(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0086229
(43) 공개일자 2019년07월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 12/08 (2015.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0004496
(22) 출원일자 2018년01월12일
심사청구일자 2018년01월12일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
문준영
서울특별시 관악구 청룡길 78(봉천동, 서울대입구아이원아파트)
강현철
인천광역시 동구 화도진로 113, 104동 1404호(화수동, 화도진그린빌 주공아파트)
(74) 대리인
특허법인충현

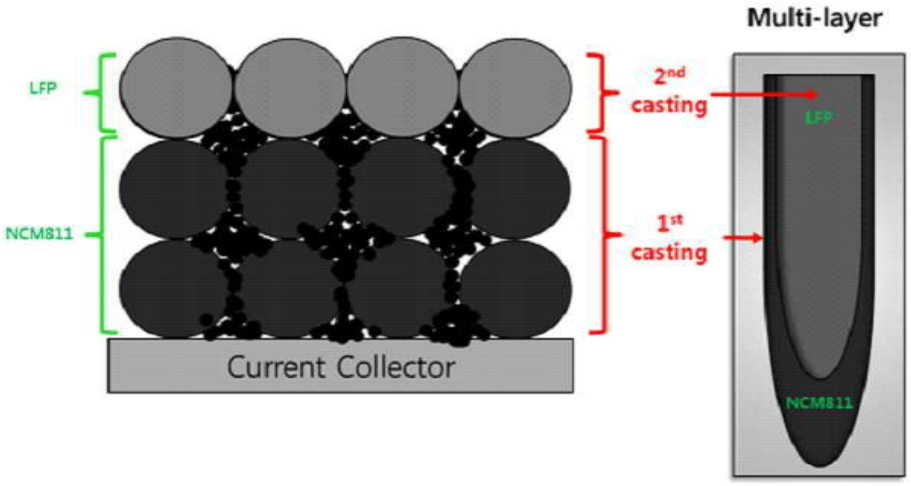
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지 전극 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 집전체(current collector) 기판; 집전체 기판 상에 형성된 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, x 및 y는 각각 독립적으로 0.1, 0.2 또는 0.33임)을 포함하는 제1 활물질층; 및 제1 활물질층 상에 형성된 리튬인산($LiFePO_4$)을 포함하는 제2 활물질층;을 포함하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극에 관한 것이다. 이에 의하여, 활물질 입자에 대한 제어가 아니라, 전극의 구조 자체에 서로 다른 활물질의 멀티 레이어를 구성하고, 전해질과의 계면에 위치하는 활물질이 전극의 보호층 역할도 동시에 수행하게 함으로써 전극의 전해질과의 계면을 매우 용이한 방법으로 제어할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/043 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/1397 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

집전체(current collector) 기판;

상기 집전체 기판 상에 형성된 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, x 및 y는 각각 독립적으로 0.1, 0.2 또는 0.33임)을 포함하는 제1 활물질층; 및

상기 제1 활물질층 상에 형성된 리튬인산($LiFePO_4$)을 포함하는 제2 활물질층;을 포함하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 집전체 기판은 Al, Cu, Co, Ni, Fe, Au, Ag, Pt, Ru, Rh, Os, Ir 및 Pd 중에서 선택된 어느 하나의 박막인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 이차전지용 전극은 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지에 사용되는 양극인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$)에서 x 및 y는 0.1인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2 활물질층은 상기 제1 활물질층의 보호층인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 활물질층 및 제2 활물질층의 두께의 합인 활물질층의 총 두께는 20 내지 100㎛인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제2 활물질층의 두께는 5 내지 50㎛인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 8

(a) 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, x 및 y는 각각 독립적으로 0.1, 0.2 또는 0.33임), 도전재 및 바인더를 분산매에서 혼합하여 제1 슬러리를 제조하고, 리튬인산($LiFePO_4$), 도전재 및 바인더를 분산매에서 혼

합하여 제2 슬러리를 제조하는 단계;

(b) 집전체(current collector) 기판 상에 상기 제1 슬러리를 캐스팅(casting)하여 제1 활물질층을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 제1 활물질층 상에 상기 제2 슬러리를 캐스팅하여 제2 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$)에서 x 및 y는 0.1인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 도전재는 수퍼피(Super-P), 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케트젠 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 구리, 실리콘 주석, 아연 분말, 산화티타늄, 그래핀, 및 탄소섬유 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐플루오라이드(PVdF; polyvinylidenefluoride), 폴리비닐알코올(PVA; polyvinyl alcohol), 폴리비닐피롤리돈(PVP; polyvinylpyrrolidone), 카르복시메일셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 아크릴수지, 스티렌부타디엔 고무 및 폴리테트라플루오르에틸렌 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 물, 에탄올, 메탄올, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 에틸렌글라이콜, 옥틴, 디에틸카보네이트, 및 디메틸설폭사이드(DMSO) 중에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 제1 슬러리는 리튬니켈코발트망간산화물 100중량부에 대하여, 도전재 3 내지 7중량부, 및 바인더 3 내지 7중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 제2 슬러리는 리튬인산($LiFePO_4$) 100중량부에 대하여, 도전재 3 내지 7중량부, 및 바인더 3 내지 7중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 집전체 기판은 알루미늄 박막 또는 구리 박막인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

단계 (b)에서 상기 캐스팅 후 100 내지 140℃에서 건조시켜 분산매를 제거하는 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 17

제8항에 있어서,

단계 (c)에서 상기 캐스팅 후 100 내지 140℃에서 건조시켜 분산매를 제거하는 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 18

제8항에 있어서,

단계 (c) 이후,

상기 이차전지용 전극을 압착하는 단계를 추가로 수행하는 것을 특징으로 하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 19

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 21

제19항의 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지 전극 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 전극 전해질 접촉 부분을 안정성이 높은 활물질을 보호층으로 형성한 멀티 레이어 구조를 도입함으로써 에너지 밀도 감소를 최소화하면서 안정화할 수 있는 이차전지 전극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 에너지를 저장/변환할 수 있는 양극 활물질 ($LiCoO_2$, $LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFePO_4$ 등), 음극 활물질 (graphite, Si, Sn 등) 이외에 집전체(current collector), 분리막, 도전제, 결착제 등 다양한 비활성(inert) 부품들을 함께 포함한다.

[0003] 고에너지 밀도를 갖는 전지를 제작하기 위해, 활물질의 양은 늘리고, 다른 부품들의 양은 줄어야 한다. 최근에는 후막(thick film electrode) 전극을 구성하여, 전지 내부의 공간에 집전체의 비율을 낮추고, 활물질의 비율을 높이려는 시도가 진행 중이다. 그러나, 전극의 두께가 두꺼워 질수록, 전지의 출력(power density), 수명(cyclability)이 저하되는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 두꺼운 전극의 퇴화 거동은 전극/전해액의 계면, 즉, 전극의 집전체로부터 가장 먼 윗부분에서 퇴화가 일어나는 것이 관측되었고, 이와 같은 퇴화를 최소화하면서도 에너지 밀도를 감소시키지 않는 전극의 연구가 필요한 실정이다.

[0005] 종래에는 활물질의 입자 수준에서 비활성 물질의 코팅으로 입자 제어를 하는 방법이 공지되어 있으나 이와 같은 방법은 ㎚ 수준의 공정과 ㎛ 수준의 공정을 수행하여야 하므로 공정이 복잡한 문제가 있다. 또한, 전극의 활물

질층 표면 즉, 전해질과의 계면에 약 1㎛ 정도의 매우 얇은 비활성 물질을 보호층으로 코팅하는 방법이 제안되었으나, 이와 같은 방법은 보호층의 에너지 효율의 감소 때문에 보호층의 두께가 매우 얇은 수준으로 형성될 수 밖에 없어 활물질의 보호가 충분히 이루어지지 않아 에너지 밀도 감소를 충분히 막아낼 수 없는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 미국공개특허공보 제2014-175944호

(특허문헌 0002) 중국공개특허공보 제101577324호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) RSC Adv., 2017, 7, 24856-24863

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 종래 전극의 입자에 Al_2O_3와 같은 비활성(inert) 물질을 코팅한 후에 전극 제조 공정을 진행하는 활물질 입자에 대한 제어가 아니라, 전극의 구조 자체에 서로 다른 활물질의 멀티 레이어를 구성하고, 전해질과의 계면에 위치하는 활물질이 전극의 보호층 역할도 동시에 수행하게 함으로써 전극의 전해질과의 계면을 매우 용이한 방법으로 제어할 수 있으며, 활물질을 보호층으로 도입함으로써 종래 비활성 물질의 보호층에 비해 훨씬 두꺼운 보호층을 형성할 수 있고, 이에 따라 전극의 활물질 내구성을 높이며 결과적으로 에너지 밀도 감소를 최소화하여 에너지 효율을 향상시킬 수 있는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지 전극 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 이와 같은 전극을 포함하는 이차전지, 특히 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지에 도입하고, 이를 다양한 전자, 전기 제품에 포함되는 에너지 저장장치에 응용하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0011] 집전체(current collector) 기판; 상기 집전체 기판 상에 형성된 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, x 및 y는 각각 독립적으로 0.1, 0.2 또는 0.33임)을 포함하는 제1 활물질층; 및 상기 제1 활물질층 상에 형성된 리튬인산($LiFePO_4$)을 포함하는 제2 활물질층;을 포함하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극이 제공된다.

[0012] 상기 집전체 기판은 Al, Cu, Co, Ni, Fe, Au, Ag, Pt, Ru, Rh, Os, Ir 및 Pd 중에서 선택된 어느 하나의 박막일 수 있다.

[0013] 상기 이차전지용 전극은 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지에 사용되는 양극일 수 있다.

[0014] 상기 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$)에서 x 및 y는 0.1 일 수 있다.

[0015] 상기 제2 활물질층은 상기 제1 활물질층의 보호층일 수 있다.

[0016] 상기 제1 활물질층 및 제2 활물질층의 두께의 합인 활물질층의 총 두께는 20 내지 100㎛ 일 수 있다.

[0017] 상기 제2 활물질층의 두께는 5 내지 50㎛ 일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0019] (a) 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, x 및 y는 각각 독립적으로 0.1, 0.2 또는 0.33임), 도전재 및

바인더를 분산매에서 혼합하여 제1 슬러리를 제조하고, 리튬인산($LiFePO_4$), 도전재 및 바인더를 분산매에서 혼합하여 제2 슬러리를 제조하는 단계; (b) 집전체(current collector) 기판 상에 상기 제1 슬러리를 캐스팅(casting)하여 제1 활물질층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 제1 활물질층 상에 상기 제2 슬러리를 캐스팅하여 제2 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하는 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법이 제공된다.

[0020] 상기 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$)에서 x 및 y는 0.1 일 수 있다.

[0021] 상기 도전재는 수퍼피(Super-P), 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케트젠 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 구리, 실리콘 주석, 아연 분말, 산화티타늄, 그래핀, 및 탄소섬유 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0022] 상기 바인더는 폴리비닐플루오라이드(PVdF; polyvinylidenefluoride), 폴리비닐알코올(PVA; polyvinyl alcohol), 폴리비닐피롤리돈(PVP; polyvinylpyrrolidone), 카르복시메일셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 아크릴수지, 스티렌부타디엔 고무 및 폴리테트라플루오르에틸렌 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0023] 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 물, 에탄올, 메탄올, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 에틸렌글라이콜, 옥틴, 디에틸카보네이트, 및 디메틸설폭사이드(DMSO) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0024] 상기 제1 슬러리는 리튬니켈코발트망간산화물 100중량부에 대하여, 도전재 3 내지 7중량부, 및 바인더 3 내지 7중량부를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 제2 슬러리는 리튬인산($LiFePO_4$) 100중량부에 대하여, 도전재 3 내지 7중량부, 및 바인더 3 내지 7중량부를 포함할 수 있다.

[0026] 단계 (b)에서 상기 캐스팅 후 100 내지 140℃에서 건조시켜 분산매를 제거할 수 있다.

[0027] 단계 (c)에서 상기 캐스팅 후 100 내지 140℃에서 건조시켜 분산매를 제거할 수 있다.

[0028] 단계 (c) 이후, 상기 이차전지용 전극을 압착하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0030] 상기 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지가 제공된다.

[0031] 상기 이차전지는 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지일 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0033] 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스가 제공된다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 이차전지 전극은 종래 전극의 입자에 Al_2O_3와 같은 비활성(inert) 물질을 코팅한 후에 전극 제조 공정을 진행하는 활물질 입자에 대한 제어가 아니라, 전극의 구조 자체에 서로 다른 활물질의 멀티 레이어를 구성하고, 전해질과의 계면에 위치하는 활물질이 전극의 보호층 역할도 동시에 수행하게 함으로써 전극의 전해질과의 계면을 매우 용이한 방법으로 제어할 수 있으며, 활물질을 보호층으로 도입함으로써 종래 비활성 물질의 보호층에 비해 훨씬 두꺼운 보호층을 형성할 수 있고, 이에 따라 전극의 활물질 내구성을 높이며 결과적으로 에너지 밀도 감소를 최소화하여 에너지 효율을 향상시킬 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 목적은 이와 같은 전극을 포함하는 이차전지, 특히 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지에 도입하고, 이를 다양한 전자, 전기 제품에 포함되는 에너지 저장장치에 응용하는 데 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명을 도출하기 위한 아이디어를 나타낸 개략도이다.

도 2는 본 발명의 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3 내지 시험예 1에 따른 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 8은 시험예 2에 따른 1C 조건에서의 수명 테스트한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 시험예 2에 따른 2C의 조건에서 수명 테스트한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 시험예 3에 따른 전극의 수명 테스트 전 후의 전극 단면의 SEM 사진을 비교하여 나타낸 것이다.

도 11은 시험예 4에 따른 수명 테스트가 진행된 전극에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 12는 시험예 5에 따른 속도 특성 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0038] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0039] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0040] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0041] 도 1은 본 발명을 도출하기 위한 아이디어를 나타낸 개략도이고, 도 2는 본 발명의 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 단면을 개략적으로 나타낸 것이다. 이하, 도 1 및 도 2를 참조하여 본 발명의 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극에 대해 설명하도록 한다.

[0042] 본 발명의 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극은 집전체(current collector) 기판; 제1 활물질층; 및 제2 활물질층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0043] 구체적으로 본 발명의 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극은 집전체(current collector) 기판; 상기 집전체 기판 상에 형성된 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, x 및 y는 각각 독립적으로 0.1, 0.2 또는 0.33임)을 포함하는 제1 활물질층; 및 상기 제1 활물질층 상에 형성된 리튬인산($LiFePO_4$)을 포함하는 제2 활물질층;을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 집전체 기판은 Al, Cu, Co, Ni, Fe, Au, Ag, Pt, Ru, Rh, Os, Ir, Pd 등의 박막일 수 있고, 바람직하게는 Al 또는 Cu 박막일 수 있다.

[0045] 상기 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$)에서 x 및 y는 0.1일 수 있다.

[0046] 상기 제2 활물질층은 상기 제1 활물질층의 보호층의 역할을 수행할 수 있다.

[0047] 상기 제1 활물질층 및 제2 활물질층의 두께의 합인 활물질층의 총 두께는 20 내지 100㎛ 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 내지 50㎛일 수 있다.

[0048] 상기 제2 활물질층의 두께는 5 내지 50㎛로 형성할 수 있다.

[0049] 종래 비활성 물질을 보호층으로 코팅하는 경우 에너지 밀도가 급격히 감소하는 문제로 인하여 보호층의 두께를 1㎛ 정도로 형성하여야 했으나, 본 발명에서 전극 활물질층의 보호층으로 도입한 리튬인산($LiFePO_4$)은 에너지 용량이 리튬니켈코발트망간산화물에 비하여 약간 낮은 수준이나, 이 또한 활물질이므로 종래 비활성 보호층에 비하여 훨씬 두꺼운 두께로 형성할 수 있는 이점이 있다. 즉, 활물질로 이루어진 보호층을 제2 활물질층으로 두껍게 형성하면, 활물질이 충방전에 따라 손상되는 것을 최소화하면서도 에너지 밀도가 낮아지는 것 또한 최소화

할 수 있다. 따라서, 제2 활물질층을 제1 활물질층과 거의 동일한 두께로 형성할 수도 있다.

[0050] 상기 이차전지용 전극은 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지에 사용되는 양극일 수 있다.

[0051] 이하, 본 발명의 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0052] 먼저, 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$, x 및 y는 각각 독립적으로 0.1, 0.2 또는 0.33임), 도전재 및 바인더를 분산매에서 혼합하여 제1 슬러리를 제조하고, 리튬인산($LiFePO_4$), 도전재 및 바인더를 분산매에서 혼합하여 제2 슬러리를 제조한다(단계 a).

[0053] 상기 리튬니켈코발트망간산화물($LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$)에서 x 및 y는 0.1인 것이 바람직하다.

[0054] 상기 도전재는 수퍼피(Super-P), 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케트젠 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 구리, 실리콘 주석, 아연 분말, 산화티타늄, 그래핀, 탄소섬유 등일 수 있다.

[0055] 상기 바인더는 폴리비닐플루오라이드(PVdF; polyvinylidenefluoride), 폴리비닐알코올(PVA; polyvinyl alcohol), 폴리비닐피롤리돈(PVP; polyvinylpyrrolidone), 카르복시메일셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 아크릴수지, 스티렌부타디엔 고무, 폴리테트라플루오르에틸렌 등일 수 있다.

[0056] 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 테트라하이드로퓨란(THF), 물, 에탄올, 메탄올, 시클로헥산올, 시클로헥사논, 메틸에틸케톤, 아세톤, 에틸렌글라이콜, 옥틴, 디에틸카보네이트, 디메틸설폭사이드(DMSO) 등일 수 있다.

[0057] 상기 제1 슬러리는 리튬니켈코발트망간산화물 100중량부에 대하여, 도전재 3 내지 7중량부, 및 바인더 3 내지 7중량부를 포함할 수 있다.

[0058] 상기 제2 슬러리는 리튬인산($LiFePO_4$) 100중량부에 대하여, 도전재 3 내지 7중량부, 및 바인더 3 내지 7중량부를 포함할 수 있다.

[0059] 다음으로, 집전체(current collector) 기판 상에 상기 제1 슬러리를 캐스팅(casting)하여 제1 활물질층을 형성한다(단계 b).

[0060] 상기 집전체 기판은 알루미늄 박막 또는 구리 박막인 것이 바람직하다.

[0061] 상기 캐스팅 후 100 내지 140℃에서 건조시켜 분산매를 제거할 수 있다.

[0062] 이후, 상기 제1 활물질층 상에 상기 제2 슬러리를 캐스팅하여 제2 활물질층을 형성한다(단계 c).

[0063] 상기 캐스팅 후 100 내지 140℃에서 건조시켜 분산매를 제거할 수 있다.

[0064] 상기 이차전지용 전극을 압착하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.

[0065] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에 명시적으로 기재하지는 않았으나, 본 발명의 이차전지용 전극은 상기 단계 (a)에서 리튬니켈코발트망간산화물에서 니켈 및 코발트 함량 조건, 제1 슬러리와 제2 슬러리에서 활물질:도전재:바인더의 조성비 조건, 단계 (b) 또는 (c)에서 집전체 기판 재질, 건조시 온도조건, 제1 활물질층과 제2 활물질층의 두께의 범위에 대한 조건을 본 발명과 달리 설정하여 시험예 2와 같은 조건으로 수명 테스트를 실시하였다.

[0066] 그 결과, (ⅰ) 리튬니켈코발트망간산화물은 NCM811을 사용, (ii) 제1 슬러리와 제2 슬러리에서 활물질:도전재:바인더의 비율을 활물질 100중량부에 대하여 도전재 3 내지 7중량부, 바인더 3 내지 7중량부의 함량으로 혼합하여 슬러리를 제조, (iii) 활물질 총두께는 20 내지 100㎛, (iv) 제2 활물질층(LFP)층을 5 내지 50㎛로 형성, (ⅴ) 건조온도는 100 내지 140℃, (vi) 집전체 기판의 재질은 알루미늄 또는 구리의 조건 중 어느 하나라도 충족하지 경우 1C의 조건에서 40사이클 안에 수명특성이 급격히 저하되고, 2C의 조건에서는 30사이클 안에 수명특성이 급격히 저하되는 것으로 나타났다.

[0067] 본 발명은 상기 멀티 레이어 구조를 포함하는 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0068] 상기 이차전지는 리튬-공기전지 또는 리튬이온전지일 수 있다.

[0069] 본 발명은 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기, 에너지 저장장치 등의 디바이스를 제공한다.

[0070] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 들어 구체적으로 설명하도록 한다.

[0071] [실시예]

[0072] 실시예 1: NCM811-LFP-Al 포일 구조 (Multi-1)

[0073] 두가지 활물질(NCM811($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$)와 LFP(LiFePO4))을 각각 활물질:도전재(super-p):바인더(PVdF)의 비율을 90:5:5로 NMP(N-methylpyrolidone에 넣어 c-mixer를 이용하여 혼합하여 NCM811 슬러리 혼합물과 LFP 슬러리 혼합물을 제조하였다. 먼저 NCM811 슬러리 혼합물을 Al 포일 위에 캐스팅(casting)한 후, 120℃의 컨벡션(convection) 오븐에서 NMP를 말려 NCM 811 층을 형성하고, 그 위에 LFP 슬러리 혼합물을 캐스팅한 후, 다시 120℃의 컨벡션 오븐에서 NMP를 건조시켜 LFP 층을 형성하였다. 이후, 롤 프레서(roll pressor)로 잘 압착하고, 1.1cm 지름을 갖는 전극으로 펀칭(punching)하여 질량을 측정 후, 120℃의 진공 오븐에서 잔류 수분을 제거하였다.

[0074] 비교예 1: LFP-NCM811-Al 포일 구조(Multi-2)

[0075] NCM 811 층을 형성한 후 LFP 층을 형성하는 것 대신에, LFP 층을 먼저 형성한 후 NCM 811 층을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[0076] 비교예 2: NCM811+LFP-Al 포일 구조(Mix)

[0077] NCM811 과 LFP 두가지 활물질을 혼합하여 활물질:도전재(super-p):바인더 (PVdF)의 비율을 90:5:5로 NMP(N-methylpyrolidone)에 넣어 c-mixer를 이용하여 혼합하고, 이와 같이 제조된 슬러리 혼합물을, Al 포일 위에 캐스팅하였다. 이후, 120℃의 컨벡션 오븐에서 NMP를 말리고, 이를 롤 프레서로 잘 압착하고, 1.1 cm 지름을 갖는 전극으로 펀칭(punching)하여 질량을 측정한 후, 120? 진공 오븐에서 잔류 수분을 제거하였다.

[0078] 비교예 3: NCM811-Al 포일 구조(NCM811)

[0079] NCM811 활물질:도전재(super-p):바인더(PVdF)의 비율을 90:5:5로 NMP (N-methylpyrolidone)에 넣어 c-mixer를 이용하여 혼합하여 슬러리 혼합물을 제조하고,. 슬러리 혼합물을, Al foil 위에 캐스팅하였다. 이후, 120℃의 컨벡션 오븐에서 NMP를 말리고, 이를 롤 프레서로 잘 압착하고, 1.1 cm 지름을 갖는 전극으로 펀칭하여 질량을 측정한 후, 120℃ 진공 오븐에서 잔류 수분을 제거하였다.

[0080] 비교예 4: LFP-Al 포일 구조(LFP)

[0081] NCM811 대신에 LFP를 사용한 것을 제외하고는 비교예 3과 동일한 방법으로 이차전지용 전극을 제조하였다.

[0082] 소자실시예 1: 리튬이온전지 제조

[0083] 실시예 1에 따라 제조된 전극을 이용하여, Li metal, 분리막, 1.0 M LiPF6/EC:DEC (vol.% 5:5) 전해액을 이용하여, 2032 코인 반쪽셀(coin half cell)을 형성한다. 이를 이용하여, 3.0-4.3 V 이내의 범위에서 다양한 전류를 이용하여 충방전을 진행하였다.

[0084] 소자비교예 1: 리튬이온전지 제조

[0085] 실시예 1 대신에 비교예 1에 따라 제조된 전극을 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이온전지를 제조하였다.

[0086] 소자비교예 2: 리튬이온전지 제조

[0087] 실시예 1 대신에 비교예 2에 따라 제조된 전극을 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이온전지를 제조하였다.

[0088] 소자비교예 3: 리튬이온전지 제조

[0089] 실시예 1 대신에 비교예 3에 따라 제조된 전극을 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이온전지를 제조하였다.

[0090] 소자비교예 4: 리튬이온전지 제조

[0091] 실시예 1 대신에 비교예 4에 따라 제조된 전극을 사용한 것을 제외하고는 소자실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이온전지를 제조하였다.

[0092] [시험예]

[0093] 시험예 1: FE-SEM 이미지 분석

[0094] 도 3 내지 도 7은 본 발명의 실시예 1, 비교예 1 내지 4에 따라 각각 제조된 이차전지용 전지의 단면에 대한 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[0095] 도 3 내지 도 7에 따르면, 전극의 활물질층이 30 내지 40㎛의 두께로 코팅되었고, 실시예 1과 비교예 1의 전극의 경우 그 두께가 LFP층이 약 15㎛, NCM층은 25㎛ 정도의 두께로 코팅된 것을 확인할 수 있었다.

[0096] 시험예 2: 수명 테스트

[0097] 도 8 및 도 9는 본 발명의 소자실시예 1, 소자비교예 1 내지 4에 따라 각각 제조된 2032 코인 반쪽셀에 대하여 1C과 2C의 조건에서 수명 테스트한 결과를 나타낸 것이다.

[0098] 도 8 및 도 9에 따르면, 1C (170 mA/g)에서 소자실시예 1이 가장 우수한 수명을 보였고, 동일한 LFP층을 갖고 있는 소자비교예 1이나 소자비교예 2는 수명이 좋지 않은 것으로 나타났다. 초기에 소자실시예 1은 소자비교예 3에 비하여, 낮은 용량을 갖지만 이는 소자비교예 1의 높은 수명 특성으로 인하여 상쇄된다. 한편, 2C의 높은 전류 조건 하에서는 수명 차이가 50 사이클 이전에 확인되며, 1C인 조건과 비교하여 수명 차이가 더 빠른 사이클 이내에서 진행된다. 이는 높은 전류 조건에서 수명의 퇴화가 더 빠르게 일어나는 것으로 확인되며, 전극의 상층 즉, 전해질과의 계면에 LFP층이 있는 것이 수명특성이 높은 것을 알 수 있다.

[0099] 시험예 3: 수명 테스트 전후 활물질 입자의 안정성 분석

[0100] 도 10은 전극의 수명 테스트 전 후의 전극 단면의 SEM 사진을 비교하여 나타낸 것이다.

[0101] 도 10에 따르면, 수명 테스트 진행 이후의 NCM은 전해질 계면 측의 입자가 파괴된 것으로 나타난 반면, 집전체 측의 입자는 상대적으로 안정한 모습을 나타내었다. 이를 통해 전해질 측 활물질 입자의 퇴화가 빠르게 진행되는 것을 알 수 있다. 그러나, 비교예 5 및 실시예 1에 따른 전극의 경우 표면이 안정적인 모습으로 관찰되었다. 뿐만 아니라, 실시예 1의 전극은 집전체 측의 입자에서도 퇴화가 일어나지 않는 거동을 보였다.

[0102] 시험예 4: 싸이클된 전극의 XRD 분석

[0103] 도 11은 수명 테스트가 진행된 전극에 대한 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0104] 도 11에 따르면, 비교예 3의 전극의 경우 66° 근처에서 P3 구조의 퇴화 관련 픽이 관측되었으며, 이는 비교예 3의 전극이 갖는 퇴화 거동을 실시예 1의 전극에서 LFP 층을 보호층으로 도입함으로써 해결할 수 있음을 나타낸다.

[0105] 시험예 5: 속도 특성 분석

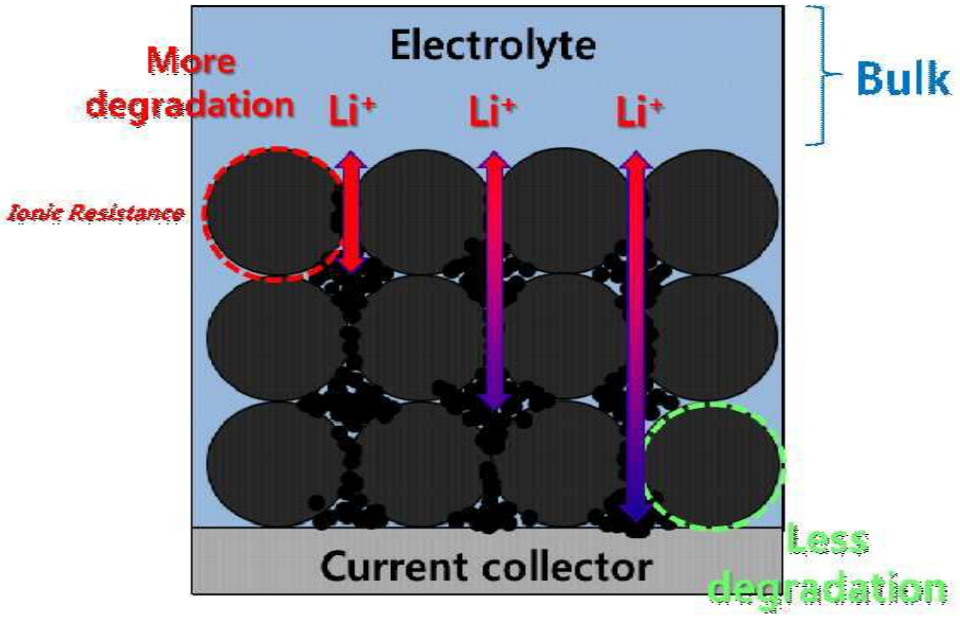
[0106] 도 12는 본 발명의 소자실시예 1, 소자비교예 1 내지 4에 따라 각각 제조된 2032 코인 반쪽셀에 대하여 속도 특성을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0107] 도 12에 따르면, 속도 특성 또한 소자비교예 1의 전지가 소자비교예 4의 전지 보다 우수한 것으로 나타났다. 0.1~2C와 같은 상대적으로 낮은 전류 밀도의 방전 조건에서는 소자비교예 4의 전지가 높은 이론 용량으로 인하여 높은 값을 갖는 것으로 나타났다. 그러나, 5C 이상에서는 소자실시예 1의 속도 특성이 가장 우수하고, 소자비교예 1의 경우는 NMC-811층이 위쪽에 형성되어 있어, 소자비교예 3 보다 오히려 성능이 저하되는 것으로 나타났다.

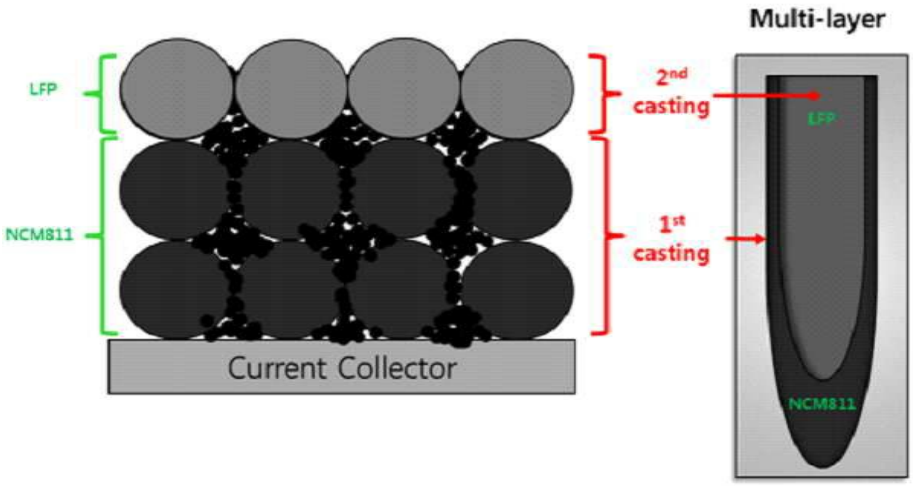
[0108] 이상, 본 발명의 실시예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

도면

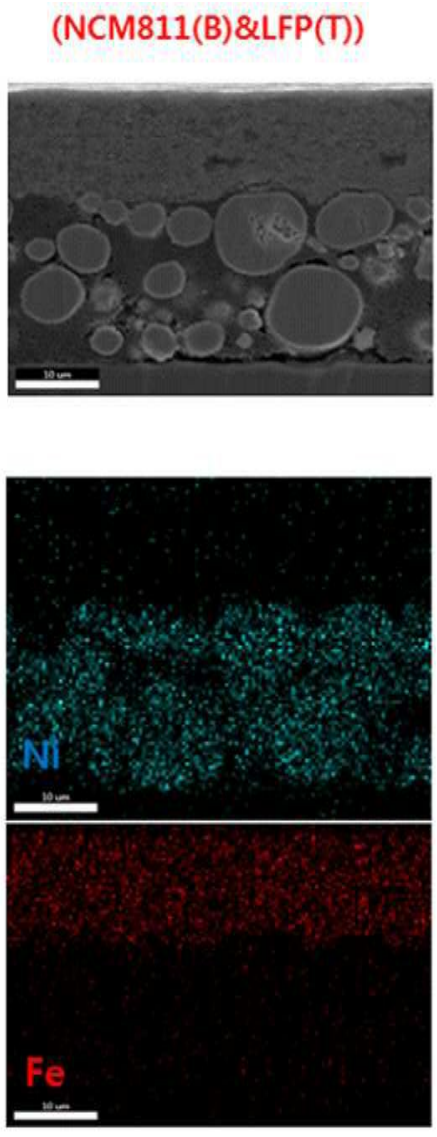
도면1



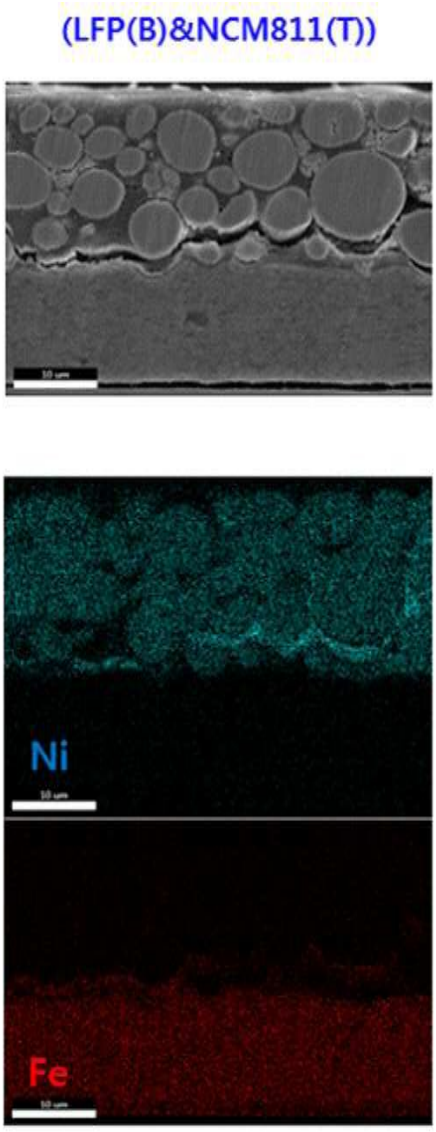
도면2


Multi-layer
LFP
NCM811
2nd casting
1st casting
Current Collector
LFP
NCM811

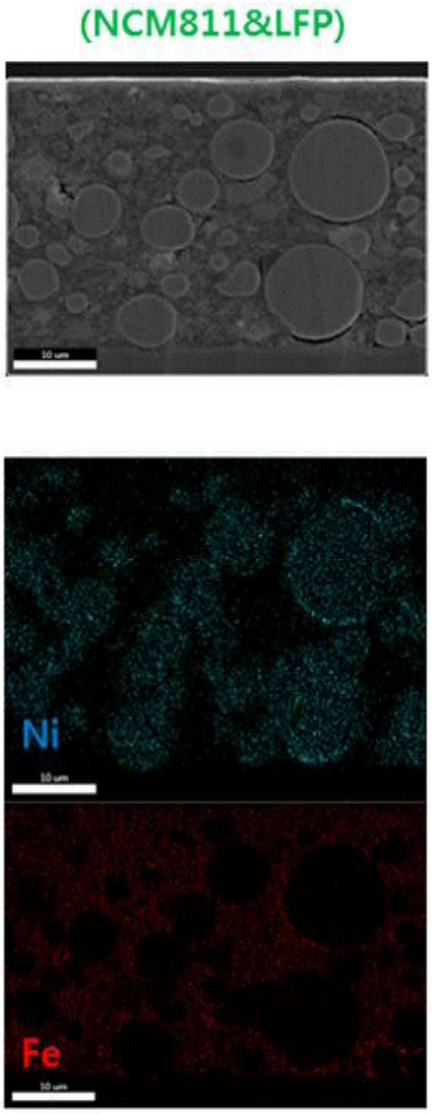
도면3


(NCM811(B)&LFP(T))
Ni
Fe

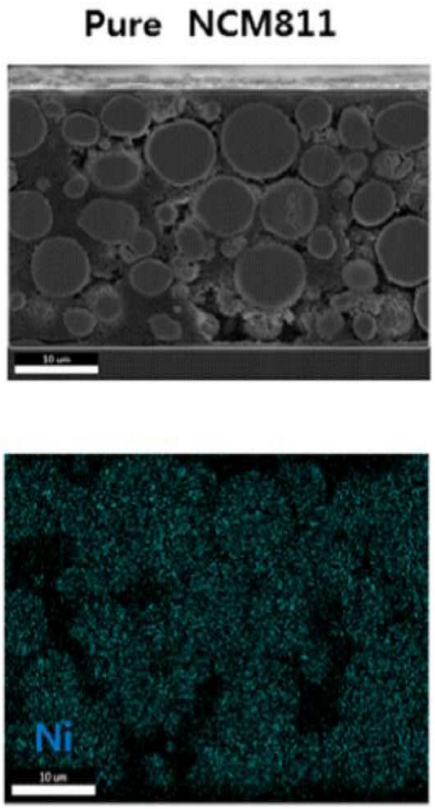
도면4



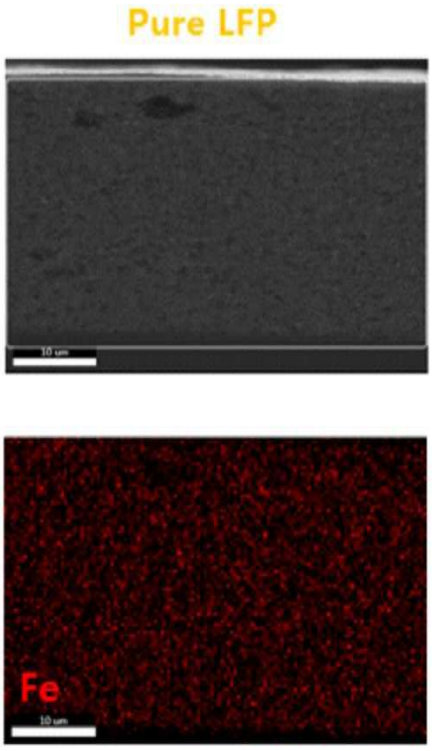
도면5



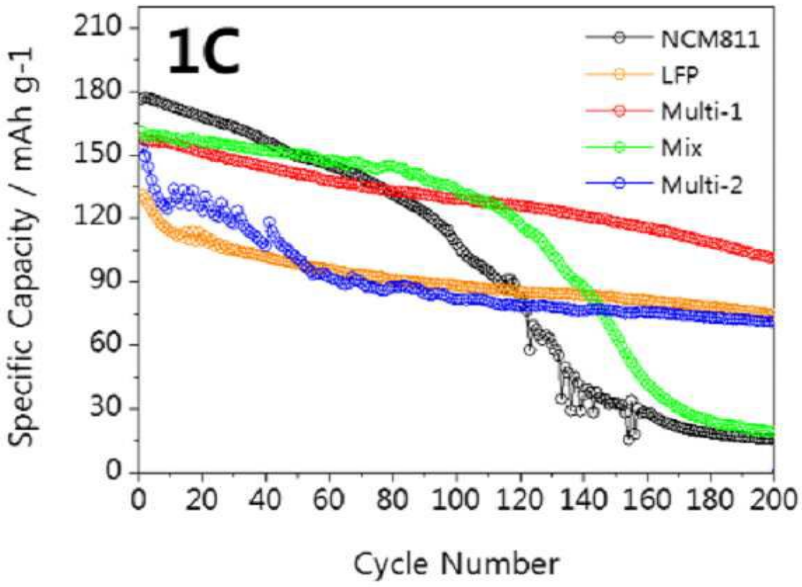
도면6



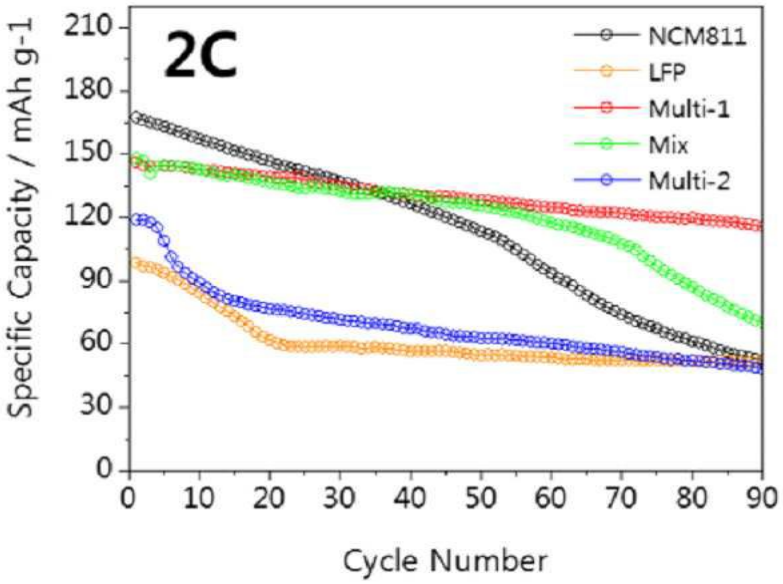
도면7



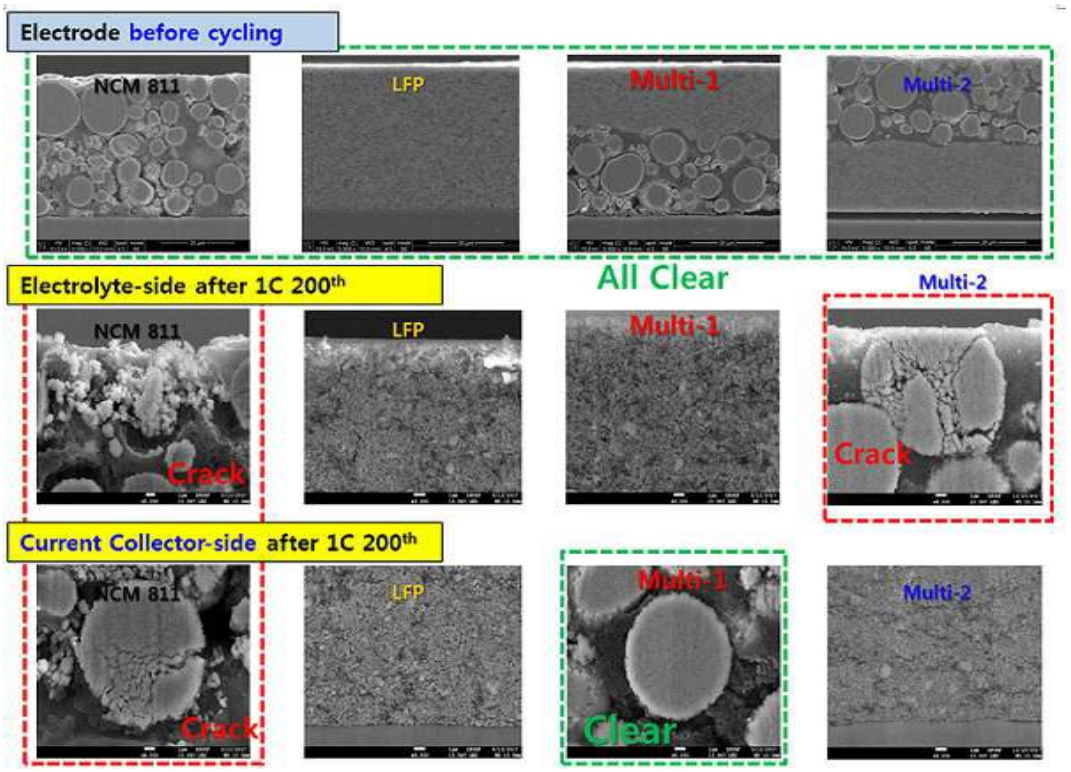
도면8


1C
NCM811
LFP
Multi-1
Mix
Multi-2
Specific Capacity / mAh g-1
Cycle Number
0
30
60
90
120
150
180
210
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

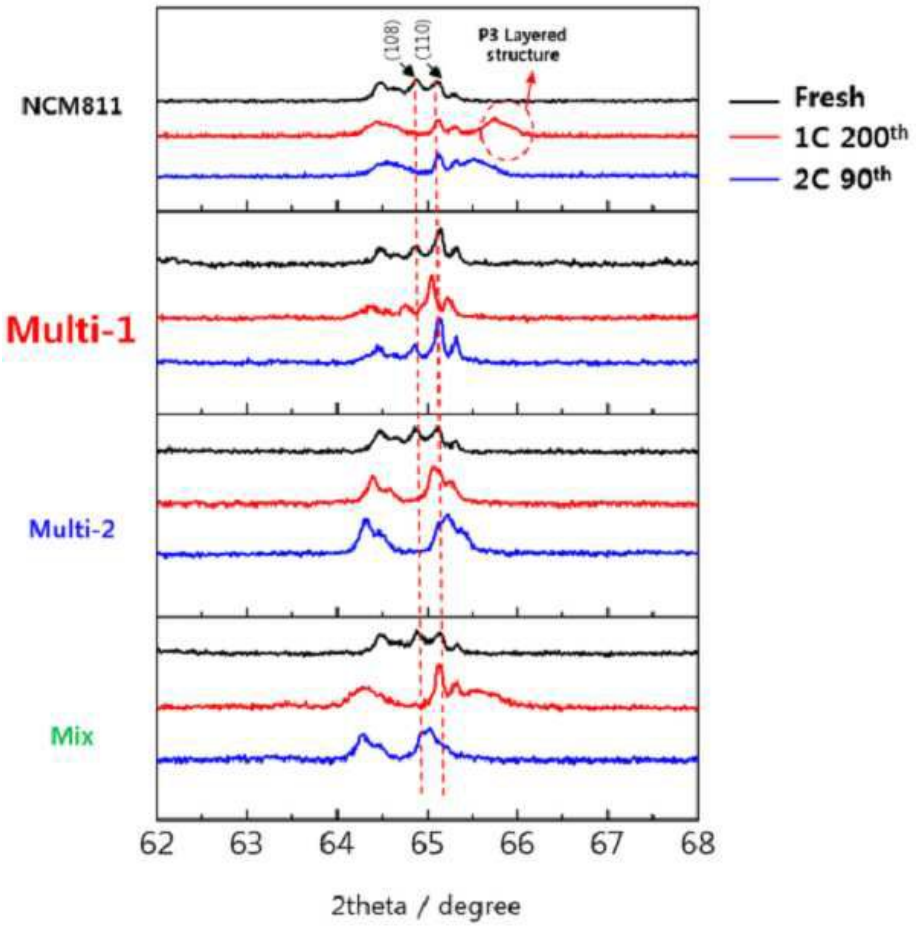
도면9


2C
NCM811
LFP
Multi-1
Mix
Multi-2
Specific Capacity / mAh g-1
Cycle Number
0
30
60
90
120
150
180
210
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

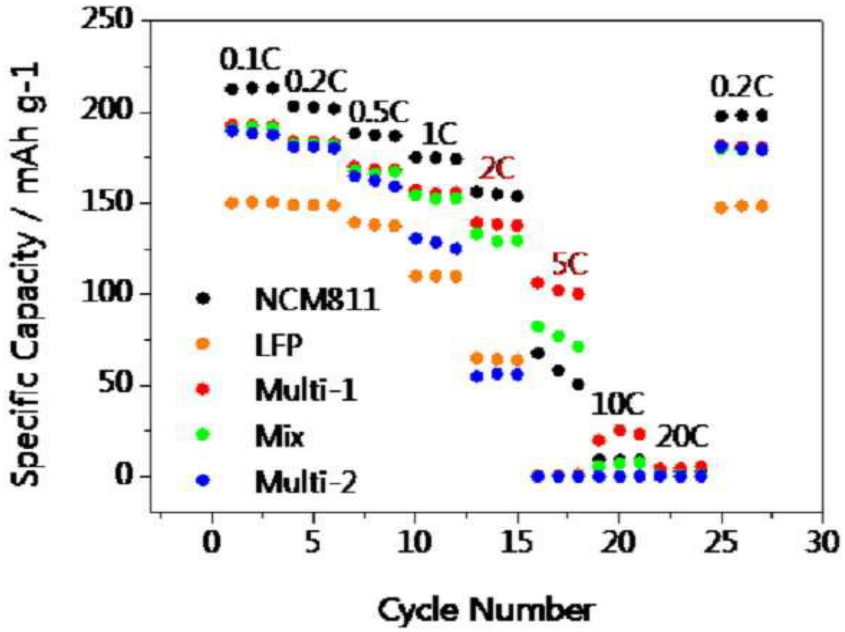
도면10


Electrode before cycling
NCM 811
LFP
Multi-1
Multi-2
Electrolyte-side after 1C 200th
All Clear
Multi-2
NCM 811
LFP
Multi-1
Crack
Crack
Current Collector-side after 1C 200th
NCM 811
LFP
Multi-1
Multi-2
Crack
Clear

도면11


(108)
(110)
P3 Layered structure
NCM811
Multi-1
Multi-2
Mix
Fresh
1C 200th
2C 90th
62
63
64
65
66
67
68
2theta / degree

도면12


Specific Capacity / mAh g-1
Cycle Number
0.1C
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
10C
20C
0.2C
NCM811
LFP
Multi-1
Mix
Multi-2
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
25
30