(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0042846
(43) 공개일자 2024년04월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0121626
(22) 출원일자 2022년09월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
오승민
인천광역시 연수구 원인재로 14, 111동 401호
반성호
경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 15 항

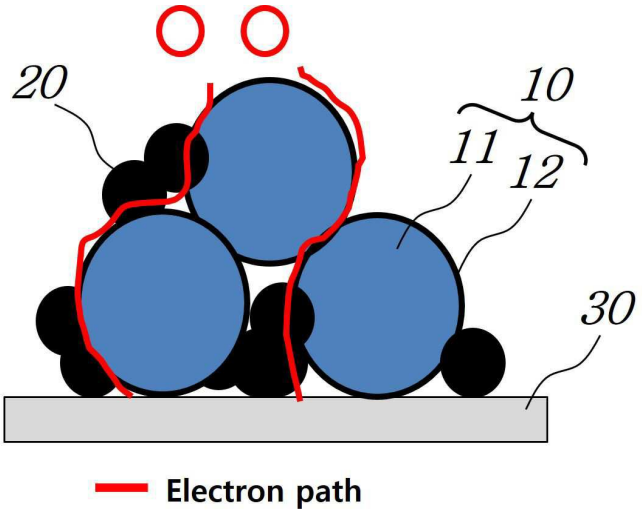
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 활물질의 표면에 안정적으로 탄소나노튜브를 부착시켜서 전자 전도성을 높이고 표면안전성을 향상시킨 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재는 Li-Ni-Co-Mn-M-O계(M = 전이금속)로 이루어진 양극활물질 코어와; 상기 양극활물질 코어의 표면에 상기 양극활물질 코어 100wt% 대비 탄소나노튜브(CNT) 1 ~ 5wt%가 코팅되는 탄소나노튜브 코팅층을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
(72) 발명자
이상훈
경기도 파주시 조리읍 능안로 37, 106동 704호
송창훈
서울특별시 성동구 금호로 173, 101동 801호
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호
김고은
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호
호, 반즈엉
인천광역시 연수구 샘말로21번길 5, 401호
문준영
서울특별시 관악구 청룡길 78, 104동 1304호

명 세 서

청구범위

청구항 1

Li-Ni-Co-Mn-M-O계(M = 전이금속)로 이루어진 양극활물질 코어와;

상기 양극활물질 코어의 표면에 상기 양극활물질 코어 100wt% 대비 탄소나노튜브(CNT) 1 ~ 5wt%가 코팅되는 탄소나노튜브 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 양극활물질 코어는 $LiNi_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}O_2$이고,

$0.3<x<1$, $0<y<0.4$, $0<z<0.7$를 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 양극활물질 코어의 입경은 5㎛ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 탄소나노튜브 코팅층의 두께는 5 ~ 21nm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 탄소나노튜브의 길이는 200nm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 양극재는 라만분석(Raman analysis)시 D 밴드값과 G 밴드값의 비율인 D/G ratio가 0.49 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 7

Li-Ni-Co-Mn-M-O계(M = 전이금속)로 이루어진 양극활물질 코어를 준비하는 준비단계와;

상기 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하여 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 코팅단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 준비단계에서 준비되는 양극활물질 코어는 $LiNi_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}O_2$이고,

$0.3<x<1$, $0<y<0.4$, $0<z<0.7$를 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 코팅단계는 물리적인 코팅(Physical Coating) 방식에 의해 상기 탄소나노튜브(CNT)를 상기 양극활물질 코어의 표면에 부착시켜 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 코팅단계는, 양극활물질 코어와 탄소나노튜브를 블레이드가 없고 원통형의 로터가 중심에서 회전되는 밀링머신에 투입하고 2000 ~ 4000rpm으로 10 ~ 20분간 상기 로터를 회전시켜 상기 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브를 부착시키는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 코팅단계에서 상기 양극활물질 코어의 표면에 부착되는 탄소나노튜브(CNT)의 양은 상기 양극활물질 코어 100wt% 대비 1 ~ 5wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 코팅단계에서,

상기 양극활물질 코어의 입경은 5㎛ 이상이고,

상기 양극활물질 코어의 표면에 부착된 탄소나노튜브의 길이는 200㎚ 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 코팅단계에서, 상기 양극활물질 코어의 표면에 형성되는 탄소나노튜브 코팅층의 두께는 5 ~ 21㎚인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 14

청구항 10에 있어서,

상기 코팅단계는 건식으로 실시되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 15

청구항 1에 따른 양극재를 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질;

을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 활물질의 표면에 안정적으로 탄소나노튜브를 부착시켜서 전자 전도성을 높이고 표면안전성을 향상시킨 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법에 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 양극재, 전해질, 분리막, 음극재 등으로 구성되며, 구성요소 간의 계면 반응을 안정하게 유지하는 것이 전지의 장수명 및 신뢰성 확보를 위해 매우 중요하다.

[0007] 이렇게 리튬 이차전지의 성능을 향상시키기 위하여 양극재를 개선하는 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히 고성능 및 고안전성의 리튬 이차전지를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다.

[0008] 예를 들어 Ni-rich 양극활물질 소재가 상용화되어 양극소재로 사용되고 있다.

[0009] 하지만, Ni-rich 양극활물질 소재는 전자 전도도가 낮고, 이온 전도도가 다른 양극활물질에 비해 상대적으로 낮다. 이는 이차전지의 싸이클 진행 시, 저항 증가에 취약하고, 고속 충전 및 방전 성능에 한계로 작용한다.

[0010] 또한, Ni-rich 양극활물질 소재는 표면이 불안정한 한계가 있다. Ni^{3+} 상태는 화학적으로 불안정한 상태로서 전해액에 노출 시, 전기화학적 부반응이 가속화되고, 이는 표면 저항을 증가시켜, 이차전지의 수명 특성을 저해하거나 cell-swelling 현상을 야기시킨다.

[0011] 그래서, 최근에는 고에너지를 구현할 수 있는 양극활물질 소재의 표면에 전자 전도성을 향상시키면서 표면 안전성을 향상시킬 수 있도록 다양한 방식으로 탄소 성분을 코팅하는 기술이 연구되고 있다.

[0012] 예를 들어 양극활물질 소재의 표면에 탄소 전구체를 이용하여 탄소를 코팅하는 방법과 스퍼터링(sputtering)을

통하여 양극활물질 소재의 표면에 탄소를 증착시키는 방법이 있다.

[0013] 탄소 전구체를 이용하여 탄소를 코팅하는 방법은 탄소를 포함한 유기물 (sucrose, glycol 등)을 이용하여 양극활물질의 표면에 코팅을 1차 진행한 이후에 고전도성 탄화를 위하여, 후열 탄화 공정을 진행한다. 이때 탄화 온도가 높을 수록 고결정성 탄소가 얻어져, 전자 전도성이 향상된다. 그런데, 400℃ 이상의 온도에서 탄소와 산소의 화학반응에 의해 CO_2가 생성되는 기체 생성 반응(Carbon thermal reduction)이 진행되는 문제가 있어, 400℃ 이상 탄화 공정 진행 시, 비활성 Ar 분위기의 제어가 필수적이다. 하지만, 옥사이드(oxide) 계열 소재는 고온 Ar 열처리에 취약하여 고온 Ar 탄화 공정 진행이 불가능한 한계가 있다.

[0014] 따라서, 탄소 전구체를 이용하여 탄소를 코팅하는 방법은 소재의 결정성 안정성이 뛰어난 $LiFePO_4$ 등과 같은 polyanion 계열 음극 소재나 $Li_4Ti_5O_{12}$, $NaCrO_2$ 등과 같은 고안정성 산화물 소재에 매우 제한적으로 적용 중이고, 안정성이 낮은 Ni-rich 소재에는 적용이 불가능하다.

[0015] 스퍼터링(sputtering)을 통하여 양극활물질 소재의 표면에 탄소를 증착시키는 방법은 산화물 탄화 열처리 공정을 하지 않아도 되는 장점이 있지만, 고결정성 탄소를 코팅할 수 없어 전도성 향상이 제한적이고, 탄소 스퍼터링(Carbon sputtering) 공정 설비의 제한으로 대량 생산이 어려운 한계가 있다.

[0016] 한편, 고전도성 탄소 소재 도입을 위하여 전극 형성시 도전재로 탄소나노튜브(CNT)를 단순히 혼합하여 사용하는 기술이 제안되었다.

[0017] 하지만, 양극활물질과 탄소나노튜브(CNT)를 단순히 혼합하는 경우에 양극활물질의 표면에 탄소나노튜브(CNT)가 고르게 분산되는데 한계가 있고, 원하는 전도성을 확보하기 위해서는 탄소나노튜브(CNT)의 혼합량이 많아지는 문제도 있다.

[0019] 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

[0021] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2019-0083701호(2019.07.15)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0022] 본 발명은 고에너지를 구현할 수 있는 Ni-rich 양극활물질 소재의 결정 구조를 유지하면서, 그 표면에 안정적으로 탄소나노튜브를 부착시켜서 전자 전도성을 높이고 표면안전성을 향상시킨 리튬 이차전지용 양극재 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0024] 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

[0026] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재는 Li-Ni-Co-Mn-M-O계(M = 전이금속)로 이루어진 양극활물질 코어와; 상기 양극활물질 코어의 표면에 상기 양극활물질 코어 100wt% 대비 탄소나노튜브(CNT) 1 ~ 5wt%가

코팅되는 탄소나노튜브 코팅층을 포함한다.

[0027] 상기 양극활물질 코어는 $LiNi_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}O_2$이고, $0.3<x<1$, $0<y<0.4$, $0<z<0.7$를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0028] 상기 양극활물질 코어의 입경은 5㎛ 이상인 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 탄소나노튜브 코팅층의 두께는 5 ~ 21nm인 것을 특징으로 한다.

[0030] 상기 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 탄소나노튜브의 길이는 200nm 이상인 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기 양극재는 라만분석(Raman analysis)시 D 밴드값과 G 밴드값의 비율인 D/G ratio가 0.49 이하인 것을 특징으로 한다.

[0033] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법은 Li-Ni-Co-Mn-M-O계(M = 전이금속)로 이루어진 양극활물질 코어를 준비하는 준비단계와; 상기 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하여 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 코팅단계를 포함한다.

[0034] 상기 준비단계에서 준비되는 양극활물질 코어는 $LiNi_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}O_2$이고, $0.3<x<1$, $0<y<0.4$, $0<z<0.7$를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0035] 상기 코팅단계는 물리적인 코팅(Physical Coating) 방식에 의해 상기 탄소나노튜브(CNT)를 상기 양극활물질 코어의 표면에 부착시켜 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 상기 코팅단계는, 양극활물질 코어와 탄소나노튜브를 블레이드가 없고 원통형의 로터가 중심에서 회전되는 밀링머신에 투입하고 2000 ~ 4000rpm으로 10 ~ 20분간 상기 로터를 회전시켜 상기 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브를 부착시키는 것을 특징으로 한다.

[0037] 상기 코팅단계에서 상기 양극활물질 코어의 표면에 부착되는 탄소나노튜브(CNT)의 양은 상기 양극활물질 코어 100wt% 대비 1 ~ 5wt%인 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기 코팅단계에서, 상기 양극활물질 코어의 입경은 5㎛ 이상이고, 상기 양극활물질 코어의 표면에 부착된 탄소나노튜브의 길이는 200nm 이상인 것을 특징으로 한다.

[0039] 상기 코팅단계에서, 상기 양극활물질 코어의 표면에 형성되는 탄소나노튜브 코팅층의 두께는 5 ~ 21nm인 것을 특징으로 한다.

[0040] 상기 코팅단계는 건식으로 실시되는 것을 특징으로 한다.

[0042] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지는 Li-Ni-Co-Mn-M-O계(M = 전이금속)로 이루어진 양극활물질 코어와; 상기 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브(CNT) 상기 양극활물질 코어 100wt% 대비 1 ~ 5wt%가 코팅되는 탄소나노튜브 코팅층으로 이루어지는 양극재를 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다.

발명의 효과

[0044] 본 발명의 실시예에 따르면, Ni-rich 양극활물질 코어의 결정 구조를 유지하면서, 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브를 안정적으로 부착시킴으로써, 고에너지를 유지하면서, 전자 전도성을 높일 수 있고, 표면 안전성의 향상을 기대할 수 있다.

[0045] 특히, 물리적 밀링을 이용하여 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브(CNT)를 안정적으로 부착시킴으로써, 양극활물질 코어에 영향을 주지 않으면서, 대량 생산도 가능하여 통한 코팅으로 모재에 영향을 주지 않으며, 대량 생산도 기대할 수 있는 효과가 있다.

[0046] 이에 따라 순수 전기차 모델을 구축할 수 있고, 이에 따라 기존에 설계된 차량 구조에 구동장치를 얹는 방식인 하이브리드 및 파생형 전기차 대비 배터리 중심인 순수 전기차의 제작 비용을 절감할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재를 포함하는 양극을 보여주는 모식도이고,

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법 중 탄소나노튜브를 양극활물질 코어에 코팅하는 방식을 보여주는 모식도이며,

도 3a는 bare 상태의 양극활물질 코어에 대한 SEM 이미지이고,

도 3b는 실시예 1에 따른 양극재에 대한 SEM 이미지이며,

도 4는 코팅전 탄소나노튜브 및 실시예 1 내지 3의 탄소나노튜브의 길이를 보여주는 SEM 이미지이고,

도 5는 비교예 1에 따른 양극재의 SEM 이미지이며,

도 6은 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 대조군 1에 따른 코인셀의 수명 특성을 측정한 결과를 보여주는 도면이고,

도 7은 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 2와 코팅 전 MWCNT에 대한 라만분석(Raman analysis) 결과를 보여주는 도면이며,

도 8은 실시예 1, 실시예 3, 실시예 4, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 코인셀의 수명 특성을 측정한 결과를 보여주는 도면이고,

도 9는 실시예 1, 실시예 5 내지 실시예 7에 따른 양극재의 TEM 이미지이며,

도 10은 양극활물질 코어의 입경에 따른 양극재의 SEM 이미지이고,

도 11은 실시예 1, 대조군 1 및 대조군 2에 따른 코인셀의 수명 특성을 측정한 결과를 보여주는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 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.

[0050] 이하의 설명에서 사용되는 구성요소에 대한 접미사 "모듈" 및 "부"는 명세서 작성의 용이함만이 고려되어 부여되거나 혼용되는 것으로서, 그 자체로 서로 구별되는 의미 또는 역할을 갖는 것은 아니다.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0054] 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.

[0056] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재를 포함하는 양극을 보여주는 모식도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법 중 탄소나노튜브를 양극활물질 코어에 코팅하는 방식을 보여주는 모식도이다.

[0057] 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재(10)는 리튬 이차전지에 적용되는 양극을 형성하는 물질로서, 양극 활물질 코어(11)와, 양극 활물질 코어(11)의 표면에 형성된 탄소나노튜브 코팅층(20)으로 이루어진다. 그리고, 리튬 이차전지는 상기 양극재(10)를 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다. 도 1에서 도면 부호 20은 도전재이고, 도면 부호 30은 양극을 형성하는 전극기재(30)이다.

[0058] 양극활물질 코어는 리튬 이온의 가역적인 삽입(intercalations) 및 탈리(deintercalation)가 가능하면서 Ni-rich 상태인 Li-Ni-Co-Mn-M-O계의 물질로 이루어질 수 있다. 여기서 M은 전이금속이다.

[0059] 바람직하게는 양극활물질 코어는 $LiNi_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}O_2$이고, 이때 0.3<x<1, 0<y<0.4, 0<z<0.7를 만족하는 것이 바람직하다.

[0060] 그리고, 양극활물질 코어의 입경은 5㎛ 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0061] 만약, 양극활물질 코어의 입경이 5㎛ 보다 작은 경우에는 양극활물질 코어의 표면적이 너무 작아서 탄소나노튜브(CNT)가 양극활물질 코어의 표면에 원활하게 부착되지 않는 문제가 발생된다.

[0062] 한편, 탄소나노튜브 코팅층은 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브(CNT)가 물리적으로 부착되어 형성된다. 이때 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 탄소나노튜브(CNT)는 양극재의 전자 전도성을 향상시키기 위하여 양극활물질 코어의 표면에 물리적으로 부착되는 소재이다.

[0063] 탄소나노튜브 코팅층을 균일한 두께로 형성하면서 양극활물질 코어의 표면에 균일하게 부착될 수 있도록 양극활물질 코어의 표면에 부착된 탄소나노튜브의 길이가 200㎚ 이상이 되도록 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 탄소나노튜브의 길이가 300㎚ 이상을 유지하는 것이 좋다.

[0064] 그래서, 양극재는 라만분석(Raman analysis)시 D 밴드값과 G 밴드값의 비율인 D/G ratio가 0.49 이하인 것이 바람직하다.

[0065] 그리고, 상기 탄소나노튜브 코팅층의 두께는 5 ~ 21㎚인 것이 좋다.

[0066] 이때 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 탄소나노튜브(CNT)의 양은 상기 양극활물질 코어 100wt% 대비 1 ~ 5wt%인 것이 바람직하다.

[0068] 상기와 같이 형성되는 양극재의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법은 크게 양극활물질 코어를 준비하는 준비단계와; 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브(CNT)를 코팅하여 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 코팅단계를 포함하여 이루어진다.

[0070] 준비단계는 양극활물질 코어를 준비하는 단계로서, Li-Ni-Co-Mn-M-O계(M = 전이금속)의 Ni-rich 한 상태의 소재를 이용하여 양극활물질 코어를 준비한다.

[0071] 부연하자면, 양극활물질 코어는 $LiNi_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}O_2$이고, 이때 0.3<x<1, 0<y<0.4, 0<z<0.7를 만족하는 것이 바람직하다.

[0072] 그리고, 코팅단계는 도 2에 도시된 바와 같이 준비된 양극활물질 코어의 표면에 건식 방식의 물리적인 코팅(Physical Coating) 방식에 의해 탄소나노튜브(CNT)를 양극활물질 코어의 표면에 부착시켜서 탄소나노튜브 코팅층을 형성한다.

[0073] 예를 들어, 블레이드가 없고 원통형의 로터가 중심에서 회전되는 밀링 머신을 준비한 다음, 밀링 머신에 양극활물질 코어와 탄소나노튜브를 투입하고 2000 ~ 4000rpm으로 10 ~ 20분간 로터를 회전시켜 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브를 부착시킨다.

[0074] 그래서, 양극활물질 코어의 표면에 형성되는 탄소나노튜브 코팅층의 두께는 5 ~ 21㎚가 유지되도록 한다.

[0075] 이때 밀링 머신의 회전속도가 2000rpm 보다 느릴 경우에는 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브가 충분히 부착되지 않고, 회전속도가 4000rpm 보다 빠를 경우에는 탄소나노튜브가 끊어지면서 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브가 균일하게 부착되지 않고, 짧아진 탄소나노튜브에 의해 전자 전도성이 저하되는 문제가 발생될 수

있다.

[0076] 또한, 밀링 머신에 의한 코팅 시간이 10분 보다 적을 경우에는 양극활물질 코어의 표면에 탄소나노튜브가 충분히 부착되지 않고, 코팅 시간이 20분 보다 많을 경우에는 탄소나노튜브가 짧게 끊어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0077] 그래서, 최초 밀링 머신에 투입된 탄소나노튜브의 길이 대비 밀링 머신의 코팅 완료된 시점에서 탄소나노튜브의 길이가 30 ~ 70%를 유지하도록 한다.

[0078] 그리고, 코팅단계에서 양극활물질 코어의 표면에 부착되는 탄소나노튜브(CNT)의 양은 양극활물질 코어 100wt% 대비 1 ~ 5wt%인 것이 바람직하다.

[0079] 그래서, 양극활물질 코어에 원하는 두께로 균일한 탄소나노튜브가 부착되도록 양극활물질 코어는 입경이 5㎛ 이상인 것을 사용하고, 밀링 머신에 의한 코팅이 완료된 시점에서 양극활물질 코어의 표면에서 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 탄소나노튜브의 길이는 200㎚ 이상이 유지되도록 한다.

[0081] 다음으로, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[0082] 먼저, 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 양극재 및 리튬 이차전지의 상태 및 성능을 알아보기 위하여 다양한 실시예, 비교예 및 대조군을 준비하였다.

[0083] <실시예 1>

[0084] 양극활물질 코어로 $LiNi_{0.89}Co_{0.04}Mn_{0.07}O_2$를 준비하였고, 탄소나노튜브로 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT)를 준비하였다.

[0085] 그리고, 양극활물질 코어 100wt%에 대하여 MWCNT를 2wt% 밀링 머신에 투입하고, 3000rpm의 회전속도로 10분 동안 코팅을 진행하였고, 결과물인 양극재를 도전재 및 바인더와 95 : 2 : 3의 비율로 NMP용매에 혼합하여 슬러리를 제작하였다. 그리고 슬러리를 알루미늄 기재에 코팅 후 건조, 압연 후 진공오븐에 건조 후 R2032타입 코인셀로 제작하였다.

[0086] <실시예 2>

[0087] 실시예 1과 동일한 방식에서 밀링 머신의 회전속도를 4000rpm으로 코팅하였다.

[0088] <비교예 1>

[0089] 실시예 1과 동일한 방식에서 밀링 머신의 회전속도를 5000rpm으로 코팅하였다.

[0090] <비교예 2>

[0091] 실시예 1과 동일한 방식에서 밀링 머신에 의한 코팅 시간을 5분으로 코팅하였다.

[0092] <실시예 3>

[0093] 실시예 1과 동일한 방식에서 밀링 머신에 의한 코팅 시간을 10분으로 코팅하였다.

[0094] <실시예 4>

[0095] 실시예 1과 동일한 방식에서 밀링 머신에 의한 코팅 시간을 15분으로 코팅하였다.

[0096] <비교예 3>

[0097] 실시예 1과 동일한 방식에서 밀링 머신에 의한 코팅 시간을 25분으로 코팅하였다.

[0098] <비교예 4>

[0099] 실시예 1과 동일한 방식에서 밀링 머신에 의한 코팅 시간을 30분으로 코팅하였다.

[0100] <실시예 5>

[0101] 실시예 1과 동일한 방식에서 탄소나노튜브의 함량을 1wt%로 코팅하였다.

[0102] <실시예 6>

[0103] 실시예 1과 동일한 방식에서 탄소나노튜브의 함량을 3wt%로 코팅하였다.

[0104] <실시예 7>

[0105] 실시예 1과 동일한 방식에서 탄소나노튜브의 함량을 5wt%로 코팅하였다.

[0106] <대조군 1; Bare>

[0107] 실시예 1과 동일한 양극활물질 코어, 도전재 및 바인더를 95: 2: 3의 비율로 NMP용매에 혼합하여 슬러리를 제작하였다. 그리고 슬러리를 알루미늄 기재에 코팅 후 건조, 압연 후 진공오븐에 건조 후 R2032타입 코인셀로 제작하였다.

[0108] <대조군 2; CNT 단순 혼합>

[0109] 실시예 1과 동일한 양의 양극활물질 코어, MWCNT, 도전재 및 바인더를 단순 혼합하여 슬러리를 제작한 다음 슬러리를 알루미늄 기재에 코팅 후 건조, 압연 후 진공오븐에 건조 후 R2032타입 코인셀로 제작하였다.

[0111] 먼저, 코팅단계에서 실시되는 밀링 머신의 회전속도에 따른 양극재의 구조적인 특성을 알아보기 위하여 실시예 1 및 2와 비교예 1에 따른 양극재와 코팅 전 상태의 양극활물질 코어 및 탄소나노튜브의 SEM 이미지를 관찰하였고, 그 결과를 도 3a, 도 3b, 도 4 및 도 5에 나타내었다.

[0112] 이때 도 3a는 bare 상태의 양극활물질 코어에 대한 SEM 이미지이고, 도 3b는 실시예 1에 따른 양극재에 대한 SEM 이미지이며, 도 4는 코팅전 탄소나노튜브 및 실시예 1 내지 3의 탄소나노튜브의 길이를 보여주는 SEM 이미지이고, 도 5는 비교예 1에 따른 양극재에 대한 SEM 이미지이다.

[0113] 도 3a와 도 3b를 비교하면, 본 발명에 따라 양극재를 제작하는 경우에 양극활물질의 코어의 표면에 탄소나노튜브가 균일하게 부착된 탄소나노튜브 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 양극활물질의 코어의 표면에 건식 방식의 물리적인 코팅(Physical Coating) 방식인 밀링 머신을 이용하여 탄소나노튜브(CNT)를 양극활물질 코어의 표면에 부착시켜서 탄소나노튜브 코팅층을 형성할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0114] 또한, 도 4에서 알 수 있듯이, 밀링 머신의 회전속도가 빨라질수록 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 탄소나노튜브의 길이가 짧아지는 것을 확인할 수 있었다.

[0115] 특히 도 5에서 알 수 있듯이, 회전속도가 너무 빠른 비교예 1의 경우에는 탄소나노튜브의 길이가 짧아지는 것과 함께 양극활물질 코어에 균열이 발생하거나 파손되는 것을 확인할 수 있었다.

[0116] 따라서, 밀링 머신의 회전속도는 2000 ~ 4000rpm를 유지하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0118] 다음으로, 코팅단계에서 실시되는 밀링 머신의 회전속도에 따른 코인셀의 수명 특성을 알아보기 위하여 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 대조군 1에 따른 코인셀의 수명 특성을 측정하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0119] 도 6에서 알 수 있듯이, 실시예 1 및 실시예 2는 대조군 1에 비하여 수명 특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 반면에, 회전속도가 너무 빠른 비교예 1의 경우에는 대조군 1보다 수명 특성이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[0120] 따라서, 밀링 머신의 회전속도는 2000 ~ 4000rpm를 유지하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0122] 다음으로, 코팅단계에서 실시되는 밀링 머신에 의한 코팅 시간에 따른 양극재의 구조적인 특성을 알아보기 위하여 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 2와 코팅 전 MWCNT에 대하여 라만분석(Raman analysis)을 실시하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0123] 도 7에서 알 수 있듯이, 실시예 1 및 실시예 3에 따른 양극재는 라만분석(Raman analysis)시 D 밴드값과 G 밴드값의 비율인 D/G ratio가 0.49 이하인 것을 확인할 수 있었다.

[0124] 또한, 코팅 시간이 증가할수록 탄소나노튜브가 단절되는 것을 확인할 수 있었다.

[0125] 그리고, 코팅단계에서 실시되는 밀링 머신에 의한 코팅 시간에 따른 코인셀의 수명 특성을 알아보기 위하여 실

시예 1, 실시예 3, 실시예 4, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 코인셀의 수명 특성을 측정하였고, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0126] 도 8에서 알 수 있듯이, 밀링 머신에 의한 코팅 시간이 제시된 10 ~ 20분을 만족하는 실시예 1, 실시예 3 및 실시예 4은 수명 특성이 비교예들에 비하여 상대적으로 수명 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0127] 반면에, 밀링 머신에 의한 코팅 시간이 제시된 시간보다 적은 비교예 2의 경우 실시예들에 비하여 수명 특성이 낮았고, 밀링 머신에 의한 코팅 시간이 제시된 시간보다 많은 비교예 3 및 비교예 4도 실시예들에 비하여 수명 특성이 낮아진 것을 확인할 수 있었다.

[0128] 따라서, 밀링 머신에 의한 코팅 시간은 10 ~ 20분을 유지하는 것이 바람직하다는 것을 확인할 수 있었다.

[0130] 다음으로, 탄소나노튜브의 코팅량에 따른 탄소나노튜브 코팅층의 두께를 알아보기 위하여 실시예 1, 실시예 5 내지 실시예 7의 TEM 이미지를 관찰하였고, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0131] 도 9에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브의 함량이 증가할수록 탄소나노튜브 코팅층의 두께가 두꺼워지는 것을 확인할 수 있었고, 특히, 탄소나노튜브의 함량을 본 발명에서 제시하는 1 ~ 5wt%로 코팅하는 경우에 탄소나노튜브 코팅층의 두께를 5 ~ 21㎚로 유지할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0133] 다음으로, 양극활물질 코어의 입경 크기에 따른 양극재의 구조적인 특성을 알아보기 위하여 실시예 1과 같이 양극재를 준비하되, 입경이 5㎛ 미만인 양극활물질 코어와 5 ~ 10㎛인 양극활물질 코어를 사용하여 양극재를 준비한 다음, 준비된 양극재의 SEM 이미지를 관찰하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0134] 도 10에서 알 수 있듯이 양극활물질 코어의 크기가 제시된 범위보다 작은 경우에는 양극활물질 코어의 표면적이 너무 작아서 탄소나노튜브(CNT)가 양극활물질 코어의 표면에 원활하게 부착되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 반면에, 양극활물질 코어의 크기가 제시된 범위를 만족하는 경우에는 양극활물질 코어의 표면에 원하는 수준으로 탄소나노튜브(CNT)가 부착된 것을 확인할 수 있었다.

[0137] 다음으로, 탄소나노튜브의 코팅 유무에 따른 코인셀의 수명 특성을 알아보기 위하여 실시예 1, 대조군 1 및 대조군 2에 따른 코인셀의 수명 특성을 측정하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.

[0138] 도 11에서 알 수 있듯이, 탄소나노튜브를 양극활물질 코어의 표면에 물리적으로 부착시킨 실시예 1이 탄소나노튜브를 사용하지 않은 대조군 1 및 탄소나노튜브를 단순 혼합한 대조군 2에 비하여 수명 특성이 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0139] 따라서, 양극활물질 코어에 탄소나노튜브를 물리적으로 부착하여 탄소나노튜브 코팅층을 형성함으로써 리튬 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0141] 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

[0143] 10: 양극재

11: 양극활물질 코어

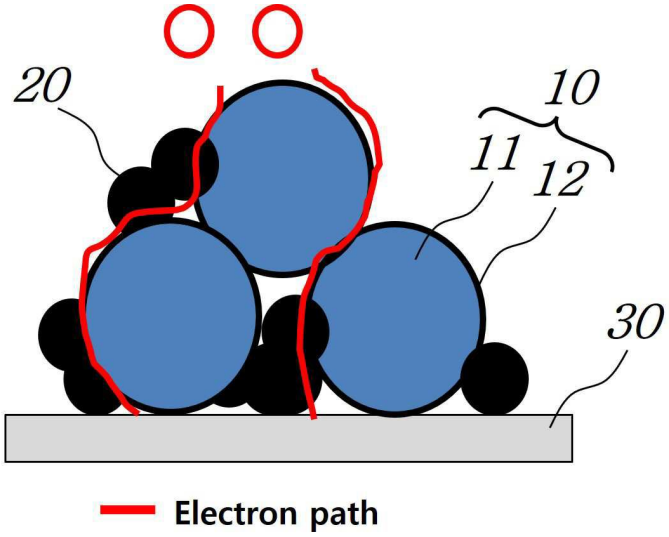
12: 탄소나노튜브 코팅층

20: 도전재

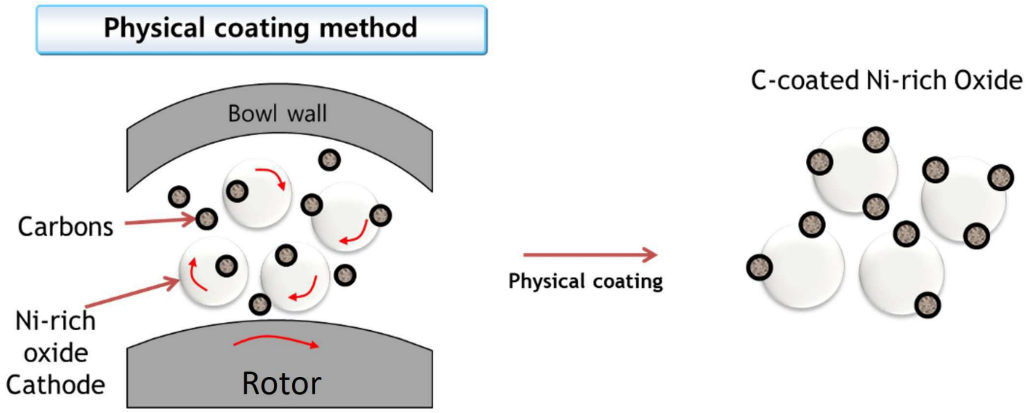
30: 전극기재

도면

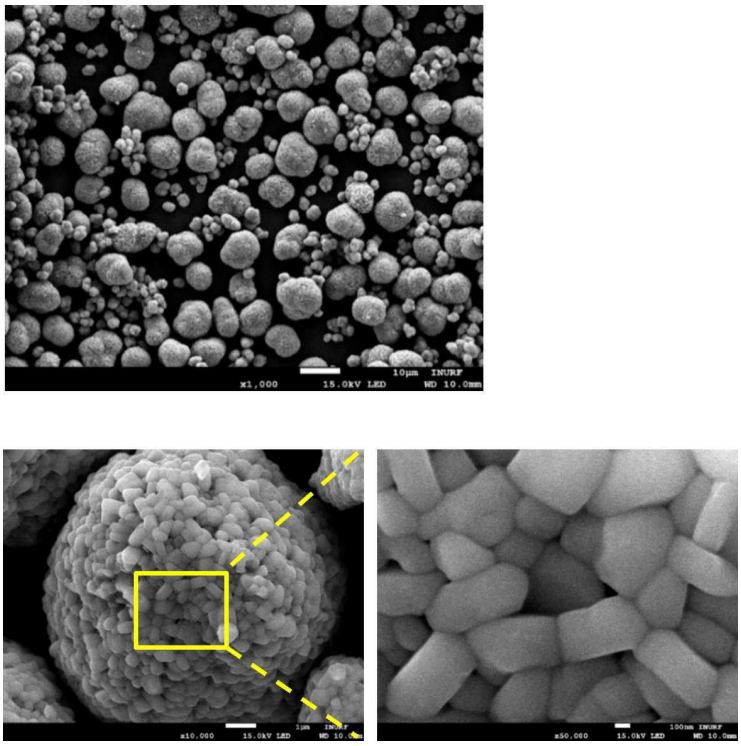
도면1



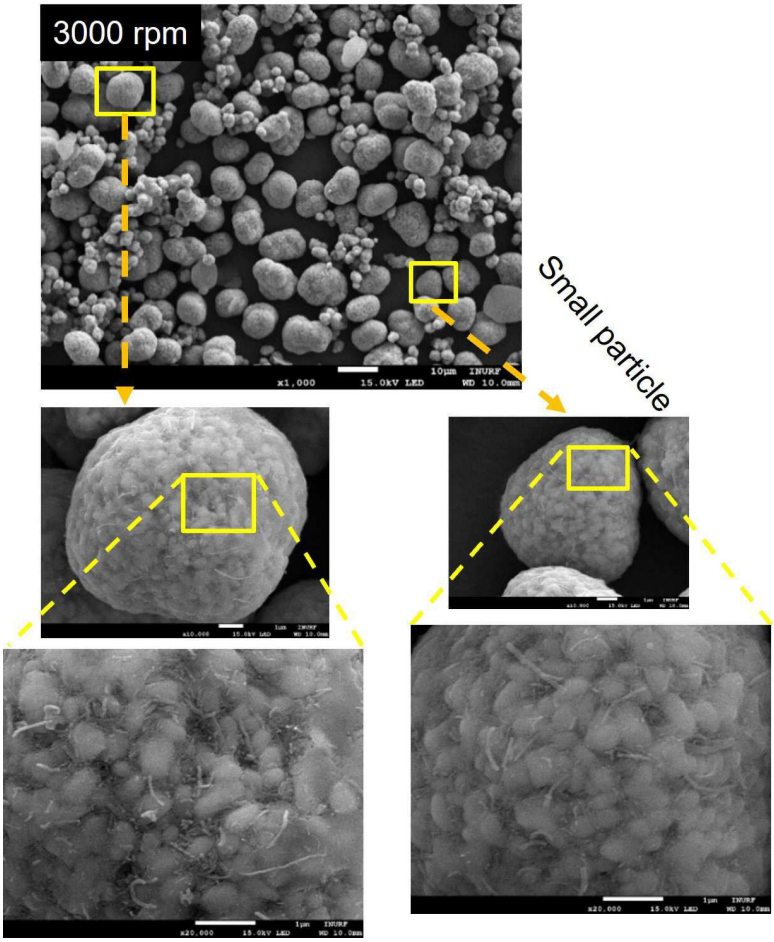
도면2



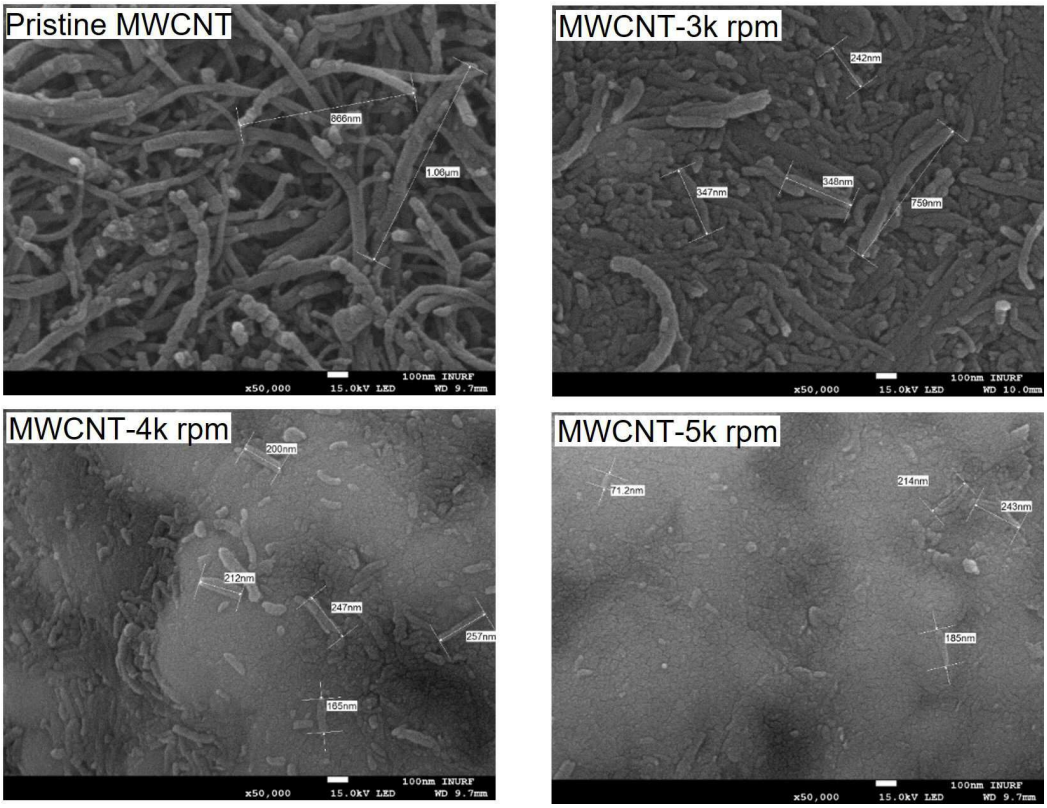
도면3a



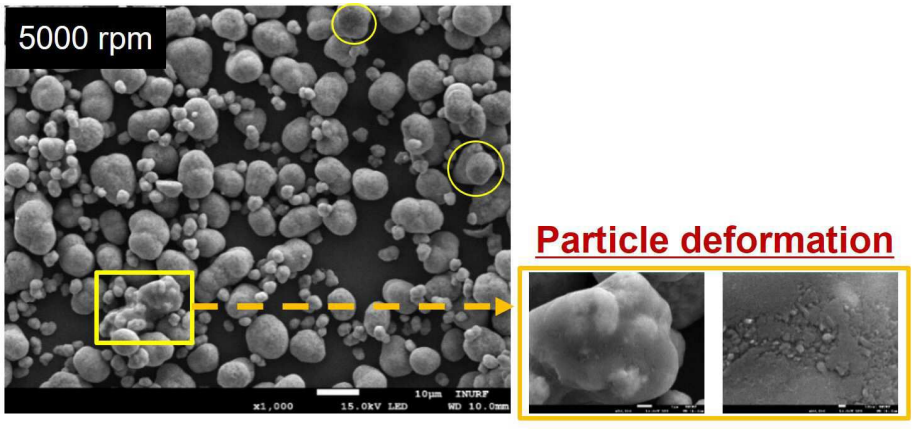
도면3b

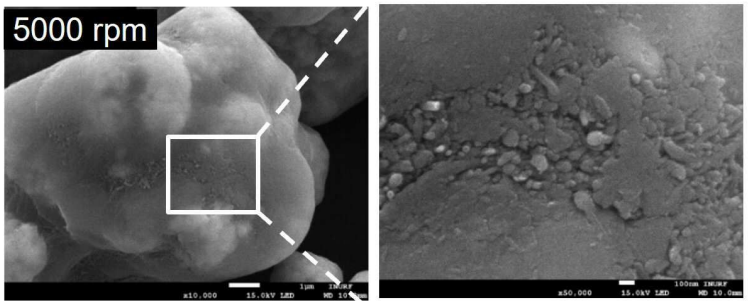


도면4

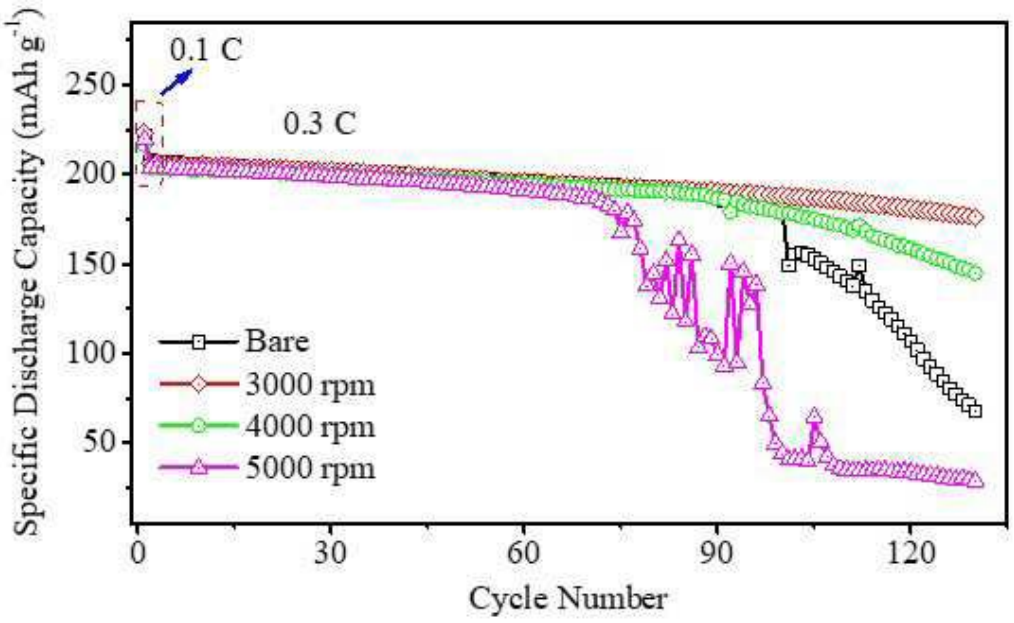

Pristine MWCNT
866nm
1.06um
MWCNT-3k rpm
242nm
347nm
348nm
759nm
MWCNT-4k rpm
200nm
212nm
247nm
257nm
185nm
MWCNT-5k rpm
71.2nm
214nm
243nm
185nm

도면5

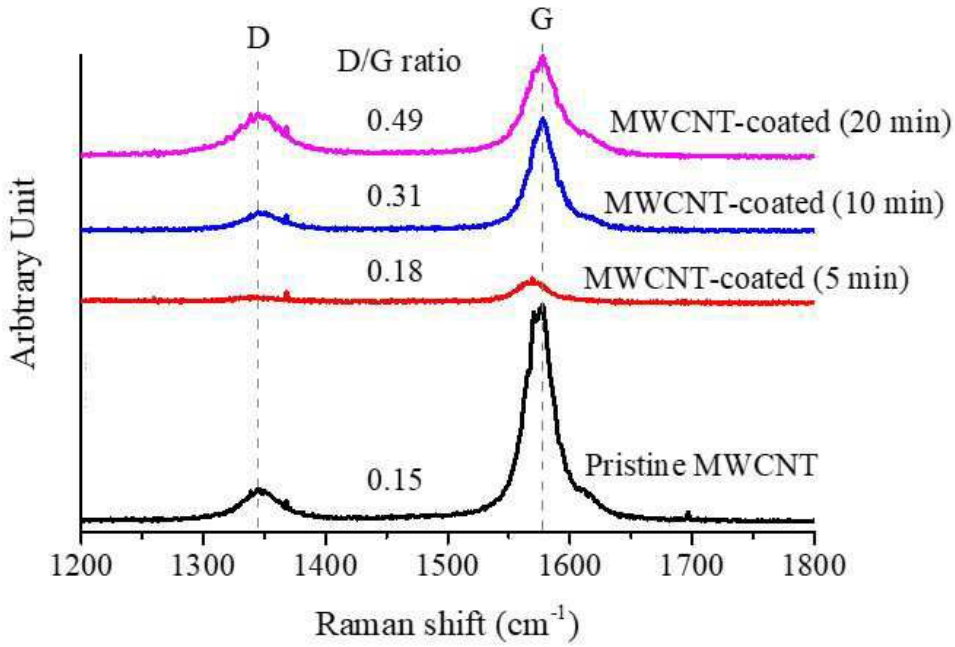

5000 rpm
Particle deformation


5000 rpm

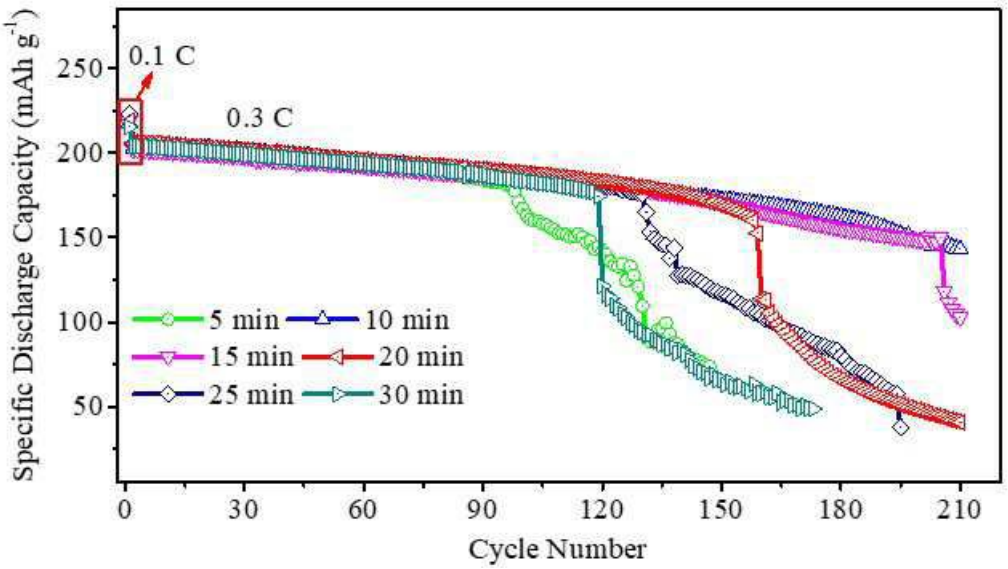
도면6


0.1 C
0.3 C
Bare
3000 rpm
4000 rpm
5000 rpm
Specific Discharge Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
250
200
150
100
50
0
30
60
90
120

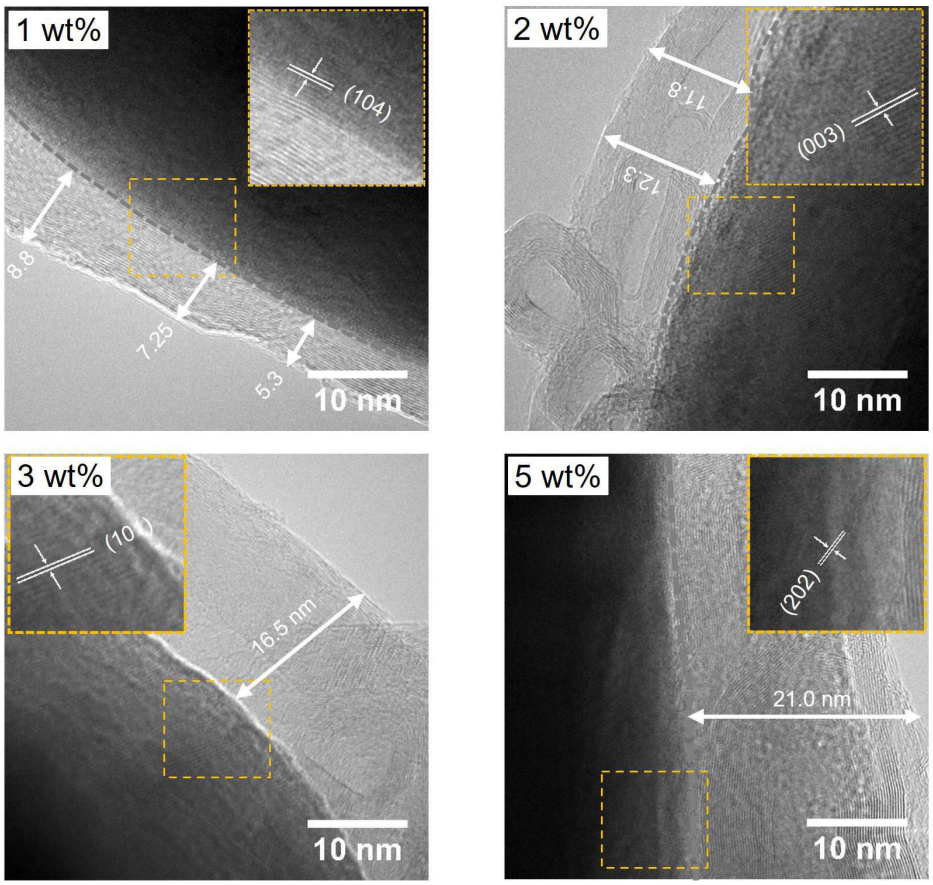
도면7


D
G
D/G ratio
0.49
MWCNT-coated (20 min)
0.31
MWCNT-coated (10 min)
0.18
MWCNT-coated (5 min)
0.15
Pristine MWCNT
Arbtrary Unit
Raman shift (cm-1)
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800

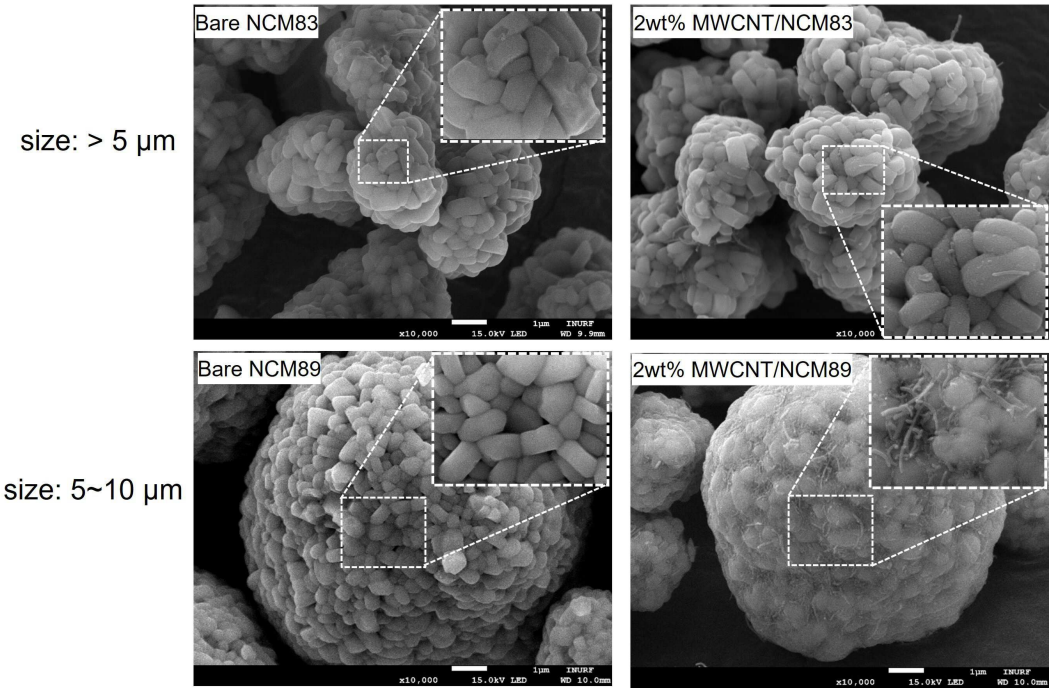
도면8


0.1 C
0.3 C
5 min
10 min
15 min
20 min
25 min
30 min
Specific Discharge Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
250
200
150
100
50
0
30
60
90
120
150
180
210

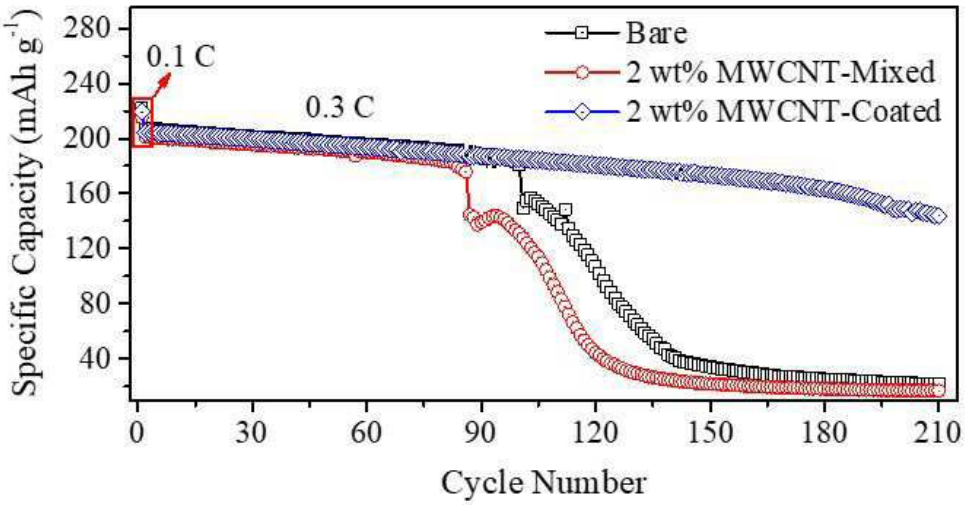
도면9


1 wt%
(104)
8.8
7.25
5.3
10 nm
2 wt%
11.8
12.3
(003)
10 nm
3 wt%
(10
16.5 nm
10 nm
5 wt%
(202)
21.0 nm
10 nm

도면10


size: > 5 μm
size: 5~10 μm
Bare NCM83
2wt% MWCNT/NCM83
Bare NCM89
2wt% MWCNT/NCM89

도면11


Specific Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
0.1 C
0.3 C
Bare
2 wt% MWCNT-Mixed
2 wt% MWCNT-Coated
280
240
200
160
120
80
40
0
30
60
90
120
150
180
210