



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0022450
(43) 공개일자 2025년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/58 (2015.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0103505

(22) 출원일자 2023년08월08일

심사청구일자 2023년08월08일

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산광역시 남구 대학로 93(무거동)

(72) 발명자

이영일

울산광역시 남구 신북로79번길 14, 103동 703호
(무거동, 무거동롯데캐슬)

우엔테종

울산광역시 남구 신북로11번길 14, 102호 (무거동)

김지민

울산광역시 남구 삼산로 50, 1412호 (신정동)

(74) 대리인

특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 16 항

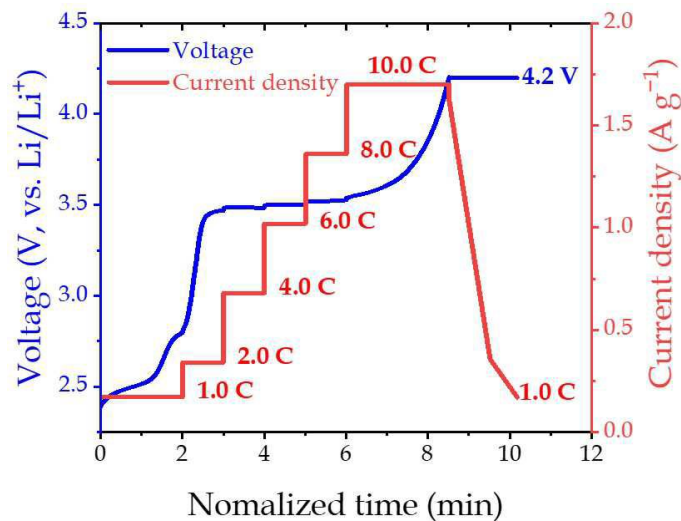
(54) 발명의 명칭 초고속 충전이 가능한 이차전지 및 이의 고속 충전 방법

(57) 요약

본 발명은 초고속 충전이 가능한 이차전지 및 이의 고속 충전 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 전극 재료로 포함하며, 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하여 평균 10분 이내로 충전이 완료되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극, 이의 설계방법, 이를 포함하는 이차전지 및 이의 고속 충전 방법을 제공한다.

본 발명에 따른 전극 재료와 상기의 초고속 충전 프로토콜을 이용하여 고속 충전이 가능한 이차전지용 전극 및 이차전지를 설계할 수 있고, 설계된 이차전지는 우수한 충전 성능, 적절한 사이클링 성능 및 안정성을 가질 수 있다.

대표도 - 도7



(52) CPC특허분류

H01M 10/44 (2013.01)
H01M 10/446 (2013.01)
H01M 4/1397 (2013.01)
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345362489
과제번호	2021R1A6A1A03038858
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	화학산업융합연구소발
기 여 율	70/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711185575
과제번호	2021R1A2C1010373
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	분광학적 이론적 연구를 통한 대용량 리튬이차전지용다가-음이온 기반 양극소재 개

발

기 여 율	25/100
과제수행기관명	울산대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358435
과제번호	2022R1A6C101C732
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(울산화학산업 전주기분석센터)
기 여 율	5/100
과제수행기관명	울산대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 전극 재료로 포함하며,

다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하여 평균 10분 이내로 충전이 완료되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드는,

1.0 C 부터 10.0 C 까지 단계적으로 전류를 증가시켜 평균 8분 이내 120 내지 130 mAh/g 의 충전 용량을 전달하는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드는,

과충전을 방지하고 완전 충전을 달성하기 위해, 컷 오프 전류가 1.0 C로 떨어질 때까지 4.2 V vs. Li/Li⁺의 최대 전압으로 충전하여 평균 2분 이내 30 내지 40 mAh/g 의 충전 용량을 전달하는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 리튬인산금속은,

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극:

[화학식 1]



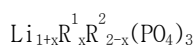
상기 화학식 1에서, M은 Fe, Mn, Co, Ni 또는 이들 금속 원소의 조합에서 선택됨.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질은 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R¹은 Al, B, Sn 및 Ge로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이고, R²는 Ti, Ge 및 Hf로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이며, 0 ≤ x < 2임.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 탄소 재료는,

수크로오스(sucrose), 글루코스(glucose), 락토오스(lactose), 아세틸렌 블랙(acetylene balck), 탄소 나노튜브, 그래핀, 옥살레이트(oxalate), 아세테이트(acetate), 카보네이트(carbonate) 및 시트르산염(citrate)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극.

청구항 7

리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 제조하는 단계;

상기 제조된 리튬인산금속을 포함한 전극을 제조하는 단계; 및

다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하는 단계;를 포함하는, 이차전지용 전극 설계 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 제조하는 단계는,

리튬인산금속 전구체로 리튬인산금속을 합성하는 단계; 및

상기 합성된 리튬인산금속에 리튬 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 재료 전구체를 혼합하여 코팅하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극 설계 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 전극을 제조하는 단계는,

상기 제조된 리튬인산금속, 도전재 및 바인더를 용매에 분산시켜 슬러리화하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극 설계 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 전극의 제1 전극;

리튬을 포함하는 제2 전극;

분리막; 및

전해질을 포함하는, 이차전지.

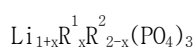
청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제1 전극은,

하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이온 전도성 고체 전해질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차전지:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R^1 은 Al, B, Sn 및 Ge로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이고, R^2 는 Ti, Ge 및 Hf 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이며, $0 \leq x < 2$ 임.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 이차전지는,

100 사이클 후에도 95% 이상의 유지율로 150 내지 160 mAh/g 의 충전 용량을 제공하며, 평균 15분 이내로 충전이 완료되는 것을 특징으로 하는, 이차전지.

청구항 13

다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드에서 단계적으로 전류를 증가시켜 충전을 개시하고 가속화하는 단계; 및

정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드에서 과충전을 방지하고 완전 충전을 달성하는 단계를 포함하는, 이차전지의 고속 충전 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 충전을 개시하고 가속화하는 단계는,

1.0 C 부터 10.0 C 까지 단계적으로 전류를 증가시켜 평균 8분 이내 120 내지 130 mAh/g 의 충전 용량 전달을 수행하는 것을 특징으로 하는, 이차전지의 고속 충전 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 과충전을 방지하고 완전 충전을 달성하는 단계는,

컷 오프 전류가 1.0 C로 떨어질 때까지 4.2 V vs. Li/Li^+ 의 최대 전압으로 충전하여 평균 2분 이내 30 내지 40 mAh/g 의 충전 용량 전달을 수행하는 것을 특징으로 하는, 이차전지의 고속 충전 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 이차전지의 고속 충전 방법은,

평균 10분 이내로 충전이 완료되는 것을 특징으로 하는, 이차전지의 고속 충전 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 및 이의 충전 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 초고속 충전이 가능한 이차전지 및 이의 초고속 충전 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리 (Li-ion battery, LIB)의 성공적인 상용화는 주로 양극재 (cathode material)의 발전에 기반하며, LiFePO_4 (LFP, 리튬인산철), LiCoO_2 (LCO, 리튬코발트산화물), 및 Ni-기반 층상 리튬금속산화물 (NCM, NCA, 등)과 같은 여러 재료들이 성공적으로 상용화되었다. 그 중에서도, 올리빈 (olivine) LFP (리튬인산철)는 값이 저렴하고 안정적이며, 안전한 소재로 인식되어 왔다.

[0003] 리튬 이온의 공급원으로서, 배터리의 에너지는 양극 (cathode)에서 어떻게 활용되는지, 특히 충·방전 중 벌크에서 입자 표면으로 또는 그 반대로 어떻게 이동하는지에 결정적으로 의존한다. 표면 개질은 높은 속도로 사이클링 하는 동안 리튬 이온(전하) 전달을 개선할 수 있기에 종래 고속 충전 어플리케이션을 위해 양극재를 변형 (modifying)하는 가장 일반적인 기술이다.

[0004] 한 전극에서 다른 전극으로의 리튬 이온의 이동은 질량 및 전하 전달이 동시에 발생하기 때문에 물리화학적 및 전기화학적 문제를 모두 가진다. 리튬 이온 전달 경로는 활물질 입자, 벌크 전해질 및 전극/전해질 계면을 통해

진행되기에 복잡하다. 게다가, 입자의 형태가 일정하지 않고 전극 전체에 입자가 균일하게 채워지지 않아 불균 일한 전자 전도 및 리튬 이온 확산이 발생한다. 이와 같이 복잡한 전극에서 리튬 이온 전도체의 존재는 전극을 통한 리튬 이온 확산을 효과적으로 조절할 것으로 예상된다.

[0005] LIB의 고속 충전은 수십 년 동안 활발한 연구 분야였다. 최적 충전 전략의 설계는 휴대용 전자기기에서 배터리 구동 전기 자동차 및 배터리 에너지 저장 시스템에 이르는 전자 장치에 매우 중요하다. 배터리 성능, 안정성 및 충전기 실용성을 유지하면서 충전 시간을 최소화하는 최적 충전 전략의 설계가 필요하다. 충전 프로토콜은 특히 짧은 충전 시간이 필요할 때, 전체 배터리 성능에 상당한 영향을 미칠 수 있다. 효과적인 고속 충전 전략은 긴 주기 수명에 걸쳐 안전하고 안정적인 충-방전 작동을 보장하기 위해 가역 특성에 미치는 악영향을 최소화해야 한다. LIB 충전 프로세스의 결정적 요소를 이해하는 것은 셀 설계와 안전하고 효과적인 고속 충전 방법 개발에 매우 중요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0918387호 (2009.09.24. 공고)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 우수한 초고속 충전 효과를 가지는 이차전지용 전극 재료 및 이를 포함한 이차전지를 제공하는 데에 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 초고속 충전 프로토콜이 수립된 이차전지용 전극 및 이를 포함한 이차전지를 제공하는 데에 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기의 초고속 충전 프로토콜을 이용한 이차전지의 고속 충전 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 전극 재료로 포함하며, 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하여 평균 10분 이내로 충전이 완료되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극을 제공한다.

[0011] 본 발명은 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 제조하는 단계; 상기 제조된 리튬인산금속을 포함한 전극을 제조하는 단계; 및 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하는 단계;를 포함하는, 이차전지용 전극 설계 방법을 제공한다.

[0012] 본 발명은 상기 전극의 제1 전극; 리튬을 포함하는 제2 전극; 분리막; 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드에서 단계적으로 전류를 증가시켜 충전을 개시하고 가속화하는 단계; 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드에서 과충전을 방지하고 완전 충전을 달성하는 단계를 포함하는, 이차전지의 고속 충전 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 전극 재료로 사용함으로써, 활물질의 리튬 이온 전도도 및 전자 전도도를 개선하고 표면 전기화학적 반응을 조절할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage,

CV) 충전 모드를 결합하여 초고속 충전 프로토콜을 수립할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따른 전극 재료와 상기의 초고속 충전 프로토콜을 이용하여 고속 충전이 가능한 이차전지용 전극 및 이차전지를 설계할 수 있다.

[0017] 본 발명에 따라 설계된 이차전지는 우수한 충전 성능, 적절한 사이클링 성능 및 안정성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 탄소와 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)로 이루어진 하이브리드 전도성 코팅을 한 올리빈 LiFePO_4 (LFP, 리튬인산철) 입자 (LFP@C_LATP)의 개략도이다.

도 2는 LFP@C_LATP 입자의 이미지로, (a) 및 (b)는 각각 LFP@C_LATP 입자의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지 및 에너지 분산형 분광분석기 (EDS) 층상 이미지, (c) 및 (d)는 각각 Fe 및 Ti의 원소 분포를 나타낸 이미지이며, (e) 및 (f)는 (b) 내지 (d)의 사각형으로 표시된 선택된 영역의 LFP@C_LATP 재료의 고분해능 투과 전자 현미경 (HR-TEM) 이미지이다.

도 3은 0.1 mV/s의 스캔 속도에서의 전류-전압 프로파일을 나타낸 것으로, (a)는 원시(pristine) LFP 및 탄소 코팅된 LFP (LFP@C), (b)는 5 wt% LATP와 혼합된 원시 LFP 및 5 wt% LATP와 혼합된 LFP@C , (c)는 LATP 코팅된 LFP (LFP@LATP) 및 탄소 및 LATP로 하이브리드 코팅된 LFP (LFP@C_LATP)의 결과이며, (c)의 삽입 그림은 2.0-3.0 V vs. Li/Li^+ 에서 LFP@LATP 및 LFP@C_LATP 의 확대된 전류-전압 프로파일이다.

도 4는 0.05 C에서 원시 LFP, 일반적인 탄소 코팅된 LFP (LFP@C), LATP 코팅된 LFP (LFP@LATP), 및 탄소-LATP 코팅된 LFP (LFP@C_LATP)의 정전류 충-방전 (Galvanostatic charge-discharge) 프로파일을 나타낸 것이다.

도 5는 충-방전 프로파일을 나타낸 것으로, (a)는 일반적인 LFP@C_LATP 및 (b)는 LFP@C 의 프로파일 그래프이며, (c)는 1.0 C에서 60.0 C 까지의 서로 다른 대칭 정전류 충전 및 방전에서 C-rate 성능을 나타낸 것이다.

도 6은 일반적인 LFP@C_LATP 의 충-방전 프로파일을 나타낸 것으로, (a)는 충전 전류가 1.0 C에서 10.0 C로 증가하고 방전 전류가 1.0 C인 비대칭 충-방전에서, (b)는 충전 전류가 1.0 C이고, 방전 전류가 1.0 C에서 10.0 C로 증가하는 비대칭 충-방전에서의 프로파일이며, (c)는 정전압 (CV) 충전 단계 동안 다양한 컷오프 전류 속도에 대한 LFP@C_LATP 의 성능을 나타낸 것으로, 셀은 4.2 V에 도달할 때까지 10.0 C에서 지속적으로 충전된 다음, 4.2 V에서 전류 속도가 미리 정해진 값으로 떨어질 때까지 CV 충전으로 전환된다. 그런 다음 셀은 1.0 C에서 방전된다.

도 7은 다단계 정전류 및 정전압 (MCC-CV) 충전 프로토콜의 일반적인 전압 및 전류 대 시간의 프로파일을 나타낸 것이다.

도 8의 (a)는 전형적인 LFP@C_LATP 의 다양한 주기 중 일부 일반적인 긴 주기의 초고속 충전 성능, (b)는 충-방전 및 (c)는 전압 및 전류 대 시간 프로파일을 나타낸 것이다.

도 9는 LFP@C_LATP 활물질 및 LATP 입자를 리튬 이온 확산 채널로서 사용한 합리적인 전극 설계의 개략도이다.

도 10은 도 9에 따라 설계된 전극의 이미지로, (a)는 SEM 이미지, (b)는 EDS 이미지, (c) 내지 (e)는 각각 Fe, Ti, 및 C의 원소 매핑이다.

도 11의 (a)는 상기 도 10의 나타난 전형적인 LFP@C_LATP 의 다양한 주기 중 일부 일반적인 긴 주기의 초고속 충전 성능, (b)는 충-방전, 및 (c)는 전압 및 전류 대 시간 프로파일을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다.

[0021] 리튬 이온 배터리의 활물질 (active material)에서 빠른 리튬 이온 확산성은 고속 충전을 위한 중요한 요소 중 하나이다. 본 발명자는 리튬 이온 고체 전해질 및 탄소를 이용하여 올리빈(olivine) LiFePO_4 (LFP, 리튬인산철) 표면을 코팅한 전극 재료를 제조하고 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하여 이차전지용 전극을 설계하였고, 이를 이용한 이차전지가 안정성과 함께 우수한 초고속 충전 성능을 가짐을 확인함으로써, 본 발명을

완성하였다.

- [0023] 본 발명은 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 포함하는 이차전지용 전극 재료를 제공한다.
- [0024] 상기 올리빈(olivine) 구조의 리튬인산금속은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0025] [화학식 1]
- [0026] LiMPO_4
- [0027] 상기 화학식 1에서, M은 Fe, Mn, Co, Ni 또는 이들 금속 원소의 조합에서 선택될 수 있으며, 바람직하게는 Fe를 포함한 LiFePO_4 (LFP, 리튬인산철)일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 올리빈 구조의 리튬인산금속은 Cr, Zr, Nb, Cu, V, Mo, Ti, Zn 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소를 더 포함할 수 있으나, 이 때 상기 원소는 3% 미만의 미량으로 포함될 수 있다.
- [0029] 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0030] [화학식 2]
- [0031] $\text{Li}_{1+x}\text{R}_x^1\text{R}_{2-x}^2(\text{PO}_4)_3$
- [0032] 상기 화학식 2에서, R^1 은 Al, B, Sn 및 Ge로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이고, R^2 는 Ti, Ge 및 Hf로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이며, $0 \leq x < 2$ 일 수 있다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 R^1 은 Al, 상기 R^2 는 Ti인, $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 일 수 있다.
- [0034] 상기 고체 전해질은 이에 제한되지 않고, 높은 리튬 이온 전도도, 안정성 및 올리빈 재료와의 호환성을 갖는 한 적용될 수 있으며, 예를 들어, 코팅용 Li-전도체로 NASICON 계 (Na super-ionic conductor) 고체 전해질을 적용할 수 있다.
- [0035] 상기 탄소 재료는 수크로오스(sucrose), 글루코스(glucose), 락토오스(lactose), 아세틸렌 블랙(acetylene balck), 탄소 나노튜브, 그래핀, 옥살레이트(oxalate), 아세테이트(acetate), 카보네이트(carbonate) 및 시트르산염(citrate)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 본 명세서에서, 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속은 하기 화학식 3으로 표현할 수 있다:
- [0038] [화학식 3]
- [0039] $\text{A} @ \alpha \text{C}_\beta \text{B}$
- [0040] A: 원시 올리빈 구조의 리튬인산금속
- [0041] B: 리튬 이온 전도성 고체 전해질
- [0042] C: 탄소 재료
- [0043] α, β : 각각 A에 대한 C 및 B의 이론 중량 백분율
- [0045] 바람직하게는, 상기 올리빈 구조의 리튬인산금속에 코팅되는 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료의 양은 상기 리튬인산금속에 대해 1 내지 10 중량% 일 수 있다.
- [0046] 이에, 상기 α, β 값은 각각 $1.0 < \alpha$ 또는 $\beta < 10.0$ 으로 표시될 수 있다.

- [0048] 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료는 동시에 또는 순차적으로 상기 리튬인산금속 표면을 코팅시킬 수 있고, 바람직하게는 상기 고체 전해질 및 탄소 재료가 동시에 코팅되어 상기 리튬인산금속 표면을 개질시킬 수 있다.
- [0049] 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료는 리튬인산금속 표면의 일부 또는 전부를 개질시킬 수 있고, 바람직하게는, 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료의 코팅은 리튬인산금속 표면에 더 낮은 표면 에너지를 가진 일부 특정 부위에서 형성될 수 있으며, 상기 리튬인산금속 표면에 직접 결합되는 형태일 수 있다.
- [0050] 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료의 코팅은 상기 리튬인산금속을 보호하며, 원치 않는 표면 반응을 억제하고 표면 전기화학적 반응을 조절함으로써 이의 전기적 특성을 개선시킬 수 있다.
- [0051] 상기 전극 재료는 양극재 또는 양극활물질일 수 있다.
- [0053] 본 발명은 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속의 제조방법은 올리빈 구조의 리튬인산금속을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 올리빈 구조의 리튬인산금속과 리튬 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 재료 전구체를 혼합하여 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 올리빈 구조의 리튬인산금속을 합성하는 단계는 리튬인산금속 전구체를 준비하여 고상 반응을 통해 합성이 수행될 수 있다.
- [0056] 상기 리튬인산금속 전구체는 용매 하에서 지르코니아 볼을 이용한 볼밀링(ball milling)으로 혼합될 수 있고, 상기 볼밀링은 200 내지 500 rpm의 회전 속도로 2 내지 5시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 혼합된 리튬인산금속 전구체는 120 내지 170℃의 온도에서 2 내지 4 시간 동안 아르곤 가스 하에서 퍼징(purged) 시킨 다음, 300 내지 400℃의 온도에서 3 내지 5 시간 동안 열처리하고, 이어서 600 내지 700℃의 온도에서 6 내지 12시간 동안 소결함으로써 리튬인산금속의 합성을 수행할 수 있다.
- [0058] 상기 올리빈 구조의 리튬인산금속을 합성하는 단계는 이러한 고상 반응 외에도 졸-겔(sol-gel)법, 공침법(coprecipitation), 수열합성(hydrothermal), 또는 용매열합성(solvothermal) 방법으로 수행될 수 있다.
- [0059] 상기 합성된 올리빈 구조의 리튬인산금속과 리튬 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 재료 전구체를 혼합하여 코팅하는 단계에서, 상기 혼합 또한 볼밀링으로 수행될 수 있으나, 이에 제한되지 않고 초음파 처리 등 공지된 기술을 통해 균질화될 수도 있다.
- [0060] 상기 코팅하는 단계는 상술한 고상 반응과 같이 수행될 수 있다.
- [0061] 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료는 상기 합성된 올리빈 구조의 리튬인산금속에 대해 1 내지 10 wt%로 코팅될 수 있고, 상기 리튬인산금속 표면의 일부 또는 전부를 코팅하여 개질할 수 있으며, 바람직하게는 상기 리튬인산금속 표면에 직접 결합되는 형태일 수 있다.
- [0062]
- [0063] 본 발명은 상기의 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 전극 재료로 포함하며, 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하여 평균 10분 이내로 충전이 완료되는 것을 특징으로 하는, 이차전지용 전극을 제공한다.
- [0064] 상기 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드는 충전 전류의 단계적 증가를 통해 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속 표면 반응을 활성화시킬 수 있으며, 이에 따라 리튬 이온 수송이 촉진될 수 있다. 표면 반응을 시작하기 위해서는 초기에 1.0 C 미만의 낮은 전류 속도가 필요하며, 이는 벌크 LFP 내의 리튬 이온 전달 속도를 크게 향상시킨다.
- [0065] 또한, 높은 전류 속도로 인해 발생하는 분극을 줄이기 위해서 다단계 정전류 충전 모드에서 충전 전류의 점진적

인 증가가 필요하다. 이에, 최대 10.0 C의 전류 속도를 사용하여 충전 프로세스를 가속화할 수 있다.

- [0066] 높은 전류 속도에서는 LATP가 전기화학적으로 덜 효과적이기에 초기 충전 전류 속도는 1.0 C 미만일 수 있고, 단, 2.0 C를 초과해서는 안 된다. 다단계 정전류 충전 모드에서 가속화된 충전 전류는 4.0 C 부터 10.0 C 까지 다양할 수 있다. 충전 전류 속도가 낮을수록 배터리를 충전하는데 더 오랜 시간이 필요하다. 그러므로 상기 다단계 정전류 충전 모드 내의 각 전류 속도별 충전 시간은 0.5분 내지 2.0분으로 다양할 수 있다.
- [0067] 상기 다단계 정전류 충전 모드는 1.0 C 부터 8.0 C 까지 단계적으로 전류를 증가시킨 후, 최대 전압 $V_{\max}$ (4.2V, vs. Li/Li^+)에 도달할 때까지 10.0 C로 충전하여 평균 8분 이내 110 내지 130 mAh/g 의 충전 용량을 가질 수 있다. 하지만 충전 전류 속도 범위는 이에 국한되지 않는다. 처음 충전 전류 속도는 1.0 C 보다 낮을 수 있으며, 마지막 충전 전류 속도는 4.0 C부터 10.0 C까지 다양할 수 있다.
- [0068] 코팅에 사용되는 고체 전해질 및 탄소 재료는 올리빈 구조의 리튬인산금속보다 상대적으로 낮은 작동 전압 범위에서 전기화학적 특성을 가져야 작동 전압 범위가 확장될 수 있다. 상기 코팅에 사용되는 고체 전해질 및 탄소 재료가 낮은 작동 전압 범위에서 전기화학적 특성을 가질 때 표면층이 쉽게 탈리됨으로써 수 있고, 그로 인해 코어부터 표면까지 리튬 이온 농도차가 용이하게 형성되어 리튬 이온 확산을 촉진시킴으로써 충전 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0070] 상기 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드는 과충전을 방지하고 완전 충전을 달성하기 위해 필요하다.
- [0071] 정전압 충전 모드는 전류가 감소함에 따라 충전 시간이 연장될 수 있다. 정전압 충전 모드의 컷오프 속도는 0.5 C 에서 2.0 C까지 다양할 수 있으며, 상기 컷오프 속도가 높으면 충전 시간을 줄일 수 있다.
- [0072] 바람직하게는, 1.0 C 컷오프 전류 속도에서 평균 2분 이내에 30 내지 40 mAh/g 의 충전 용량을 전달할 수 있다.
- [0074] 결과적으로 상기 두 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜에 의해 평균 10분 이내로 충전이 완료되는 초고속 충전 성능을 달성할 수 있다. 더불어, 상기 이차전지는 100 사이클 후에도 96% 이상의 유지율로 150 내지 160 mAh/g 의 충전 용량을 제공하며, 평균 10분 이내로 충전이 완료될 수 있다.
- [0076] 본 발명은 상기의 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 제조하는 단계; 상기 제조된 리튬인산금속을 포함한 전극을 제조하는 단계; 및 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 수립하는 단계;를 포함하는, 이차전지용 전극 설계 방법을 제공한다.
- [0077] 본 발명에 따른 이차전지용 전극 설계 방법에 있어서, 상기 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 제조하는 단계는, 리튬인산금속 전구체로 리튬인산금속을 합성하는 단계; 및 상기 합성된 리튬인산금속에 리튬 이온 전도성 고체 전해질 전구체 및 탄소 재료 전구체를 혼합하여 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0078] 이에 대응되는 부분은 상술한 내용에서 대신할 수 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 이차전지용 전극 설계 방법에 있어서, 상기 제조된 리튬인산금속을 포함한 전극을 제조하는 단계는, 상기 제조된 리튬인산금속, 도전재 및 바인더를 용매에 분산시켜 슬러리화함으로써 수행될 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 전극을 제조하는 단계는, LATP와 같은 리튬 이온 전도체를 슬러리에 더 첨가함으로써 수행될 수 있다. 전극 내 LATP 입자의 분포는 전극 내에서 리튬 이온 확산을 균질화하는 데 중요한 역할을 할 수 있으며, 특히 매우 빠른 충전 시 높은 리튬 이온 유동을 위해 필요하다.
- [0081] 상기 도전재는 전자 전도성을 강화하는 소재로, 전도성 카본블랙이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 바인더는 상기 리튬인산금속과 도전재를 잘 혼합하고 결합시킬 수 있는 소재로, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리아크릴릭엑시드(PAA) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0083] 상기 용매는 상기 리튬인산금속, 도전재 및 바인더가 고르게 분산되어 슬러리 형태로 제조될 수 있도록 하는 것

으로, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 증류수 (water)에서 선택될 수 있다.

- [0084] 상기 전극을 제조하는 단계는 상기 용매에 상기 리튬인산금속, 도전재 및 바인더를 8 : 1 : 1의 중량비로 포함함으로써 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0085] 본 발명에 따른 이차전지용 전극 설계 방법에 있어서, 상기 초고속 충전 프로토콜을 수립하는 단계는 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드를 결합함으로써 수행될 수 있다.
- [0086] 상기 다단계 정전류 충전 모드는 충전 전류의 단계적 증가를 통해 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속 표면 반응을 활성화시킬 수 있다. 이에 따라 리튬 이온 수송을 촉진시켜 충전을 진행할 수 있다. 상기 충전이 진행되는 마지막 단계에서는 최대 10.0 C의 높은 속도의 전류를 인가하여 충전을 가속화하여 매우 빠른 충전 성능을 달성할 수 있다.
- [0087] 상기 정전압 충전 모드는 과충전을 방지하고 완전 충전을 달성할 수 있다.
- [0088] 이에 대응되는 부분은 상술한 내용에서 대신할 수 있다.
- [0089] 즉, 상기 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 이용하여 전극을 제조하고 상기 초고속 충전 프로토콜을 수립함으로써, 리튬 이온 수송 능력을 향상시켜 고속 충전이 가능한 이차전지용 전극을 설계할 수 있다.
- [0091] 본 발명은 상기의 이차전지용 전극의 제1 전극, 리튬을 포함하는 제2 전극, 분리막 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.
- [0092] 상기 제1 전극은 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속의 전극 재료 외에도 도전재, 바인더 등을 더 포함할 수 있다.
- [0093] 상기 제1 전극은 상기 리튬인산금속, 도전재, 바인더 및 용매를 포함한 슬러리로부터 제조될 수 있다.
- [0094] 이에 대응되는 부분은 상술한 내용에서 대신할 수 있다.
- [0095] 상기 이차전지는 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 이온 전도성 고체 전해질을 더 포함할 수 있다:
- [0096] [화학식 2]
- [0097]
$$\text{Li}_{1+x}\text{R}^1_x\text{R}^2_{2-x}(\text{PO}_4)_3$$
- [0098] 상기 화학식 2에서, R^1 은 Al, B, Sn 및 Ge로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이고, R^2 는 Ti, Ge 및 Hf로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이며, $0 \leq x < 2$ 임.
- [0099] 바람직하게는, 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 이온 전도성 고체 전해질은 상기 제1 전극의 슬러리에 더 포함될 수 있고, 상기 이차전지는 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질을 더 포함함으로써, 리튬 이온 확산을 균질화할 수 있고, 보다 우수한 충전 용량 및 용량 유지율을 제공할 수 있다.
- [0100] 본 발명의 일 실험예에 따르면, 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질을 더 포함한 이차전지는 100 사이클 후에도 97% 이상의 유지율로 150 내지 160 mAh/g의 충전 용량을 제공하며, 평균 15분 이내, 바람직하게는 평균 10분 이내로 충전이 완료될 수 있다.
- [0101] 상기 제2 전극은 리튬 금속을 포함하는 리튬 전극일 수 있고, 상기 분리막은 다공성 폴리에틸렌 막을 사용할 수 있으며, 상기 전해질은 혼합 용매에 리튬염이 용해된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않고 당해 기술분야에 공지된 물질에서 선택될 수 있다.
- [0102] 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0104] 또한, 본 발명은 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC) 충전 모드 및 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 모드가 결합된 초고속 충전 프로토콜을 이용한 이차전지 고속 충전 방법을 제공한다.
- [0105] 본 발명에 따른 이차전지의 고속 충전 방법은 다단계 정전류 (MCC) 충전 모드에서 단계적으로 전류를 증가시켜 충전을 개시하고 속도를 높여 충전을 가속화하는 단계; 및 정전압 (CV) 충전 모드에서 과충전을 방지하고 완전

충전을 달성하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0106] 상기 충전을 개시하고 가속화하는 단계는, 단계적으로 전류를 증가시켜 이차전지의 전극 표면 반응을 활성화시킬 수 있다.
- [0107] 이 때, 상기 이차전지의 전극은 상술한 리튬 이온 전도성 고체 전해질 및 탄소 재료로 코팅하여 표면 개질된 올리빈 구조의 리튬인산금속을 포함함으로써 표면 반응 활성화를 더욱 향상시킬 수 있고, 이에 따라 표면의 탈리튬화로 인한 리튬 이온 수송이 촉진되어 충전이 개시 및 진행될 수 있다.
- [0108] 바람직하게는, 상기 충전을 개시하고 가속화하는 단계는 1.0 C 부터 8.0 C 까지 단계적으로 전류를 증가시킨 후, $V_{\max}$ (4.2 V, vs. Li/Li^+)에 도달할 때까지 10.0 C로 충전하여 평균 8분 이내 120 내지 130 mAh/g 의 충전 용량을 전달함으로써 수행될 수 있다.
- [0109] 상기 과충전을 방지하고 완전 충전을 달성하는 단계는 셀의 전류가 1.0 C 컷오프 전류 속도로 떨어질 때까지 정전압 하에서 최대 전압 ($V_{\max}$, 4.2 V, vs. Li/Li^+)로 충전하여 평균 2분 이내 30 내지 40 mAh/g 의 충전 용량을 전달함으로써 수행될 수 있다.
- [0110] 결과적으로, 상기의 이차전지 고속 충전 방법에 의해 평균 10분 이내로 충전이 완료되는 초고속 충전 성능을 달성할 수 있다.

- [0112] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0114] <실시예 1> 코팅층을 포함하는 양극재의 제조

- [0115] 코팅 물질이 코팅된 양극재의 제조 과정은 하기와 같은 순서로 진행하였다.
- [0116] (i) 올리빈 LiFePO_4 (LFP, 리튬인산철) 및 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 고체 전해질을 위한 전구체를 준비하는 단계;
- [0117] (ii) 올리빈 리튬인산철을 합성하는 단계;
- [0118] (iii) 합성된 올리빈 리튬인산철을 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 전구체 및 탄소 전구체와 혼합하는 단계;
- [0119] (iv) 상기 (iii) 단계에서 혼합된 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 및 탄소를 포함하는 코팅층으로 올리빈 리튬인산철을 합성하는 단계.

- [0121] (i) 단계의 전구체를 준비하는 단계 및 (iii)의 혼합하는 단계는 볼 밀을 통해 수행하였다. (i) 단계의 전구체를 준비하는 단계는 최종 산출물의 물분율에 따라, (iii)의 혼합하는 단계는 리튬인산철에 대해 탄소 및 LATP 전구체의 정해진 중량비에 따라 원재료들의 무게를 달아 코팅 물질을 얻었다.

- [0122] LiFePO_4 (리튬인산철) 전구체 준비를 위해 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.0%), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Junsei, 99.0%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Junsei, 99.5%) 가 출발물질로 사용되었고 (이전 출원서 참조 및 변형) $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 전구체 준비를 위해 Li_2CO_3 (Aldrich, 99.0%), $\text{AlOH}(\text{OOCCH}_3)_2$ (Aldrich, 100.0%), TiO_2 (Aldrich, 100.0%), 및 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Junsei, 99.5%)가 출발물질로 사용되었다. Sucrose (Junsei, 100%) 를 고운 입자의 형태로 갈아 탄소 공급원으로 사용하였다.

- [0123] 아세톤 (Samchun, 99.7 %) 용매에서 볼 밀링 (Pulverisette, Fritsch)에 의해 각각의 최종 산출물을 위한 원재료들이 혼합되었다. 원재료에 대한 지르코니아 볼 ($\varnothing=5$ mm, SciLab)의 질량비 (mass ratio)는 20 : 1로 하였다. 이 때, 볼밀의 회전 속도는 300 rpm이고, 볼밀은 약 3시간 동안 진행되었다.

[0125] (ii) 및 (iv)의 합성 단계는 간단하고 대량생산이 용이한 고상 반응을 사용하여 올리빈 리튬인산철 합성 및 후속 코팅 과정에 사용되었다. 전구체들을 120℃에서 3시간 동안 아르곤 가스 하, 튜브 도가니 (furnace)안에서 퍼징하였고, 이어서 370℃에서 4시간 동안 처리하였으며, 6시간 동안 670℃에서 열처리하였다.

[0126] 탄소 코팅 및 LATP 코팅의 양은 올리빈 리튬인산철 (LFP) 코어 물질에 대해 1.0 wt% 내지 10.0 wt%로 다양할 수 있고, 상기 합성 조건은 LFP@ α C- β LATP를 합성하기 위해 수행되며, 여기서 α 와 β 값은 각각 원시(pristine) LFP에 대한 탄소 및 LATP의 이론 중량 백분율에 해당한다. 하기 실험예에서는 일반적으로 원시 LFP, LFP@10.0C, LFP@10.0LATP 및 LFP@5.0C_5.0LATP가 도 3 및 4에 나타난 바와 같이 LATP의 기여도를 조사하는데 사용되었고, 그 외 특별한 중량 백분율은 따로 표기하였다.

[0128] 그 결과, 도 1에 나타난 바와 같이, 탄소 및 LATP로 구성된 하이브리드 전도성 코팅된 올리빈 리튬인산철 (LFP) 입자 (LFP@C-LATP)를 제조할 수 있다.

[0129] 리튬인산철 (LFP) 양극재에 적용된 표면 코팅은 여러 가지 기능을 수행한다. 코팅 물질은 활물질을 효과적으로 보호하고 원치 않는 표면 반응을 억제한다. 또한, 리튬인산철 (LFP) 입자 표면에 하이브리드 전자 및 리튬 이온 전도 재료로 코팅을 하면, 이러한 코팅층은 리튬 이온 전도도 및 활물질의 전자 전도도를 모두 개선하고 표면 전기화학적 반응을 조절한다. 이는 활물질의 활용도를 극대화하고 적절한 사이클링 성능을 유지하는데 필수적이다.

[0131] <실험예 1> 물리화학적 특성 분석

[0132] LFP@C-LATP 입자의 전형적인 형태를 관찰하기 위해, 에너지 분산형 분광분석기 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)가 장착된 고분해능 투과 전자 현미경 (High-resolution transmission electron microscope, HR-TEM, JEM-2100F with Cs corrector)을 사용하여 분석한 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 일반적인 LFP@C-LATP (LFP@5.0C_5.0LATP; 5.0 wt%의 C 및 5.0 wt%의 LATP) 입자는 다양한 크기로 응집되어 형성됨을 확인할 수 있다.

[0133] 도 2(b) 내지 2(d)를 참조하면, 리튬인산철 (LFP) 입자에 대한 Fe 원소의 분포와 LATP에 대한 Ti 원소의 분포를 확인할 수 있다. LATP의 Al 함량이 Ti 보다 낮기 때문에, Ti 원소로 LATP 물질을 나타내며, LFP 입자 표면 또는 큰 크기의 개별 입자로 LATP가 형성됨을 보여준다. 큰 크기의 LATP 입자의 형성은 합성 과정에서 발생할 수 있다. 고상 반응은 입자의 핵 생성, 성장 및 응집을 제어하는데 한계가 있기에, 원시(pristine) 리튬인산철 (LFP) 입자 표면에 탄소와 LATP를 균일하게 코팅하는 것은 어렵다. 탄소와 LATP는 LFP 입자 표면에 더 낮은 표면 에너지를 가진 일부 특정 부위에서 유리하게 형성될 수 있다. 또한, 작은 크기의 LATP 입자는 상대적으로 높은 온도에서 나노 크기의 거리 내에서 이동할 수 있는 충분한 운동 에너지를 획득한 후 소결하여 열역학적으로 더 안정적일 수 있다. 따라서, 일부 큰 크기의 LATP 입자의 형성은 불가피하다.

[0134] 도 2(e)를 참조하면, LFP 입자 표면의 HR-TEM 이미지는 비정질 탄소와 고 결정성 LATP의 조합을 보여준다. LFP의 (111) 격자 면에 해당하는 0.35 nm의 면간 간격은 잘 알려져 있다. HR-TEM 이미지는 또한 LFP 표면의 0.41 nm의 격자 간격을 갖는 작은 입자를 보여주며, 이는 LATP의 두 (104) 결정면 사이의 격자 간격에 해당한다. 단일 LATP 입자 및 LFP 입자 사이의 계면을 면밀히 조사하면, 그들 사이에 강한 결합이 있음을 알 수 있다 (도 2(f)). 무정형 탄소 코팅과 함께, LATP의 존재는 리튬 이온 수송을 위한 채널을 제공하는데 가장 중요하다.

[0136] <실험예 2> 전기화학적 성능 분석

[0137] 1. 전극 설계

[0138] 올리빈 물질의 전기화학적 성능을 평가하기 위해, 리튬 (Li) 금속 호일을 상대 전극으로, 에틸렌 카보네이트 (ethylene carbonate)/디메틸 카보네이트 (dimethyl carbonate) (1:1의 부피비) 내 1.0 M LiPF₆가 용해된 것을 전해질 (Panax Etec Co. Ltd, Korea)로, 및 다공성 폴리프로필렌 막을 분리막으로 하며 아르곤 (Ar) 충전된 글로브 박스에서 조립된 2032-type 코인 셀을 사용하였다. 올리빈 물질의 전극은 N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, Duksan, HPLC grade) 용매에 80.0 wt%의 상기 실시예 1에 따라 합성된 올리빈 활물질, 바인더로서 10.0 wt% 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (poly(vinylidene fluoride), Aldrich, M_w = 534,000), 도전제로서

총 10.0 wt% Super P 및 LATP를 포함하는 슬러리로부터 제조되었다. 이때, 도전재의 Super P 및 LATP의 중량비는 Super P 및 1.0 wt% 내지 9.0 wt%일 수 있으며, 이들 재료의 총 중량비는 10.0 wt%이다.

[0140] 2. 충전 프로토콜의 설계

[0141] 정전류 자동 배터리 사이클러 (WonATech WBCS 3000, Korea)를 사용하여 실온에서 다양한 전류 속도 (1.0 C = 170 mA/g) 하 2.0-4.2 V vs. Li/Li^+ 의 전압 범위에서 합성된 물질의 충-방전 성능을 테스트하였다.

[0142] 본 실험예에서는 짧은 시간 내 안정적인 전하수용을 최대화하기 위해 전극 화학을 고려한 초고속 충전 프로토콜을 제안하였다. 충전 프로토콜은 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC)와 정전압 (constant-voltage, CV) 충전이 결합하여 구성된다. MCC 충전 영역을 고려하여, 배터리 셀은 단계별로 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 및 8.0 C 에서 각 단계별로 일정 시간 동안 충전된 후, $V_{\max}$ (4.2 V, vs. Li/Li^+)에 도달할 때까지 10.0 C 에서 충전된다.

[0143] 첫 번째 충전 전류 속도는 1.0 C 보다 더 낮을 수 있고, 최종 충전 전류는 4.0 에서 10.0 C 까지 다양할 수 있다. 낮은 충전 전류 속도는 배터리를 충전하는 데 더 오랜 시간이 필요하다. 그러므로 MCC 충전 영역 내에서 각 단계에서 충전 시간은 0.5 에서 2.0 분까지 다양하다. MCC 충전 영역에서 충전 전류의 점진적인 증가는 표면 반응을 시작하여 벌크 LFP 내에서 리튬 이온 수송 속도를 향상시키기 위해 필요하다. 그런 다음 높은 충전 전류를 적용하여 충전을 가속화해 초고속 충전 성능을 달성할 수 있다. CV 충전 단계는 과충전을 방지하고 완충을 달성하기 위해 필요하다. CV의 컷오프 충전 속도는 0.5 에서 2.0 C까지 다양하다. 하지만, 전류가 감소함에 따라 충전 시간이 길어지기에, 충전 시간을 줄이려면 높은 컷오프 CV 충전 속도가 필요하다.

[0145] 3. 분석결과

[0146] 도 3에 나타난 바와 같이, 서로 다른 리튬인산철 (LFP) 기반의 양극재에 대하여 0.1 mV/s 스캔 속도에서의 전류-전압 프로파일을 살펴보면, 이들 물질 사이의 가장 결정적인 차이점은 LATP만 코팅된 LFP (LFP@LATP) 및 하이브리드 탄소 및 LATP가 함께 코팅된 LFP (LFP@C_LATP)에 대해, 2.0-3.0 V vs. Li/Li^+ 의 저전압 영역에서 추가적인 가역적 환원 및 산화 피크가 존재한다는 점 (도 3(c))이며, 이는 LATP로부터 리튬 이온의 삽입/추출에 기인할 수 있다. 이러한 피크는 원시 LFP와 탄소만 코팅된 LFP (LFP@C) (도 3(a))에 대해 관찰되지 않으며, 원시 LFP와 LFP@C 를 5.0 wt% LATP와 기계적으로 혼합하여 제조된 복합 양극재 (cathode) (도 3(b))에 대해서도 관찰되지 않았다.

[0147] LATP의 기여는 리튬인산철 (LFP) 입자 표면에 형성될 때 관찰될 수 있다. 또한, LATP로 인한 저전압 영역 (2.0-3.0 V vs. Li/Li^+)의 피크는 LATP가 코팅된 활물질이 LATP가 코팅되지 않은 활물질보다 상대적으로 더 낮은 전압 영역에서 전기화학적으로 활성화될 수 있다. 이에 따라, 충전 중 리튬 이온은 초기 단계에 입자 표면에서 추출되기 시작하고, 이어 코어 LFP 물질에서 외부 층까지 연속적이고 균일한 추출이 촉진될 수 있다. 또한, 방전 중 리튬 이온 삽입은 LATP-LFP 계면에서 리튬 이온 농축 영역의 형성에 의해 조절 및 완화될 수 있다.

[0148] 도 3에 나타난 바와 같이, 탄소 코팅이 있는 샘플의 경우, 피크의 폭이 좁아지며 전압 피크 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 우수한 용량 (capacity) 및 사이클링 안정성 (cycling stability)을 달성하기 위하여 탄소 코팅이 필요하고 탄소 및 LATP 사이의 균형이 최적화되어야 함을 나타낸다.

[0150] 원시 (pristine) 리튬인산철 (LFP), 탄소만 코팅된 LFP (LFP@C), LATP만 코팅된 LFP (LFP@LATP), 및 탄소와 LATP가 모두 코팅된 LFP (LFP@C_LATP)의 0.05 C에서의 정전류 충-방전 (Galvanostatic charge-discharge) 프로파일을 나타낸 도 4를 참조하면, LFP는 평탄한 충-방전 전압 고원을 갖는 2상 전기화학적 반응을 하는 것으로 잘 알려져 있다. 이와 같은 반응은 모든 물질에 대해 관찰됨을 확인할 수 있다.

[0151] 코팅 물질이 없는 원시 LFP는 130 mAh/g 의 방전 용량을 제공하는 반면, 탄소 코팅한 LFP@C 의 경우 전반적인 성능이 개선되어 150.9 mAh/g 의 방전 용량을 제공하며, LFP@LATP 의 경우 143.1 mAh/g 의 방전 용량을 제공한다. LATP 코팅은 LFP 입자 표면에 LATP가 직접 형성되어 안정적이고 전도성 있는 계면을 생성할 때 LATP의 기여가

관찰될 수 있다.

- [0152] LATP로 또는 LATP에서의 리튬 이온의 추출/삽입은 LATP로 코팅된 샘플 (LFP@LATP 및 LFP@C-LATP)에서 관찰될 수 있고, 원시 LFP 및 LFP@C 물질에서는 볼 수 없다. LFP@LATP는 상대적으로 더 낮은 전압에서 전기화학적으로 시작되고 LATP에 의해 기여되는 추가 충전 및 방전 용량을 보유한다는 장점이 있지만, LFP@LATP는 전압 안정기가 덜 안정적인 LFP@C 보다 더 낮은 용량을 제공한다. 이러한 관찰은 올리빈 LFP 물질의 입자 표면에서 전하의 이동을 조절하기 위해 올리빈 LFP 물질이 탄소 코팅에 의해 보호되어야 하는 필요성을 설명할 수 있다.
- [0153] 160.5 mAh/g 의 최대 방전 용량은 LFP@C-LATP 물질에서 달성될 수 있다. 탄소 및 LATP로 이루어진 코팅층은 LFP 양극재의 전기화학적 특성을 큰 폭으로 개선하기 위해 필요하다. 실제 합성 절차 및 시스템에 따라 세심한 최적화가 이루어져야 한다.
- [0155] 탄소와 LATP가 함께 코팅된 LFP(LFP@C-LATP)는 모든 C-rate에서 다른 물질과 비교하여 최고의 성능을 나타낸다. 일반적인 LFP@C-LATP (LFP@5.0C_7.5LATP; 5.0 wt%의 C 및 7.5 wt%의 LATP) 및 LFP@C (LFP@5.0C; 5.0 wt%의 C)의 충-방전 프로파일과 C-rate 성능을 보여주는 도 5를 참조하면, 충-방전 프로파일은 전류 속도가 증가함에 따라 예상되는 용량 감소 및 충-방전 전압 차이의 증가를 보여주지만, LFP@C-LATP 물질에 대해 더 안정적인 충전 및 방전 전압을 관찰할 수 있다. LFP@C-LATP의 충-방전 전압 차이는 LFP@C의 충-방전 전압 차이보다 더 작으며, 이는 특히 높은 C-rate에서 LFP@C-LATP 물질에 대한 더 나은 가역적 전기화학 반응을 나타낸다.
- [0156] LFP@C는 10.0 C 에서 108.1 mAh/g의 충전 용량 및 106.9 mAh/g의 방전 용량을 제공한다. LFP@C-LATP는 동일한 전류 속도에서 135.8 mAh/g의 우수한 충전 용량 및 135.4 mAh/g의 우수한 방전 용량을 제공할 수 있다. 이와 같이, LFP@C-LATP의 충전 및 방전 용량은 LFP (170 mAh/g)의 이론적인 용량의 ~80%이며, LFP@C 보다 ~1.26배 더 높다. LFP@C-LATP는 10.0 C에서 각각 4.85 및 4.78 분 내에 충전 및 방전될 수 있고, 이는 이론적 시간의 ~80%에 해당한다. 게다가, 60.0 C에서 90.7 mAh/g의 충전 용량 및 89.0 mAh/g의 방전 용량을 달성할 수 있다. LATP의 기여는 높은 충전 전류 속도에서 덜 효과적이지만, 60.0 C의 방전 속도에서 여전히 감지할 수 있다.
- [0158] 일반적인 LFP@C-LATP (LFP@5.0C_7.5LATP; 5.0 wt%의 C 및 7.5 wt%의 LATP) 물질의 고속 충전 및 방전의 특성을 확인하기 위해, 비대칭 정전류 충-방전 프로토콜을 실험한 결과, 도 6(a) 및 6(b)를 참조하면, 충전 전류를 1.0 C 에서 10.0 C로 증가시킨 다음 방전 속도를 1.0 C로 일정하게 하면, 충전 용량이 감소하므로 이후의 방전 용량 또한 감소한다. 그러나, 1.0 C의 일정한 방전 속도는 낮은 영역에서 초기 충전 전압을 유지하는데 도움이 되어, 매우 높은 충전 속도에서도 LATP의 전기화학적 성능을 유지할 수 있다. 셀이 1.0 C에서 일정하게 충전된 다음 1.0 C 에서 10.0 C로 다른 전류 속도로 방전하면, 충전 전류는 보존되나, 방전 속도에 따라 충전 용량이 감소한다. 게다가, 초기 충전 전압이 증가하고 충전 고원(plateaus)이 변동하는데, 이는 방전 프로세서가 충전 프로세서보다 더 느림을 나타내므로, 배터리 성능에 영향을 미치는 핵심 요소이다. 충전 프로세서를 고려할 때, 저전압 영역에서 활성화되는 표면 반응은 활물질의 활용도를 극대화하고 적절한 사이클 성능을 유지하는 데 관건이 될 것으로 보인다. 그러므로, 활물질을 개시하기 위해 충전 시작시 낮은 전류 속도가 권장된다. 그런 다음, 높은 충전 전류 속도를 적용하여 충전 프로세서를 가속화할 수 있다.
- [0160] 정전류 (constant-current, CC) 및 정전압 (constant-voltage, CV) 프로토콜은 배터리 충전에 사용되는 가장 일반적인 충전 전략이다. 낮은 상태의 충전에서 CC 충전의 조합 후 개방 회로 전압 제한에서 CV 충전은 가장 일반적인 충전 전략이다. CC-CV 충전은 구현이 쉽고 효율적인 충전을 제공하기 때문에 표준 방법으로 종종 언급되어 왔다.
- [0161] CV 단계는 과충전을 방지하고 완전 충전을 달성하기 위해 필요하나, 전류가 감소함에 따라 충전 시간이 길어진다. 도 6(c)를 참조하면, 셀은 10.0 C에서 약 4.8분 이내에 138.0 mAh/g의 CC 충전 용량을 일관되게 제공한다. 그 후, 0.1 C에서 1.0 C로 컷오프 전류 속도에 대한 CV 충전에 의해 약 30.1 mAh/g의 용량을 달성할 수 있다. CV 충전 시간은 1.3분 (1.0 C cutoff)에서 7.7분 (0.05 C cutoff)으로 증가하여, 총 충전 시간이 6.2분 (10.0 C CC 및 1.0 C cutoff CV)에서 12.5분 (10.0 C CC 및 0.05 C cutoff CV)으로 증가한다. 낮은 컷오프 전류 (0.1 C 미만)는 신호 감지가 더 어려워져 필요한 충전 시간이 더 많이 변동한다. 2.0 C의 더 높은 컷오프 충전 전류는 매우 짧은 시간 (0.85분)에 이 값으로 떨어지며, 약 11.0 mAh/g의 더 낮은 CV 충전 용량을 초래한다.

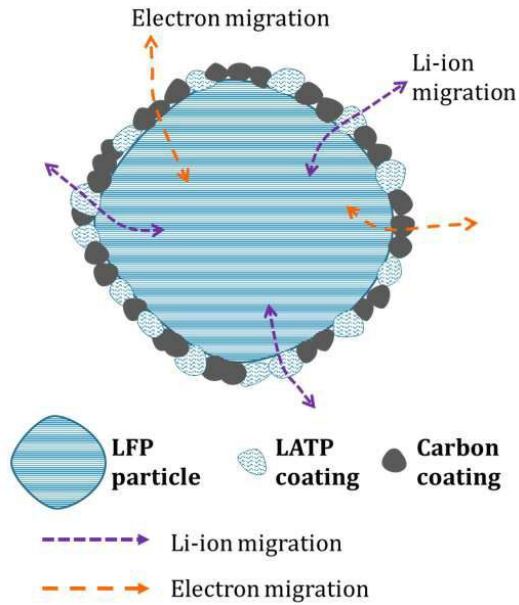
- [0163] 도 7에 나타난 바와 같이, LFP@C_LATP 전극 물질의 특성을 고려하여 매우 빠른, 초고속 충전 프로토콜이 채택되었다.
- [0164] 이 프로토콜은 전류가 단계적으로 증가하는 다단계 정전류 (multistep constant-current, MCC)와 정전압 (constant-voltage, CV) 충전 프로그램으로 구성된다. 본 실험에서 배터리 셀은 1.0 C에서 2분, 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 C에서 1분 동안 각 단계에서 점진적으로 충전된 다음, 10.0 C에서 $V_{\max}$ (4.2 V, vs. Li/Li^+)에 도달할 때까지 충전되었다. 셀은 전류가 1.0 C로 떨어질 때까지 CV 하에서 $V_{\max}$ 로 충전되었다. 마지막으로 셀은 1.0 C에서 방전되었다.
- [0166] 전술한 충-방전 프로토콜에 따라 LFP@C_LATP (LFP@10C_7.5LATP; 10.0 wt%의 C 및 7.5 wt%의 LATP) 물질의 초고속 충전 성능을 보여주는 도 8을 참조하면, 상기 LFP@C_LATP 물질은 약 8.0 분의 평균 충전 시간 내에 121.4 mAh/g의 평균 MCC 충전 용량을 안정적으로 전달할 수 있다. 1.9분 동안 CV 충전으로 제공되는 약 32.4 mAh/g의 추가 충전 용량으로, LFP@C_LATP는 평균 153.8 mAh/g의 충전 용량을 제공하며 100 사이클 이후 96.0%를 유지한다. 평균 총 충전 시간은 10분 미만이다. 또한, 이는 1.0 C에서 평균 129.0 mAh/g의 방전 용량을 제공하며, 100 사이클 후에는 93.0%를 유지한다.
- [0167] 다양한 사이클에 대한 전형적인 충·방전 (도 8(b)) 및 전류-전압 대 시간 (도 8(c)) 프로파일은 여러 사이클에 걸쳐 상당히 동일한 성능을 보여주며 100 사이클 후에 약간의 성능 저하를 보여주었다.
- [0169] 도 9를 참조하면, 본 발명의 일 실험예에 따른 전극은 입자의 형태가 균일하지 않고, 입자가 균일하게 채워지지 않아 전극 전체에 불균일한 전자 밀도 및 리튬 이온 확산이 발생하기 때문에 전극 구조가 복잡하다. 리튬 이온 전도체의 존재는 불균일한 전극 전체에 걸쳐 리튬 이온 확산을 효과적으로 조절할 것으로 예상된다.
- [0170] 전극은 상기 LFP@C_LATP (LFP@10C_7.5LATP; 10.0 wt%의 C 및 7.5 wt%의 LATP) 물질에 LATP가 추가되어 구성되었다. LATP 입자가 첨가된 전극은 80wt% LFP@C_LATP 활물질, 7 wt% Super P, 3 wt% LATP 및 10 wt% 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같이 슬러리 구성 요소를 수정하여 준비되었다.
- [0171] 도 10을 참조하면, Fe 및 C의 존재는 LFP 및 주요 전도성 탄소에 대한 우수한 분포를 나타내고, Ti 분포는 전극 내 LATP 입자의 존재를 나타낸다. 전극 내 전자 전도성 및 리튬 이온 확산성을 개선하는 것은 고성능 LIB의 개발에 중요한 역할을 한다.
- [0173] 도 11은 전술된 충·방전 프로토콜에 따라 도 9 및 도 10에 도시된 바와 같이 전극에 특성화된 초고속 충전 성능을 보여준다.
- [0174] 시연된 전극은 100 사이클 동안 평균 10.4분 내 97.0%의 유지율로 159.0 mAh/g의 평균 총 전하를 일정하게 전달할 수 있다. 짧은 시간 동안 높은 용량을 달성하는 데 중요하고 전극의 안정성을 반영하는 MCC 충전을 고려할 때, 변형된 전극은 평균 8.1 분 내 123.5 mAh/g의 평균 MCC 충전 용량을 전달할 수 있다. 방전 용량 측면에서, 10.0 wt%의 C 및 7.5 wt%의 LATP가 코팅된 LFP@C_LATP 물질에 LATP를 첨가한 전극은 98.0%의 유지율로 평균 133.7 mAh/g 방전 용량을 가진다.
- [0175] 도 11을 참조하면, 50회 이상 사이클 후 동일한 충-방전 프로파일을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 100 사이클 후 10.0 C 충전 영역 내에서 약간의 열화를 가지나 여전히 전극이 우수한 성능을 보이는 것을 확인할 수 있다. LATP가 첨가되지 않은 LFP@C_LATP 전극과 비교하면, LATP 입자가 첨가된 LFP@C_LATP 전극은 우수한 결과 (도 8)를 제공한다. LATP가 높은 전류 속도에서 매우 낮은 용량을 갖기에, 이러한 개선은 단순히 첨가된 LATP의 충전 및 방전 용량 때문이 아니다. LATP는 특히 초고속 충전 동안 높은 리튬 이온 유동에 대해 전극 내 리튬 이온 확산을 균질화하는 데 중요한 역할을 할 수 있으므로, 초고속 충전 성능 동안 우수한 용량 및 용량 유지를 제공한다.

[0177]

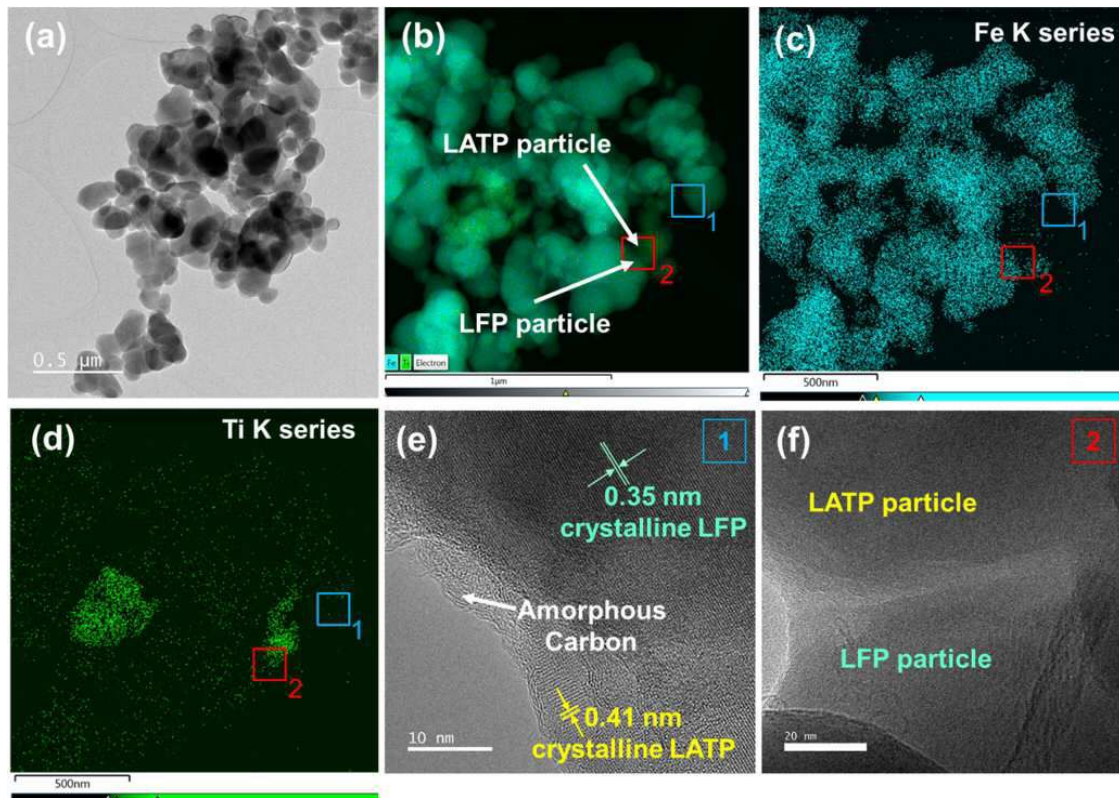
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 즉, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다.

도면

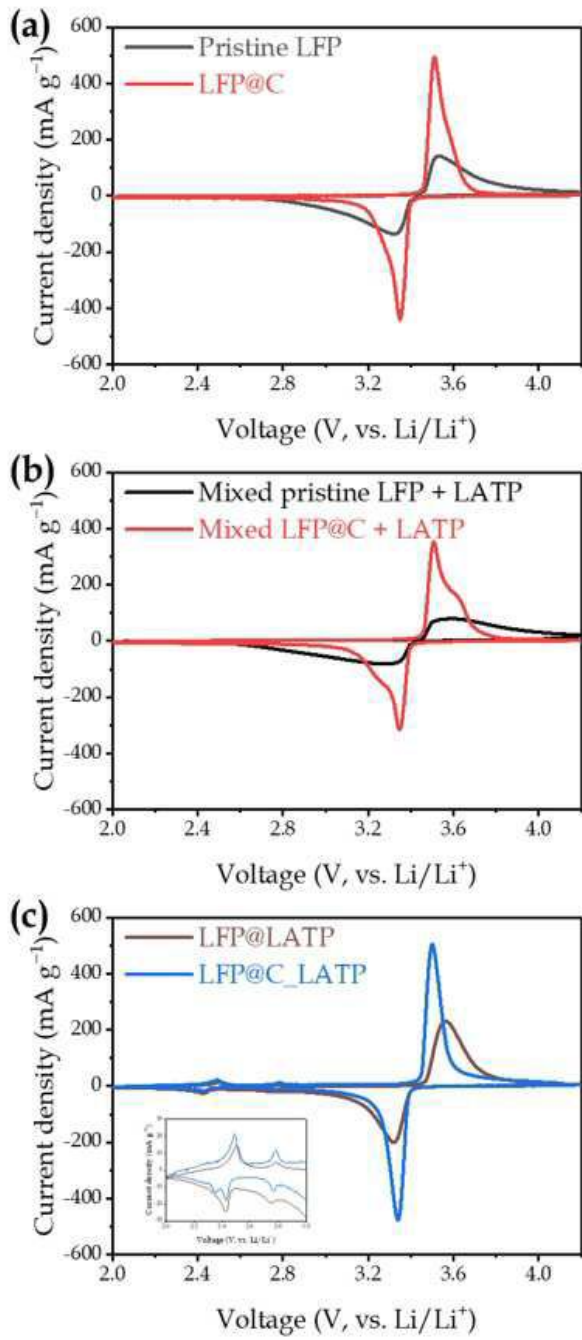
도면1



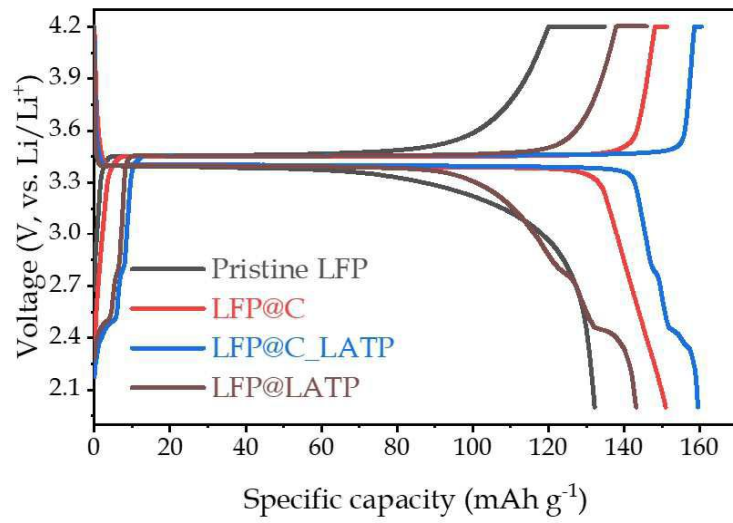
도면2



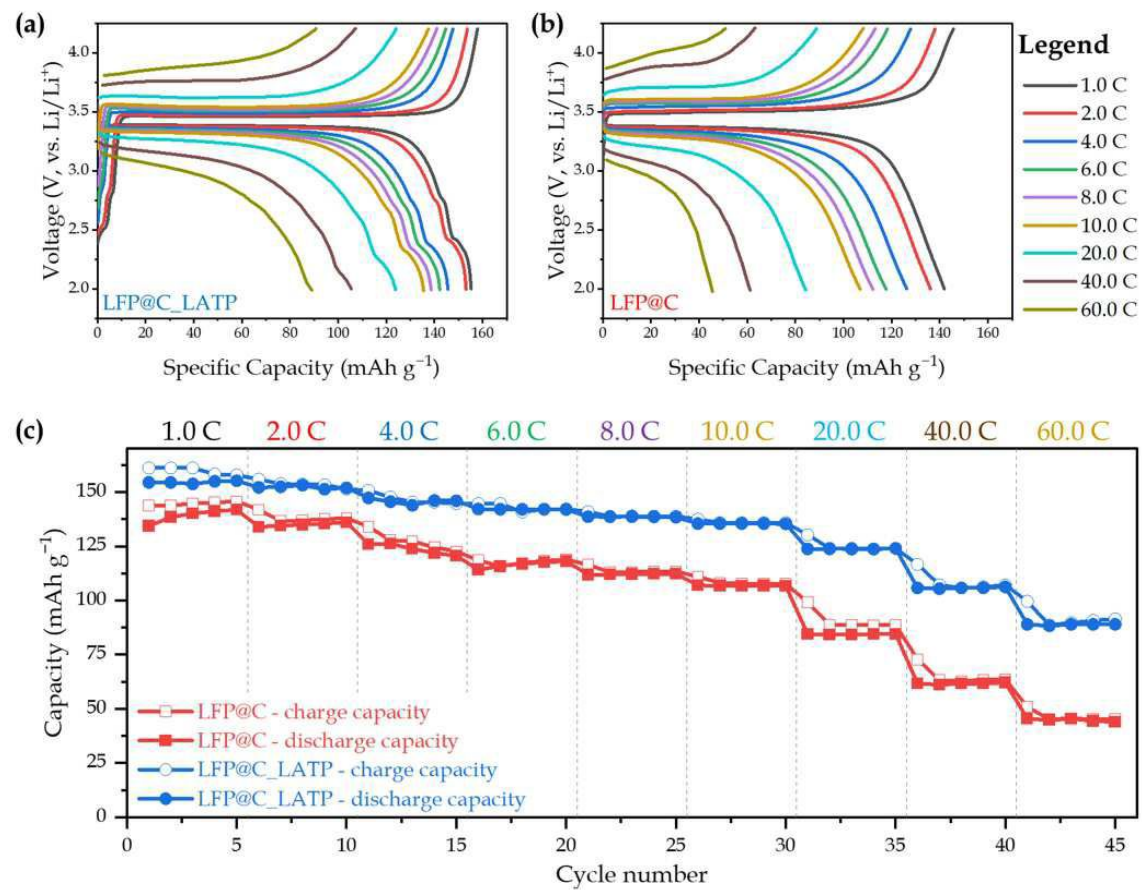
도면3



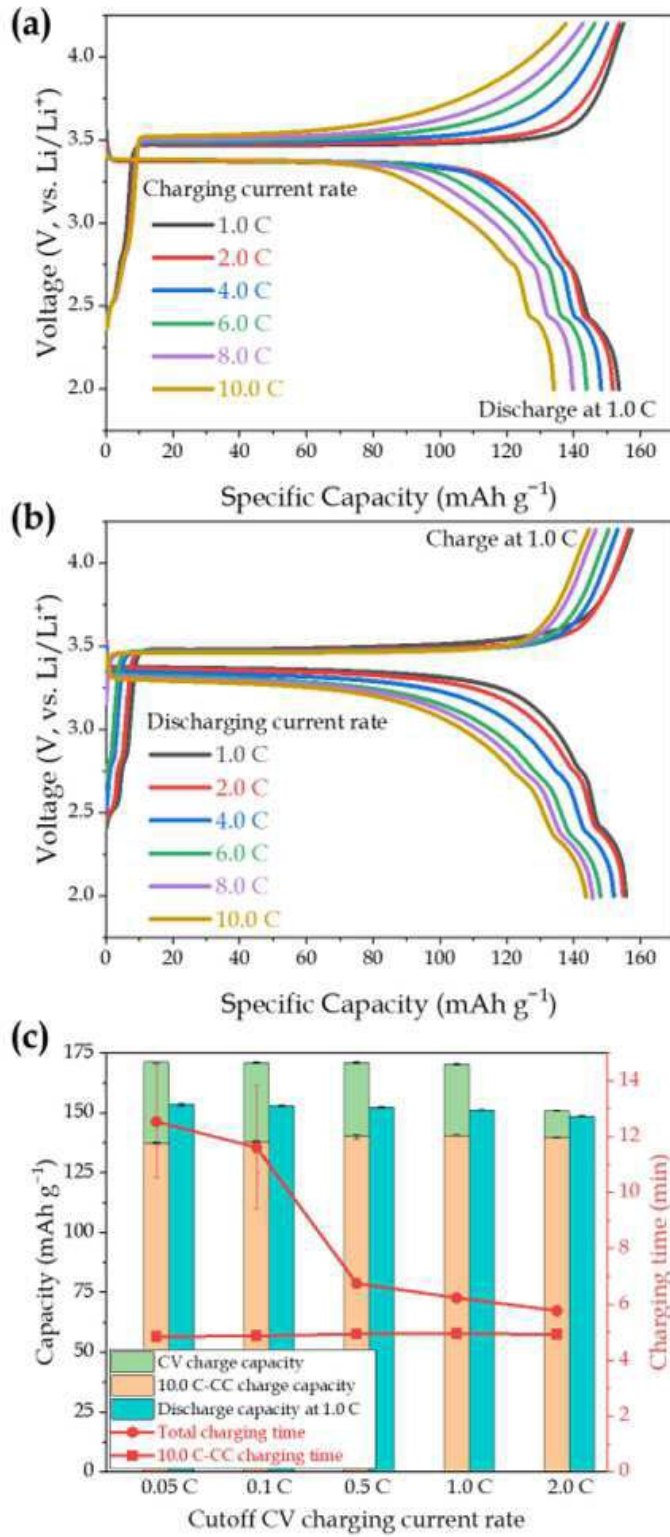
도면4



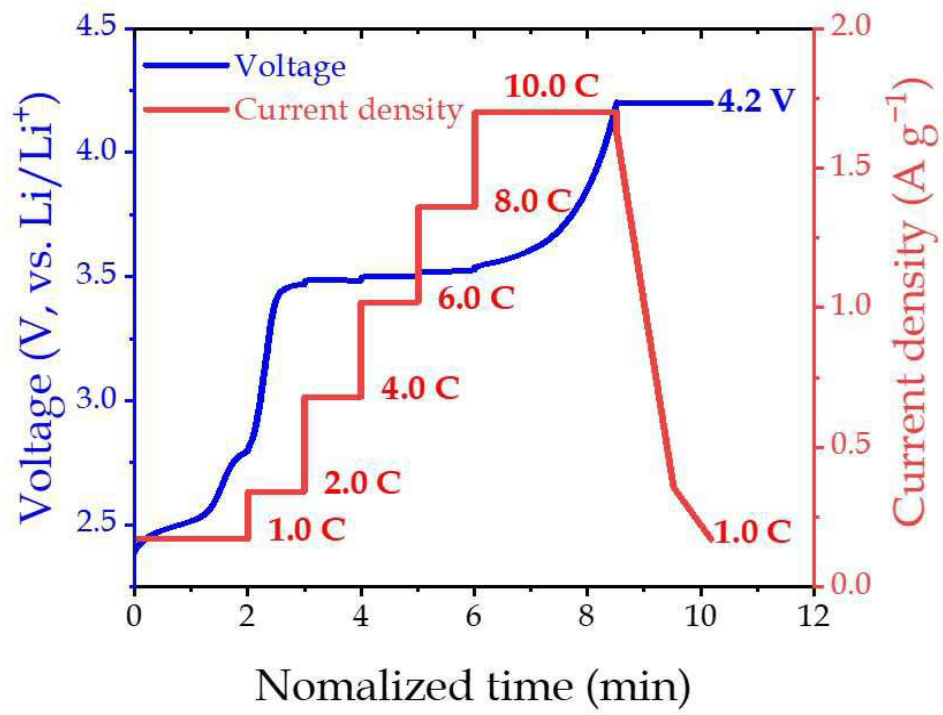
도면5



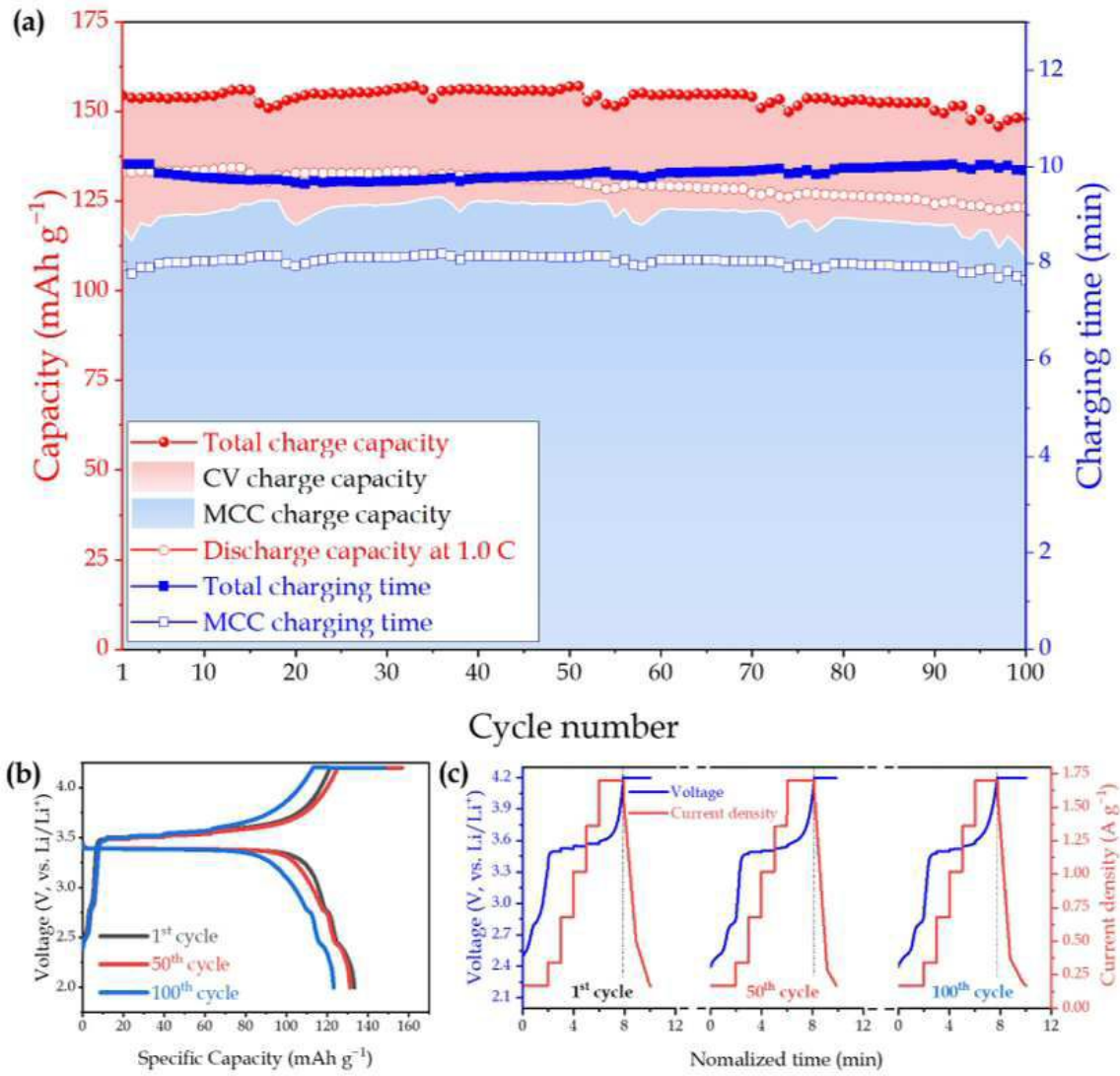
도면6



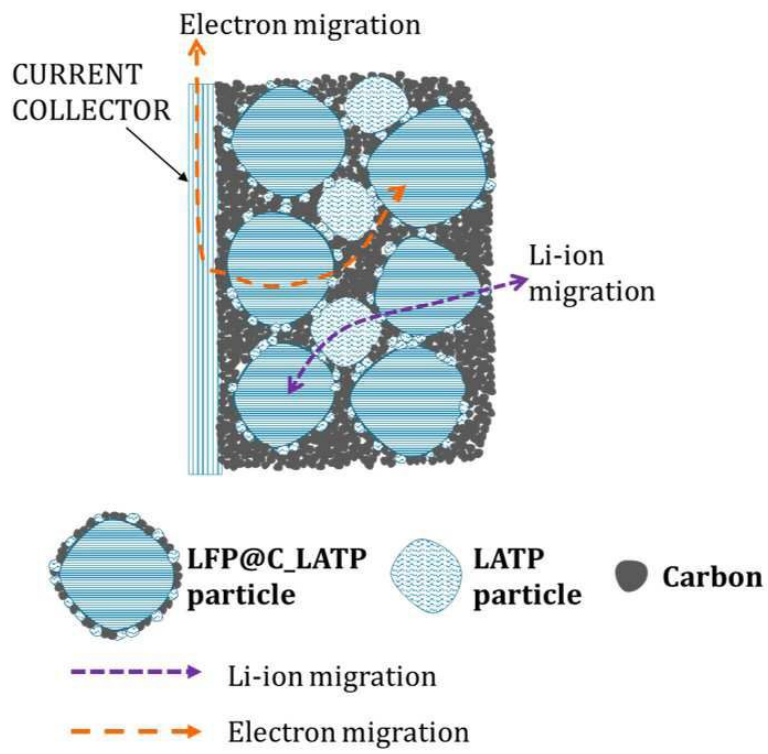
도면7



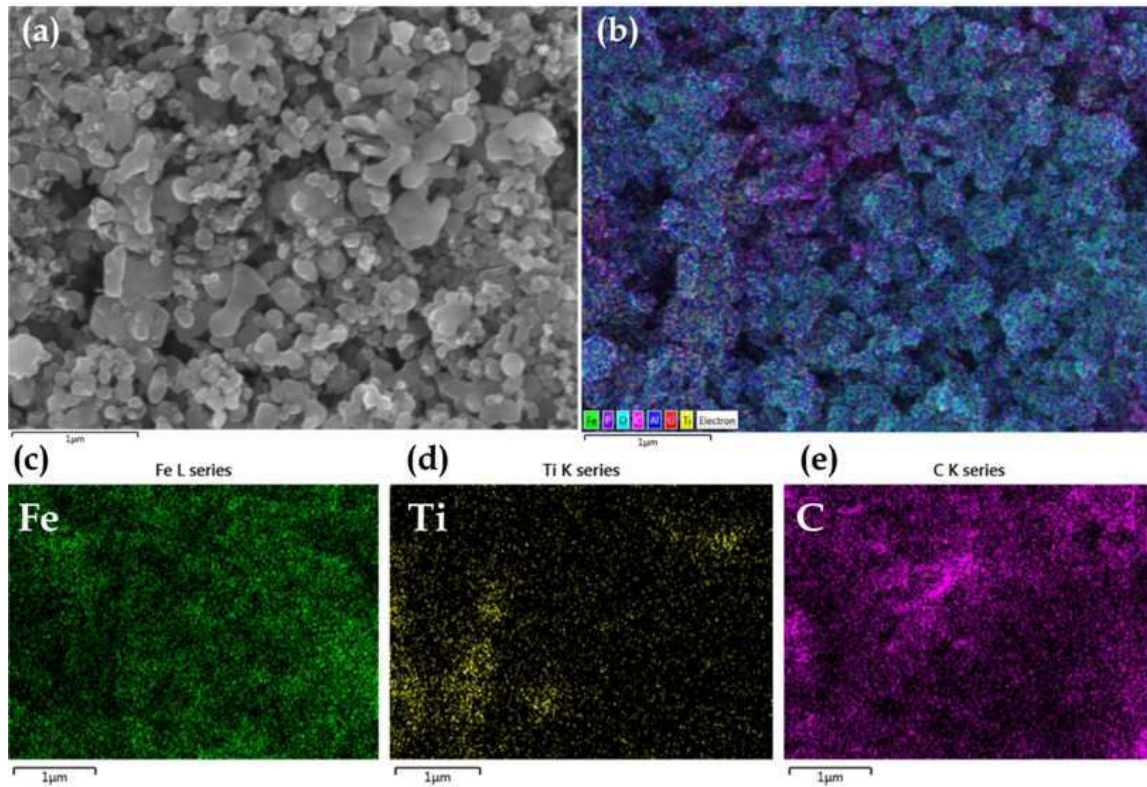
도면8



도면9



도면10



도면11

