(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0142508
(43) 공개일자 2015년12월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0071558
(22) 출원일자 2014년06월12일
심사청구일자 2014년06월12일

(71) 출원인
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
이창우
경기도 용인시 기흥구 흥덕4로16번길 20,301호(영덕동)
카디르벨라유탐 프라산나
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 경희대학교 공과대학 화학공학과 (서천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
송인호, 민영준, 최관락

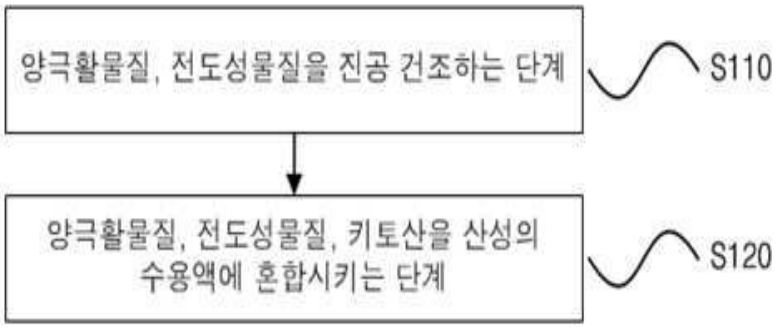
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 친환경적이고 비용을 절감하면서 이차전지의 전극특성을 개선하기 위하여 양극활물질을 전도성물질을 진공 건조하는 단계 및 산성의 수용액에 상기 일정비율의 양극활물질, 전도성물질, 바인더물질을 혼합시키는 단계를 포함하되, 상기 바인더물질은 키토산인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

조용남

서울특별시 광진구 구의강변로 11, 6동 1107호 (자양동, 한양아파트)

이원종

경기도 성남시 분당구 분당로263번길 13, 615동 1703호 (서현동, 효자촌대우아파트)

티루벤가담 수부라즈

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 공과대학 화학공학과 (서천동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

이차전지용 전극을 제조하는 방법으로서,

산성의 수용액에 일정비율의 양극활물질, 도전재, 바인더물질을 혼합시키는 단계를 포함하되,

상기 바인더물질은 키토산인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 키토산은 고형분의 전체중량 대비 4 내지 6 중량 퍼센트 범위인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은 층상, 스피넬, 올리빈 구조 중 최소 한가지 이상의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산성의 수용액은 아세트산, 아스코르브산, 폼산, L- 글루탐산, 염산 및 젖산 중에 선택되는 수용액인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 산의 함량은 0.4 중량 퍼센트 내지 0.6 중량 퍼센트인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 6

양극활물질, 전도성물질, 바인더물질을 산성의 수용액에 혼합시킨 조성물을 전극 조성물로 포함하되,

상기 바인더 물질은 키토산인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 바인더 물질은 고형분의 전체중량 대비 4 내지 6 중량 퍼센트인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 산성의 수용액은 아세트산, 아스코르브산, 폼산, L- 글루탐산, 염산 및 젖산 중에 선택되는 수용액이며,

상기 산의 함량은 0.4 중량% 내지 0.6 중량%인 이차전지용 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지용 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 고성능 고에너지 밀도를 가진 저장소자로서 운송수단, 환경, 컴퓨터, 원거리 통신 장비에 있어서의 에너지 저장소자로서 중요한 역할을 하고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재되어 전기적으로 절연시키는 세퍼레이터로 구성되며, 양극과 음극에는 각각의 활물질 층이 형성된다.

[0004] 종래기술에 따르면, 리튬 이차전지의 양극은 양극활물질, 도전재(conductive agent) 및 바인더(Binder)를 용매인 NMP(N-methyl pyrrolidone)에 일정비로 혼합하여 슬러리로 만든 후 일련의 공정을 거쳐 제조하게 된다.

[0005] 종래기술의 바인더로 이용되는 물질인 폴리비닐리덴디플루오라이드 고분자(polyvinylidene difluoride, PVDF)는 전기화학적으로 안정하다는 장점과 함께 널리 사용되고 있지만 매우 높은 제조 단가가 요구되는 문제점이 있다.

[0006] 더불어, 상기한 전극제조용 슬러리를 만들기 위해 범용적으로 사용하고 있는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와 같은 유기용매는 매우 비싸고 유독하여 환경 친화적이지 못한 문제점도 있다.

선행기술문헌

[0007] 한국공개특허공보 제10-2009-0108955호 (발명의 명칭: 키토산 첨가에 의한 탄소 코팅된 리튬 이차전지용 양극활물질 전극재료의 제조방법)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 이러한 상기한 문제점들을 해결하기 위한 것으로 환경 친화적이고 안전한 제조 공정 하에서 구현할 수 있는 이차전지용 전극 및 이의 제조방법을 제안하고자 한다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 경제적이고 전기화학적 성능이 개선된 이차전지용 전극 및 이의 제조방법 을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 산성의 수용액에 일정비율의 양극활물질, 도전재, 바인더물질을 혼합시키는 단계를 포함하되, 상기 바인더물질은 키토산인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극 제조방법을 제공한다.

[0011] 이차전지용 전극 제조방법에 있어서, 상기 키토산은 고형분의 전체중량 대비 4 내지 6 중량 퍼센트 범위인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0012] 이차전지용 전극 제조방법에 있어서, 상기 양극활물질은 층상, 스피넬, 올리빈 구조 중 최소 한가지 이상의 구조를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0013] 이차전지용 전극 제조방법에 있어서, 상기 산성의 수용액은 아세트산, 아스코르브산, 폼산, L- 글루탐산, 염산

및 젖산 중에 중 선택되는 수용액인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0014] 이차전지용 전극 제조방법에 있어서, 상기 산의 함량은 0.4 중량 퍼센트 내지 0.6 중량 퍼센트인 것을 특징할 수 있다.

[0015] 상기한 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극활물질, 전도성물질, 바인더물질을 산성의 수용액에 혼합시킨 조성물을 전극 조성물로 포함하되, 상기 바인더 물질은 키토산인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극을 제공한다.

[0016] 이차전지용 전극에 있어서, 상기 산성의 수용액은 아세트산, 아스코르브산, 폼산, L- 글루탐산, 염산 및 젖산 중에 중 선택되는 수용액이며, 상기 산의 함량은 0.4 중량% 내지 0.6 중량%인 것을 특징으로 할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따르면, 키토산 및 수용성 용매를 이용함으로써 환경 친화적인 이차전지용 전극을 제조할 수 있는 장점이 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 따르면 키토산을 포함한 바인더를 사용하여 전극 구성 물질들과의 결착 성능이 뛰어나면서, 전극의 제조 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 키토산을 바인더로 이용한 전극제조 방법의 순서도이다.

도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 키토산의 화학구조를 나타낸 도면이다.

도 3는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 아세트산 농도에 따른 전극의 사진들이다.

도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더와 종래기술에 따른 바인더로 제조된 슬러리의 점성도를 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 LiFePO4전극의 XRD 패턴과 종래기술에 따른 LiFePO4전극의 XRD 패턴그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예(c와 d)에 따라 제조된 LiFePO4전극의 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 결과와 종래기술(a와 b)에 따른 LiFePO4전극의 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 바인더와 종래기술에 따라 제조된 바인더의 접착력 테스트 그래프를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극과 종래기술에 따른 특정시간 간격에 근거하여 얻어진 EIS와 저항 증가율을 나타낸 그래프이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극과 종래기술에 따른 LiFePO4전극의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다.

도 10는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라 제조된 전극과 종래기술에 따른 LiFePO4양극의 충방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라 제조된 전극과 종래기술에 따른 LiFePO4전극의 dQ/dV 곡선이다.

도 12은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라 제조된 전극과 종래기술에 따른 실온에서 바인더를 사용했을 때 전극의 율속 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0021] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 본 발명은 기존에 리튬 이차전지에 이용되는 바인더 물질인 PVDF, SBR (styrene butadiene rubber), CMC

(carboxymethyl cellulose)를 키토산으로 대체하여 종래의 바인더 물질이 가진 환경에 미치는 영향을 개선하고, 전극의 결착성능 문제를 해결하고자 하는 기술이다.

[0023] 더 나아가, 키토산을 이용한 바인더를 사용함으로써, 리튬 이차전지가 방전전압이 낮아 출력특성이 떨어지는 문제점과 전자 전도도가 낮고 리튬이온 확산 속도가 느린 문제점을 개선한 발명이다.

[0024] 이하, 도면을 참조하여 종래기술과 리튬 이차전지의 양극 제조방법과 비교하여 본 발명의 종래기술과의 차이점 및 개선점을 상세히 설명한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 키토산을 바인더로 이용한 전극제조 방법의 순서도이다.

[0026] 도 1을 참조하면, 양극활물질, 도전재를 진공 건조하고((단계110), 양극활물질, 도전재, 키토산을 산성의 수용성 용액에서 혼합한다 (단계120).

[0027] 양극활물질은 Li을 포함한 금속산화물로 전지의 용량(에너지밀도)를 결정하는 소재로 층상형 구조의 LiCoO2, LiNiO2, LiNixCoyMnzO2 스피넬 구조의 LiMn2O4, 올리빈 구조의 LiFePO4 등이 이용될 수 있다.

[0028] 바람직하게, 양극활물질은 LiFePO4일 수 있으며, LiFePO4는 층상계 양극 활물질과는 달리 매우 안정적인 구조를 가지고 있으며 강한 P-O 고유결합에 의한 유도효과에 의해 Fe-O-P 결합에서 Fe-O 결합의 세기가 감소되며 Fe3+/Fe4+ 이온화 경향이 높아져서 전압이 증가한다.

[0029] 도전재(conductive agent)는 양극에서 전기화학 반응으로 생성된 전자의 이동을 위해서 이용되는 물질이다.

[0030] 일반적으로 리튬 이차전지에서 도전재는 슈퍼피(super P), 카본블랙, 케첸블랙, 아세틸렌블랙, 카본 나노 튜브, 카본 파이버, 그라파이트, 그라파이트 파이버, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등을 사용할 수 있다.

[0031] 바람직하게, 도전재는 슈퍼피(super P)일 수 있다.

[0032] 바인더는 충분한 양의 양극활물질을 집전체에 결착시키거나, 양극활물질 간의 강한 결착을 통해 용량이 큰 전지를 얻는데 기여하는 물질이며, 더 나아가, 이차전지가 충방전을 반복함으로써 활물질의 체적 변동 등에 의해 결착력이 저하를 해결할 수 있는 물질이다.

[0033] 단계 120에서는 양극활물질, 전도성물질, 키토산을 산성의 용액에 혼합시킨다.

[0034] 본 발명에서는 기존의 바인더 물질을 키토산으로 대체한다.

[0035] 도 2은 본 발명의 일 실시예에 따른 키토산의 화학구조를 나타낸 도면이다.

[0036] 도 2를 참조하면, 키토산은 D-Glucosamine(2‐amino-2-deoxy‐D‐ glucose)의 β-(1→ 4)중합체로, 많은 양의 아미노(amino)와 하이드록시기(hydroxyl groups) 를 포함하고 있다.

[0037] 또한, 키토산 성분에 포함된 아미노기의 질소(nitrogen)는 이차전지의 전극 성분 이용 시 전기전도도를 증가시킨다.

[0038] 키토산은 게나 가재, 새우 껍데기에 들어 있는 키틴을 탈아세틸화하여 얻어낼 수 있으며, 천연에서는 접합균류의 세포벽 중에 존재하고 있는 것이 확인되어 있지만, 보통은 키틴을 진한 알칼리로 처리하여, N-deacetyl화 하여 얻을 수 있다.

[0039] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 약산성 물질을 초순수 용매(De-ionized water)에 용해시킨 약산성 용액이 사용될 수 있다. 바람직하게, 본 발명에 따른 약산성 용액은 아세트산, 아스코르브산(L-ascorbic acid), 폼산(Formic acid), L- 글루탐산(L-glutamic acid), 염산(Hydrochloric acid), 젖산(Lactic acid)을 이용할 수 있다.

[0040] 바람직하게, 본 실시예에 따른 약산성 용액은 아세트산(acetic acid) 용액일 수 있으며, 아세트산의 함량은 전체 중량 대비 0.4 내지 0.6 중량 퍼센트인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 약산성의 수용액은 0.5 중량 퍼센트(wt%)의 아세트산 용액일 수 있다.

[0041] 도 3는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 각기 다른 아세트산 농도에 따른 전극의 사진들이다. 도 3을 참조하면, 0.5wt% (실시예1) 0.3wt%(실시예2) 및 0.7wt%(실시예 3)의 아세트산(acetic acid)의 농도에 따라 제조된 전극 중 아세트산의 농도가 0.5wt%(실시예1)일 때 전극의 상태가 가장 양호한 것을 확인할 수 있다.

[0042] 이하에서는, 실시예를 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극의 성능 등을 상세하게 살펴본다.

[0043] 실시예 1

[0044] 아래의 표 1에 나타난 바와 같이, 양극활물질로 LiFePO4를, 도전재로 super P 를 바인더로 키토산을 사용하고, 함량비를 90:5:5로 하여 양극을 제조하였다. 양극활물질, 도전재 및 키토산을 아세트산 용액에 혼합하여 제조된 슬러리를 12시간 동안 완전히 교반하고 알루미늄박 위에 코팅한 후 120℃, 5시간 동안 건조하였다.

[0045] 그리고 건조된 물질을 전극 물질과 집전체 사이의 접착력을 향상시키기 위해서 롤 프레스로 압축하고, 지름 14 ㎜로 천공한 후 100℃ 4시간 동안 진공 건조하여 전극을 제조하였다.

표 1

[0046]

성분	양극활물질	도전재	바인더(binder)	용매
	$LiFePO_4$	super P	키토산(chitosan)	수용성 용매 (0.5%의 아세트산)
함량 (wt%)	90	5	5	

[0047] 실시예 2

[0048] 실시예 2에서는 실시예 1과 모든 함량이 동일하며, 다만 아세트산이 0.3 중량 퍼센트 포함된 용매를 이용하여 전극을 제조하였다.

표 2

[0049]

성분	양극활물질	도전재	바인더(binder)	용매
	LiFePO4	super P	키토산(chitosan)	수용성 용매 (0.3%의 아세트산)
함량 (wt%)	90	5	5	

[0050] 실시예 3

[0051] 실시예 3에서는 실시예 1과 모든 함량이 동일하며, 다만 아세트산이 0.7 중량 퍼센트 포함된 용매를 이용하여 전극을 제조하였다.

표 3

[0052]

성분	양극활물질	도전재	바인더(binder)	용매
	LiFePO4	super P	키토산(chitosan)	수용성 용매 (0.7%의 아세트산)
함량 (wt%)	90	5	5	

[0053] 비교예

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극과 종래의 전극을 비교하기 위해, 양극활물질, 도전재는 실시예와 동일하며,

바인더를 종래의 PVDF로, 용매를 NMP로 하여 전극을 제조하였다.

[0055] 양극활물질, 도전재 및 바인더의 함량은 실시예에서와 동일하며, 건조 과정도 동일하게 수행하였다.

표 4

[0056]

성분	양극활물질	도전재	바인더(binder)	용매
	LiFePO4	super P	PVDF	NMP
함량 (wt%)	90	5	5	

[0057] 제조공정조건

[0058] 실시예 및 비교예에서의 제조공정조건은 아래의 표 5와 같이 모두 동일하다.

표 5

[0059]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예
진공시간	6h	6h	6h	6h
건조온도	120℃	120℃	120℃	120℃
교반시간	12h	12h	12h	12h
혼합용액 건조시간	5h	5h	5h	5h
혼합용액 건조온도	120℃	120℃	120℃	120℃
전극 건조시간	4h	4h	4h	4h
전극 건조온도	120℃	120℃	120℃	120℃

[0060] 제조된 조성물의 표면 특성

[0061] (1) 점성도

[0062] 실시예 및 비교예에 따라 제조된 슬러리의 유동 특성은 힘이 가해지는 축과 변형량이 측정되는 축이 동일 축인 응력 조절 방식의 회전형 레오미터(점도계)를 사용하여 분석하였다.

[0063] 점성도는 양극 조성물의 고체입자의 확산 특성을 결정하는 중요한 인자이다.

[0064] 분석이 진행되는 동안 슬러리의 건조를 방지하기 위해 용매 방지 뚜껑을 사용하였다.

[0065] 양극활물질 LiFePO4과 도전재(super P)의 분산 용액은 보통 비뉴턴성 행동을 보여준다.

[0066] 도 4은 본 발명의 일 실시예에 따른 조성물 슬러리와 종래기술에 따른 조성물 슬러리의 점성도를 나타낸 그래프이다.

[0067] 도 4를 참조하면, 전단속도가 증가함에 따라 모두 점성도가 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 이는 전단 박화

효과를 얻을 수 있음을 보여준다.

[0068] 여기서 키토산을 바인더 물질로 이용한 경우 낮은 전단 속도에서도 상당한 점도를 가지고 있으며, PVDF와 NMP를 사용한 슬러리가 보다 점성도가 급격하게 감소된 것을 확인할 수 있다.

[0069] 높은 전단속도에서 낮은 점성도는 좀더 균일한 코팅층을 제조할 수 있어 선호되며, 키토산과 수용성 용매를 이용한 슬러리의 점성도는 대략 331.74 cP를 나타내고, PVDF 와 NMP에 기초한 슬러리의 점성도는 대략 295.7 cP 이어서, 키토산을 이용한 슬러리의 점성특성이 보다 좋은 것으로 나타났다.

[0070] (2) XRD측정

[0071] X선 회절 분석에서 분석조건은 40kV의 전압과 30mA의 전류상태에서 Cu Kα X-ray를 사용하여 측정하였다. 2Θ의 값은 10~50° 범위이다.

[0072] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 LiFePO4전극의 XRD 패턴과 종래기술에 따른 LiFePO4전극의 XRD 패턴그래프이다.

[0073] 도 5를 참조하면, 키토산을 바인더로 이용한 전극과 PVDF를 바인더로 이용한 전극 모두 결정이 확인되었다.

[0074] 키토산 및 PVDF를 바인더로 사용한 전극 모두 17.90° , 23.9° , 25.57° , 및 31.94° 의 2Θ범위에서 (121), (220), (221), 및 (241)면에 해당하는 각각의 피크를 얻어 사방정계 결정구조(JCPDS No. 39-1894; a=8.24 A° ; b=16.48 A° ; & c= 10.39 A°)를 가지는 것으로 확인되었다.

[0075] 상기 XRD 분석을 통해, 키토산을 바인더로 이용한 전극과 종래의 PVDF를 바인더로 이용한 전극 모두 결정구조를 변성시키지 않은 것으로 확인되었다.

[0076] (3)FE-SEM 측정

[0077] 얻어진 분말의 형태적 특성 분석을 위해 FE-SEM (Leo Supra 55, Genesis 2000, Carl Zeiss)를 사용하여 분석하였다.

[0078] 도 6의 (a)는 종래기술 (PVDF를 바인더로 사용한 전극)의 일 실시예에 따라 제조된 LiFePO4전극 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM)결과이며, 도 6의(b)는 상기 전극의 100nm 배율로 확대된 결과이다.

[0079] 도 6의 (c)는 본 발명(키토산을 바인더로 사용한 전극)의 일 실시예에 따라 제조된 LiFePO4전극의(FE-SEM)결과이며, 도 6의 (d)는 상기 전극의 100nm배율로 확대된 결과이다.

[0080] 도 6을 참조하면, 키토산을 바인더로 사용한 전극이 LiFePO4와 super P입자를 균일하게 감싸고 있는 코팅층을 형성할 수 있는 것을 확인할 수 있다.

[0081] 이와 같이 균일하게 형성된 코팅층은 인접한 LiFePO4입자 사이에 전자 이동 효율을 증가시키는 강한 결합구조를 형성하여 저항을 감소시켜 결과적으로 전기 전도성을 증대시킬 수 있는 효과가 있다.

[0082] (4) 접착력 측정

[0083] 테이프 테스트에서는 PVDF를 바인더로 이용한 전극 슬러리 및 키토산을 바인더로 사용한 전극 슬러리와 알루미늄 호일사이의 접착력을 통해 각각의 바인더를 이용하여 제조된 전극의 접착력을 확인하였다.

[0084] 접착력은 하기의 식으로 얻을 수 있으며, 접착력은 감압테이프를 이용하여 전극에 접착시킨 후 일정한 힘으로 당겨 감압테이프에 묻어나는 정도로 접착력을 확인할 수 있다.

$$gained\ Wt\ \% = \frac{Total\ Wt - Wt\ gained\ by\ tape}{Total\ wt} * 100$$

[0085]

[0086] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 바인더와 종래기술에 따라 제조된 바인더의 접착력 테스트 그래프를 나타낸 것이다.

[0087] 도 7을 참조하면, 알루미늄 호일로부터 벗겨진 호일의 양을 통해 접착력을 확인할 수 있으며, PVDF를 바인더를 이용한 전극보다 키토산을 바인더로 사용한 전극이 접착력이 보다 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0088] 따라서, 상기의 결과로부터 본 발명에 따른 전극이 전해용액의 과도한 침투로부터 더 잘 견뎌낼 수 있으며, 충방전간 발생하는 전극의 부피변화도 감소시킬 수 있다.

[0089] 제조된 조성물의 전기화학적 특성

[0090] 실시예 1에서 제조된 조성물을 이용하여 제작한 2032 코인 타입 셀에 대한 전기화학적 평가를 수행하였으며, 수행방법을 위한 2032 코인 타입 셀은 아르곤으로 충전된 글로브 박스에 조립하였다.

[0091] 본 발명에 따른 전극은 캐소드, 상대전극과 기준전극으로는 Li foil, 분리막으로는 미세 다공성 막(Celgard 3501)이, 전해질로는 탄산에틸렌(EC)탄산디에틸(DEC)(1:1 vol%)에 녹인 비수상 1 M LiPF6(StarLyte,PANAXE-TEC)이 이용되었다.

[0092] (1) 충-방전 성능

[0093] ARBIN instrument systems, BT 2000을 사용하여 25℃ 와 60℃ 에서 3 V 및 4.3 V범위에서 수행되었다.

[0094] (2) 사이클 성능

[0095] 상기 실험은 0.1 C에서 2.7 V 와 4.3 V 사이에서 실온조건에 측정된 결과이다.

[0096] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극과 종래기술에 따른 특정시간 간격에 근거하여 얻어진 EIS(약자)와 저항 증가율을 나타낸 그래프이다.

[0097] 도 8을 참조하면, 시간변화에 따라 임피던스 특성이 달라지는 것을 보여주고 있다.

[0098] 도 8의 (a)는 PVDF 바인더로 구성된 전지에 관한 그래프이며, 도 8의 (b)는 키토산 바인더로 구성된 전지에 관한 그래프이다.

[0099] 도 8의 (a)와 (b)를 비교하면, 키토산을 사용한 전지가 PVDF 바인더보다 10배 가까이 저항이 작은 것을 확인할 수 있다.

[0100] 저항의 감소는 키토산을 바인더로 사용한 전극에서 보다 더 감소하였으며, 저항 감소의 의미는 이온의 전기전도도의 증가를 의미한다.

[0101] 도 8은 시간 경과에 따른 저항의 증가를 보여주며, 이는 전지를 오래 보관하면 전극 위에 부동태화(passivation)된 필름이 형성되었기 때문이다.

[0102] 반면 키토산 바인더로 구성된 부동태화 필름의 형성을 제어하는 전극은 PVDF 바인더를 사용하여 제조된 전극에 비하여 저항 증가를 감소시킬 수 있다.

[0103] 도 9는 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 LiFePO4 양극의 충방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

[0104] 도 9을 참조하면, 키토산을 바인더로 사용한 전극은 이론용량 170 mAh g-1에 가까운 우수한 사이클 특성을 보여준다.

[0105] 키토산을 바인더로 사용하면 활물질과 도전재에 균일하게 분포하여 입자들 간의 결합력을 향상시킴은 물론, 일종의 전도층 (conductive layer)을 형성함으로써 전기전도도의 증가 및 입자계면저항을 감소시킬 수 있기 때문이다.

[0106] 키토산을 바인더로 이용한 전극은 159.14mA g-1 의 초기용량을 보이며 30사이클에서 초기용량 대비 98.38%의 우수한 용량 보유 능력을 보여준다.

[0107] 반면, PVDF를 바인더로 이용한 전극은 127.9 mAh g-1의 초기용량을 보여주고 30사이클에서 초기용량 대비 85.13%의 용량 보유 능력을 보여 키토산을 바인더로 이용한 것보다 사이클 특성이 훨씬 좋지 못한 것을 확인할 수 있다.

[0108] 이것은 FePO4상에서 리튬이온의 낮은 이온 확산 속도와 낮은 전기전도도로 인하여 LiFePO4에서 FePO4로 완전한 전환 및 그 반대 방향의 전환이 저해되어 점진적 용량 손실이 유발되었기 때문이다.

[0109] 도 10을 참조하면, 충방전 곡선을 통해 사이클 회수가 늘어나도 비방전용량은 변화하지 않는 것을 확인할 수 있으며, 키토산을 바인더로 사용하는 경우 사이클 특성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0110] 도 10의 (b)에 도시된 바와 같이, 키토산을 바인더로 사용한 전극은 1회, 5회, 30회 사이클 동안 방전 용량이 159.14, 160.27, 및 156.83 mAh g-1로 유지되어 용량의 저하가 크게 나타나지 않았으며, 충방전 과정에서 1회의 사이클에서 3.45V와 3.38V의 플렛 볼티지(flat voltage)를 보였으며, 분극값이 100mV 이면서 15회 30회 사이클에서도 상기와 같이 유지되었다.

[0111] 반면 같은 조건에서 PVDF를 바인더로 사용한 전극은 128.65, 112.19, 및 108.91 mAh g-1로 나타나 사이클 성능이 본 발명에 비해 좋지 못함을 확인할 수 있으며, 사이클 횟수가 늘어남에 따라 플렛 볼티지(flat voltage) 도 크게 증가하는 것을 할 수 있다.

[0112] 30회 사이클에서는 분극값이 780mV로 크게 증가하여 사이클 특성이 좋지 못함을 확인할 수 있다.

[0113] 도 11은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 LiFePO4전극의 dQ/dV 곡선이다.

[0114] 도 11을 참조하면, dQ/dV curves를 통해서 산화 피크와 환원 피크의 강도와 그들의 포텐셜 차이를 통해 기존의 바인더를 키토산 바인더로 대체한 전극이 전기화학적 특성이 보다 개선된 것을 명확히 확인할 수 있다.

[0115] 높은 피크 강도와 작은 전위의 차이는 좋은 전기화학적 특성을 나타낸다.

[0116] 산화 피크와 환원 피크는 리튬이온이 음전극에 삽입되어 탈리되는 산화 환원과정에서 전위 차이를 나타낸다.

[0117] 키토산을 사용한 전극은 높은 피크 강도와 3.480V의 낮은 환원전위를 나타내서 낮은 피크 강도와 3.486V의 높은 환원전위를 나타낸 PVDF를 바인더로 사용한 전극과 비교할 때, 키토산을 사용한 전극이 좋은 전기 화학적 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0118] 키토산을 사용한 전극의 전위의 차이는 0.096이고, PVDF를 사용한 전극은 0.107 이어서, 키토산 바인더가 높은 이온 전기전도도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0119] 도 12은 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 실온에서 바인더를 사용했을 때 전극의 율속 특성을 나타낸 그래프이다.

[0120] 도 12를 참조하면, 키토산을 바인더로 사용한 전지는 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C 및 2C rates의 서로 다른 충방전율(current rate)에서 각각 161.10, 156.71, 137.82, 98.45 와 64.24 mAh g-1의 방전 용량을 보인 반면, PVDF를 바인더로 사용한 전극은 127.57, 124.17, 105.67, 69.51 와 47.83 mAh g-1의 방전 용량을 보여 키토산을 바인더로 사용한 전지가 높은 방전 용량을 보여준다.

[0121] 높은 충방전율 결과를 통하여 키토산을 이용한 바인더가 리튬이온의 확산속도를 더 높이는 것을 확인할 수 있다.

[0122] 상기의 결과에 의할 때, 키토산 바인더를 이용하여 전극을 제조하면 고속 출력에 우수한 특성을 가진 전지를 제조할 수 있다.

[0123] 상기와 실험결과들을 통해 본 발명에 따른 키토산을 바인더로 이용한 전극은 종래의 PVDF를 바인더로 사용한 전극의 결착성능 문제를 해결할 수 있으며, 나아가, 키토산을 이용한 바인더를 사용함으로써, 기존의 리튬 이차전지가 보이는 낮은 방전전압에서의 출력특성이 떨어지는 문제점과 낮은 전자 전도도 및 느린 리튬이온 확산 속도의 문제점을 개선할 수 있다.

[0124] 또한, 키토산을 바인더 물질로 이용하는 경우 기존의 바인더 물질을 이용하는 것보다 비용절감의 효과를 기대할 수 있으며, 용매로 수용성 용매를 사용하여 환경 친화적인 제조공정을 기대할 수 있다.

[0125] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 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.

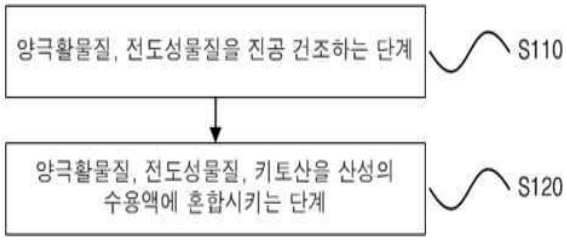
[0126] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 구성 요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되

는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

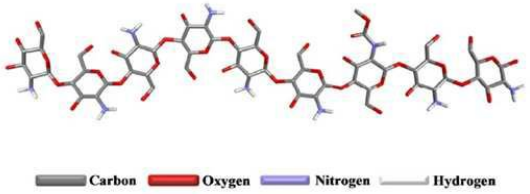
[0127] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

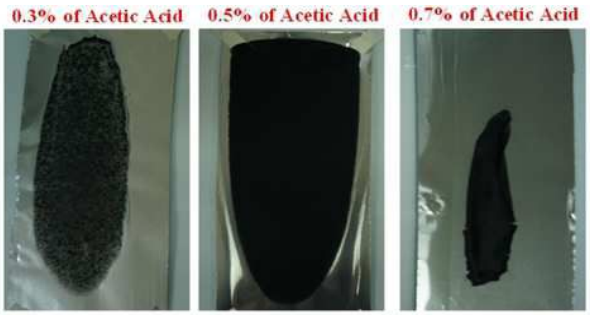
도면1



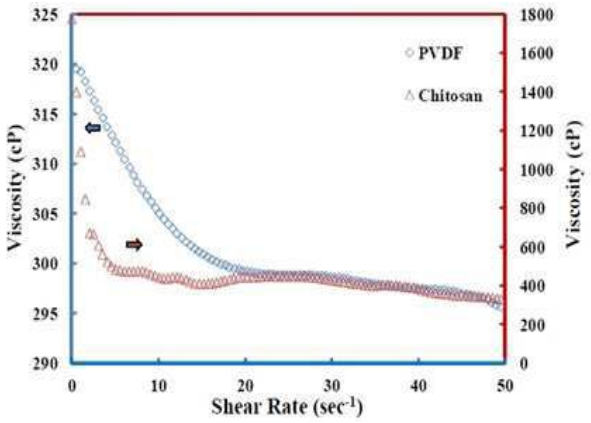
도면2



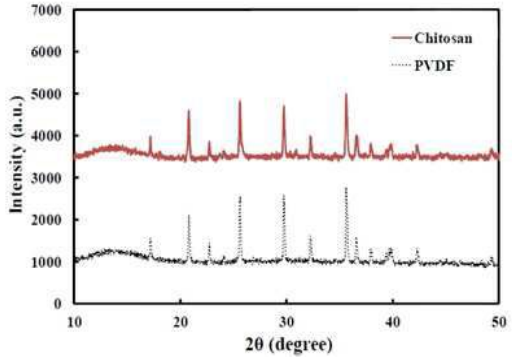
도면3



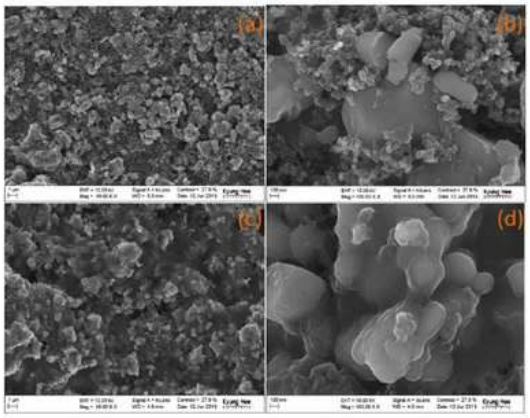
도면4


PVDF
Chitosan
Viscosity (cP)
Viscosity (cP)
Shear Rate (sec-1)

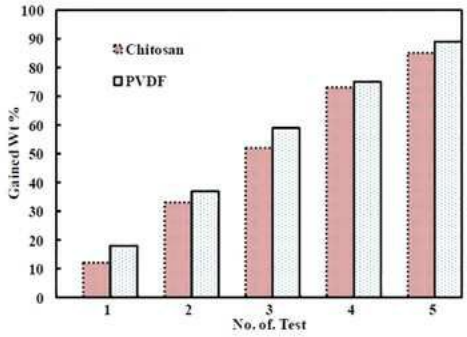
도면5


Chitosan
PVDF
Intensity (a.u.)
2θ (degree)

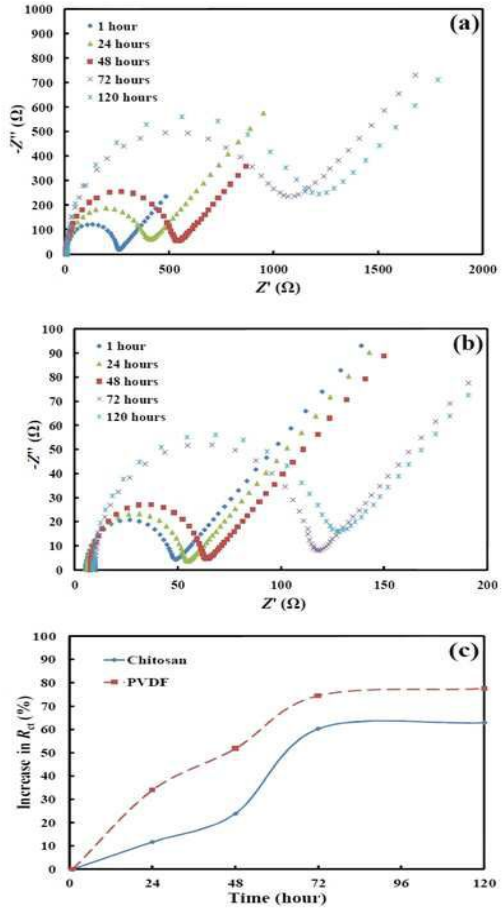
도면6


(a)
(b)
(c)
(d)

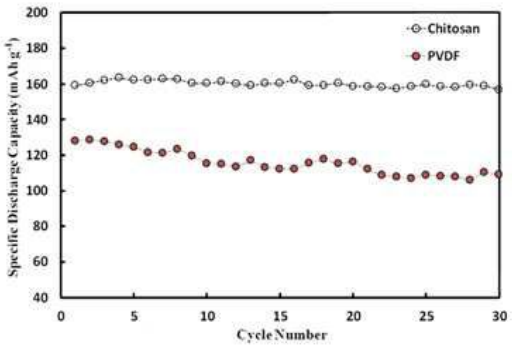
도면7


Chitosan
PVDF
Gained Wt %
No. of. Test

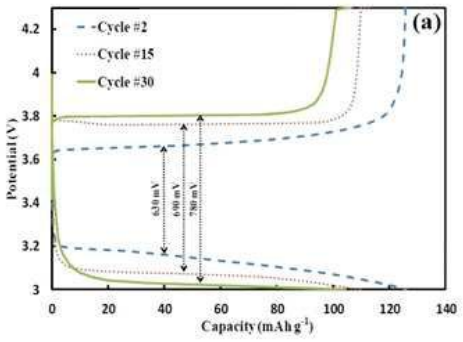
도면8

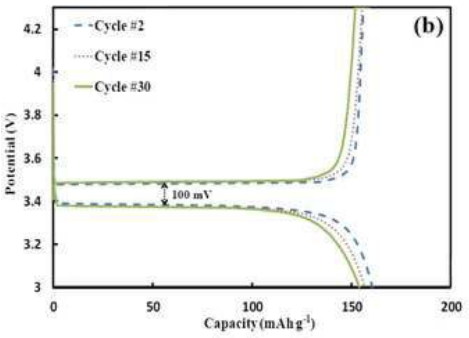

(a)
1 hour
24 hours
48 hours
72 hours
120 hours
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
(b)
1 hour
24 hours
48 hours
72 hours
120 hours
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
(c)
Chitosan
PVDF
Increase in R_{ct} (%)
Time (hour)

도면9

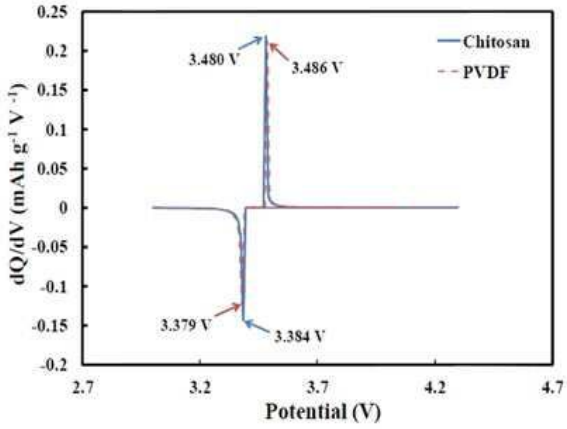

Chitosan
PVDF
Specific Discharge Capacity (mAh g-1)
Cycle Number

도면10

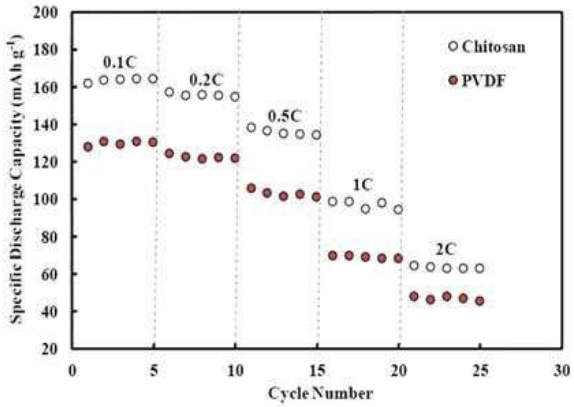

(a)
Cycle #2
Cycle #15
Cycle #30
630 mV
690 mV
780 mV
Potential (V)
Capacity (mAh g-1)


(b)
Cycle #2
Cycle #15
Cycle #30
100 mV
Potential (V)
Capacity (mAh g-1)

도면11


Chitosan
PVDF
3.480 V
3.486 V
3.379 V
3.384 V
dQ/dV (mAh g-1 V-1)
Potential (V)

도면12


Chitosan
PVDF
0.1C
0.2C
0.5C
1C
2C
Specific Discharge Capacity (mAh g-1)
Cycle Number