(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0085719
(43) 공개일자 2024년06월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01B 32/907* (2017.01)
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01B 32/907 (2017.08)
(21) 출원번호 10-2022-0170886
(22) 출원일자 2022년12월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
장다빈
광주광역시 북구 매곡로 93, 104동 1502호
반성호
경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 15 항

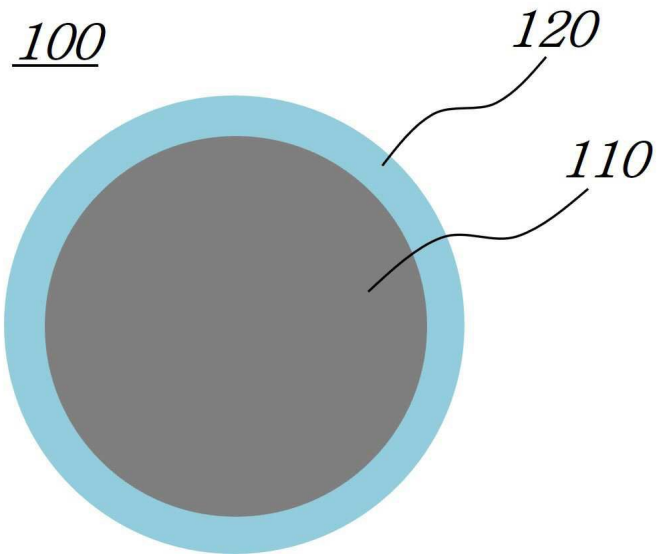
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극**

(57) 요 약

본 발명은 대기안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제는 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제로서, Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 NbO_xC_y($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 형성된 코팅층을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C01G 53/42 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
(72) 발명자
이상훈
경기도 파주시 조리읍 능안로 37, 106동 704호
김용훈
대전광역시 서구 도안북로 136, 108동 102호
이하은
인천광역시 계양구 계산새로 109, 325동 602호
오승민
인천광역시 연수구 인천타워대로231번길 97, 2001동 503호
송창훈
서울특별시 성동구 금호로 173, 101동 801호
박성민
경기도 하남시 위례순환로 270, 6505동 1402호
이효빈
전라남도 고흥군 고흥읍 홍교당촌길 23
김태희
경기도 용인시 수지구 성복1로249번길 8-1, 102동 103호
박민식
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 502호

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제로서,

Li계 첨가제 코어와;

상기 첨가제 코어의 표면에 NbO_xC_y($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 형성된 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극첨가제.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 첨가제 코어는 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)로 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 상기 코팅층은 1 ~ 10wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제.

청구항 4

리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제를 제조하는 방법으로서,

Li계 첨가제 코어를 준비하는 코어 준비단계와;

NbO_xC_y($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 이루어지는 코팅층을 형성하기 위하여 코팅액을 준비하는 코팅액 준비단계와;

상기 첨가제 코어의 표면에 상기 코팅액을 코팅하여 코팅을 형성하는 코팅단계를 포함하는 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 코어 준비단계는,

Li_2O와 MO 전구체(M = Ni, Cu)를 반응시켜서 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)인 분말 상태의 첨가제 코어를 준비하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 코어 준비단계는,

Li_2O와 MO 전구체(M = Ni, Cu)를 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 코어 펠렛화과정과;

펠렛화된 코어물질을 불활성분위기에서 가열하여 소성시켜서 첨가제 코어를 수득하는 코어 소성과정을 포함하는 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 7

청구항 4에 있어서,

상기 코팅액 준비단계는, 용매에 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 동일한 몰비율로 분산시켜서 코팅액을 준비하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 코팅단계는,

준비된 코팅액에 상기 첨가제 코어를 분산시키는 분산과정과;

용매에 분산된 첨가제 코어와 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$) 및 요소(CH_4N_2O)를 교반하면서 반응시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성하는 반응물을 생성시키는 반응과정과;

반응물이 생성된 용매를 불활성분위기에서 건조시키는 건조과정과;

건조된 반응물을 소성시켜서 분말 형태의 첨가제를 생성시키는 소성과정을 포함하는 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 반응과정은,

용매에 분산된 첨가제 코어와 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$) 및 요소(CH_4N_2O)를 상온에서 1 ~ 2시간 동안 300 ~ 400rpm으로 교반하여 상기 첨가제 코어의 표면에서 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 반응시키면서 용매를 증발시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 건조과정은,

표면에 반응물이 생성된 첨가제 코어를 진공오븐에서 110 ~ 130℃의 온도로 11 ~ 13시간 동안 건조시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 11

청구항 8에 있어서,

상기 소성과정은,

표면에 반응물이 생성된 첨가제 코어를 아르곤(Ar) 분위기의 소성로에서 250 ~ 350℃의 온도로 3 ~ 5시간 동안

열처리시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 따른 양극첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

도전재 및 바인더를 더 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 14

청구항 12에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

음극활물질을 포함하는 음극; 및

전해질을 더 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 대기안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 이차전지는 전기 자동차나 전지 전력 저장 시스템 등의 대용량 전력 저장 전지와 휴대 전화, 캠코더, 노트북 등의 휴대 전자기기의 소형의 고 성능 에너지원으로 사용되고 있다. 휴대 전자기기의 소형화와 장시간 연속 사용을 목표로 부품의 경량화와 저 소비 전력화에 대한 연구와 더불어 소형이면서 고 용량을 실현할 수 있는 이차전지가 요구되고 있다.

[0004] 특히, 대표적인 이차전지인 리튬 이차전지는 니켈 망간 전지나 니켈 카드뮴 전지보다 에너지 밀도가 높고 면적당 용량이 크고, 자기 방전율이 낮으며 수명이 길다. 또한, 메모리 효과가 없어서 사용의 편리성과 장수명의 특성을 갖는다.

[0005] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능한 활물질로 이루어진 양극과 음극 사이에 전해질을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화와 환원반응에 의해 전기 에너지가 생산된다.

[0006] 이러한 리튬 이차전지는 양극, 전해질, 분리막, 음극 등으로 구성되며, 구성요소 간의 계면 반응을 안정하게 유지하는 것이 전지의 장수명 및 신뢰성 확보를 위해 매우 중요하다.

[0007] 이때, 양극은 양극활물질 및 도전재와 함께 바인더를 혼합하여 제작되고, 음극은 음극활물질 및 도전재와 함께

바인더를 혼합하여 제작된다. 그리고, 양극과 음극에는 전극의 성능 및 셀의 성능을 향상시키는 다양한 기능성 첨가제가 더 혼합되어 제작될 수 있다.

[0008] 한편, 리튬 이차전지의 음극활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 다양한 흑연계 소재가 사용되어 왔다. 하지만, 흑연계 소재는 이론용량(372 mAh/g)이 낮아 높은 에너지 밀도의 셀을 구현하기에 어려움이 있었다.

[0009] 그래서, 최근에는 높은 이론용량을 구현할 수 있는 실리콘 산화물 또는 전이금속산화물을 음극활물질 소재로 적용하는 다양한 연구가 진행되고 있으나, 이러한 음극활물질은 초기 충전 시 높은 비가역 특징으로 인해 1차 충전 이후 약 30%의 초기 전하손실이 발생하는 문제가 발생하였다.

[0010] 한편, 음극활물질 소재의 개발에 대한 한계를 해결하기 위하여 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 적용되는 양극첨가제들에 대한 다양한 연구가 제안되었다.

[0011] 예를 들어 양극첨가제로는 과량의 리튬을 포함하는 Li_2NiO_2 또는 Li_2CuO_2 와 같은 양극첨가제를 양극에 적용하는 방법이 있다.

[0012] 이러한 양극첨가제는 과량의 리튬을 포함하고 있고, 그 표면에도 리튬 산화물이 잔류되는데, 양극첨가제에 과량으로 포함된 리튬 또는 표면에 잔류된 리튬 산화물은 대기 중의 수분 또는 이산화탄소와 쉽게 반응하여 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물을 양극첨가제의 표면에 형성하게 된다. 그리고, 이러한 부산물은 전해질과의 부반응을 통하여 가스를 발생하고 전지의 전기화학특성을 저하시키는 원인으로 작용하는 문제가 있었다.

[0015] 상기의 배경기술로서 설명된 내용은 본 발명에 대한 배경을 이해하기 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2021-0058715호 (2021.05.24)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0018] 본 발명은 대기 중에 방치되는 경우에 양극첨가제의 표면에서 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물이 형성되는 것을 억제하여 대기안정성을 향상시켜서 전기화학특성을 우수하게 유지시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0020] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있는 것으로 보아야 할 것이다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제는 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제로서, Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 NbO_xC_y($0 \le x \le 2.5$, $0 \le y \le 1$)로 형성된 코팅층을 포함한다.

[0023] 상기 첨가제 코어는 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 상기 코팅층은 1 ~ 10wt%인 것을 특징으로 한다.

[0026] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법은 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제를 제조하는 방법으로서, Li계 첨가제 코어를 준비하는 코어 준비단계와; NbO_xC_y($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 이루어지는 코팅층을 형성하기 위하여 코팅액을 준비하는 코팅액 준비단계와; 상기 첨가제 코어의 표면에 상기 코팅액을 코팅하여 코팅을 형성하는 코팅단계를 포함한다.

[0027] 상기 코어 준비단계는, Li_2O와 MO 전구체(M = Ni, Cu)를 반응시켜서 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)인 분말 상태의 첨가제 코어를 준비하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 코어 준비단계는, Li_2O와 MO 전구체(M = Ni, Cu)를 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 코어 펠렛화과정과; 펠렛화된 코어물질을 불활성분위기에서 가열하여 소성시켜서 첨가제 코어를 수득하는 코어 소성과정을 포함한다.

[0029] 상기 코팅액 준비단계는, 용매에 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 동일한 몰비율로 분산시켜서 코팅액을 준비하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 코팅단계는, 준비된 코팅액에 상기 첨가제 코어를 분산시키는 분산과정과; 용매에 분산된 첨가제 코어와 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$) 및 요소(CH_4N_2O)를 교반하면서 반응시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성하는 반응물을 생성시키는 반응과정과; 반응물이 생성된 용매를 불활성분위기에서 건조시키는 건조과정과; 건조된 반응물을 소성시켜서 분말 형태의 첨가제를 생성시키는 소성과정을 포함한다.

[0031] 상기 반응과정은, 용매에 분산된 첨가제 코어와 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$) 및 요소(CH_4N_2O)를 상온에서 1 ~ 2시간 동안 300 ~ 400rpm으로 교반하여 상기 첨가제 코어의 표면에서 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 반응시키면서 용매를 증발시키는 것을 특징으로 한다.

[0032] 상기 건조과정은, 표면에 반응물이 생성된 첨가제 코어를 진공오븐에서 110 ~ 130℃의 온도로 11 ~ 13시간 동안 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0033] 상기 소성과정은, 표면에 반응물이 생성된 첨가제 코어를 아르곤(Ar) 분위기의 소성로에서 250 ~ 350℃의 온도로 3 ~ 5시간 동안 열처리시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성시키는 것을 특징으로 한다.

[0035] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극은 Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 NbO_xC_y($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 형성된 코팅층을 포함을 포함하는 양극첨가제를 포함한다.

[0036] 그리고, 리튬 이차전지용 양극은 도전재 및 바인더를 더 포함한다.

[0038] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지는 Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 NbO_xC_y($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 형성된 코팅층을 포함하는 양극첨가제를 포함하는 양극을 포함한다.

[0039] 그리고, 리튬 이차전지는 음극활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 더 포함한다.

발명의 효과

[0041] 본 발명의 실시예에 따르면, 양극첨가제의 표면에 전자 전도성을 갖는 코팅층을 형성함에 따라 Li_2CO_3, LiOH와 같은 불순물이 형성되는 것을 저감시켜서 대기안정성 저하 및 전기화학특성 저하를 억제시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제를 보여주는 도면이고,

도 2a 내지 도 2c는 비교예 및 실시예의 라만 분석 결과를 보여주는 도면이며,

도 3a 및 도 3b는 비교예 및 실시예의 XRD 분석 결과를 보여주는 도면이고,

도 5a 내지 도 5f는 비교예 및 실시예의 XPS 분석 결과를 보여주는 도면이며,

도 4는 비교예 및 실시예의 SEM 이미지 및 EDS 분석을 통한 Nb원소 분포를 보여주는 도면이고,

도 6은 비교예 및 실시예의 전기화학평가 결과를 보여주는 도면이며,

도 7a 내지 7e는 비교예 및 실시예의 상대습도 40%에서의 시간별 대기노출에 대한 평가 결과를 보여주는 그래프이고,

도 8a는 제조방식 변화에 따른 비교예 및 실시예의 SEM 이미지 및 EDS 분석을 통한 Nb원소 분포를 보여주는 도면이며,

도 8b는 제조방식 변화에 따른 비교예 및 실시예의 전기화학평가 결과를 보여주는 도면이고,

도 9는 열처리 온도 변화에 따른 비교예 및 실시예의 전기화학평가 결과를 보여주는 도면이며,

도 10a 및 도 10b는 열처리 온도 변화에 따른 비교예 및 실시예의 비교예 및 실시예의 XRD 분석 결과를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 명세서에 개시된 실시 예를 상세히 설명하되, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 유사한 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0045] 본 명세서에 개시된 실시 예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 명세서에 개시된 실시 예의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 첨부된 도면은 본 명세서에 개시된 실시 예를 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위한 것일 뿐, 첨부된 도면에 의해 본 명세서에 개시된 기술적 사상이 제한되지 않으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0046] 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0047] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0048] 본 명세서에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0050] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제를 보여주는 도면이다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제(100)는 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제로서, Li계 첨가제 코어(110)와; 첨가제 코어(110)의 표면에 형성되는 전자 전도성 기능을 갖는 코팅층(120)으로 포함한다. 이때 양극첨가제는 양극을 형성하는 양극활물질로 적용될 수 있다.

[0052] 이때 Li계 첨가제 코어(110)는 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)로 형성되는 것이 바람직하다.

[0053] 본 실시예에서 첨가제 코어(110)로 사용되는 Li_2NiO_2 또는 Li_2CuO_2는 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 적

용되는 첨가물질이다. 예를 들어 본 실시예에서는 첨가제 코어로 Li_2NiO_2을 적용하는 것이 더 바람직하다.

[0054] 그리고, 코팅층(120)은 NbO_xC_y($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 형성되는 것이 바람직하다.

[0055] 본 실시예에서 코팅층(120)은 예를 들어 코팅물질 전구체로 제공되는 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 반응시켜서 형성된 물질이다.

[0056] 한편, 코팅층(120)이 형성되는 양은 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 코팅층이 1 ~ 10wt% 수준으로 형성되는 것이 바람직하다.

[0057] 만약, 코팅층(120)이 형성되는 양이 1wt%보다 적은 경우에는 코팅층의 형성에 따른 대기안정성 저하 및 전기화학특성 저하를 억제시킬 수 있는 효과를 충분히 기대할 수 없고, 코팅층이 형성되는 양이 10wt%를 초과하는 경우에는 코팅층의 두께가 너무 두꺼워지면서 양극첨가제의 첨가에 따른 효과가 저하될 수 있다.

[0059] 한편, 리튬 이차전지용 양극은 전술된 양극첨가제와 함께 도전재 및 바인더를 더 포함하여 이루어진다.

[0060] 그리고, 리튬 이차전지는 전술된 양극과 함께 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하여 이루어진다.

[0062] 상기와 같이 형성되는 양극첨가제의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0063] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제의 제조방법은 크게 Li계 첨가제 코어를 준비하는 코어 준비단계와; NbOxCy($0 \leq x \leq 2.5$, $0 \leq y \leq 1$)로 이루어지는 코팅층을 형성하기 위하여 코팅액을 준비하는 코팅액 준비단계와; 상기 첨가제 코어의 표면에 상기 코팅액을 코팅하여 코팅을 형성하는 코팅단계를 포함하여 이루어진다.

[0064] 코어 준비단계는 Li계 첨가제 코어를 준비하는 단계로서, Li_2O와 MO 전구체(M = Ni, Cu)를 반응시켜서 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)인 분말 상태의 첨가제 코어를 준비한다.

[0065] 이때 코어 준비단계는 Li_2O와 MO 전구체(M = Ni, Cu)를 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 코어 펠렛화과정과; 펠렛화된 코어물질을 불활성분위기에서 가열하여 소성시켜서 첨가제 코어를 수득하는 코어 소성과정을 포함하여 이루어진다.

[0066] 부연하자면, 코어 펠렛화과정은 Li_2O와 MO 전구체(M = Ni, Cu)를 건식으로 혼합한 다음 펠렛화 시키는 것이다.

[0067] 그리고, 코어 소성과정은 펠렛화된 코어 소재를 소성로에서 장입하고, 소성로의 분위기 온도를 700℃까지 분당 5℃로 승온 후 해당 온도에서 17시간 유지하여 소성시킨다. 이후에 코어 소성물을 냉각한 다음 분쇄하여 분말 상태의 첨가제 코어를 수득한다.

[0068] 코팅액 준비단계는 첨가제 코어의 표면에 기능성 코팅층을 형성하기 위한 코팅액을 준비하는 단계로서, 용매로 사용되는 무수에탄올에 코팅물질 전구체로 제공되는 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 동일한 몰비율로 분산시켜서 코팅액을 준비한다.

[0069] 그리고, 코팅단계는 준비된 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성시키는 단계로서, 준비된 코팅액에 상기 첨가제 코어를 분산시키는 분산과정과; 용매에 분산된 첨가제 코어와 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 교반하면서 반응시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성하는 반응물을 생성시키는 반응과정과; 반응물이 생성된 용매를 불활성분위기에서 건조시키는 건조과정과; 건조된 반응물을 소성시켜서 분말 형태의 첨가제를 생성시키는 소성과정을 포함한다.

[0070] 부연하자면, 분산과정은 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)가 분산된 용매인 코팅액에 준비된 첨가제 코어를 첨가하여 분산시키는 과정이다.

[0071] 반응과정은 용매에 분산된 첨가제 코어와 ($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 상온에서 1 ~ 2시간 동안 300 ~ 400rpm으로 교반하여 상기 첨가제 코어의 표면에서 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 반응시키면서 용매를 증발시키는 과정이다.

[0072] 그리고, 건조과정은 첨가제 코어의 표면에 잔존하는 용매인 무수에탄올을 증발시키는 과정으로서, 표면에 반응물이 생성된 첨가제 코어를 진공오븐에서 110 ~ 130℃의 온도로 11 ~ 13시간 동안 건조시킨다.

[0073] 소성과정은 표면에 반응물이 생성된 건조된 첨가제 코어를 아르곤(Ar) 분위기의 소성로에서 250 ~ 350℃의 온도로 3 ~ 5시간 동안 열처리시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성시키는 과정이다. 이후에 양극첨가제 소성물을 상온으로 냉각한 다음 분쇄하여 분말 상태의 양극첨가제를 수득한다.

[0075] 다음으로, 비교예 및 실시예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[0076] 비교예 1로는 코팅층을 형성시키지 않은 첨가제 코어를 양극첨가제로 사용한다.

[0077] 또한, 비교예 2로는 첨가제 코어 없이 코팅층을 형성하는 물질만을 양극첨가제로 사용한다.

[0078] 그리고, 실시예 1 내지 실시예 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조되어 첨가제 코어의 표면에 코팅층이 형성된 양극첨가제를 사용한다. 이때 실시예 1 내지 실시예 4는 각각 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 코팅층을 각각 1wt%, 3wt%, 5wt% 및 10wt%가 되도록 조절하여 코팅층을 형성하였다.

[0080] 비교예 및 실시예의 준비는 아래와 같다.

[0081] [비교예 1]

[0082] 첨가제 코어를 합성하기 위해 Li_2O와 NiO 전구체를 혼합하고, 펠렛화 시킨 다음 소성로에서 700℃까지 분당 5℃로 승온 후 해당 온도에서 17시간 유지하였고, 이후에 소성물을 냉각하여 분쇄를 통해 분말 상태의 첨가제 코어인 비교예 1을 수득하였다.

[0083] [비교예 2]

[0084] 코팅층을 형성하는 물질을 합성하기 위하여 무수에탄올 용매에 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 동일한 몰비율로 분산시켜 5시간 동안 교반 후 무수에탄올을 제거하고 Ar 분위기의 글러브 박스에서 12시간 동안 건조를 진행한다. 이후 300℃까지 분당 5℃로 승온 후, 해당 온도에서 4시간 유지하였고, 이후에 소성물을 냉각하여 분쇄를 통해 분말 상태의 코팅층 형성물질인 비교예 2를 수득하였다.

[0085] [실시예 1]

[0086] 무수에탄올 용매에 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 동일한 몰비율로 분산시킨 다음 비교예 1에 의해 제조된 첨가제 코어를 함께 분산시키고, 400rpm으로 1시간 동안 교반하였다. 그리고, 용매인 무수에탄올을 제거하기 위하여 진공오븐에 120℃의 온도로 12시간 동안 건조시킨다. 이후 소성로에서 300℃까지 분당 5℃로 승온시키고 승온된 온도에서 4시간 유지하였다. 이후 소성물을 냉각하여 분쇄를 통해 표면에 코팅층이 형성된 양극첨가제를 수득하였다. 이때 코팅층의 양이 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 1wt%가 되도록 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)의 양과 첨가제 코어의 양을 조절하였다.

[0087] [실시예 2]

[0088] 실시예 1과 같은 방식으로 양극첨가제인 실시예 2을 수득하였다. 다만, 코팅층을 3wt% 수준으로 형성하였다.

[0089] [실시예 3]

[0090] 실시예 1과 같은 방식으로 양극첨가제인 실시예 3을 수득하였다. 다만, 코팅층을 5wt% 수준으로 형성하였다.

[0091] [실시예 4]

[0092] 실시예 1과 같은 방식으로 양극첨가제인 실시예 4를 수득하였다. 다만, 코팅층을 10wt% 수준으로 형성하였다.

[0094] 상기와 같이 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4에 대하여 라만 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 2a 내지 도 2c에 나타내었다. 도 2b는 도 2a의 점선 박스 "A" 영역을 확대한 도면이고, 도 2c는 도 2a의 점선 박스 "B" 영역을 확대한 도면이다.

[0095] 도 2a 내지 도 2c에서 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 실시예 4의 분석결과에서 비교예 1 및 비교예 2에 대한 결합구조가 공존함을 확인할 수 있었다.

[0096] 그리고, 코팅층의 양 증가에 따라 실시예 1에서 실시예 4까지 점진적으로 피크가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0098] 그리고, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4에 대하여 X선 회절 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 3a 및 도 3b에 나타내었다. 이때 도 3b는 도 3a의 점선 박스 영역을 확대한 도면이다.

[0099] 도 3a 및 도 3b에서 알 수 있듯이, 비교예 1은 기존 Li_2NiO_2의 결정구조인 (Immm, orthorhombic)를 확인할 수 있었고, 비교예 2는 비정질 상임을 확인할 수 있었다.

[0100] 그리고, 실시예 1 내지 실시예 4는 모두 비교예 1과 동일한 X선 회절 분석 결과를 확인할 수 있었으며 추가적인 불순물 및 이차상은 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0102] 그리고, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4에 대하여 SEM(scanning electron microscopy) 사진을 측정한 결과 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 통한 Nb 원소 분포를 측정한 결과를 도 4에 나타내었다.

[0103] 도 4에서 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 양극첨가제의 입자표면에 코팅층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었고, EDS mapping을 통해 균일한 Nb 원소 분포를 확인할 수 있었다. 또한 코팅층의 양 증가에 따라 실시예 1에서 실시예 4까지 점진적으로 Nb 원소 검출량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

[0105] 그리고, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 5a 내지 도 5f에 나타내었다.

[0106] 도 5a 내지 도 5f에서 알 수 있듯이, 비교예 1 및 비교예 2와 실시예 1 내지 실시예 4를 통하여 실시예 1 내지 실시예 4의 표면에 NbO_xC_y 상이 형성된 것을 확인하였다.

[0107] 특히, XPS 분석 결과를 통하여 NbO_xC_y 상의 binding energy는 206.1 eV에서 203.5 eV 사이에 존재하는 것을 확인하였다.

[0109] 다음으로, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4를 이용하여 전극을 제조한 다음, 이를 이용하여 코인셀을 제작하였다. 그래서 제작된 각각의 코인셀을 대상으로 충방전 실험을 통하여 전기화학평가를 실시하였다.

[0110] 먼저, 상기와 같이 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4을 사용하여 각각 양극을 제조하였다.

[0111] 이때 준비된 양극첨가제를 양극 활물질로 사용하였고, 여기에 카본 블랙 도전재, 탄소계 첨가제, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 93 : 3 : 1 : 3의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 혼합하여 양극 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이후 양극 슬러리를 50㎛의 두께로 알루미늄 포일에 코팅하여 건조한 뒤, 롤 프레싱한 후, 진공상에서 120 ℃로 12시간 건조해 양극을 제조하였다.

[0112] 그리고, 준비된 전극을 사용하였으며, 전해질은 EC(에틸렌 카보네이트)와 EMC(에틸메틸카보네이트)가 부피비 1 : 2로 혼합된 용매에 $LiPF_6$가 1몰 용해된 용액을 사용하여, 통상적인 코인셀을 제조하였다.

[0113] 그런 다음, 준비된 전지에 대하여, 충전 및 방전의 전압범위는 2.5 ~ 4.3 V로 하였고, 0.2 C / 0.2 C로 충방전 실험을 진행하였다. (1.0 C = 320 mAh/g)

[0114] 그리고, 실험 결과를 하기의 표 1과 도 6에 나타내었다.

표 1

[0115]

구분	Charge (%)	Discharge (%)
비교예 1	100	34.2
실시예 1	100.2	34.5
실시예 2	97.1	33.4
실시예 3	97.7	32.3
실시예 4	90.9	31.4

[0116] 표 1 및 도 6에서 알 수 있듯이, 코팅층의 양이 증가할수록 초기 충전용량은 감소하지만 수분 차폐효과는 개선되는 것을 확인할 수 있고, 특히, 코팅층의 양이 5wt%인 실시예 3에서 유의미한 수분 차폐효과를 확인할 수 있었다.

[0118] 다음으로, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4를 이용하여 제작된 코인셀을 대상으로 상대습도 40%에서의 시간별 대기노출에 대한 평가를 실시하였고, 그 결과를 하기의 표 2와 도 7a 내지 도 7e에 나타내었다.

표 2

[0119]

구분		0 h	12 h	24 h	48 h
비교예 1	Charge (%)	100	81.0	54.9	-
	Discharge (%)	34.2	26.6	19.8	-
실시예 1	Charge (%)	100.0	87.7	82.4	67.5
	Discharge (%)	34.5	30.6	28.6	24.2
실시예 2	Charge (%)	100	92.6	85.1	75.2
	Discharge (%)	34.4	31.8	29.8	26.2
실시예 3	Charge (%)	100	95.7	90.0	85.0
	Discharge (%)	33.0	32.0	32.2	28.8
실시예 4	Charge (%)	100	99.7	97.9	92.5
	Discharge (%)	34.5	34.5	31.6	30.4

[0120] 상기의 표 2와 도 7a 내지 도 7e에서 알 수 있듯이, 비교예 1은 12 시간 노출 후 약 81%의 용량 유지율을 확인할 수 있었으며, 48 시간 노출 후 평가에 대해서는 셀 내부 단락이 유발되었다.

[0121] 그리고, 실시예 1은 12 시간 노출 후 약 87.7%의 용량 유지율을 확인할 수 있었고, 48 시간 노출 후에도 약 67.5%의 용량 유지율을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 또한, 실시예 2 내지 실시예 4도 마찬가지로 12 시간 노출 후 각각 약 92.6%, 95.7% 및 99.7%의 용량 유지율을 확인할 수 있었으며, 48 시간 노출 후에도 각각 75.2%, 85.0% 및 92.5%의 용량 유지율을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0124] 다음으로, 코팅층을 형성하는 제조방식의 변화에 따른 코팅층의 상태를 비교하는 실험을 실시하였다.

[0125] 이를 위하여 비교예 1과 실시예 2를 대상으로 하였고, 실시예 2에 적용된 코팅물질 전구체로 제공되는 나이오븀 에톡사이드($Nb(OC_2H_5)_5$)와 요소(CH_4N_2O)를 건식공정으로 첨가제 코어의 표면에 코팅하여 대조군(건식공정)을 준비하였다.

[0126] 그리고, 준비된 비교예 1, 실시예 2 및 대조군(건식공정)에 대하여 SEM(scanning electron microscopy) 사진을 측정한 결과 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 통한 Nb 원소 분포를 측정한 결과를 도 8a에 나타내었다.

[0127] 그리고, 준비된 비교예 1, 실시예 2 및 대조군(건식공정)을 이용하여 제작된 코인셀을 대상으로 충방전 실험을 진행하였고, 그 결과를 도 8b에 나타내었다.

[0128] 도 8a 및 도 8b에서 알 수 있듯이, 습식공정인 실시예 2 대비 대조군인 건식공정의 경우 미분제어 및 코팅층의 균일성 확보가 어려워 상대적으로 초기 충전용량의 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0130] 다음으로, 소성과정의 열처리 온도 변화에 따른 전기화학특성 변화를 알아보기 위한 실험을 실시하였다.

[0131] 이때 비교예 1 및 실시예 2는 소성과정에서 열처리 온도가 300℃이고, 비교예 3 내지 비교예 5는 열처리 온도를 각각 200℃, 400℃ 및 500℃으로 변경하여 실시하였다.

[0132] 이렇게 제작된 비교예 1, 실시예 2, 비교예 3 내지 비교예 5를 이용하여 제작된 코인셀을 대상으로 충방전 실험을 진행하였고, 그 결과를 하기의 표 3과 도 9에 나타내었다.

표 3

[0133]

구분	Charge (%)	Discharge (%)
비교예 1	100	34.2
비교예 3 (200℃)	88.0	30.2
실시예 2	97.7	32.2
비교예 4 (400℃)	77.9	25.1
비교예 5 (500℃)	73.3	30.3

[0134] 표 3 및 도 9에서 알 수 있듯이, 실시예 2가 비교예 3 내지 비교예 5에 비하여 초기 충전용량이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 이에 따라 소성과정에서 열처리 온도에 따라 충전용량 편차가 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[0136] 그리고, 비교예 1, 실시예 2, 비교예 3 내지 비교예 5에 대하여 X선 회절 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 10a 및 도 10b에 나타내었다. 이때 도 10b는 도 10a의 점선 박스 영역을 확대한 도면이다.

[0137] 도 10a 및 도 10b에서 알 수 있듯이, 소성과정의 열처리 온도가 증가함에 따라 carbon thermal reaction에 의한 불순물인 Li_2CO_3 상이 증가하고 이에 따른 용량감소가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

[0138] 이에 따라 소성과정에서 열처리 온도는 250 ~ 350℃, 바람직하게는 300℃를 유지하는 것이 초기 충전용량을 우수하게 유지하는데 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0140] 본 발명을 첨부 도면과 전술된 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였으나, 본 발명은 그에 한정되지 않으며, 후술되는 특허청구범위에 의해 한정된다. 따라서, 본 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 후술되는 특허청구범위의 기술적 사상에서 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변형 및 수정할 수 있다.

부호의 설명

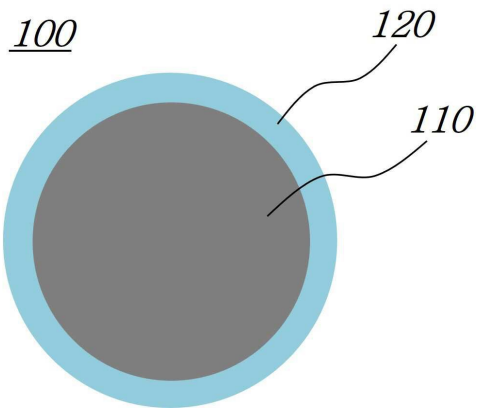
[0142] 100: 양극첨가제

110: 첨가제 코어

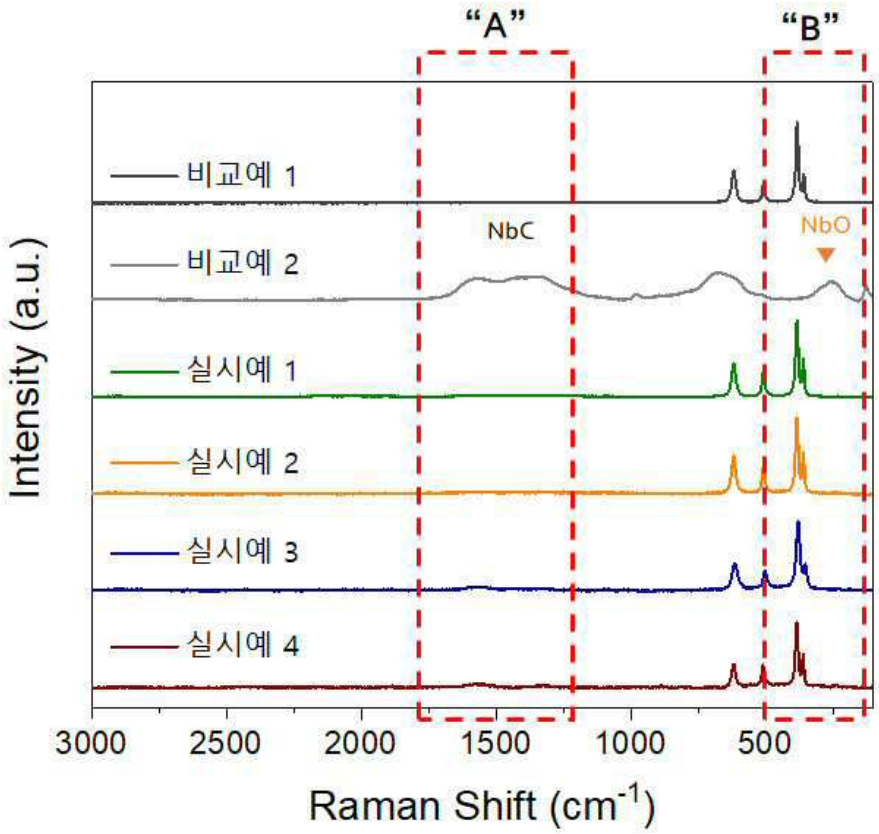
120: 코팅층

도면

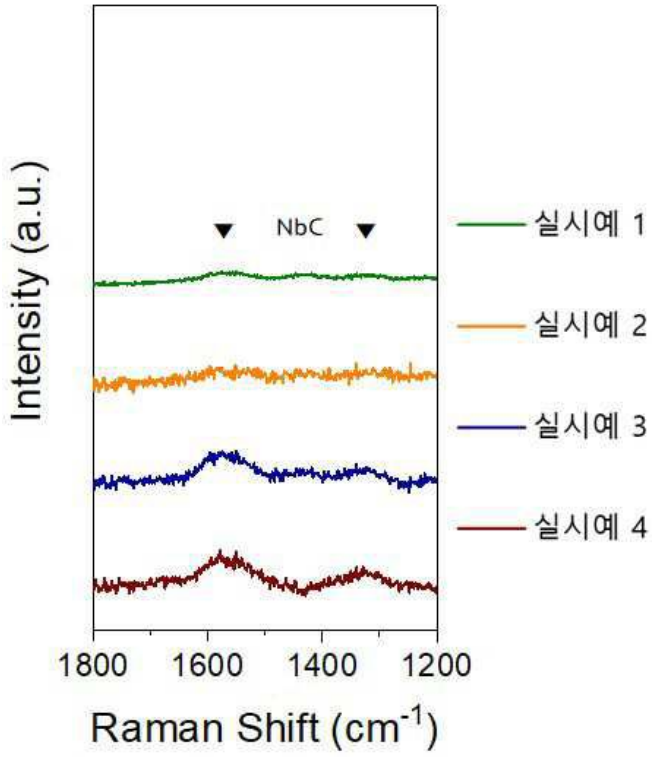
도면1


100
120
110

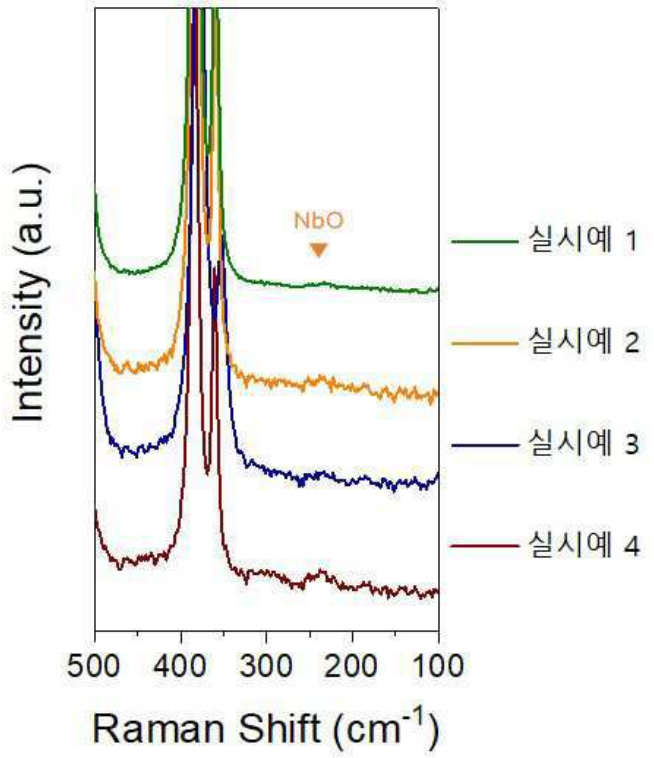
도면2a


"A"
"B"
비교예 1
비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
NbC
NbO
Intensity (a.u.)
3000
2500
2000
1500
1000
500
Raman Shift (cm-1)

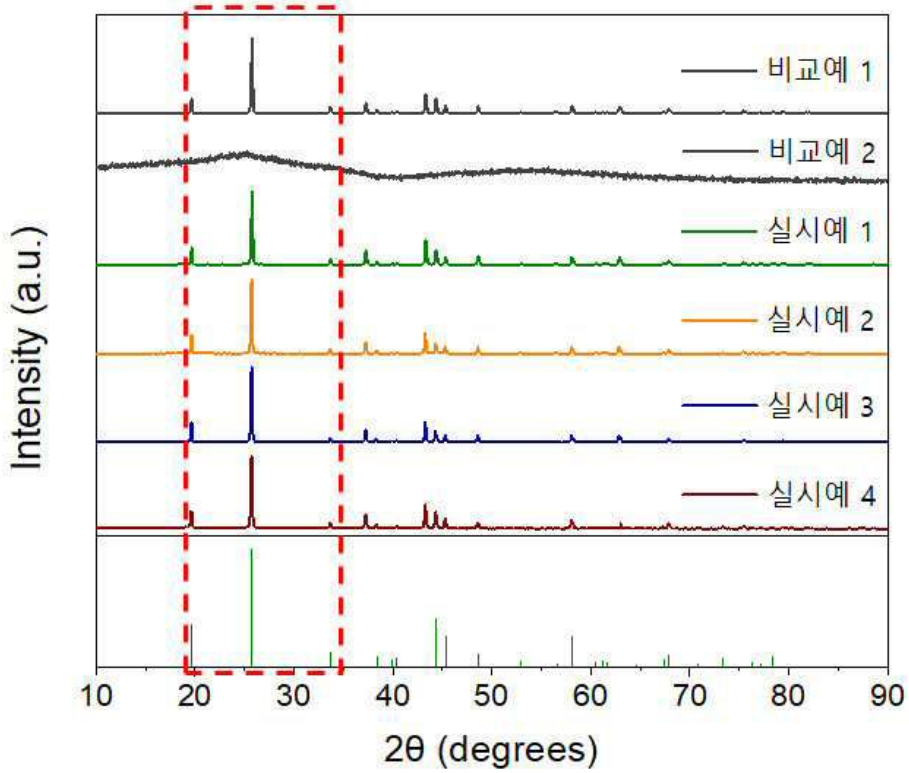
도면2b


Intensity (a.u.)
NbC
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
1800
1600
1400
1200
Raman Shift (cm-1)

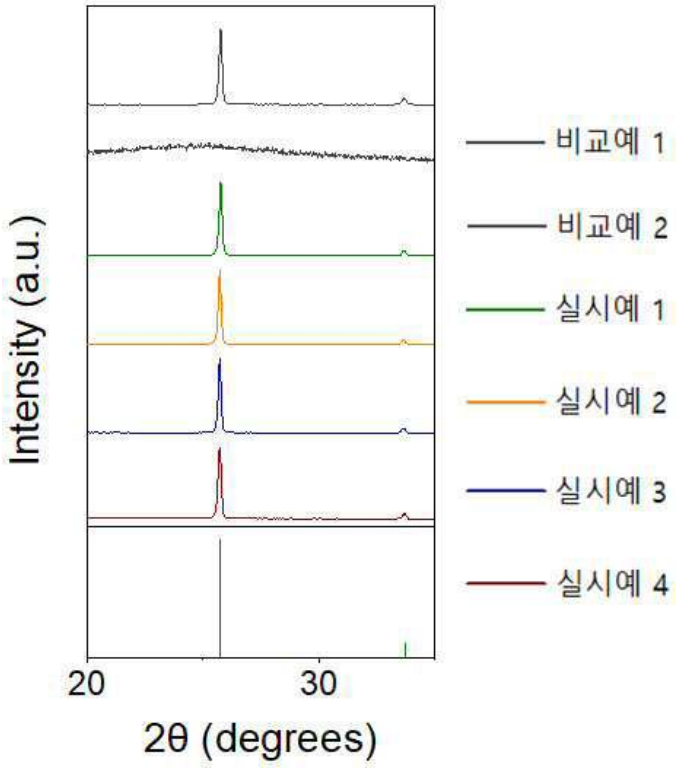
도면2c


Intensity (a.u.)
NbO
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
500
400
300
200
100
Raman Shift (cm-1)

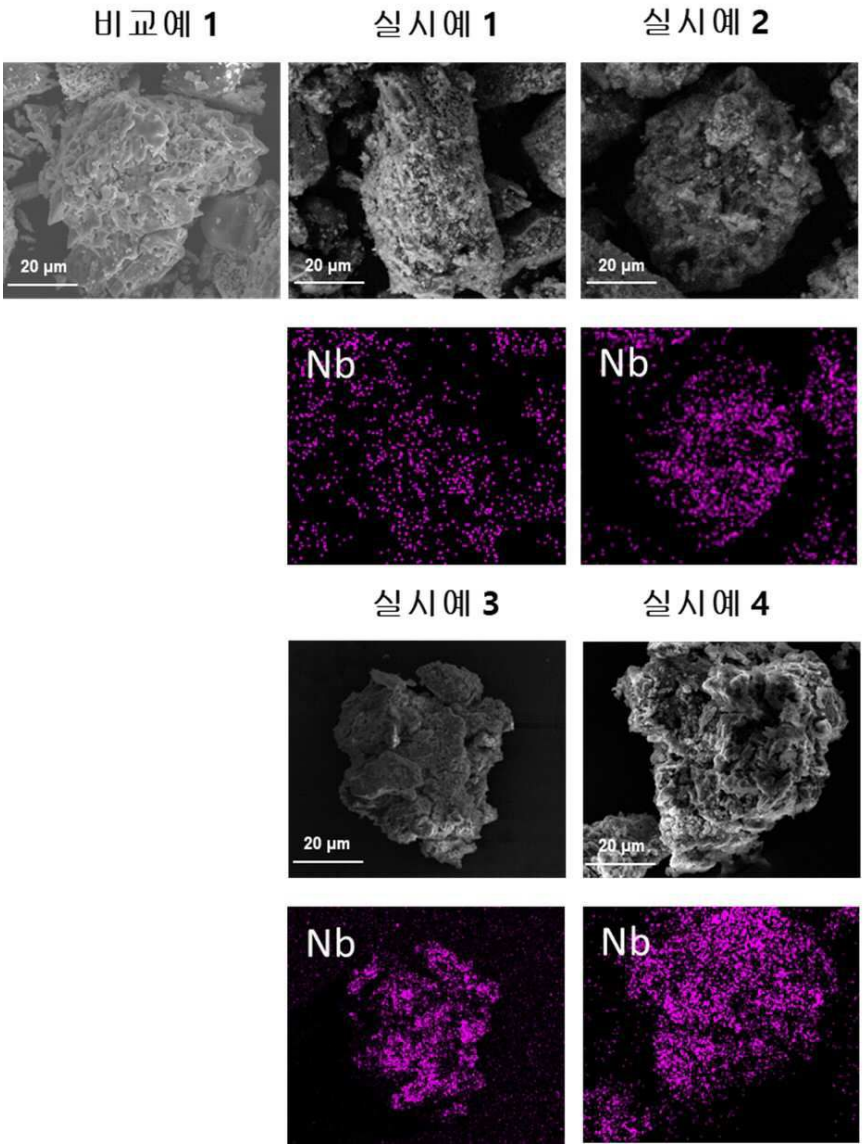
도면3a


비교예 1
비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (degrees)

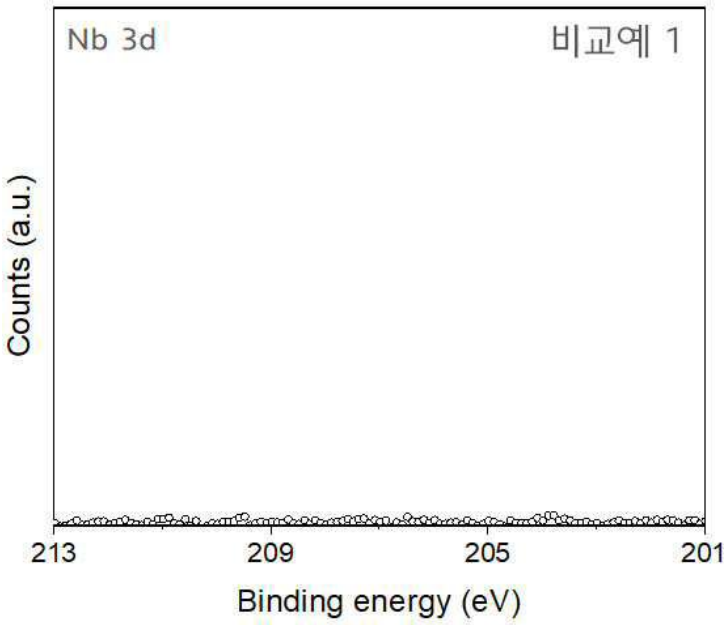
도면3b


비교예 1
비교예 2
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4
Intensity (a.u.)
20
30
2θ (degrees)

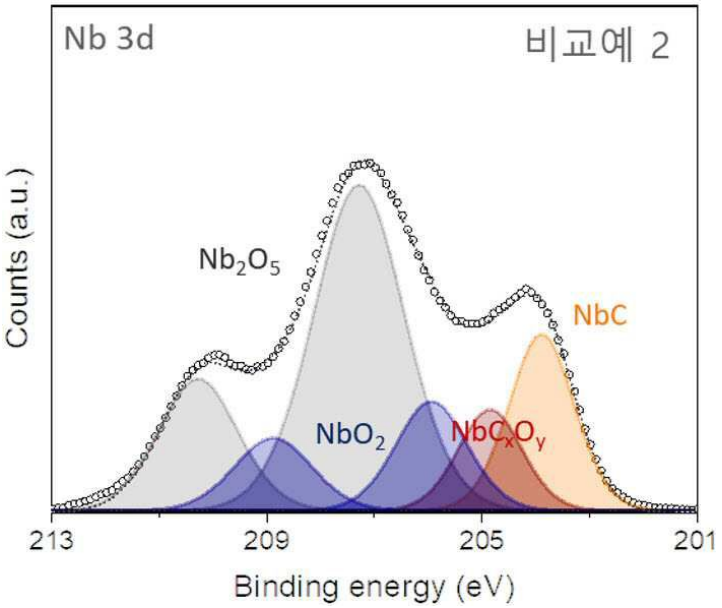
도면4



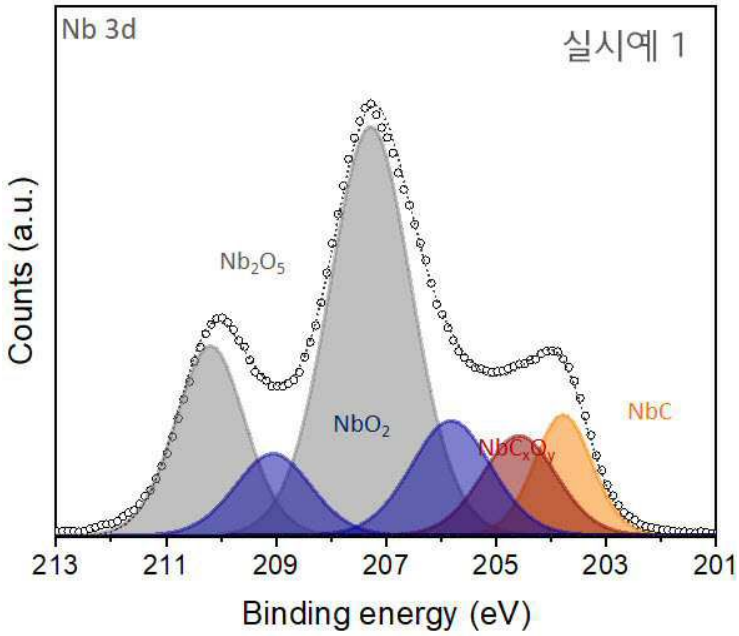
도면5a


Nb 3d
비교예 1
Counts (a.u.)
213
209
205
201
Binding energy (eV)

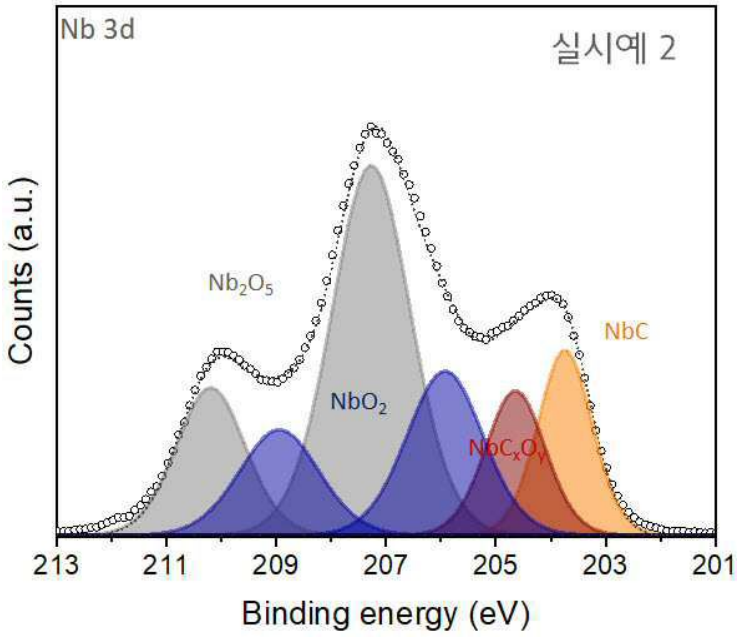
도면5b


Nb 3d
비교예 2
Counts (a.u.)
Nb2O5
NbO2
NbCxOy
NbC
213
209
205
201
Binding energy (eV)

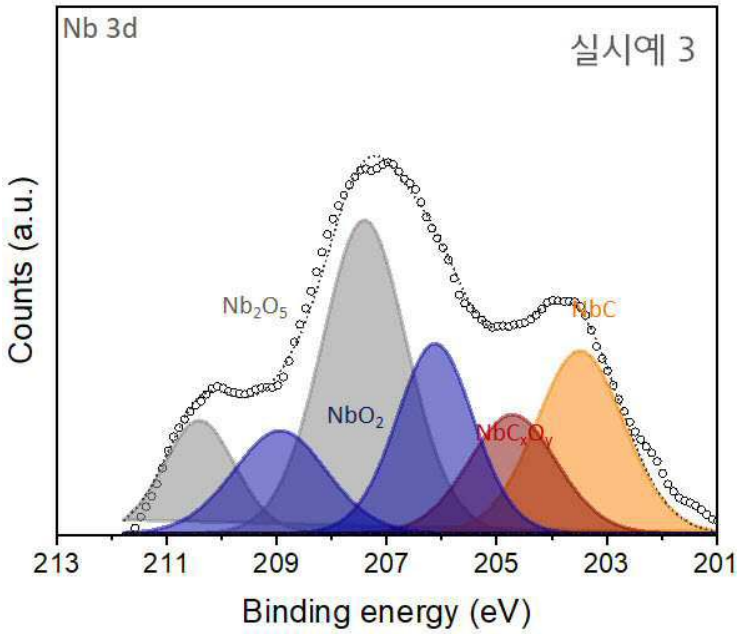
도면5c


Nb 3d
실시예 1
Counts (a.u.)
Nb_2O_5
NbO_2
NbC_xO_y
NbC
213
211
209
207
205
203
201
Binding energy (eV)

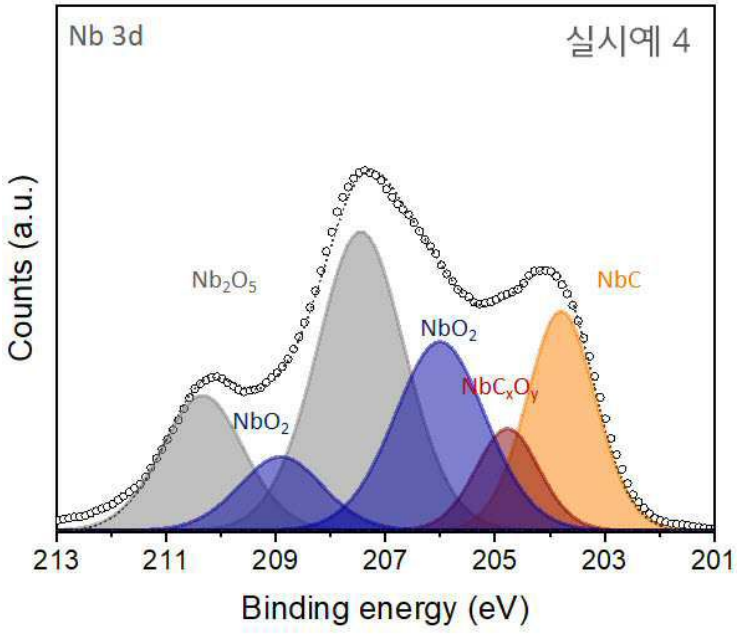
도면5d


Nb 3d
실시예 2
Counts (a.u.)
Nb_2O_5
NbO_2
NbC_xO_y
NbC
213
211
209
207
205
203
201
Binding energy (eV)

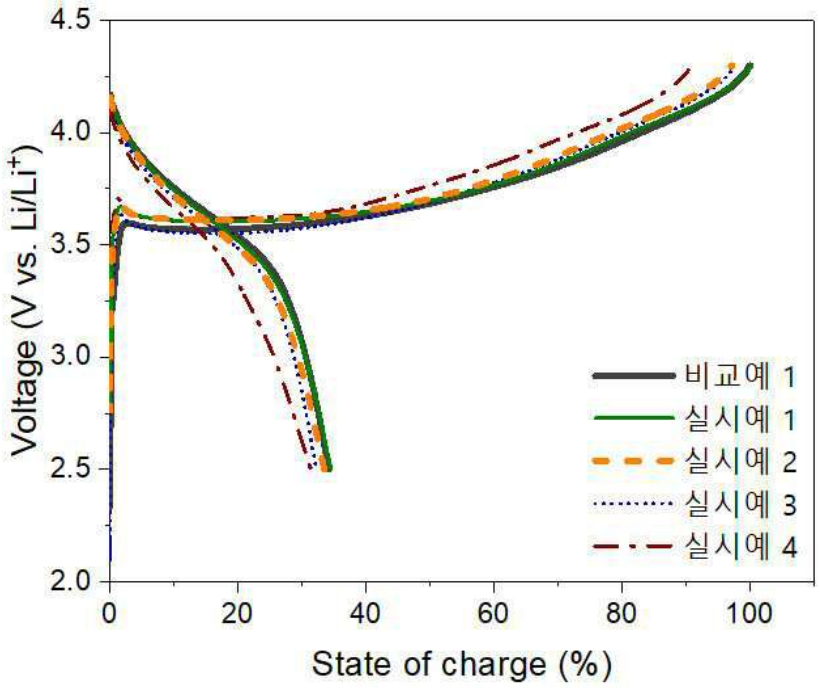
도면5e


Nb 3d
실시예 3
Counts (a.u.)
Nb_2O_5
NbO_2
NbC_xO_y
NbC
213
211
209
207
205
203
201
Binding energy (eV)

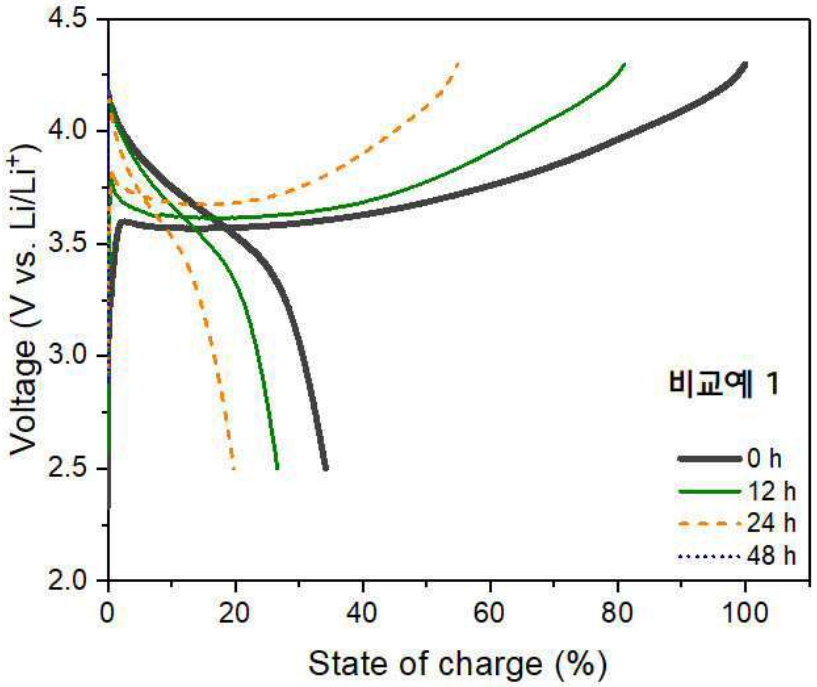
도면5f


Nb 3d
실시예 4
Counts (a.u.)
Nb_2O_5
NbO_2
NbO_2
NbC_xO_y
NbC
213
211
209
207
205
203
201
Binding energy (eV)

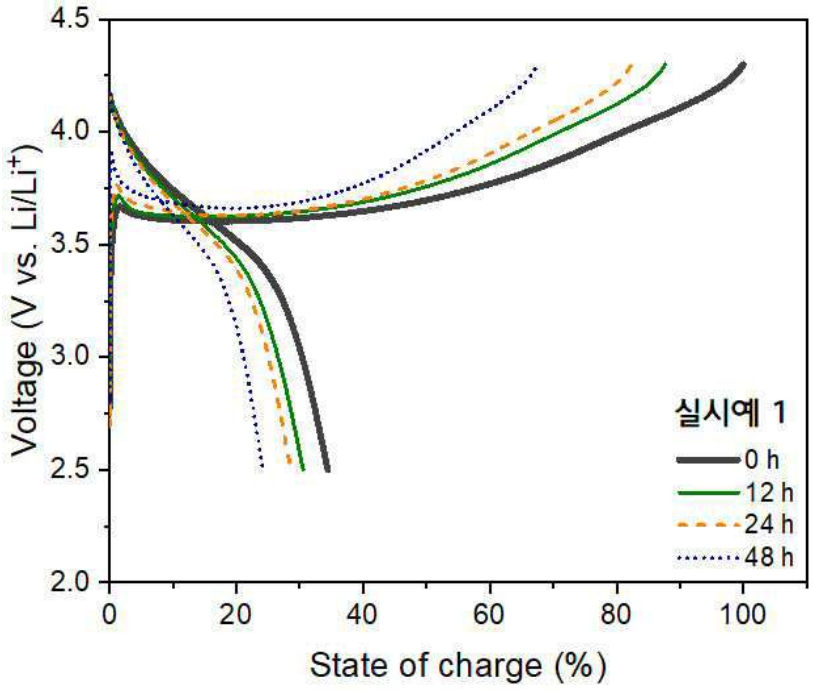
도면6


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
실시예 4

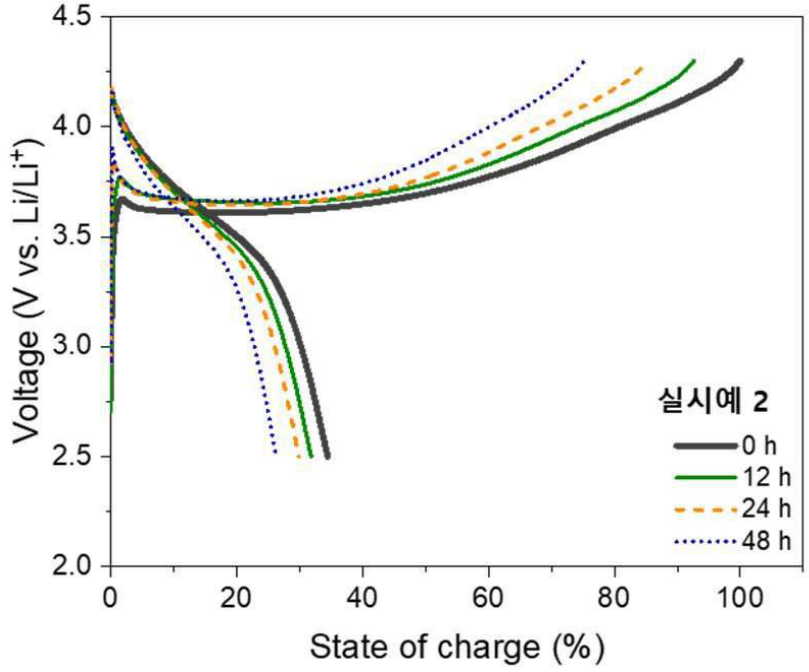
도면7a


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
비교예 1
0 h
12 h
24 h
48 h

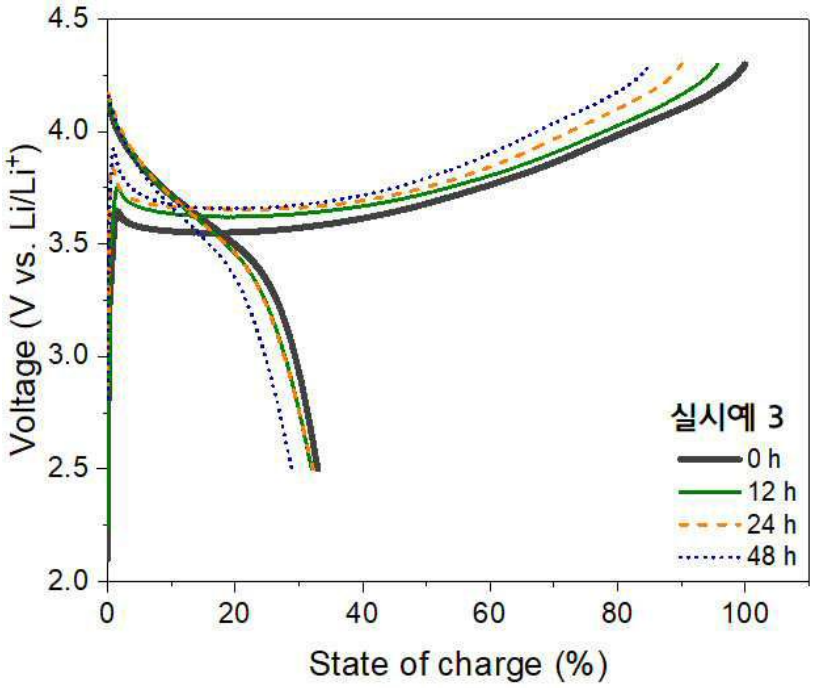
도면7b


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 1
0 h
12 h
24 h
48 h

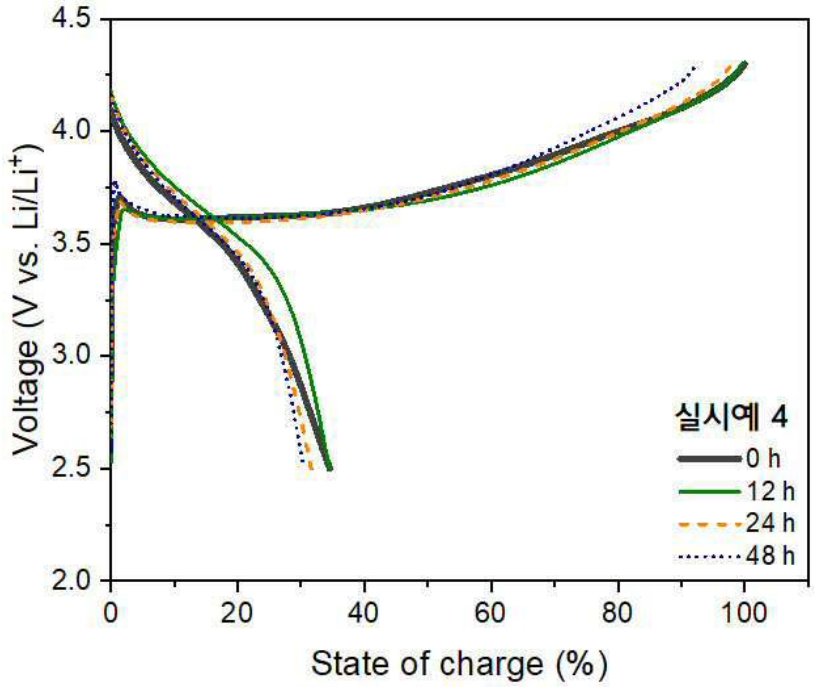
도면7c


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 2
0 h
12 h
24 h
48 h

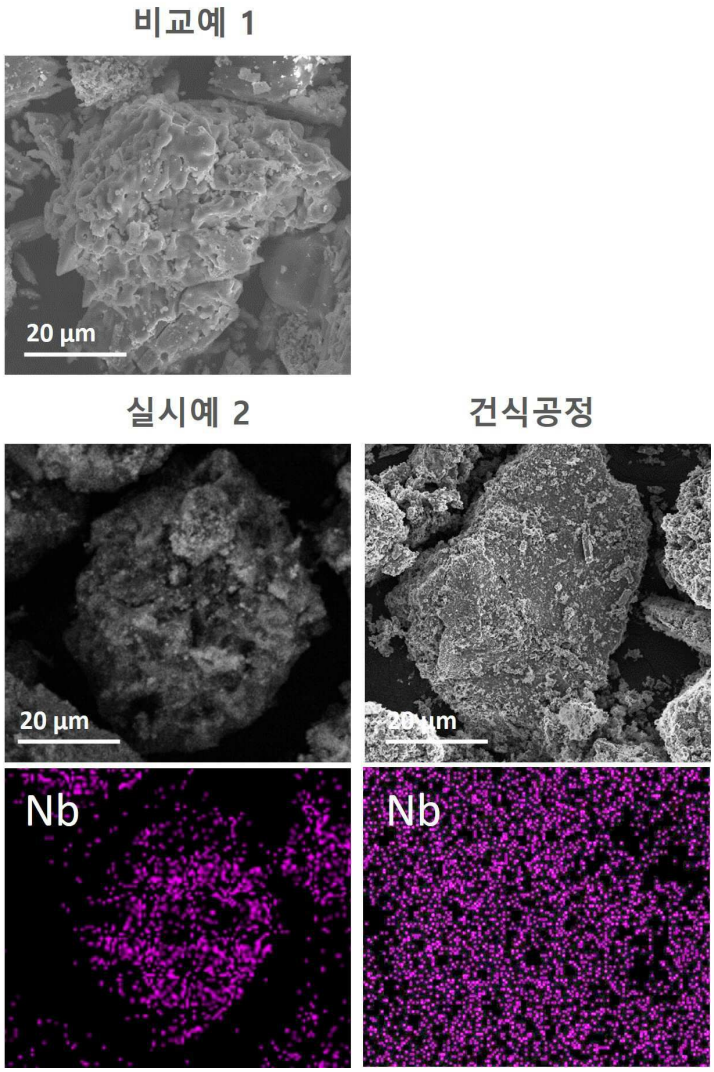
도면7d


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 3
0 h
12 h
24 h
48 h

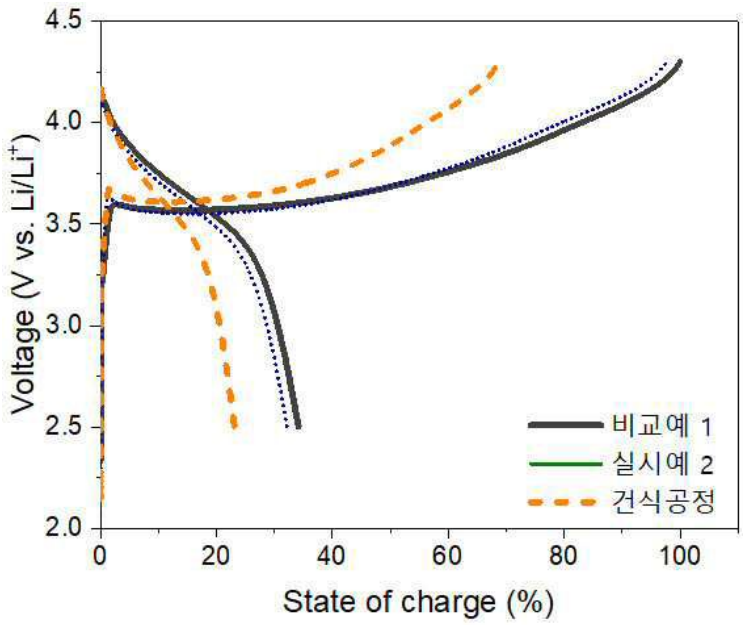
도면7e


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 4
0 h
12 h
24 h
48 h

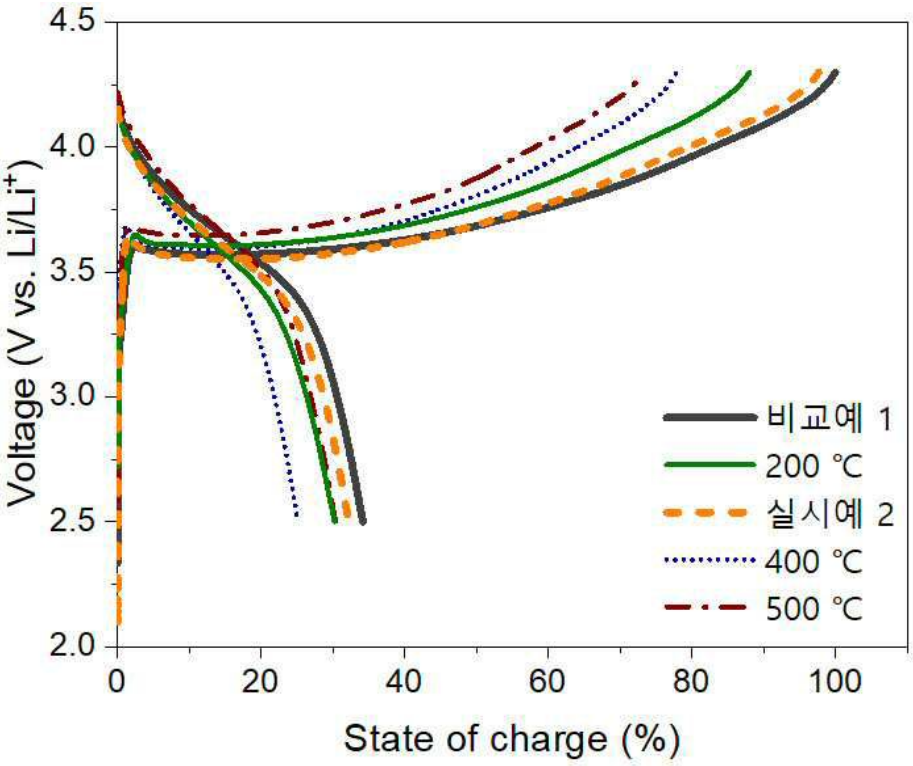
도면8a


비교예 1
20 μm
실시예 2
건식공정
20 μm
20 μm
Nb
Nb

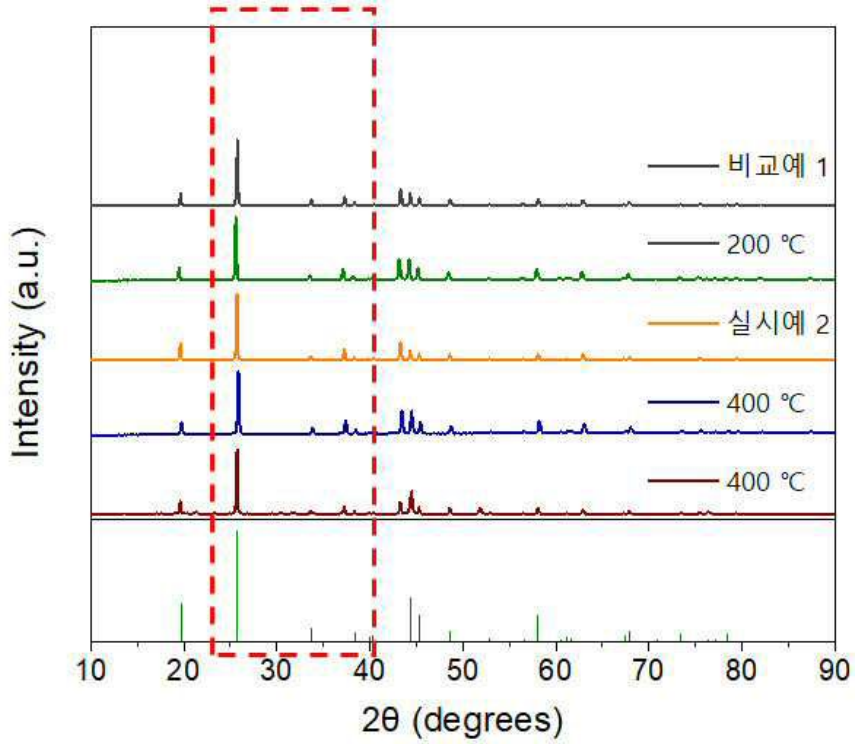
도면8b


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
비교예 1
실시예 2
건식공정

도면9


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
비교예 1
200 ℃
실시예 2
400 ℃
500 ℃

도면10a


Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (degrees)
비교예 1
200 ℃
실시예 2
400 ℃
400 ℃

도면10b

