



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0076905
(43) 공개일자 2011년07월06일

(51) Int. Cl.
H01M 4/505 (2010.01) C01G 45/12 (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2011-7007201
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년09월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2011년03월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2009/004980
(87) 국제공개번호 WO 2010/038424
국제공개일자 2010년04월08일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-256508 2008년10월01일 일본(JP)

(71) 출원인
도다 고교 가부시끼가이샤
일본 7390652 히로시마켄 오타케시 메이지신카이
1반 4고
(72) 발명자
고가, 가즈미찌
일본 7560847 야마구찌켄 산요 오노다시 시노끼
1쵸메 1반 1고 도다 고교 가부시끼가이샤 오노다
지교쇼 내
우에가미, 마사유키
일본 7560847 야마구찌켄 산요 오노다시 시노끼
1쵸메 1반 1고 도다 고교 가부시끼가이샤 오노다
지교쇼 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 장수길

전체 청구항 수 : 총 7 항

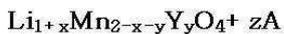
(54) 비수 전해액 이차 전지용 망간산리튬 입자 분말 및 그의 제조 방법, 및 비수 전해액 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 고효율이고 고온 안정성이 우수한 망간산리튬 입자 분말을 제공한다.

본 발명에 따르면, 리튬 화합물, 망간 화합물 및 Y 화합물과 A 화합물을 혼합하고 소성함으로써 얻어지는 화학식 1로 표시되는 망간산리튬 입자 분말로, 평균 이차 입경(D₅₀)이 1 내지 15 μm이고, 망간산리튬 분말의 황 함유량이 100 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 망간산리튬 입자 분말이다.

<화학식 1>

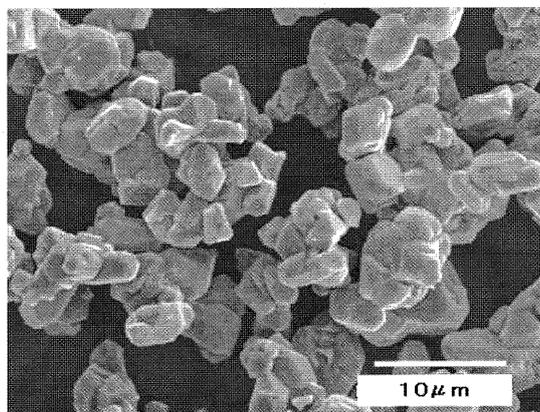


Y=Al, Mg 중 적어도 1종

A=융점이 850 °C 이하인 소결 보조제 원소

(0.03 ≤ x ≤ 0.15, 0 ≤ y ≤ 0.20, z는 Mn에 대하여 0 내지 2.5 mol%)

대표도 - 도1



(72) 발명자

마스꾸니, 히로아끼

일본 7560847 야마구찌켄 산요 오노다시 시노끼 1
쵸메 1반 1고 도다 교교 가부시끼가이샤 오노다 지
교쇼 내

마쯔모토, 가즈토시

일본 7560847 야마구찌켄 산요 오노다시 시노끼 1
쵸메 1반 1고 도다 교교 가부시끼가이샤 오노다 지
교쇼 내

이시자끼, 가즈토시

일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마쯔꾸
히비끼쵸 1-26 도다 마테리알 가부시끼가이샤 기타
큐슈 교쇼 내

사다무라, 히데아끼

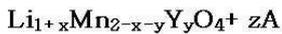
일본 8080021 후쿠오카켄 기타큐슈시 와카마쯔꾸
히비끼쵸 1-26 도다 마테리알 가부시끼가이샤 기타
큐슈 교쇼 내

특허청구의 범위

청구항 1

화학식 1의 망간산리튬 입자 분말에 있어서, 황 함유량이 1 내지 100 ppm이고, 평균 이차 입경(D₅₀)이 1 내지 15 μm이며, 상기 망간산리튬 입자 분말을 정극 활성 물질로서 이용한 이차 전지의 전지 측정에서 고온 사이클 유지율이 92 % 이상, 용량 회복률이 95 % 이상인 것을 특징으로 하는 망간산리튬 입자 분말.

<화학식 1>



Y=Al, Mg 중 적어도 1종

A=용점이 850 °C 이하인 소결 보조제 원소

(0.03 ≤ x ≤ 0.15, 0 ≤ y ≤ 0.20, z는 Mn에 대하여 0 내지 2.5 mol%)

청구항 2

제1항에 있어서, 격자상수가 0.818 내지 0.822 nm인 망간산리튬 입자 분말.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 망간산리튬 입자 분말을 정극 활성 물질로서 이용한 이차 전지의 충방전 용량을 측정한 경우, 초기의 방전 용량이 80 mAh/g 이상 120 mAh/g 이하인 망간산리튬 입자 분말.

청구항 4

Mn₃O₄로 이루어지는 산화망간, Y 원소 화합물 및 리튬 화합물을 혼합하고, 800 °C 내지 1050 °C에서 소성하는 것을 특징으로 하는, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 망간산리튬 입자 분말의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 산화망간의 황 함유량이 1 내지 60 ppm인 망간산리튬 입자 분말의 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 산화망간의 평균 일차 입경이 0.5 μm 이상인 망간산리튬 입자 분말의 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 망간산리튬 입자 분말을 정극 활성 물질 또는 그의 일부로서 이용한 비수 전해액 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 고출력이고 고온 안정성이 우수한 망간산리튬 입자 분말을 제공한다.

배경기술

[0002] 최근 AV 기기나 개인용 컴퓨터 등의 전자 기기의 휴대화, 무선화가 급속히 진전되어, 이들의 구동용 전원으로서는 소형, 경량이고 고에너지 밀도를 가지는 이차 전지에 대한 요구가 높아지고 있다. 이러한 상황하에 충방전 전압이 높고, 충방전 용량도 크다는 장점을 가지는 리튬 이온 이차 전지가 주목받고 있다.

[0003] 종래, 4 V급의 전압을 갖는 고에너지형의 리튬 이온 이차 전지에 유용한 정극 활성 물질로는, 스피넬형 구조의 LiMn₂O₄, 암염형 구조의 LiMnO₂, LiCoO₂, LiCo_{1-x}Ni_xO₂, LiNiO₂ 등이 일반적으로 알려져 있고, 그 중에서도 LiCoO₂

는 고전압과 고용량을 가진다는 점에서 우수하지만, 코발트 원료의 공급량이 적은 것에 따른 제조 단가 상승의 문제나 폐기 전지의 환경 안전상의 문제를 포함하고 있다. 따라서, 공급량이 많고 저비용으로 환경 적성이 양호한 망간을 원료로서 제조되는 스피넬 구조형 망간산리튬 입자 분말(기본 조성: LiMn_2O_4 , 이하 동일함)의 연구가 활발히 행해지고 있다.

- [0004] 주지한 바와 같이, 망간산리튬 입자 분말은 망간 화합물과 리튬 화합물을 소정의 비율로 혼합하고, 700 내지 1000 °C의 온도 범위에서 소성함으로써 얻을 수 있다.
- [0005] 그러나, 망간산리튬 입자 분말을 리튬 이온 이차 전지의 정극 활성 물질로서 이용한 경우, 고전압과 고에너지 밀도를 갖지만, 충방전 사이클 특성이 떨어진다는 문제가 있다. 그 원인은 충방전의 반복에 따른 결정 구조 중 리튬 이온의 이탈·삽입 거동에 의해서 결정 격자가 신축하여, 결정의 부피 변화에 의해 격자 파괴가 발생하거나 전해액 중에 망간이 용해되기 때문이다.
- [0006] 망간산리튬 입자 분말을 이용한 리튬 이온 이차 전지에서는, 충방전의 반복에 의한 충방전 용량의 열화를 억제하고, 특히 고온, 저온에서의 충방전 사이클 특성을 향상시키는 것이 현재 가장 요구되고 있다.
- [0007] 충방전 사이클 특성을 향상시키기 위해서는, 망간산리튬 입자 분말로 이루어지는 정극 활성 물질이 충전성이 우수하고, 적절한 크기를 가지는 것, 추가로 망간 용출을 억제하는 것이 필요하다. 그의 수단으로는, 망간산리튬 입자의 입경 및 입도 분포를 제어하는 방법, 소성 온도를 제어하여 고결정의 망간산리튬 입자 분말을 얻는 방법, 이종 원소를 첨가하여 결정의 결합력을 강화하는 방법, 표면 처리를 행하는 것이나, 첨가물을 혼합함으로써 망간의 용출을 억제하는 방법 등이 행해지고 있다.
- [0008] 지금까지 망간산리튬 입자 분말에 알루미늄을 함유시키는 것이 알려져 있다(특허문헌 1). 또한, 망간산리튬을 제작할 때에, 소결 보조제로서 산화붕소, 붕산, 붕산리튬, 붕산암모늄 등을 첨가함으로써, 소결 보조제 효과를 얻을 수 있는 것이 알려져 있다(특허문헌 2). 또한, 망간산리튬의 황 함유량을 감소시키는 것이 알려져 있다(특허문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2001-146425호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2001-48547호 공보
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2002-198047호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

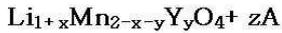
- [0010] 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질로서 출력 특성과 고온 특성이 개선된 망간산리튬이 현재 가장 요구되고 있지만, 아직 필요충분한 요구를 만족시키는 재료나 제조 방법이 얻어지고 있지 않다.
- [0011] 즉, 상기 특허문헌 1 내지 3에는, 각각 금속 원소를 망간의 일부를 Al 원소로 치환한 망간산리튬, 소결 보조제를 소량 첨가한 망간산리튬, 황량을 감소시킨 망간산리튬이 기재되어 있지만, 전지의 고온 특성이 만족스러운 것은 아니고 실용적으로 아직 불충분하였다.
- [0012] 따라서, 본 발명에서는 고출력이고 고온 안정성(고온 보존 특성)이 우수한 망간산리튬을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 기술적 과제는, 다음과 같은 본 발명에 의해서 달성할 수 있다.
- [0014] 즉, 본 발명은 화학식 1의 망간산리튬 입자 분말에 있어서, 황 함유량이 1 내지 100 ppm이고, 평균 이차 입경(D₅₀)이 1 μm 내지 15 μm이며, 상기 망간산리튬 입자 분말을 정극 활성 물질로서 이용한 이차 전지의 전지 측정

에서 고온 사이클 유지율이 92 % 이상, 용량 회복률이 95 % 이상인 것을 특징으로 하는 망간산리튬 입자 분말이다(본 발명 1).

화학식 1



[0015]

Y=Al, Mg 중 적어도 1종

[0016]

A=용점이 850 °C 이하인 소결 보조제 원소

[0017]

($0.03 \leq x \leq 0.15$, $0 \leq y \leq 0.20$, z는 Mn에 대하여 0 내지 2.5 mol%)

[0018]

또한, 본 발명은 본 발명 1에 있어서, 격자상수가 0.818 내지 0.822 nm인 망간산리튬 입자 분말이다(본 발명 2).

[0019]

또한, 본 발명은 본 발명 1 또는 2에 있어서, 상기 망간산리튬 입자 분말을 정극 활성 물질로서 이용한 이차 전지의 충방전 용량을 측정할 경우, 초기의 방전 용량이 80 mAh/g 이상 120 mAh/g 이하인 망간산리튬 입자 분말이다(본 발명 3).

[0020]

또한, 본 발명은 Mn_3O_4 로 이루어지는 산화망간, Y 원소 화합물 및 리튬 화합물을 혼합하고, 800 °C 내지 1050 °C 에서 소성하는 것을 특징으로 하는, 본 발명 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 망간산리튬 입자 분말의 제조 방법이다(본 발명 4).

[0021]

또한, 본 발명은 본 발명의 4에 있어서, 산화망간의 황 함유량이 1 내지 60 ppm인 망간산리튬 입자 분말의 제조 방법이다(본 발명 5).

[0022]

또한, 본 발명은 본 발명 4에 있어서, 산화망간의 평균 일차 입경이 0.5 μm 이상인 망간산리튬 입자 분말의 제조 방법이다(본 발명 6).

[0023]

또한, 본 발명은 본 발명 1 내지 3 중 어느 하나에 기재된 망간산리튬 입자 분말을 정극 활성 물질 또는 그의 일부로서 이용한 비수 전해액 이차 전지이다(본 발명 7).

[0024]

발명의 효과

본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말은 고출력이고, 고온 안정성이 우수하기 때문에, 비수전해질 이차 전지용 정극 활성 물질로서 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[도 1] 실시예 1에서 얻어진 망간산리튬의 SEM상.

[도 2] 황 함유량과 고온 사이클 유지율의 관계를 나타낸 도면.

[도 3] 황 함유량과 용량 회복률의 관계를 나타낸 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

본 발명의 구성을 보다 자세히 설명하면 다음과 같다.

우선, 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지용 망간산리튬 입자 분말에 대해서 서술한다.

본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말은 황 함유량이 100 ppm 이하이고, 또한 전지 측정에서 고온 사이클 유지율이 92 % 이상, 용량 회복률이 95 % 이상이며, 평균 이차 입경(D₅₀)이 1 μm 내지 15 μm이다.

본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 화학식은 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Y_yO_4 \cdot zA$ 이고, Y는 Al, Mg 중 적어도 1종이다. 이 중, x는 0.03 내지 0.15이고, y는 0 내지 0.20, z는 Mn에 대하여 0 내지 2.5 mol%이다.

x가 0.03 미만인 경우, 용량은 높아지지만 고온 특성이 현저히 저하된다. 0.15를 초과하는 경우에는 고온 특성은 개선되지만 용량이 현저히 저하되거나 Li 풍부한 상이 생성되어 저항 상승의 원인이 된다. 보다 바람직하게

는 0.05 내지 0.15이다.

- [0032] y가 0.20을 초과하는 경우에는 용량 저하가 커지기 때문에 실용적이지 않다. 바람직하게는 0.01 내지 0.18이고, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.15이다.
- [0033] z가 Mn에 대하여 2.5 mol%를 초과하는 경우, 응집 효과 또는 소결 방지 효과가 지나치게 강하여, 고온 특성을 손상시키는 원인이 된다. 보다 바람직하게는 0 내지 2.0 mol%이고, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1.8 mol%이다.
- [0034] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 황 함유량은 100 ppm 이하이다. 100 ppm을 초과하는 경우는, 소성시에 국소적으로 소결이 진행되고, 편재적으로 응집이 발생하여, 소성물의 경유(硬柔)가 발생한다. 또한, 전지셀로 했을 때에, 예를 들면 Fe 등의 불순물과 황 화합물을 형성하여, 전지 쇼트의 원인이 된다. 또한, 고온 보존시에 Mn 용출을 촉진시키는 효과가 나타나, 고온시의 특성이 불안정해진다. 바람직하게는 80 ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 1 내지 60 ppm이다. 본 발명에서는, 황 화합물의 함유량이 감소된 망간 원료, 황산염이 감소된 Li 화합물, Y 화합물 및 A 화합물을 건식으로 혼합함으로써, 황 함유량이 감소된 망간산리튬 입자 분말을 얻을 수 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 격자상수는 0.818 내지 0.822 nm가 바람직하다. 격자상수가 0.818 nm 미만인 경우에는 용량이 저하된다. 0.822 nm를 초과하는 경우에는 안정성이 저하된다. 보다 바람직하게는 0.819 내지 0.821 nm이다.
- [0036] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 평균 일차 입경은 0.5 내지 10 μm 가 바람직하다. 일차 입경이 0.5 μm 미만인 경우에는 안정성이 저하된다. 10 μm 를 초과하는 경우에는 출력이 저하된다. 보다 바람직하게는 1.0 내지 8.0 μm 이다.
- [0037] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 평균 이차 입경(D_{50})은 1.0 μm 이상 15 μm 이하이다. 평균 이차 입경이 1 μm 미만인 경우에는 안정성이 저하된다. 평균 이차 입경(D_{50})이 15 μm 를 초과하는 경우에는 출력이 저하된다. 보다 바람직하게는 2.0 내지 12.0 μm 이다.
- [0038] 본 발명에 따른 망간산리튬 일차 입자는, 실질적으로 단결정으로 이루어지는 것이 바람직하다. 다결정체인 경우에는, 격자 부정합면이 다수 존재하기 때문에 리튬의 탈삽입에 대하여 저항 성분이 되어, 출력을 하기 어려워지는 경우가 있다.
- [0039] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 BET 비표면적은 1.0 m^2/g 이하가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.8 m^2/g 이다.
- [0040] 이어서, 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 제조법에 대해서 서술한다.
- [0041] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말은 Mn_3O_4 로 이루어지는 산화망간과 리튬 화합물, 필요에 따라 Y 원소 화합물 및/또는 용점이 850 $^\circ\text{C}$ 이하인 소결 보조제를 혼합하고, 800 $^\circ\text{C}$ 내지 1050 $^\circ\text{C}$ 에서 소성하여 얻을 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 출발 원료인 망간 화합물은 Mn_3O_4 가 바람직하다. 전해 MnO_2 등과 달리, 습식 반응에 의해 불순물을 낮춰 제작할 수 있고, 또한 실질적으로 단결정인 입자를 제작할 수 있다.
- [0043] 구체적으로는, (1) 망간염 수용액과 알칼리 수용액을 반응시켜 망간수산화물을 함유하는 수현탁액으로 하고, 이어서 60 내지 100 $^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 산화 반응을 행하여 사산화삼망간 핵 입자를 얻는 일차 반응을 행하고, 상기 일차 반응 후의 반응 용액에 망간염 수용액을 첨가한 후, 산화 반응을 행하여 상기 사산화삼망간 핵 입자의 성장 반응을 행하는 이차 반응에 의해서 사산화삼망간 입자를 얻는 제조법에서, 일차 반응의 망간 농도를 1.5 mol/l 이하로 함과 동시에, 이차 반응의 망간 첨가량을 일차 반응의 망간 농도의 등몰 이하로 하는 제조법, (2) 상기 사산화삼망간 입자를 얻는 제조법에서, 일차 반응 종료 후 반응 용액을 비산화성 분위기로 전환한 후, 망간염 수용액을 첨가하고, 이어서 3 시간 이내의 숙성을 행하는 제조법, (3) 상기 사산화삼망간 입자를 얻는 제조법에서, 일차 반응 및/또는 이차 반응 중에 망간에 대하여 0.5 몰% 이하의 유기 환원제를 존재시키는 제조법, (4) 상기 사산화삼망간 입자를 얻는 제조법에서, 과잉 알칼리 농도를 1.0 내지 5 mol/l로 하여 사산화삼망간 입자 분말을 얻는 제조법 등이다.
- [0044] 본 발명에서의 사산화삼망간(Mn_3O_4)은, 평균 이차 입경(D_{50})이 1.0 내지 8.0 μm , 평균 일차 입경이 0.5 μm 이상, 보다 바람직하게는 1.0 내지 8.0 μm 이며, BET 비표면적 0.5 내지 15 m^2/g 이고, 황 함유량이 1 내지 60 ppm, 보

다 바람직하게는 1 내지 50 ppm인 것이 바람직하다. 또한, 사삼산화망간(Mn_3O_4)은 실질적으로 단결정인 것이 바람직하다.

- [0045] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말의 Y 원소(Al/Mg)는, Y 원소 화합물을 미립화시킴으로써 망간 화합물과의 반응성을 증가시킬 수 있고, 그 결과 입자 내부에 균일하게 분산시킬 수 있다. Y 원소가 망간산리튬 입자 분말 중에 편재하고 있는 경우에는 안정성이 저하되는 경우가 있다. Y 원소 화합물은 평균 이차 입경(D_{50})이 1.0 내지 20 μm 가 되도록 입경을 제어하는 것이 바람직하다.
- [0046] 본 발명에서는 용점이 800 °C 이하인 소결 보조제를 첨가하여 소성을 행할 수도 있다. 보다 바람직하게는 용점이 600 °C 이하인 소결 보조제이다. 용점이 800 °C 이하인 소결 보조제로는 붕소 화합물이 바람직하다. 붕소 화합물은 붕산, 사붕산리튬, 산화붕소, 붕산암모늄 등을 들 수 있다. 특히 양호한 것은 붕산을 사용한 경우이다.
- [0047] 망간 산화물과 리튬 화합물, 필요에 따라 Y 원소 화합물 및/또는 A 원소 화합물을 소정의 비율로 혼합한 후, 소성 고상 반응에 의해 망간산리튬을 얻을 수 있지만, 소성 온도는 800 °C 이상이어야 한다. 800 °C 미만이면 Y 원소 화합물이 입자 내부에서 균일하게 분포된 상태를 얻을 수 없다.
- [0048] 예를 들면, 상기한 특허문헌 1(일본 특허 공개 제2001-146425호 공보)에서는, 입자 외관의 EPMA 분석에 의해 Al의 균질 상태를 검증하고 있는데, Al이 입자 표면에만 국재하고 있어도 이러한 결과가 얻어지지만, 실제 출력을 측정하면 저항이 크고, 전류를 취출하기 어려운 상황이 발생한다. 바람직하게는 850 °C 내지 1050 °C의 온도 범위에서 소성한다.
- [0049] 이어서, 본 발명에 따른 비수전해질 이차 전지용 망간산리튬 입자 분말로 이루어지는 정극 활성 물질을 이용한 정극에 대해서 서술한다.
- [0050] 본 발명에 따른 정극 활성 물질을 이용하여 정극을 제조하는 경우에는, 통상법에 따라서 도전제와 결합제를 첨가 혼합한다. 도전제로는 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등이 바람직하고, 결합제로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴 등이 바람직하다.
- [0051] 본 발명에 따른 정극 활성 물질을 이용하여 제조되는 이차 전지는, 상기 정극, 부극 및 전해질로 구성된다.
- [0052] 부극 활성 물질로는 리튬 금속, 리튬/알루미늄 합금, 리튬/주석 합금, 그래파이트나 흑연 등을 사용할 수 있다.
- [0053] 또한, 전해액의 용매로는 탄산에틸렌과 탄산디에틸의 조합 이외에, 탄산프로필렌, 탄산디메틸 등의 카르보네이트류나, 디메톡시에탄 등의 에테르류의 적어도 1종을 포함하는 유기 용매를 사용할 수 있다.
- [0054] 또한, 전해질로는 육불화인산리튬 이외에, 과염소산리튬, 사불화붕산리튬 등의 리튬염의 적어도 1종을 상기 용매에 용해시켜 사용할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말을 이용하여 제조한 이차 전지는, 초기의 방전 용량이 80 내지 120 mAh/g 이고, 레이트 특성은 80 % 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 90 % 이상이며, 고온 사이클 유지율이 92 % 이상이고, 용량 회복률이 95 % 이상이다. 또한 고온 사이클 유지율 및 용량 회복률은, 이하의 실시예에 기재된 측정 방법에 기초하여 결정된다.
- [0056] <실시예>
- [0057] 본 발명의 대표적인 실시 형태는 다음과 같다.
- [0058] 평균 이차 입경(D_{50})은 레이저식 입도 분포 측정 장치 마이크로 트랙 HRA[니키소(주) 제조]를 이용하여 습식 레이저법으로 측정한 부피 기준의 평균 입경이다.
- [0059] 평균 일차 입경은 에너지 분산형 X선 분석 장치가 장착된 주사 전자 현미경 SEM-EDX[(주)히다치 하이테크놀로지 제조]를 이용하여 관찰하고, 평균값을 판독하였다.
- [0060] 원소의 존재 상태는 에너지 분산형 X선 분석 장치가 장착된 주사 전자 현미경 SEM-EDX[(주)히다치 하이테크놀로지 제조]를 이용하여 관찰하였다.
- [0061] 조성은 0.2 g의 시료를 20 % 염산 용액 25 ml의 용액으로 가열 용해시키고, 냉각 후 100 ml 메스플라스크에 순수를 넣어 조정액을 제작하고, 측정에는 ICAP[SPS-4000 세이코 덴시 고교(주) 제조]를 이용하여 각 원소를 정량하여 결정하였다.

- [0062] 황 함유량은 5 g의 시료를 탄소·황 측정 장치[EMIA-520FA (주)호리바 세이사꾸쇼 제조]의 연소로에서 산소 기류 중에 연소시켜 측정된 양이다.
- [0063] 시료의 X선 회절은 가부시끼가이샤 리가쿠 제조 RAD-IIA를 이용하여 측정하였다.
- [0064] 격자상수는, 상기 분말 X선 회절 결과로부터 리트베틀법으로 산출하였다.
- [0065] 제작한 입자가 단결정인지 아닌지의 확인은, 입자 단면에 대해서 EBSD 해석을 행하여 배향면을 관찰하였다.
- [0066] 망간산리튬 입자 분말을 이용하여 코인셀에 의한 초기 충방전 특성 및 고온 보존 특성 평가를 행하였다.
- [0067] 우선, 정극 활성 물질로서 Li-Mn 복합 산화물을 92 중량%, 도전체로서 아세틸렌블랙을 2.5 중량% 및 그래파이트를 2.5 중량%, 결합제로서 N-메틸-2-피롤리돈에 용해시킨 폴리불화비닐리덴 3 중량%를 혼합한 후, Al 금속 박에 도포하고 110 °C로 건조하였다. 이 시트를 16 mmφ로 펀칭한 후, 1 t/cm²로 압착하고, 전극 두께를 50 μm로 한 것을 정극에 이용하였다. 부극은 16 mmφ로 펀칭한 금속 리튬으로 하고, 전해액은 1 mol/l의 LiPF₆을 용해시킨 EC와 DEC를 부피비로 3:7로 혼합한 용액을 이용하여 CR2032형 코인셀을 제작하였다.
- [0068] 초기 충방전 특성은 25 °C에서 충전은 4.3 V까지 0.1 C의 전류 밀도로 행한 후, 90 분간 정전압 충전을 행하고, 방전을 3.0 V까지 0.1 C의 전류 밀도로 실시하고, 그 때의 초기 충전 용량, 초기 방전 용량 및 초기 충방전 효율을 측정하였다.
- [0069] 또한, 고온시 특성으로서, 용량 회복률에 대해서는 1 사이클 충방전 후(방전 용량 a), 0.1 C으로 충전심도 50 %까지 충전을 행한 후, 60 °C에서 1 주간 보존한 후, 0.1 C으로 3.0 V까지 방전하고, 추가로 0.1 C으로 충방전(방전 용량 b)을 행하여, "용량 회복률"(=100×b/a)로 하였다.
- [0070] 또한, "고온 사이클 유지율"에 대해서는, 60 °C 항온조에서 전압 범위 3.0 내지 4.3 V로 하여, 1 사이클째, 11 사이클째, 21 사이클째, 31 사이클째를 0.1 C의 전류 밀도로 충방전(충전은 정전류-90 분간 정전압 충전)을 행하고, 그 밖의 사이클은 1 C의 전류 밀도로 충방전(충전은 정전류-90 분간 정전압 충전)을 반복하고, 첫회 방전 용량 c에 대한 31 사이클째의 방전 용량 d의 비율(=100×d/c)로 하였다.
- [0071] 또한, 25 °C에서 전압 범위 3.0 내지 4.3 V로 하여, 충전은 0.1 C, 방전은 0.1 C·0.2 C·0.5 C·1 C·2 C·5 C으로 충방전을 실시하였다. 이 때(5 C 방전 용량/0.1 C 방전 용량)×100의 값을 "레이트 특성"으로 하였다.
- [0072] 실시예 1 <망간산리튬 입자 분말의 제조>
- [0073] 질소 통기하에 3.5 몰의 수산화나트륨에 0.5 몰의 황산망간을 가하여 전량을 1 l로 하고, 얻어진 수산화망간을 90 °C에서 1 시간 동안 숙성시켰다. 숙성 후, 공기를 통기시켜 90 °C에서 산화시키고, 수세, 건조 후, 산화망간 입자 분말을 얻었다.
- [0074] 얻어진 산화망간 입자 분말은 Mn₃O₄이고, 입자 형상은 입상이며, 평균 일차 입경 4.8 μm, BET 비표면적이 0.6 m²/g이었다. 또한, 황 함유량은 8 ppm이었다.
- [0075] 상기 Mn₃O₄ 입자 분말, 탄산리튬 및 수산화알루미늄을 Li:Mn:Al=1.072:1.828:0.10의 비율이 되도록 1 시간 동안 혼합하고, 균일한 혼합물을 얻었다. 수산화알루미늄은 분쇄하여 평균 이차 입경(D₅₀)이 10 μm인 것을 이용하였다. 얻어진 혼합물 50 g을 알루미늄 도가니에 넣고, 960 °C, 공기 분위기에서 3 시간 동안 유지하여 망간산리튬 입자 분말을 얻었다. 얻어진 망간산리튬 입자 분말을 얻었다.
- [0076] 얻어진 망간산리튬 입자 분말은, 조성을 Li_{1+x}Mn_{2-x-y}O₄로 한 경우, x가 0.072, y가 0.10이고, 평균 일차 입경이 5.0 μm이며, 평균 이차 입경(D₅₀)이 7.3 μm이고, BET 비표면적값이 0.45 m²/g, 격자상수는 0.8198 nm, 황 함유량은 12 ppm이었다.
- [0077] 여기서 얻은 망간산리튬 입자 분말로 이루어지는 정극 활성 물질을 이용하여 제작한 코인형 전지는, 초기 방전 용량이 105 mAh/g이었다. 60 °C, 1 주간 보존 후 용량 회복률은 각각 96 %이고, 고온 사이클 유지율은 95 %이며, 레이트 특성은 96 %였다.
- [0078] 실시예 2:
- [0079] 산화망간의 종류를 변경하여, 하기 표 1에 나타내는 조성이 되도록 Mn₃O₄ 입자 분말, 탄산리튬, 수산화알루미늄과 동시에 붕산을 혼합하고, 소성 온도를 변화시킨 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 망간산리튬 입자 분

말을 얻었다.

- [0080] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 하기 표 2에 나타내었다.
- [0081] 실시예 2에서 얻어진 망간산리튬 입자를 수지에 혼련하여 크로스섹션폴리셔(Cross Section Polisher)로 입자를 절단하고, 그의 단면의 Mn 및 Al의 분포 상태를 EPMA 맵핑의 결과로 판단하였다. Al이 Mn과 마찬가지로 입자 단면에서 똑같이 분포되어 있는 것이 확인되었다.
- [0082] 실시예 3 내지 5:
- [0083] Y(Al, Mg)의 종류, 첨가량 및 소성 조건을 여러가지 변화시킨 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 망간산리튬 입자 분말을 얻었다.
- [0084] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 표 2에 나타내었다.
- [0085] 비교예 1:
- [0086] 전해 이산화망간(MnO₂)(평균 입자 입경 15.1 μm), 수산화알루미늄(Al(OH)₃) 및 탄산리튬을 혼합한 후, 960 °C에서 소성하여 망간산리튬 입자 분말을 얻었다.
- [0087] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 표 2에 나타내었다.
- [0088] 비교예 2:
- [0089] Mn₃O₄이고, 입자 형상은 입상이며, 평균 입자 입경 4.8 μm인 산화망간 입자 분말을 이용하였다.
- [0090] 상기 산화망간 입자를 함유하는 수현탁액을, 필터 프레스를 이용하여 5배량의 물로 수세를 행한 후, 산화망간 입자의 농도가 10 중량%가 되도록 해후하였다. 이 현탁액에 대하여 0.2 mol/l의 알루미늄산나트륨 수용액을 Mn:Al=95:5가 되도록 반응조 내에 연속 공급하였다. 반응조는 교반기에서 항상 교반을 행하면서, 동시에 0.2 mol/l의 황산 수용액을 pH=8±0.5가 되도록 자동 공급을 행하고, 수산화알루미늄으로 피복한 산화망간 입자를 포함하는 현탁액을 얻었다.
- [0091] 이 현탁액을, 필터 프레스를 이용하여 산화망간 입자의 중량에 대하여 10배의 물에 의해 수세를 행한 후, 건조를 행하고, 조성이 Mn:Al=95:5이며 평균 입자 입경이 4.8 μm인 수산화알루미늄으로 피복된 산화망간 입자를 얻었다. 얻어진 산화망간 입자의 황 함유량은 237 ppm이었다.
- [0092] 얻어진 수산화알루미늄으로 피복한 Mn₃O₄ 입자 분말과 탄산리튬을 Li:Mn:Al=1.072:1.828:0.10의 비율이 되도록 1 시간 동안 건식 혼합하고, 혼합물을 얻었다. 얻어진 혼합물 30 g을 알루미늄나 도가니에 넣고, 960 °C, 공기 분위기에서 3 시간 동안 유지하여 망간산리튬 입자 분말을 얻었다.
- [0093] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 표 2에 나타내었다.
- [0094] 비교예 3:
- [0095] 표 1에 나타내는 조성이 되도록 Mn₃O₄ 입자 분말, 탄산리튬과 동시에 붕산을 혼합한 것 이외에는, 비교예 2와 동일하게 하여 망간산리튬 입자 분말을 얻었다.
- [0096] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 표 2에 나타내었다.
- [0097] 비교예 4:
- [0098] 비교예 2와 동일하게 하여 수산화알루미늄으로 피복된 산화망간 입자를 얻은 후, 탄산리튬, 산화마그네슘과 혼합하여 소성하였다.
- [0099] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 표 2에 나타내었다.
- [0100] 비교예 5:
- [0101] Mn 화합물의 종류, 소성 조건을 여러가지 변화시킨 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 망간산리튬 입자 분말을 얻었다.
- [0102] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 표 2에 나타내었다.

[0103] 비교예 6:

[0104] 이용하는 Y(Al, Mg) 원소 화합물의 평균 이차 입경(D₅₀)이 실시예의 8배인 80 μm의 원료를 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 망간산리튬 입자 분말을 얻었다.

[0105] 이 때의 제조 조건을 표 1에, 얻어진 망간산리튬 입자 분말의 여러 특성을 표 2에 나타내었다.

표 1

	전구체					분말					소성 조건		
	Mn 화합물 종류	평균 1차 입경 (μm)	코팅 원소	Y	평균유량 (g/min)	L1형 X	간시 첨가 Y 원소 종류	Y 원소 첨가량	Y 원소 화합물 입경 (μm)	A 원소 종류	A 원소 첨가량 (mol%)	공기 중 온도 (°C)	시간 (시간)
실시예 1	Mn3O4	4.8	-	-	8	0.072	Al(OH)3	0.1	10	-	-	960	3
실시예 2	Mn3O4	4.9	-	-	12	0.079	Al(OH)3	0.1	10	B	1.3	910	3
실시예 3	Mn3O4	1.2	-	-	11	0.138	-	-	-	-	-	870	3
실시예 4	Mn3O4	4.8	-	-	9	0.058	MgO	0.05	2	-	-	870	3
실시예 5	Mn3O4	4.7	-	-	14	0.039	Al(OH)3/MgO	0.1/0.05	10/2	-	-	870	3
비교예 1	MnO2	15.1	-	-	1430	0.065	Al(OH)3	0.1	10	-	-	960	3
비교예 2	Mn3O4	4.8	Al	0.10	237	0.072	-	-	-	-	-	960	3
비교예 3	Mn3O4	4.9	Al	0.10	464	0.072	-	-	-	B	1.5	910	3
비교예 4	Mn3O4	4.7	Al	0.10	578	0.039	MgO	0.05	2	-	-	960	3
비교예 5	Mn3O4	7.8	-	-	8	0.072	Al(OH)3	0.1	10	-	-	780	3
비교예 6	Mn3O4	4.8	-	-	8	0.072	Al(OH)3	0.1	80	-	-	960	3

[0106]

표 2

	망간산리튬 입자 분말의 여러 특성						전지 특성			
	조성	평균 1차 입경 (μm)	평균 2차 입경 D50 (μm)	BET (m ² /g)	격자상수 (nm)	황 함유량 (ppm)	용량 0.1C (mAh/g)	페이드 특성 (%)	고온 사이클 용지율 (%)	용량 회복률 (%)
실시예 1	Li _{1.072} Mn _{1.828} AO _{1.04}	5	7.3	0.45	0.8198	12	105	96	95	96
실시예 2	Li _{1.079} Mn _{1.821} AO _{1.04} + 0.0118B	5	9.0	0.41	0.8199	22	106	95	98	99
실시예 3	Li _{1.138} Mn _{1.882} O ₄	1	8.0	0.51	0.8193	15	91	93	93	96
실시예 4	Li _{1.059} Mn _{1.891} Mg _{0.05} O ₄	5	9.2	0.51	0.8216	12	103	83	95	96
실시예 5	Li _{1.039} Mn _{1.911} AO _{1.04} + 0.0504	5	8.0	0.56	0.8199	21	106	96	98	98
비교예 1	Li _{1.065} Mn _{1.835} AO _{1.04}	1~30	15.5	0.67	0.8203	1620	107	68	88	75
비교예 2	Li _{1.072} Mn _{1.828} AO _{1.04}	5	7.7	0.64	0.8199	243	105	92	87	93
비교예 3	Li _{1.072} Mn _{1.828} AO _{1.04} + 0.0137B	5	6.4	0.82	0.8202	521	109	81	89	92
비교예 4	Li _{1.039} Mn _{1.811} AO _{1.04} + 0.0504	5	6.5	0.75	0.8200	581	104	88	86	93
비교예 5	Li _{1.072} Mn _{1.828} AO _{1.04}	4	6.7	0.65	0.8205	21	92	54	69	78
비교예 6	Li _{1.072} Mn _{1.828} AO _{1.04}	5	7.5	0.62	0.8201	18	102	82	79	89

[0107]

[0108]

망간산리튬 입자 분말에 황분이 잔류함으로써, 이차 전지로 했을 때 쇼트의 원인이나 고온 보존시에 불안정하게 만드는 요인이 되는 것이라 생각된다. 그의 원인으로서는, 황은 망간 산화물과 리튬 화합물을 혼합하여 소성할 때에, 리튬과 반응하여 Li-S 화합물로서 존재·잔류하는 것이 고려된다. 이 때문에, 본래 스피넬에 들어가기 위해 존재하였던 Li분이 결손되어, 고온에서의 Mn 용출 등 고온 특성을 손상시킨다고 생각된다.

[0109]

본 발명에서는, 망간산리튬 입자 분말의 황 함유량을 감소시킬 수 있기 때문에, 고온 보존이 우수한 이차 전지를 얻을 수 있다.

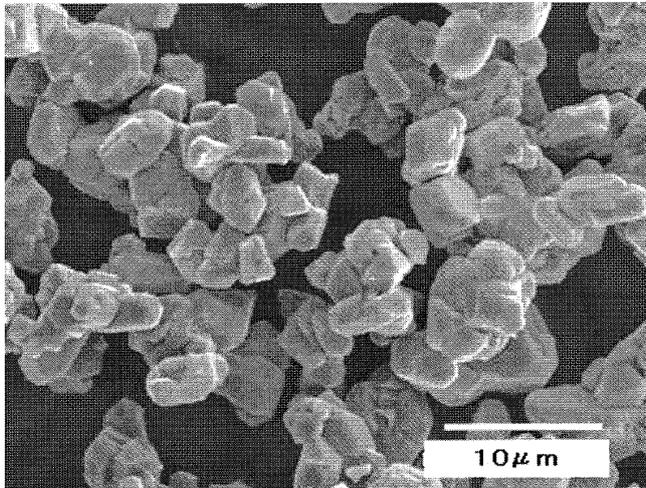
산업상 이용가능성

[0110]

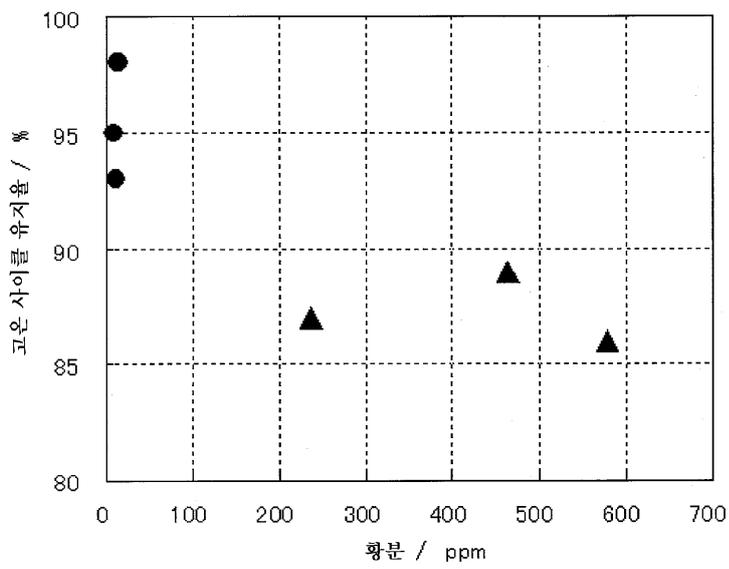
본 발명에 따른 망간산리튬 입자 분말은 황 함유량을 감소시킬 수 있기 때문에, 출력 특성이 높고, 고온 보존 특성이 우수한 이차 전지용 정극 활성 물질로서 바람직하다.

도면

도면1



도면2



도면3

