 리튬 코발트 이산화물과 같은 통상의 캐소드 재료와 조합될 수 있다. 첨가되는 입자의 양은 입자로부터 이용 가능한 리튬의 몰수가 애노드에 의해 비가역적으로 소모된 리튬의 몰수와 일치하도록 선택된다. 또한, 비가역적으로 소모된 리튬의 몰수는 개별 애노드의 성질의 함수이다. 따라서, 예컨대 애노드가 그래파이트인 경우, 리튬 전이 금속 산화물 캐소드에 첨가된 입자의 양은 리튬의 몰을 기초로 약 10%이다.

<22> 캐소드는 적절한 시간(통상적으로 12-20 시간 정도) 동안 큰 전단력 및 큰 충격력 하에서 전이 금속 입자와, 리튬 산화물, 황화물 또는 할로겐화물을 불 밀링함으로써 제조된다. 대안으로서, 캐소드는 전이 금속 입자와, 리튬 산화물, 황화물 또는 할로겐화물을 포함하는 용융물의 스퍼터 충착 또는 급속 용고 등의 기술을 이용함으로써 제조될 수도 있다. 어느 경우에든, 헬륨 또는 아르곤 분위기 등의 불활성 분위기에서 제조하는 것이 바람직하다.

<23> 캐소드는 리튬-이온 전지를 형성하도록 애노드 및 전해질과 조합된다. 적절한 애노드의 예로는, 예컨대 발명의 명칭이 "Electrode for a Lithium Battery"인 Turner의 미국 특허 제6,203,944호와, 발명의 명칭이 "Electrode Material and Compositons"인 Turner의 국제 특허 WO 00/03444호에 개시된 타입의 리튬 금속, 그래파이트 및 리튬 합금 조성물이 포함된다. 전해질은 고체일 수도 있고 액체일 수도 있다. 고체 전해질의 예로는, 폴리에틸렌 산화물, 폴리테트라플루오로에틸렌, 플루오르 함유 코폴리머 및 이들의 조합 등과 같은 중합체 전해질이 포함된다. 액체 전해질의 예로는, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 이들의 조합이 포함된다. 전해질에는 리튬 전해질 염이 포함되어 있다. 적절한 염의 예로는 LiPF₆, LiBF₄ 및 LiClO₄가 포함된다.

<24> 이제 이하의 예를 참고로 본 발명을 더 설명하기로 한다.

예

볼 밀링 공정

<25> SPEX 8000D 막서 밀(mixer mill)을 이용하여 볼 밀링함으로써 활성 캐소드 조성물을 마련하였다. 내부 체적이 약 64 cm³이고 경화강(hardened steel)으로 이루어진 밀링 바이알(vial)을 사용하였다. 일반적으로, 직경이 0.5 인치인 2개의 경화강 볼을 반응제와 함께 밀링 바이알에 첨가하였다.

전기화학 셀 제조

<26> 헬륨으로 충전된 글러브 박스에서 Li₂S 함유 캐소드를 다음과 같은 방식으로 마련하였다. (이하에서 설명하는 바와 같이 제조되는) 활성 캐소드 재료 200 mg과, N-메틸 피롤리디논 중의 Kynar Flex 2801(Atochem에서 시판하는 비닐리텐 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머) 10% 용액 260mg과, (벨기에의 MMM Carbon에서 시판하는) Super S 카본 블랙 25mg과, 추가의 N-메틸 피롤리디논 600mg를 활동 봉을 이용하여 작은 유리 바이알 내에서 5분 동안 함께 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 슬러리를 0.43 mm의 간극을 두고 닉터 블레이드를 이용하여 유리 플레이트 상에서 퍼트린 후, (He이 10 kPa의 압력으로 있는) 부분 진공 상태의 대기실에 12시간 동안 넣어 두어, N-메틸 피롤리디논을 제거하였다. 그 후, 결과적인 건조막을 유리로부터 긁어내어, 분쇄하고, 1.3 GPa의 압력에서 직경 1.3 cm의 팰럿으로 프레싱하여 캐소드를 형성하였다. 그 후, 캐소드를 아르곤으로 충전된 글러브 박스에 넣어, 전기화학 셀을 제조하였다.

<27> 활동 봉을 이용하여 성분들을 교반한 후에 젤이 형성된 것을 제외하고는 동일한 과정으로 Li₂O 함유 캐소드를 마련하였다. 유리 시트 상에서 젤을 펴내어, (He이 10 kPa의 압력으로 있는) 부분 진공 상태의 대기실에 12시간 동안 넣어 두어, N-메틸 피롤리디논을 제거하였다. 그 후, 결과적인 재료를 유리로부터 긁어내고, 분쇄하여, Li₂S의 경우에서 설명한 바와 같은 전극으로 프레싱하였다.

<28> Li₂S 함유 캐소드 및 Li₂O 함유 캐소드 모두에 대하여 사용한 전기화학 셀(10)의 분해 사시도가 도 1에 도시되어

있다. 스테인리스 강 캡(24) 및 특정의 내산화성 케이스(26)는 셀을 수용하며, 각각 네가티브 및 포지티브 단자로서 작용한다. 캐소드(12)는 전술한 바와 같이 마련한 Li₂S 함유 캐소드 또는 Li₂O 함유 캐소드로 하였다. 애노드(14)는 두께가 125 μm 인 리튬 포일로 하였으며, 애노드는 기준 전극으로서도 작용하였다. 셀은 2325개의 코인-셀 하드웨어를 특징으로 하며, 스페이서 플레이트(18; 304 스테인리스 강)와 디스크 스프링(16; 연강)이 갖추어져 있다. 디스크 스프링은 셀이 크립트 폐쇄된 때에 각 셀 전극에 약 15 바의 압력이 인가되도록 선택하였다. 세퍼레이터(20)는 Celgard #2502 미세다공질 폴리프로필렌 막(Hoechst-Celanese)으로 하였으며, 이 막을 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트(Mitsubishi Chemical)가 30:70의 용적으로 있는 혼합물에 용해된 LiPF₆의 1M 용액으로 적셨다. 개스킷(27)을 시일로서 사용하여 두 단자를 분리하였다.

<32> $\pm 1\%$ 의 안정성을 갖는 일정한 전류 순환기(current cycler)를 이용하여 30°C 및 C/60 속도에서 자동 온도 조절 조건하에서 셀을 순환시켰다.

X-선 회절

<34> 구리 타겟 x-선 투브와 회절 빔 모노크로메이터를 갖춘 Siemens D5000 회절계를 이용하여 각 샘플에 대한 분말 x-선 회절 패턴을 수집하였다. 세러 방정식(Scherrer equation)과 측정된 회절선의 폭을 이용하여 그레인 사이즈를 개산하였다. 기밀한 샘플 홀더 내에서 헬륨 분위기하에서 샘플을 측정하였다. R.J.Hill 및 C.J.Howard가 개시한 바와 같은 리트벨트 검증 프로그램, 즉 Program for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns - Version LHPM 1, AAEC [Lucas Heights Research Laboratories, Australia; J.Appl.Cryst 18, 173(1985)] 을 이용하여 데이터를 분석하였다.

예 1

<36> 2개의 0.5 인치 볼 베어링을 수용하는 용량 64 $\text{m}\ell$ 의 경화강 바이알에 Li₂O(97%, Aldrich Chemical에서 시판)와 Fe(99.98%, Aldrich Chemical에서 시판)의 혼합물 3.3 g을 헬륨 분위기하에서 충전하였다. Li₂O 대 Fe의 몰 비로는 1:1을 사용하였다. 바이얼을 밀봉한 후, 16시간 동안 연속적으로 밀링하여 Li₂O/Fe 합성물을 형성하였다.

<37> 합성물의 x-선 회절 패턴에 대한 리트벨트 검증이 도 2a 및 도 2b에 도시되어 있다. 패턴은 Li₂O와 α -Fe의 혼합물을 가정한 검증과 일치한다. 피크 폭으로부터, 샘플 내의 Li₂O와 α -Fe에 대한 평균 그레인 사이즈는 세러 방정식에 따라서 약 11 nm 및 14.4 nm로 각각 개산되었다.

<38> 합성물을 채용하는 전기화학 셀에 대한 전압 곡선이 도 3에 도시되어 있다. 0 mAh/g에서 시작되는 제1 충전 중에, 거의 600 mAh/g의 용량을 추출할 수 있었다. 3.0 V와 1.0 V 사이의 양호한 가역성도 관찰되었다.

예 2

<40> 2개의 0.5 인치 볼 베어링을 수용하는 용량 64 $\text{m}\ell$ 의 경화강 바이알에 Li₂O(97%, Aldrich Chemical에서 시판)와 Co(-100 메쉬, 99.99%, Aldrich Chemical에서 시판)의 혼합물 3.3 g을 헬륨 분위기하에서 충전하였다. Li₂O 대 Co의 몰 비로는 1:1을 사용하였다. 바이얼을 밀봉한 후, 16시간 동안 연속적으로 밀링하여 Li₂O/Co 합성물을 형성하였다.

<41> 합성물의 x-선 회절 패턴에 대한 리트벨트 검증이 도 4a 및 도 4b에 도시되어 있다. 패턴은 Li₂O, CCP-Co, HCP-Co, 및 밀링 매체로부터 발생되기 쉬운 Co_xFe_{1-x} 불순물상의 혼합물을 가정한 검증과 일치한다. 피크 폭으로부터, 평균 그레인 사이즈는 세러 방정식에 따라서 Li₂O에 대해서 13.1 nm, CCP-Co에 대해서 5.9 nm, HCP-Co에 대해서 2.3 nm, 및 Co_xFe_{1-x}에 대해서 10.3 nm로 개산되었다.

<42> 합성물을 채용하는 전기화학 셀에 대한 전압 곡선이 도 5a 및 도 5b에 도시되어 있다. 0 mAh/g에서 순환을 시작하였다. 도 5a에서, 셀은 0 V와 4 V 사이에서 순환되었다. 이는 Li₂O/Co 전극으로부터 제거된 약 1.5 화학식 단위(formula units)의 리튬에 상응하는 약 470 mAh/g의 제1 충전 용량을 제공하였다. 도 5b는 상한 전압이 3.5 V인 상태의 Li₂O/Co 셀의 처음의 세 사이클을 도시하고 있다. 제1 충전 중에, 거의 250 mAh/g의 용량을 추출할 수 있었다. 셀은 3.3 V와 0.0 V 사이에서 양호한 가역성도 나타내었다.

예 3

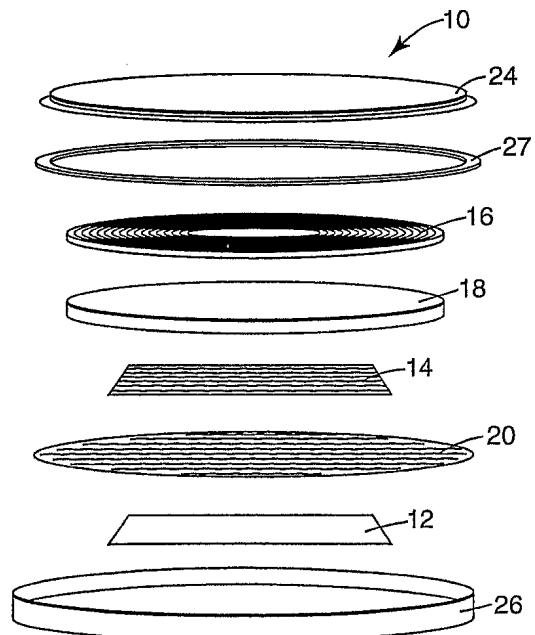
- <44> 2개의 0.5 인치 볼 베어링을 수용하는 용량 64 ml의 경화강 바이알에 Li₂S(98%, Aldrich Chemical에서 시판)와 Fe(99.98%, Aldrich Chemical에서 시판)의 혼합물 3.3 g을 헬륨 분위기하에서 충전하였다. Li₂S 대 Fe의 몰 비로는 2:1을 사용하였다. 바이얼을 밀봉한 후, 16시간 동안 동안 연속적으로 밀링하여 Li₂S/Fe 합성물을 형성하였다.
- <45> 합성물의 x-선 회절 패턴에 대한 리트벨트 검증이 도 6a 및 도 6b에 도시되어 있다. 패턴은 Li₂S와 α-Fe의 혼합물을 가정한 검증과 일치한다. 퍼크 폭으로부터, 샘플 내의 Li₂S와 α-Fe에 대한 평균 그레인 사이즈는 세러방정식에 따라서 약 13 nm 및 20 nm로 각각 개산되었다.
- <46> 합성물을 채용하는 전기화학 셀에 대한 전압 곡선이 도 7a 및 도 7b에 도시되어 있다. 0 mAh/g에서 순환을 시작하였다. 도 7a에서, 셀은 0 V와 3 V 사이에서 순환되었다. 이 전압에서는 Li₂S로부터 1 화학식 단위(formula units)의 리튬이 제거될 수 있다. 도 7b에서는, 제1 사이클 중에 셀을 3 V와 1 V 사이로 충전하였고, 제2 사이클 중에 3 V와 0 V 사이로 충전하였고, 나머지 사이클 중에는 3 V와 1 V 사이로 충전하였다. 제1 충전은 도 7a에 도시된 셀과 유사하였다. 1 V로 방전하고, 3 V로 충전하고, 다시 1 V로 방전한 후에, 셀은 큰 초과용량을 나타내었다. 1 V와 3 V 사이의 후속 사이클은 용량 저하(capacity fading)를 나타내지 않았고, 분극화(polarization)도 거의 없었으며, 우수한 가역성을 나타내었다.
- <47> 본 발명의 여러 실시예를 설명하였다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 각종의 변형이 있을 수 있다는 것을 이해할 것이다. 따라서, 다른 실시예가 이하의 청구범위의 영역 내에 있다.

도면의 간단한 설명

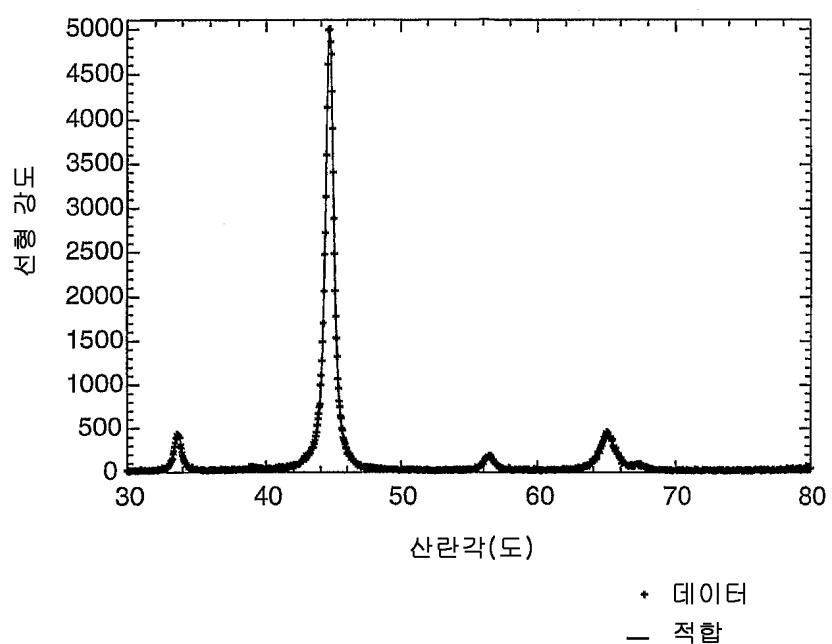
- <10> 도 1은 각종의 캐소드 조성물을 테스트하기 위하여 사용된 전기화학 셀의 분해 사시도이고,
- <11> 도 2a 및 도 2b는 예 1에 설명된 Li₂O/Fe 합성물에 대한 x-선 회절 패턴으로, 리트벨트 검증(rietveld refinement)을 보여주는 도면이고,
- <12> 도 3은 예 1에 설명된 Li₂O/Fe 합성물을 채용하는 전기화학 셀에 대한 전압 곡선이고,
- <13> 도 4a 및 도 4b는 예 2에 설명된 Li₂O/Co 합성물에 대한 x-선 회절 패턴으로, 리트벨트 검증을 보여주는 도면이고,
- <14> 도 5a 및 도 5b는 예 2에 설명된 Li₂O/Co 합성물을 채용하는 전기화학 셀에 대한 전압 곡선이고,
- <15> 도 6a 및 도 6b는 예 3에 설명된 Li₂S/Fe 합성물에 대한 x-선 회절 패턴으로, 리트벨트 검증을 보여주는 도면이고,
- <16> 도 7a 및 도 7b는 예 3에 설명된 Li₂S/Fe 합성물을 채용하는 전기화학 셀에 대한 전압 곡선이다.

도면

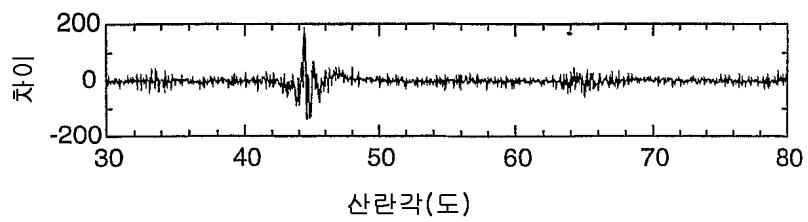
도면1



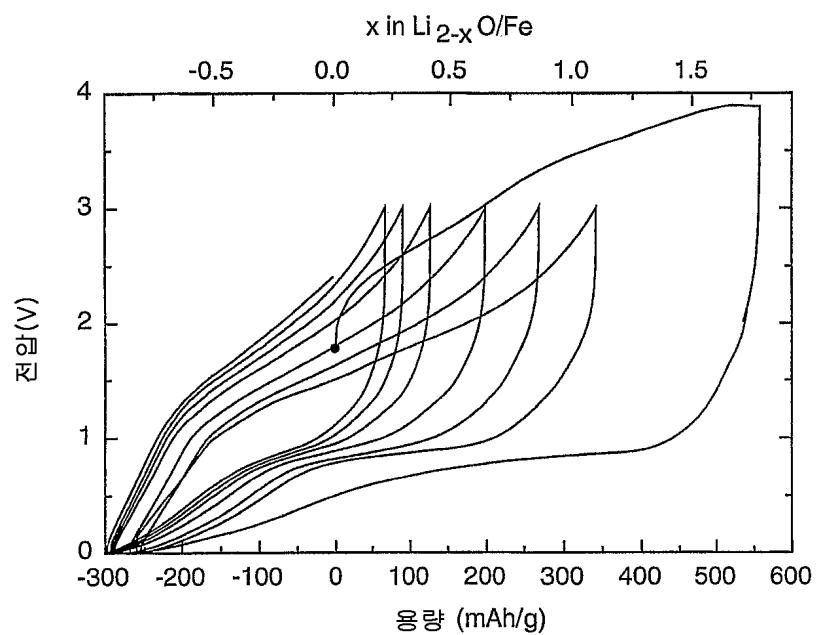
도면2a



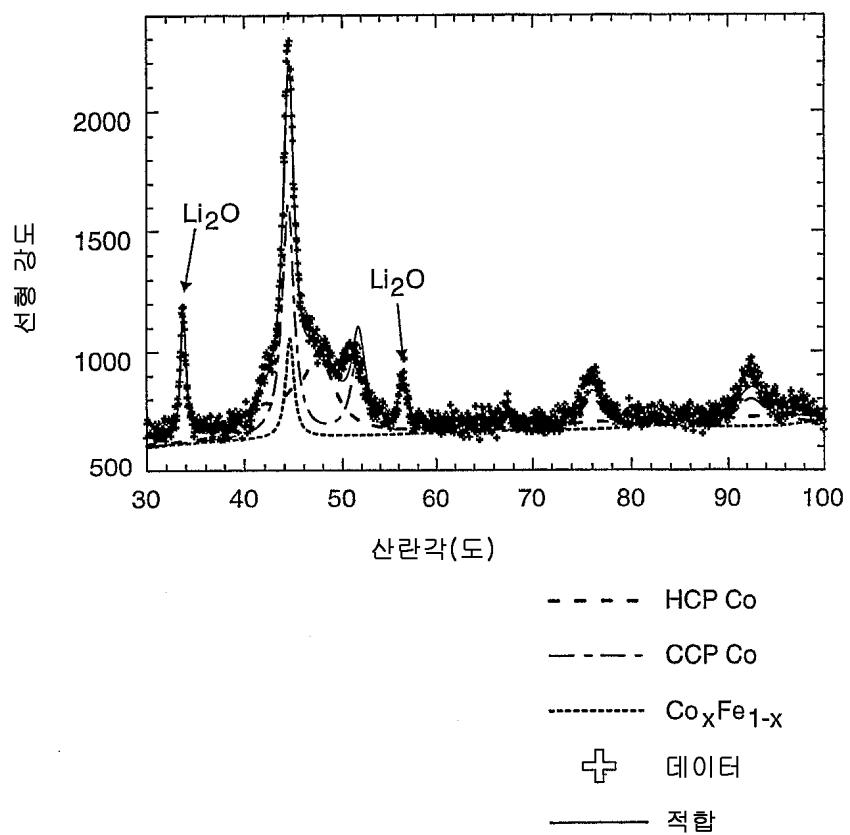
도면2b



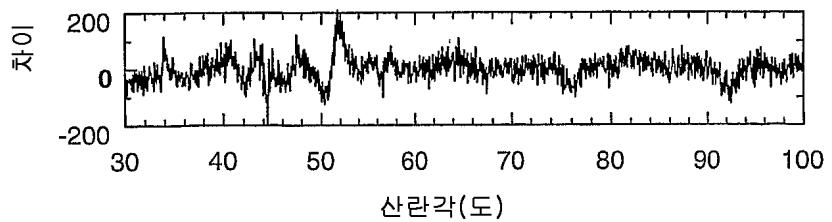
도면3



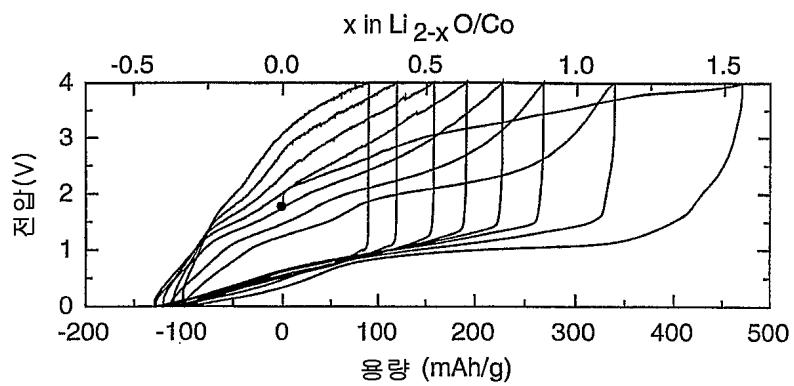
도면4a



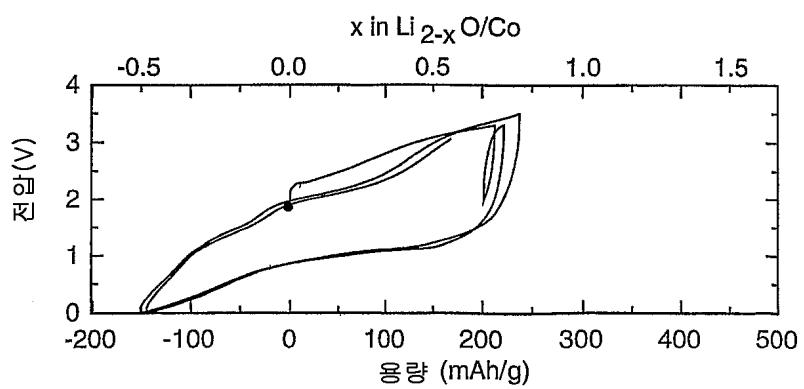
도면4b



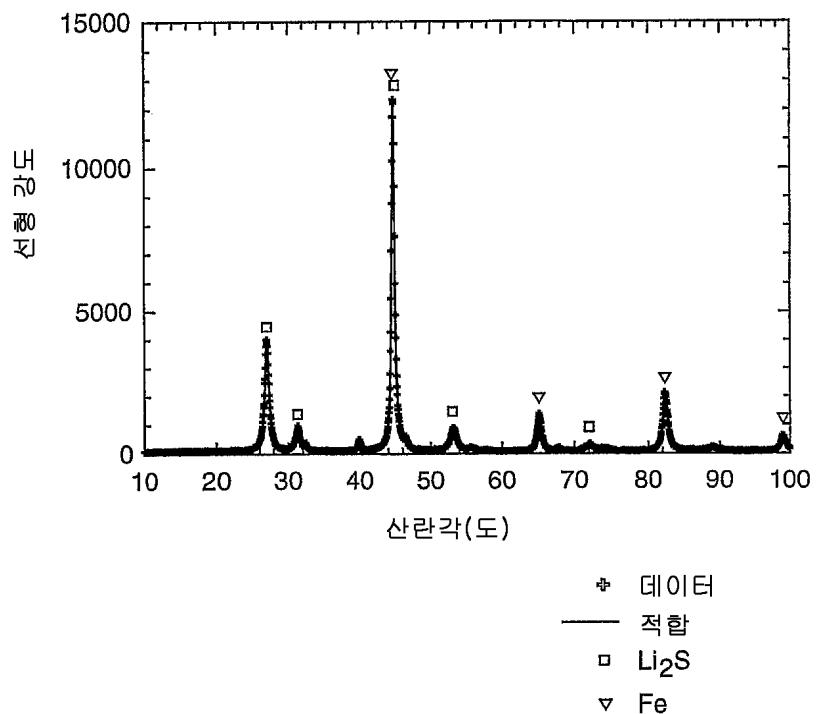
도면5a



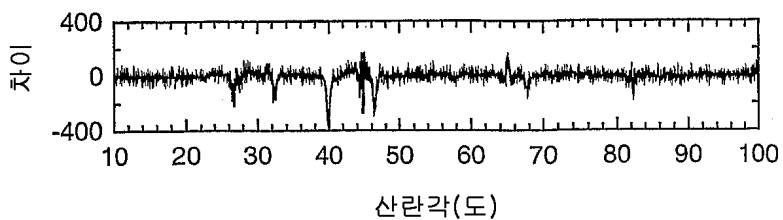
도면5b



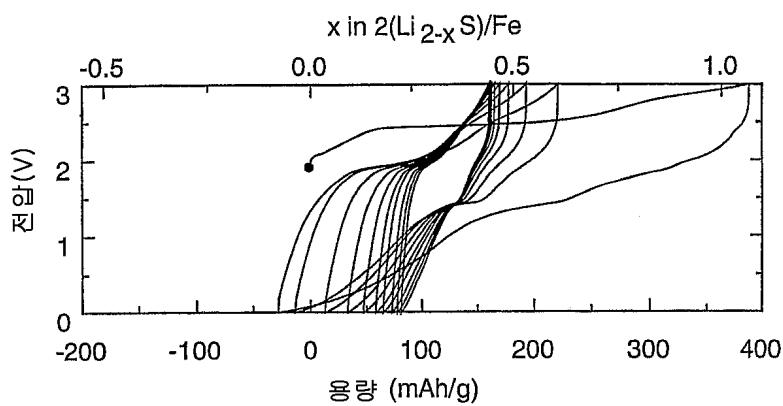
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

