(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월08일
(11) 등록번호 10-1936517
(24) 등록일자 2019년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01G 3/02* (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01G 3/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0091051
(22) 출원일자 2017년07월18일
심사청구일자 2017년07월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120138344 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 11 항

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
문준영
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 공대 8A동 507호
김재민
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 공대 8A동 507호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차준용

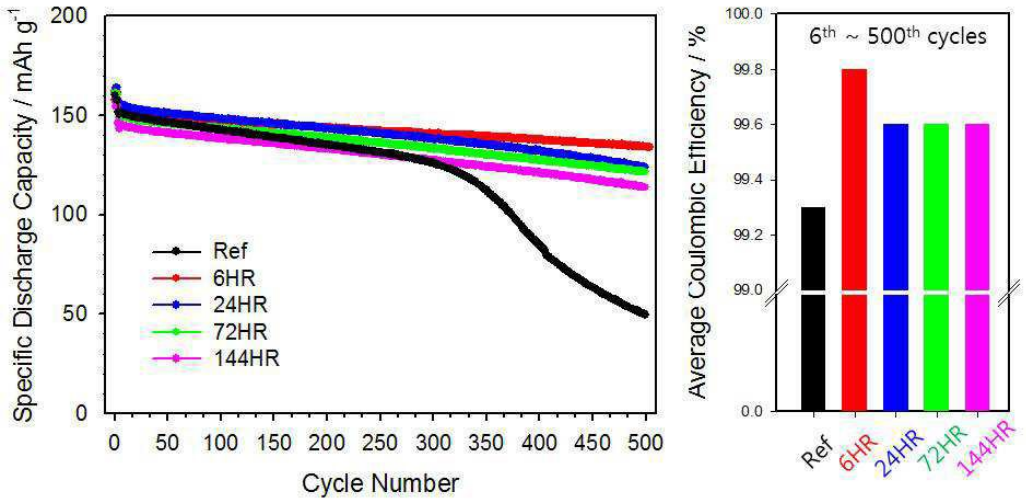
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 **간단한 교반에 의한 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법**

(57) 요 약

본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기합성된 리튬이차전지용 양극 활물질(예컨대, $LiCoO_2$)을 이종(異種)의 원소 이온(예컨대, Cu, Ti 등)을 포함한 수계 용매에 분산 및 교반(Stirring)하여 양극 활물질 구조 내 Li를 용액 내 이종 원소와 치환하여 양극 입자 표면에 매우 얇은 피막(예컨대, $CuCoO_2$)을 형성하거나 용액 내 이종 원소를 이용한 추가적인 표면 코팅층(예컨대, CuO)을 형성함으로써, 간단하고 효율적인 비(非)열처리 방식을 통해 층상 구조 양극 활물질의 구조 붕괴 및 전해액과의 부반응을 억제하여 셀의 성능을 크게 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법, 이에 따라 표면 처리된 양극 활물질, 및 이를 포함하는 양극과 고성능 리튬이차전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도8



(52) CPC특허분류
C01G 51/42 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
C01P 2004/84 (2013.01)
C01P 2006/40 (2013.01)

(72) 발명자
고낙규
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 공대 8A동 507호
정성훈
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 공대 8A동 507호
강현철
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 인천대학교 공대 8A동 507호

(56) 선행기술조사문헌
KR1020150021809 A*
KR1020100070181 A*
KR1020070066453 A*
KR1020090050724 A*
KR1020050114516 A*
KR1020160012772 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

비(非)열처리 방식에 의한 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법으로서,

층상 구조의 리튬 코발트 산화물인 리튬이차전지용 양극 활물질을 질산구리(II)($Cu(NO_3)_2$) 수용액에 분산 및 교반(Stirring)하여,

양극 활물질 구조 내의 리튬(Li)을 용액 내 구리 원소와 치환하여 양극 활물질 입자 표면에 $CuCoO_2$ 피막을 형성하는 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 $LiCoO_2$(LCO)인 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 질산구리(II)($Cu(NO_3)_2$) 수용액의 농도는 5M인 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 교반(Stirring)은 6~144시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 교반(Stirring)은 6시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 피막은 두께가 3~4nm인 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 피막은 처리 대상인 양극 활물질의 본래 중량 대비 0.01~5 wt%의 양으로 형성되는 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 피막은 스피넬-형(Spinel-like) 구조를 지니는 것을 특징으로 하는,

리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법.

청구항 15

제1항에 따라 표면 처리되어,

양극 활물질의 표면에 $CuCoO_2$ 피막이 형성된 것을 특징으로 하는,

표면 처리된 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 16

제15항에 따른 양극 활물질, 도전제, 바인더, 및 집전체를 포함하는,

리튬이차전지용 양극.

청구항 17

제16항에 따른 양극, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하는,

리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 기합성된 리튬이차전지용 양극 활물질(예컨대, $LiCoO_2$)을 이종(異種)의 원소 이온(예컨대, Cu, Ti 등)을 포함한 수계 용매에 분산 및 교반(Stirring)하여 양극 활물질 구조 내 Li를 용액 내 이종 원소와 치환하여 양극 입자 표면에 매우 얇은 피막(예컨대, $CuCoO_2$)을 형성하거나 용액 내 이종 원소를 이용한 추가적인 표면 코팅층(예컨대, CuO)을 형성함으로써, 간단하고 효율적인 비(非)열처리 방식을 통해 층상 구조 양극 활물질의 구조 붕괴 및 전해액과의 부반응을 억제하여 셀의 성능을 크게 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법, 이에 따라 표면 처리된 양극 활물질, 및 이를 포함하는 양극과 고성능 리튬이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 많은 연구자들이 환경 문제는 더 이상 우려가 아닌 지구 상 인류의 존재를 위협하는 실제 문제라고 경고하고 있다. 이러한 환경 위협 중에서도 지구 온난화는 가장 심각한 문제 중 하나로 여겨지고 있으며, 에너지 발생 및 운송을 위한 화석 연료의 연소가 지구 온난화의 주요 원인으로 지목되고 있다. 또한 최근 발생한 Fukushima 재해 및 유가 변동은 화석 연료의 사용을 대체하거나 감소시킬 수 있는 지속가능한 재생 에너지의 개발을 더욱 자극하고 있다.

[0004] 그러나, 재생 에너지 기술은 아직까지 성숙 단계에 이르지 못하여, 화석 연료에 의해 가동되는 화력 발전소를 즉시 포기하는 것은 쉬운 일이 아니다.

[0005] 따라서, 화석 연료의 연소로 인해 환경에 유해한 가스가 지속적으로 방출되고 있는 현 상황에서, 전기 자동차(EVs) 및 에너지 저장 시스템(ESSs)의 도입을 비롯한 에너지-효율적 시스템이 더욱 큰 관심을 끌고 있다.

[0006] 그러나, 재생 에너지가 대중화되더라도, 재생 에너지 발생을 위한 풍력 및 태양광과 같은 자연 전력원은 본질적으로 변동하게 되어 있는바, 에너지를 매우 안정적으로 생산하기는 쉽지 않을 것이다.

[0007] 에너지 소비자의 급격하게 변화하는 에너지 수요에 대응하기 위해서는 이러한 불규칙적인 에너지 생산 문제가 해결되어야 하며, 이를 위해 ESSs를 통한 에너지 평준화가 활용되어야 한다.

[0008] EVs 및 ESSs의 경우, 랩-톱 및 휴대폰과 같은 기존의 모바일 디바이스보다 더 큰 전력원을 관리하는바, 안정적인 대형 전력원을 구비하는 것이 매우 중요하다.

[0009] 따라서, 수백 kWh에서 MWh에 이르는 다량의 에너지를 관리하는 대형 전력원이 상당한 주목을 받고 있다.

[0010] 이러한 대형 전력원으로 몇몇 후보군이 거론되지만, 그 중에서도 합리적인 비용과 함께 고도-신뢰성의 성능을 지닌 리튬이온전지(또는 리튬이차전지; LIBs)가 가장 유력한 후보 중 하나로 여겨지고 있다.

[0011] 한편, 전술한 LIBs의 특성과 별개로, LIBs를 EVs 및 ESSs에 활용하기 위해서는 더 큰 에너지/출력 밀도 및 더 긴 사이클 수명이 구현되어야 한다.

[0013] 공간군 R3m의 층상-능면체(Layered-rhombohedral) 양극 물질, 대표적으로 $LiCoO_2$는 1992년 SONY가 LIBs를 최초 상업화한 이래 양극 물질로서 통상적으로 사용되고 있는바, 이러한 양극 물질은 실제 비용량 140 mAh g^{-1}의 두 배를 사용할 수 있는 포텐셜을 지닌다.

[0014] 그러나, 종래 LIBs의 경우 층상-능면체 양극에서 단지 절반 수준의 리튬 이온만이 에너지 변환 및 저장(즉, 충

전 및 방전)에 사용되고 있다.

[0016] $LiCoO_2$ 물질의 에너지 용량을 증가시키려면 작동 전압 범위를 늘려야 한다.

[0017] 그러나, 이처럼 작동 전압 범위를 늘리는 경우 격자 내에서 리튬 이온이 다량 방출되어 $LiCoO_2$의 층상 구조가 붕괴되고, 전해액과의 부반응이 촉진되는 문제가 발생한다.

[0019] 이를 해결하고자, AlF_3 및 Al_2O_3와 같은 무기물로 $LiCoO_2$ 표면을 코팅하는 방법이 제안된 바 있다.

[0020] 그러나, 이러한 종래의 방법은 700℃에 이르는 고온의 열처리를 요구하는바, 표면 처리에 많은 비용, 에너지 및 시간이 소요되는 문제가 있다.

[0022] 이에, 리튬이차전지용 층상 구조 양극 활물질, 특히 $LiCoO_2$에 있어서 그 구조 붕괴 및 전해액과의 부반응을 억제하여 셀의 성능을 크게 향상시킬 수 있는 간단하고 효율적인 처리 방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0024] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1629489호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0025] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 간단한 비(非)열처리 방식을 통해 리튬이차전지용 층상 구조 양극 활물질(특히, $LiCoO_2$)의 구조 붕괴 및 전해액과의 부반응을 억제하고, 이를 이용한 리튬이차전지의 사이클 특성, 속도 특성 및 에너지 밀도 등 제반 전기화학적 성능을 크게 개선할 수 있는 새로운 방법을 제공함을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0027] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은

[0028] 비(非)열처리 방식에 의한 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법으로서,

[0029] 기합성된 리튬이차전지용 양극 활물질을 이종(異種) 원소 이온을 포함한 수계 용매에 분산 및 교반(Stirring)하여,

[0030] 양극 활물질 구조 내의 리튬(Li)을 용액 내 이종 원소와 치환하여 양극 활물질 입자 표면에 치환 피막을 형성하거나, 양극 활물질 입자 표면에 이종 원소의 추가적인 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는,

[0031] 리튬이차전지용 양극 활물질의 표면 처리 방법을 제공한다.

[0033] 본 발명에 있어서, 처리 대상인 상기 양극 활물질은 층상 구조의 리튬 코발트 산화물, 전형적으로 $LiCoO_2$(LCO)일 수 있다.

[0035] 상기 이종(異種) 원소는 구리(Cu) 또는 타이타늄(Ti)일 수 있으며, 바람직하게는 전구체로서 질산구리(II)($Cu(NO_3)_2$)를 포함하는 수용액을 이용하여 코팅을 수행한다. 이때 상기 질산구리(II)($Cu(NO_3)_2$) 수용액의 농도는 5M 정도일 수 있다.

[0036] 이처럼 질산구리(II)($Cu(NO_3)_2$) 수용액을 이용한 경우, 양극 활물질 표면에는 $CuCoO_2$ 피막 또는 CuO 코팅층이 형성되며, 이들은 스피넬-형(Spinel-like) 구조를 지니고 있음을 실험을 통해 확인하였다.

[0038] 상기 교반(Stirring)은 6~144시간 동안 수행될 수 있으며, 6시간 동안 교반을 수행하는 것이 가장 바람직하다.

[0040] 또한, 상기 피막 및 코팅층은 3~4nm 정도의 매우 얇은 두께로 형성되거나, 처리 대상인 양극 활물질의 본래 중량 대비 0.01~5 wt%(예컨대, 1 wt%) 정도의 양으로 형성되는 것이 적절한 전도도를 유지하고 양극 활물질의 구

조 붕괴 및 부반응을 억제하여 사이클 특성, 속도 특성 및 에너지 밀도를 개선하는 측면에서 바람직하다.

[0042] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 방법에 따라 표면 처리되어, 양극 활물질의 표면에 이종(異種) 원소의 치환 피막 또는 추가적인 코팅층이 형성된 것을 특징으로 하는, 표면 처리된 리튬이차전지용 양극 활물질이 제공된다.

[0044] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기와 같이 표면 처리된 양극 활물질, 도전제, 바인더, 및 집전체를 포함하는 리튬이차전지용 양극;과 이러한 양극, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하는 고성능 리튬이차전지;가 제공된다.

[0045] 본 발명에 있어서, 상기 도전제, 바인더, 집전체, 분리막 및 전해질의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 채택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 도전제로 Super-P, 바인더로 PVdF 바인더 또는 SBR/CMC, 양극 집전체로 Al 포일, 분리막으로 폴리프로필렌 분리막, 전해질로 1 M $LiPF_6$ 전해액을 사용할 수 있다.

[0046] 상기 음극(반대 전극)을 구성하는 음극 활물질 또한 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니며, 리튬박, 그래파이트, 활성탄(Activated carbon), VO_2, LiV_3O_8, NASICON, LiV_2O_5 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 리튬 포일로 반대 전극인 음극을 구성할 수 있다.

발명의 효과

[0048] 본 발명은 종래의 고온 열처리 방식을 대체하여 간단하고 효율적인 비(非)열처리 방식으로 양극 활물질을 개질하여, 사이클 진행에 따른 층상 구조 양극 활물질의 구조 붕괴, 전해액과의 표면 부반응 및 분극 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0049] 그 결과, 사이클 특성, 속도 특성(특히, 고율 특성) 및 에너지 밀도 등 셀의 전기화학적 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

[0050] 아울러, 본 발명의 표면 처리 방법은 양극 활물질 고유의 구조 내지 모폴로지에 영향을 미치지 않으며, 형성된 새로운 코팅층이 리튬이차전지의 전기화학적 반응에는 참여하지 않음을 실험을 통해 구체적으로 확인하였다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 유도결합플라즈마 질량분석(ICP-MS) 결과이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따라 표면 처리된 양극 활물질의 XRD 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 표면 처리된 양극 활물질의 XRD 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 사이클 전 SEM 이미지이다.

도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 사이클 전 XPS 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 표면 처리된 양극 활물질의 사이클 전 TEM 이미지이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 셀의 1st 사이클 전압 프로파일이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 사이클 성능을 보여주는 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 장기 사이클 전압 프로파일이다.

도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 EIS 분석 결과이다.

도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 500 사이클 후 SAED 패턴이다.

도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 저장 테스트(Storage test) 전 속도 특성(Rate capability) 분석 결과이다.

도 13은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 자기-방전(Self-discharge) 테스트 결과이다.

도 14는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 500 사이클 후 SEM 이미지이다.

도 15는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 500 사이클 후 XPS 분석 결과이다.

도 16은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 저장 테스트(Storage test) 후 속도 특성(Rate capability) 분석 결과이다.

도 17은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Gr/LCO 셀의 사이클 성능을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0055] **실시예 및 비교예**

[0056] (1) LCO의 표면 개질

[0057] $LiCoO_2$(LCO)를 기 보고된 통상의 방법에 따라 합성하였다.

[0058] 상기 $LiCoO_2$(LCO)를 5M 농도의 질산구리(II)($Cu(NO_3)_2$) 수용액에 분산시키고 다양한 시간 동안 균일하게 교반하였다.

[0059] $LiCoO_2$(LCO)를 여과한 후, 추가적인 열처리 없이 실온에서 완전건조시켜 표면 처리된 리튬이차전지용 양극 활물질을 수득하였다.

[0061] (2) 양극 제작

[0062] 표면 처리된 $LiCoO_2$(LCO) 파우더, Super-P 및 PVdF(또는 SBR/CMC) 바인더를 NMP 용매에 90:5:5의 중량 비율로 혼합하여, 작동전극용 슬러리를 제조하였다.

[0063] 믹싱 머신을 이용해 슬러리를 균일하게 혼합한 후, 혼합물을 바 코터 및 닥터 블레이드에 의해 Al 포일 위에 캐스팅하였다.

[0064] 슬러리가 캐스팅된 Al 포일을 컨벡션 오븐 내에 두어 캐스팅된 슬러리에서 NMP 용매를 제거한 후, 전극 시트를 롤-프레스하여 입자간 접촉이 이루어지도록 하였다.

[0066] (3) 셀 제작

[0067] 상기 제작된 양극을 이용해 셀을 제작하였다.

[0068] 전해질은 EC 및 DEC 카보네이트의 혼합물(1:1 부피 비율) 내 1M $LiPF_6$로 구성하였다.

[0069] 리튬 포일(또는 그래파이트)을 음극으로, 폴리프로필렌을 분리막으로 이용해 아르곤이 충진된 글로브 박스 내에서 셀(2032-타입 코인 하프 셀)을 조립하였다.

[0071] 표면 처리하지 않은 순수한 $LiCoO_2$ 및 이를 이용하여 동일한 방식으로 제작한 셀을 비교예로 삼았다.

[0073] **실험예**

[0074] (1) 양극 활물질의 ICP-MS 분석 결과

[0075] 도 1은 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 유도결합플라즈마 질량분석(ICP-MS) 결과이다.

[0076] 교반시간이 증가함에 따라 구리 함량이 증가함을 확인할 수 있다.

[0078] (2) 양극 활물질의 XRD 분석 결과

[0079] 도 2 및 도 3은 실시예에 따라 표면 처리된 양극 활물질의 XRD 분석 결과이다.

[0080] 도 2에서 보듯이, 본 발명에 따른 표면 처리 후에도 LCO의 구조적 변화가 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

[0081] 한편, 도 3에서 보듯이, 5M의 고-농도 $Cu(NO_3)_2$ 수용액에서 7일의 장시간 동안 교반한 경우 구조적 변화가 관찰되었다.

[0083] (3) 양극 활물질의 사이클 전 SEM 이미지

[0084] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 사이클 전 SEM 이미지이다.

[0085] 본 발명에 따른 표면 처리 후에도 모폴로지 변화가 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

[0087] (4) 양극 활물질의 사이클 전 XPS 분석 결과

[0088] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 사이클 전 XPS 분석 결과이다.

[0089] 실시예의 경우 구리가 LCO 표면에 집중되어 있으며, 교반시간이 길수록 더 많은 구리가 존재하게 됨을 확인할 수 있다.

[0091] (5) 양극 활물질의 사이클 전 TEM 이미지

[0092] 도 6은 본 발명의 실시예에 따라 표면 처리된 양극 활물질의 사이클 전 TEM 이미지이다.

[0093] 코팅층은 스피넬과 유사한 구조를 나타내었다.

[0095] (6) 셀의 1st 사이클 전압 프로파일

[0096] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 셀의 1st 사이클 전압 프로파일이다.

[0097] <실험 조건>

[0098] * 3.5-4.4 V

[0099] * Li/LCO cell

[0100] * LCO:Super-P:PVdF = 90:5:5

[0101] * 1M $LiPF_6$ in EC/DEC 전해질

[0102] * 1C = 140 mA g^{-1}

[0103] * 0.1/0.1 C for the 1st cycle

[0104] 좌측 도면에서 보듯이, 새로운 코팅층은 전기화학적 반응에 참여하지 않음을 확인할 수 있다.

[0105] 또한, 우측에서 보듯이, 방전 용량 및 쿨롱 효율이 미처리된 양극 활물질과 동등한 수준으로 유지됨을 확인할 수 있다.

[0107] (7) Li/LCO 셀의 사이클 성능 분석 결과

[0108] 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 사이클 성능을 보여주는 그래프이다.

[0109] <실험 조건>

[0110] * Li/LCO cell

[0111] * 3.5-4.4 V

[0112] * 1C = 140 mA g^{-1}

[0113] * 1st 0.1 / 0.1 C

[0114] 2nd~3rd 0.5 / 0.2 C

[0115] 4th 0.5 / 2.0 C

[0116] 5th~∞ 2.0 / 2.0 C

[0117] 실시예의 경우, 비교예 대비 향상된 사이클 특성을 나타내었으며, 특히 6시간 교반의 경우가 가장 우수한 성능을 나타내었다.

[0119] (8) 셀의 장기 사이클 전압 프로파일

[0120] 도 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 장기 사이클 전압 프로파일이다.

[0121] <실험 조건>

[0122] * Li/LCO cell

[0123] * 3.5-4.4 V

[0124] * 1C = 140 mA g^{-1}

[0125] * 1st 0.1 / 0.1 C

[0126] 2nd~3rd 0.5 / 0.2 C

[0127] 4th 0.5 / 2.0 C

[0128] 5th~∞ 2.0 / 2.0 C

[0129] 실시예와 달리, 비교예의 경우 사이클이 진행됨에 따라 분극(Polarization) 현상이 급격하게 증가함을 확인할 수 있다.

[0131] (9) 셀의 EIS 분석 결과

[0132] 도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 EIS 분석 결과이다.

[0133] <실험 조건>

[0134] * AC amplitude of 0.5 mV

[0135] * Frequency range between 100 kHz and 0.1 Hz

[0136] * Charged state at 4.4 V

[0137] * Li/LCO cell

[0138] 실시예의 경우, 사이클이 진행됨에 따라 분극(Polarization) 현상이 효과적으로 억제됨을 확인할 수 있다.

[0140] (10) 셀의 사이클 후 SAED 패턴

[0141] 도 11은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 500 사이클 후 SAED 패턴이다.

[0142] 비교예의 경우, 500 사이클 후에 LCO 고유의 층상 구조가 붕괴되어 상 전이(Phase transition)가 발생하였다.

[0143] 반면, 실시예의 경우, 500 사이클 후에도 LCO의 상 전이(Phase transition)가 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

[0145] (11) 저장 테스트 전 셀의 속도 특성 분석 결과

[0146] 도 12는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 저장 테스트(Storage test) 전 속도 특성(Rate capability) 분석 결과이다.

[0147] <실험 조건>

[0148] * 3.5-4.4 V

[0149] * 1C = 140 mA g^{-1}

[0150] * 0.1C for the charging

[0151] 실시예와 비교예의 경우, 사이클 진행에 따라 동등한 속도 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0153] (12) 셀의 자기-방전 테스트 결과

[0154] 도 13은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 자기-방전(Self-discharge) 테스트 결과이다.

[0155] 비교예와 달리, 실시예의 경우 LCO 표면에서 부반응이 효과적으로 억제됨을 확인할 수 있다.

[0157] (13) 양극 활물질의 500 사이클 후 SEM 이미지

[0158] 도 14는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 500 사이클 후 SEM 이미지이다.

[0159] 비교예의 경우 부반응에 의해 부산물이 쌓인 반면, 실시예의 경우 부반응이 억제되어 깨끗한 LCO 표면을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0161] (14) 양극 활물질의 사이클 후 XPS 분석 결과

[0162] 도 15는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 500 사이클 후 XPS 분석 결과이다.

[0163] 비교예의 경우 부산물(LiF)이 많이 쌓여서 바인더(PVdF)의 피크가 사라졌다.

[0164] 반면, 실시예의 경우 LCO 표면에서 부반응이 억제되어 부산물이 상대적으로 적고 바인더(PVdF)의 피크 또한 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있다.

[0166] (15) 저장 테스트 후 셀의 속도 특성 분석 결과

[0167] 도 16은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Li/LCO 셀의 저장 테스트(Storage test) 후 속도 특성(Rate capability) 분석 결과이다.

[0168] <실험 조건>

[0169] * 3.5-4.4 V

[0170] * 1C = 140 mA g^{-1}

[0171] * 0.1C for the charging

[0172] 높은 전류 밀도(C-rate)에서 실시예 및 비교예는 큰 용량 차이를 보였다.

[0173] 이는, 비교예의 경우 고온에서의 저장 테스트 후 표면 부반응에 의해 부산물이 두껍게 쌓인 반면, 실시예의 경우 표면 부반응 억제에 따라 키네틱스 저항(Kinetics resistance)이 감소하여 높은 전류 밀도에서도 높은 용량을 유지하고 그 속도 특성이 크게 개선됨을 의미한다.

[0175] (16) Gr/LCO 셀의 사이클 성능 분석 결과

[0176] 도 17은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 Gr/LCO 셀의 사이클 성능을 보여주는 그래프이다.

[0177] <실험 조건>

[0178] * 3.5-4.3 V

[0179] * Gr/LCO cell

[0180] * Gr:Super-P:SBR/CMC = 90:5:5

[0181] * N/P ratio of 1.1

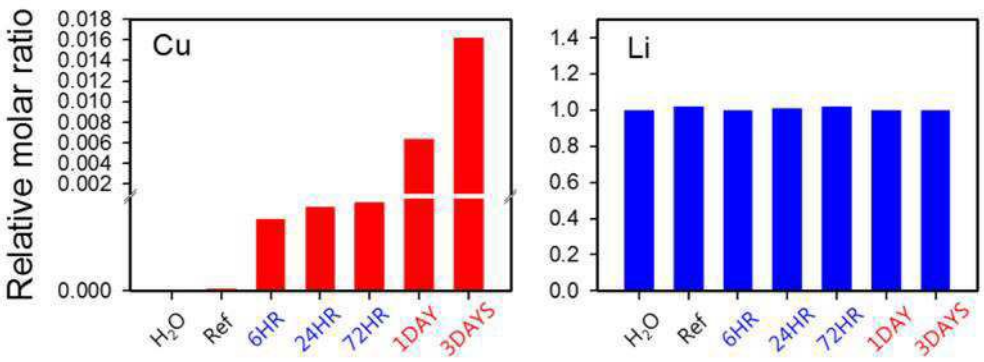
[0182] * 1 C = 140 mA g^{-1}

[0183] * 6th~1000th 2.0 / 2.0 C

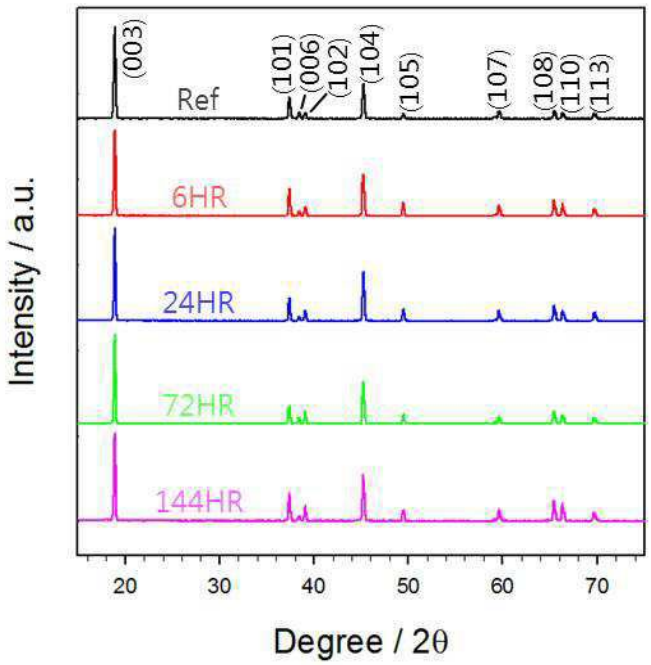
[0184] 도 17에서 보듯이, 실시예의 경우 비교예 대비 탁월한 사이클 안정성을 나타냄을 확인할 수 있다.

도면

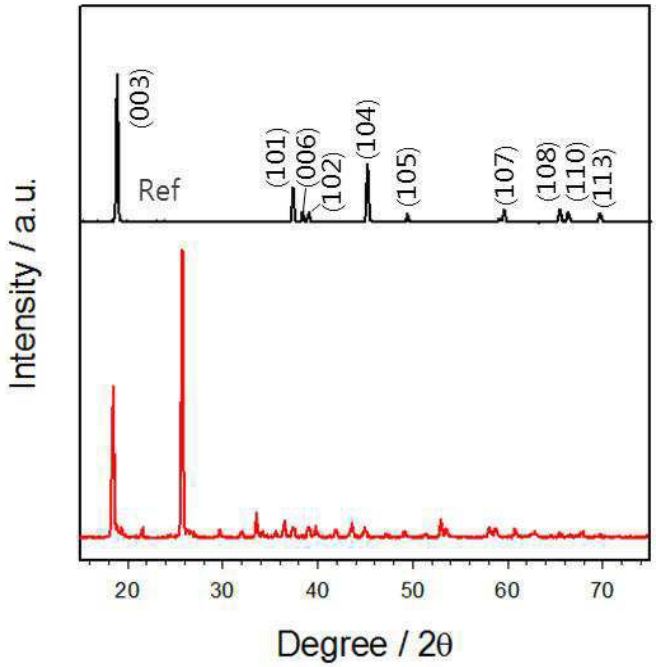
도면1



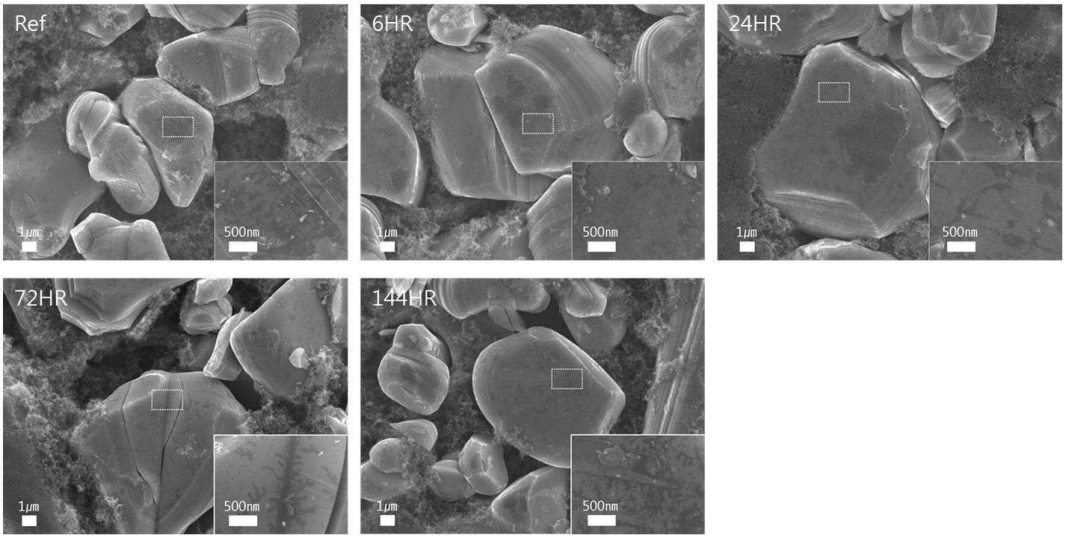
도면2


(003)
Ref
(101)
(006)
(102)
(104)
(105)
(107)
(108)
(110)
(113)
6HR
24HR
72HR
144HR
Intensity / a.u.
20
30
40
50
60
70
Degree / 2θ

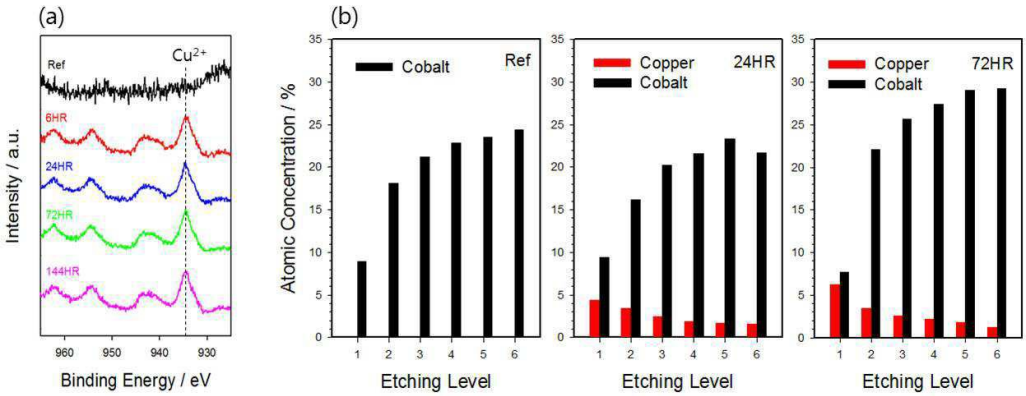
도면3


(003)
Ref
(101)
(006)
(102)
(104)
(105)
(107)
(108)
(110)
(113)
Intensity / a.u.
20
30
40
50
60
70
Degree / 2θ

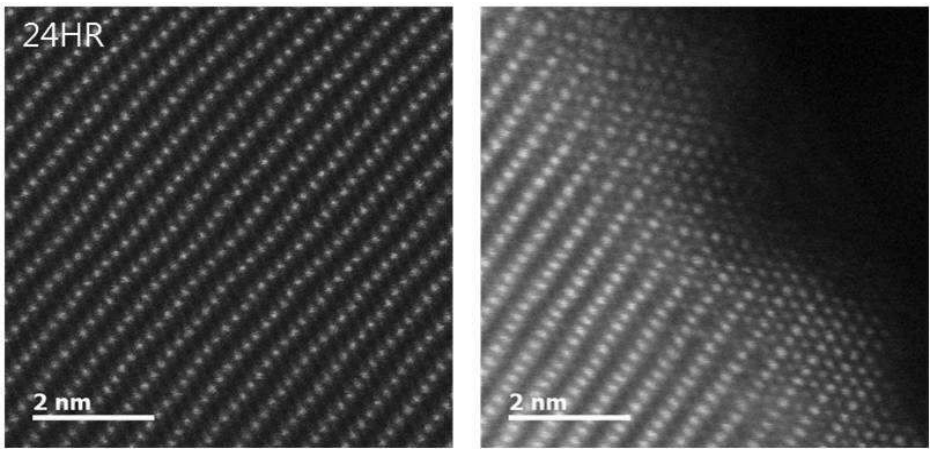
도면4


Ref
6HR
24HR
72HR
144HR
1μm
500nm

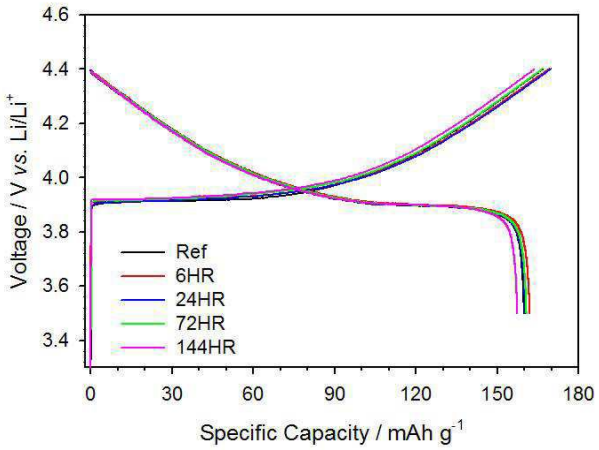
도면5


(a)
Ref
Cu2+
6HR
24HR
72HR
144HR
Intensity / a.u.
960
950
940
930
Binding Energy / eV
(b)
Cobalt
Ref
Copper
Cobalt
24HR
72HR
Atomic Concentration / %
Etching Level

도면6

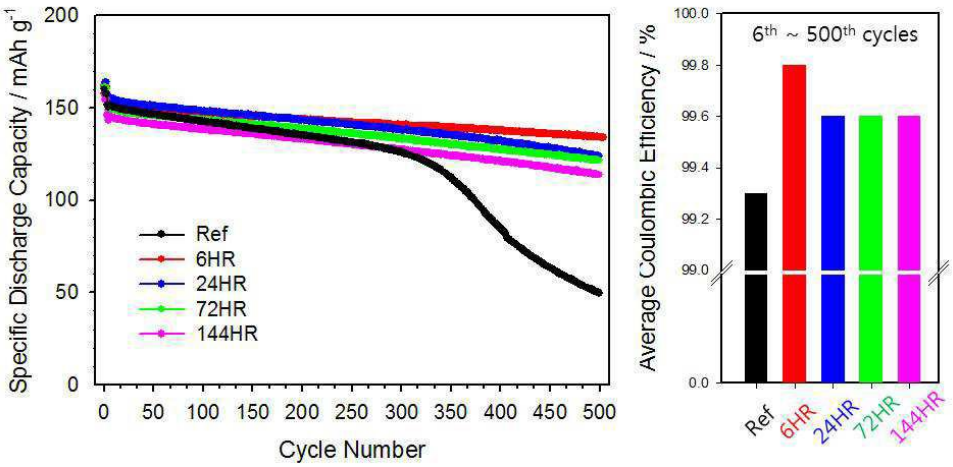

24HR
2 nm
2 nm

도면7

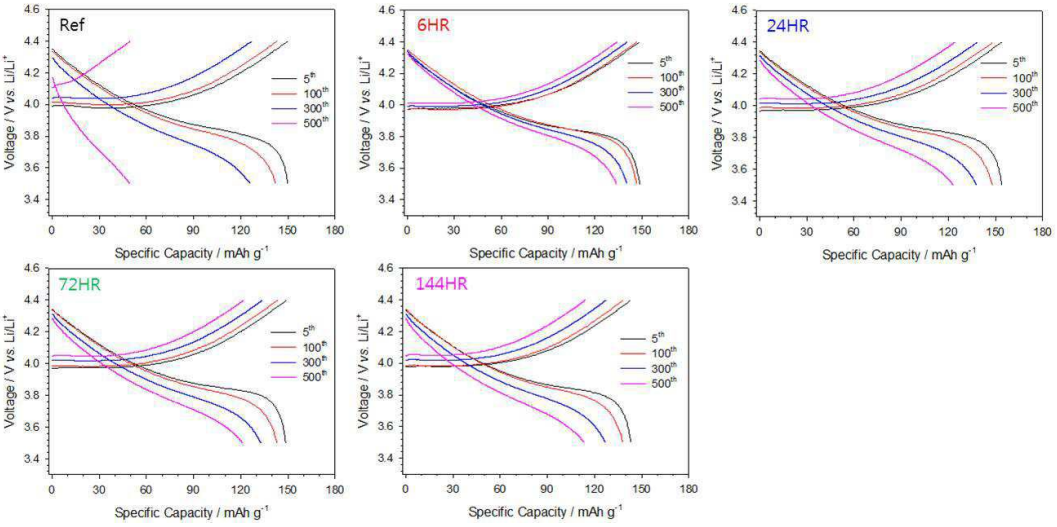


	Discharge cap. / mAh g^{-1} 1st cycle	C.E / %
Ref	159.9	95.8
6HR	162.0	95.9
24HR	160.4	94.5
72HR	160.7	96.6
144HR	157.4	96.3

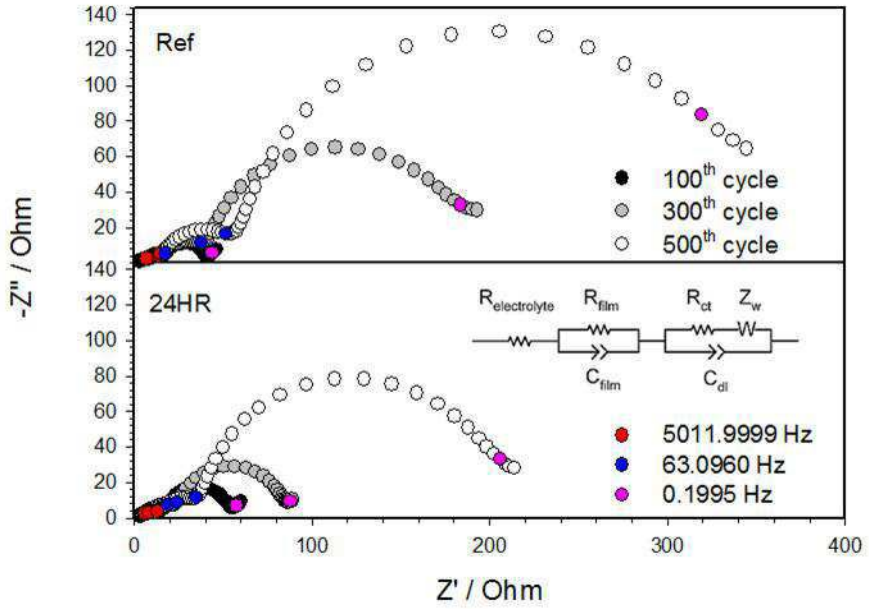
도면8



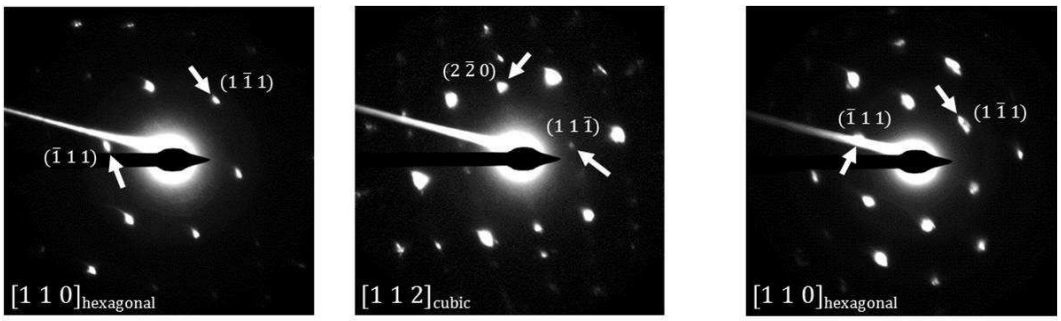
도면9



도면10



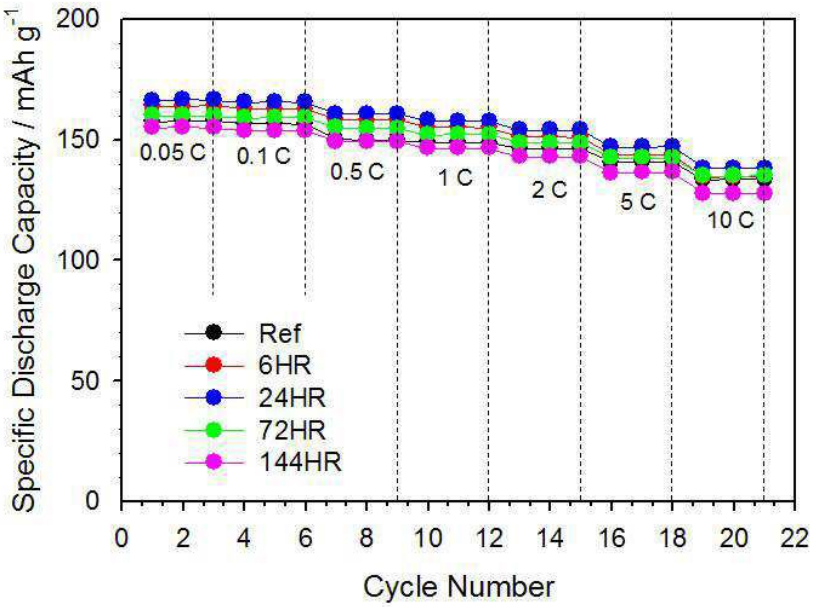
도면11



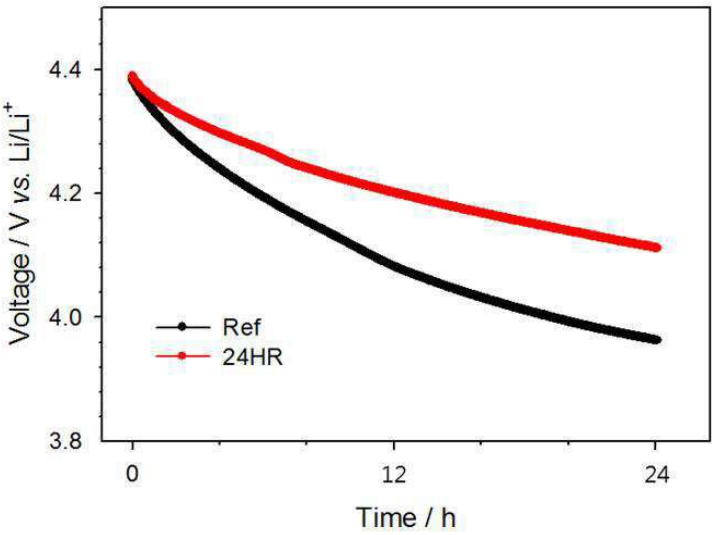
Ref after 500 cycles

24HR after 500 cycles

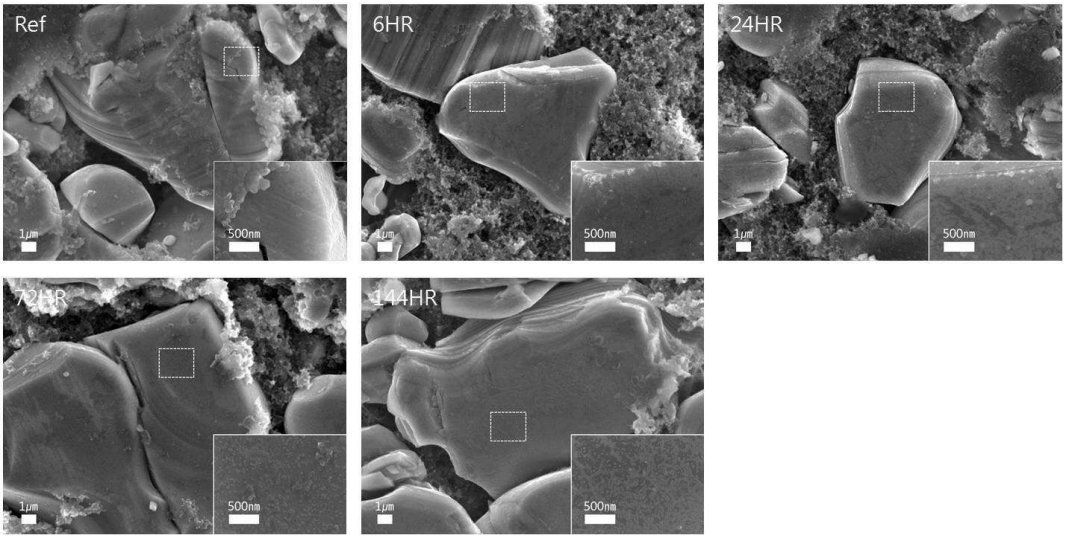
도면12


Specific Discharge Capacity / mAh g-1
200
150
100
50
0
0.05 C
0.1 C
0.5 C
1 C
2 C
5 C
10 C
Ref
6HR
24HR
72HR
144HR
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
Cycle Number

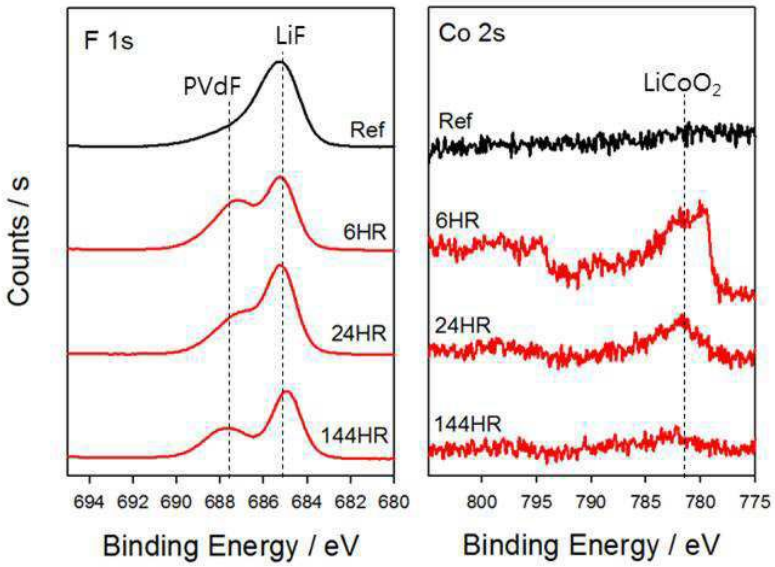
도면13


Voltage / V vs. Li/Li+
4.4
4.2
4.0
3.8
Ref
24HR
0
12
24
Time / h

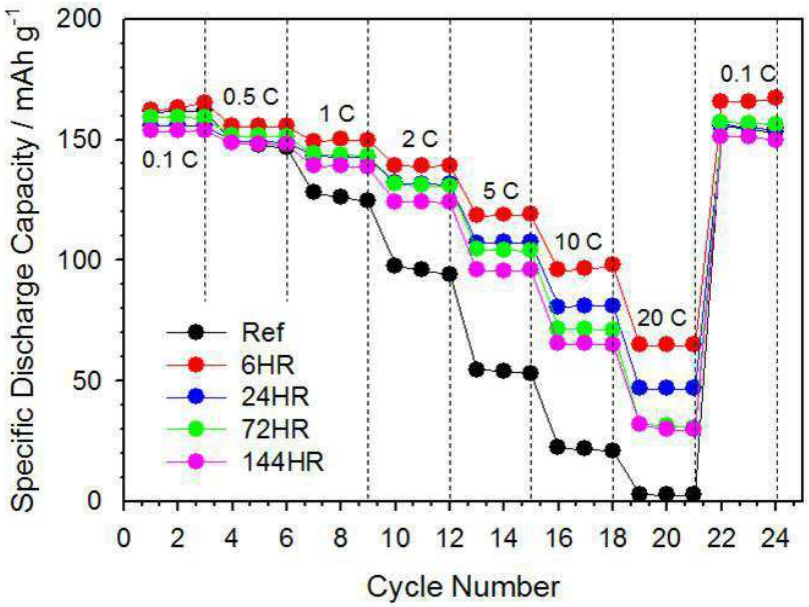
도면14


Ref
6HR
24HR
72HR
144HR
1μm
500nm

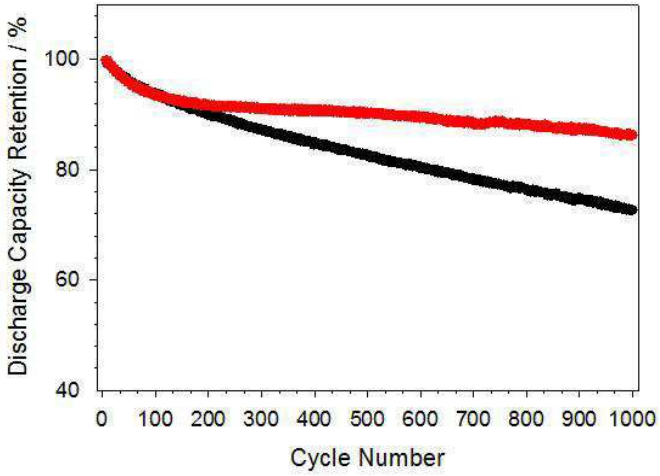
도면15


F 1s
LiF
PVdF
Ref
6HR
24HR
144HR
Counts / s
694 692 690 688 686 684 682 680
Binding Energy / eV
Co 2s
LiCoO2
Ref
6HR
24HR
144HR
800 795 790 785 780 775
Binding Energy / eV

도면16


Specific Discharge Capacity / mAh g-1
Cycle Number
0.1 C
0.5 C
1 C
2 C
5 C
10 C
20 C
0.1 C
Ref
6HR
24HR
72HR
144HR

도면17


Discharge Capacity Retention / %
Cycle Number