

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0120752

(43) 공개일자 2022년08월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 25/45 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01) C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)

C01B 25/45 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0023511

(22) 출원일자 2021년02월22일

심사청구일자 2021년02월22일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 109동 304호(영천동, 동탄 파크 푸르지오)

심규상

서울특별시 양천구 월정로48길 11, 301호(신월동)

(74) 대리인

위병갑

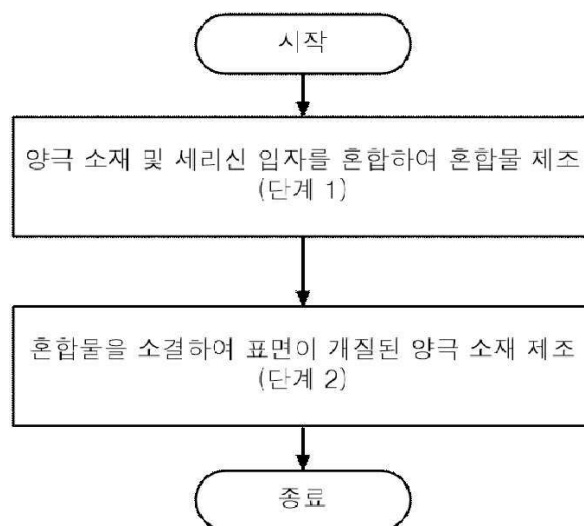
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 세리신을 이용하여 표면 개질된 양극 활물질의 제조방법과 이를 이용하여 제조된 양극 활물질 및 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 양극 소재 및 누에고치에서 유래되는 천연 단백질인 세리신(sericin) 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 혼합물을 소결하여 표면이 개질된 양극 소재를 제조하는 단계(단계 2); 를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다. 본 발명의 제조방법을 이용하여 양극 소재의 표면에 N-도핑된 탄소가 코팅된 리튬이차전지용 양극 활물질을 제조할 수 있고, 이를 이용하여 전기적 성능이 향상된 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C01B 32/05 (2017.08)
C01G 53/40 (2020.05)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116659
과제번호	2017H1D8A2031138
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	차세대 공학연구자 육성사업
연구과제명	미래청정 SMART 에너지 플랫폼 연구 차세대 공학연구자 육성 사업단
기 여 율	1/1
과제수행기관명	경희대학교 산학협력단
연구기간	2017.05.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

양극 소재 및 세리신(sericin) 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및
상기 혼합물을 소결하여 표면이 개질된 양극 소재를 제조하는 단계(단계 2);
를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 양극 소재는 리튬 금속산화물인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 3

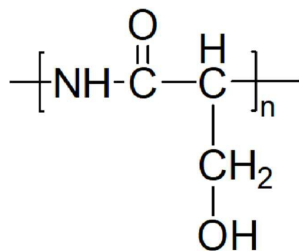
제 2 항에 있어서,
상기 리튬 금속산화물은 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA), 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(NCM), 리튬 철 인산염(LFP), 리튬 망간 산화물(LMO) 및 리튬 코발트 산화물(LCO) 중 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,
상기 리튬 금속산화물은 층상 구조의 NCA 또는 올리빈 구조의 LFP를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 세리신 입자는 하기의 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법:
[화학식 1]



(상기 식에서, n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.)

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 단계 1에서,
상기 세리신 입자는 상기 양극 소재 100 wt%를 기준으로 0.1 wt% 내지 5 wt%로 포함되어 혼합되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2의 소결 공정은,

300 ℃ 내지 700 ℃에서 1 시간 내지 5 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2에서,

상기 양극 소재의 표면의 적어도 일부에 N-도핑된 탄소 코팅층이 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제 1 항의 제조방법에 의하여 제조되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 10

제 9 항의 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 활물질 슬러리가 집전체에 도포되어 제조된 리튬이차전지용 양극.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 도전재는 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙(덴카블랙), 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서머블랙, 탄소섬유, 금속섬유, 불화카본, 알루미늄분말, 니켈분말, 산화아연, 티탄산칼륨, 산화티탄 및 폴리페닐렌 유도체 중 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 13

제 10 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 상기 활물질 슬러리 100 wt%를 기준으로 60 wt% 내지 95 wt%으로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 14

제 10 항의 리튬이차전지용 양극을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 누에고치에서 유래되는 천연 단백질인 세리신(Sericin)을 첨가제로 사용하여 제조되는 N-도핑된 탄소

가 코팅된 리튬이차전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 이러한 요구로 인해 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 분야가 활발하게 연구되고 있다. 상기 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [0003] 상기 이차전지의 가장 진보된 형태인 리튬 이차전지는 음극에서 리튬 이온이 산화환원반응에 참여하는 전지를 의미한다. 상기 리튬은 밀도가 0.53 g/cm^3 인 지구상에 존재하는 가장 가벼운 알칼리 금속이면서 가장 낮은 표준 산화 환원전위(standard redox potential)를 갖고 있는 원소로, 이러한 리튬의 고유한 특성으로 인해 상기 리튬을 전지의 음극(anode)으로 이용하고자 하는 많은 연구가 진행되어 왔으며, 높은 에너지 밀도, 긴 수명 및 넓은 전위로 인해 전기 자동차 및 하이브리드 전기자동차와 같은 고 에너지 밀도 애플리케이션의 배터리 응용 분야에서 엄청난 관심을 받고 있다.
- [0004] 상기 리튬이차전지는 크게 양극 활물질, 음극 활물질, 분리막 및 전해질 등으로 구성된다. 이 중 비용측면에서 양극 소재가 차지하는 비율은 약 35 %로 가장 큰 부분을 차지하고 있고, 최근 리튬이차전지의 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 저하되게 되는 수명저하 특성이 양극과 전해질과의 부반응에 기인한 것으로 분석되어, 리튬이차전지에 사용되는 양극 활물질, 즉, 양극 소재에 대한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [0005] 최근 리튬이차전지의 양극 소재의 구조를 안정화시키기 위하여 그 표면에 Mg, Al, Co, K, Na, Zr 또는 Ca 등을 포함하는 금속 산화물을 코팅하는 기술 등이 제안되고 있으나, 이들이 표면 중 일부에 나노입자 형태로 분산되기 때문에 양극 소재를 전면에서 보호하지 못하는 한계가 있고, 나아가 이러한 코팅층이 이온절연층으로 작용하여 리튬이온의 이동을 저해하는 문제가 발생한다.
- [0006] 상술한 문제를 해결하기 위해, 리튬 금속산화물의 본질적인 물성에 영향이 없고, 리튬이차전지에 적합하면서도 전지의 수명 특성 및 충방전 용량이 향상된 리튬이차전지용 양극 활물질의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제 10-2019-0064462호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 목적은 양극 소재 및 세리신(sericin) 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 혼합물을 소결하여 표면이 개질된 양극 소재를 제조하는 단계(단계 2); 를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명의 다른 일 목적은 상기 제조방법으로 제조되는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 일 목적은 상기 리튬이차전지용 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 활물질 슬러리가 집전체에 도포되어 제조된 리튬이차전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 일 목적은 상기 리튬이차전지용 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0013] 본 발명은 양극 소재 및 세리신(sericin) 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 혼합물을 소결하여 표면이 개질된 양극 소재를 제조하는 단계(단계 2); 를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 상기 제조방법으로 제조되는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0015] 또한, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 활물질 슬러리가 집전체에 도포되어 제조된 리튬이차전지용 양극을 제공한다.

[0016] 또한, 상기 리튬이차전지용 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 누에고치에서 유래되는 천연 단백질인 세리신(sericin)을 양극 소재의 표면 개질의 소스(source)로서 이용되는 신규한 첨가제를 이용하여, 양극 소재의 표면에 N-도핑된 탄소가 코팅된 리튬이차전지용 양극 활물질을 제조할 수 있고, 이를 이용하여 전기적 성능이 향상된 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

[0018] 예를 들면, 본 발명의 상기 양극 활물질의 제조방법을 이용하여 제조되는 표면이 개질된 LFP는 기존의 LFP가 가지는 열적, 구조적 안정성을 확보하는 동시에 전기전도도 및 이온전도도가 향상되어 더 높은 비용량을 보유할 수 있고, 빠른 충방전 속도에서도 성능 저하가 발생하지 않아, 전기자동차나 에너지 저장 시스템을 위한 리튬이차전지에 활용 가능하다.

[0019] 또 다른 예를 들면, 본 발명의 상기 양극 활물질의 제조방법을 이용하여 제조되는 표면이 개질된 NCA는 기존의 NCA가 가지는 높은 비용량을 유지하는 동시에 NCA 표면에 N-도핑된 탄소 코팅층 형성을 통해 상기 NCA 물질의 구조적 안정성을 향상시켜 충방전 과정에서 나타나는 낮은 용량 보존율을 크게 향상시킬 수 있어, 높은 에너지 밀도를 보유하면서도 기존 NCA에 비해서 수명이 향상된 리튬이차전지의 제작이 가능하다.

[0020] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법의 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서 LFP를 양극 활물질로 이용한 리튬이차전지의 0.2 C-rate에서의 비방전용량 그래프이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에서 NCA를 양극 활물질로 이용한 리튬이차전지의 1.0 C-rate에서의 비방전용량 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 본 발명의 일 양태는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0027] 도 1은 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법의 흐름도이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 양극 소재 및 세리신(sericin) 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 혼합물을 소결하여 표면이 개질된 양극 소재를 제조하는 단계(단계 2);를 포함한다.

[0029] 먼저, 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 양극 소재 및 세리신 입자를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계(단계 1)를 포함한다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 양극 소재는 리튬이차전지용 양극 활물질에 이용될 수 있는 소재면 이를 제한하지 않으나, 예를 들면, 리튬 금속산화물일 수 있고, 상기 리튬 금속산화물은 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물(NCA), 리튬 니켈 코발트 망간 산화물(NCM), 리튬 철 인산염(LFP), 리튬 망간 산화물(LMO) 및 리튬 코발트 산화

물(LCO) 중 1 종 이상, 예를 들면, 층상 구조의 NCA 및 올리빈 구조의 LFP 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 양극 소재가 층상 구조의 NCA인 경우, 상기 NCA는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)를 만족하는 물질, 예를 들면, 니켈의 함량이 상대적으로 높은, 예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 일 수 있다.

[0032] 고함량의 니켈을 포함하는 리튬금속 산화물은 높은 이론 용량, 저독성 및 저비용의 장점이 있으나, 구조적 안정성, 특히 고온에서의 안정성이 저하된다는 문제점이 발생한다. 한편, 상기 니켈의 함량이 과도하게 낮으면, 충전 방전 용량이 저하될 수 있고, 과도하게 높으면 코발트 및 알루미늄의 함량이 상대적으로 적어져 이들에 의한 안정성 및 사이클 특성이 적절하게 구현될 수 없을 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 양극 소재가 올리빈 구조(olivine structure)의 LFP인 경우, 상기 LFP는 예를 들면, LiFeO_4 일 수 있다.

[0034] 본 발명의 양극 활물질의 제조방법은 층상구조의 양극 소재뿐만 아니라 올리빈 구조를 가지는 양극 소재에 대해서도 기술의 우수성을 입증할 수 있고, 자세한 내용은 후술하기로 한다.

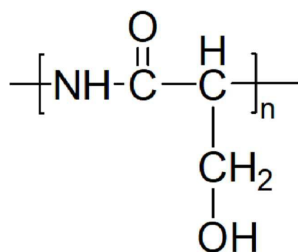
[0035] 한편, 누에고치에서 추출되는 섬유는 약 70 %의 결정성/소수성 단백질 고분자인 피브로인(fibroin)과 약 30 %의 비결정성/친수성 단백질 고분자인 세리신(sericin)으로 구성되어 있다.

[0036] 상기 세리신은 약 18 종류의 알파아미노산으로 구성되어 있고, 세린, 아스파라긴산, 트레오닌, 글루타민산, 아르기닌, 리신과 같은 수산기, 카르복실기, 아미노기 등의 친수성기를 갖는 아미노산이 전체의 75 %를 차지하는 등, 인간에게 유용한 아미노산을 다량 함유하고 있다. 이러한 특성은 세리신이 높은 보습력과 피부에 강한 결합력, 항산화 등의 효과를 갖게 하는 바, 화장품, 미용 산업 등에서 연구 개발이 진행되고 있다.

[0037] 본 발명의 양극 활물질의 제조방법은 상기 세리신을 양극 소재의 표면 개질을 위한 소스(source)로 사용하는 데에 특징이 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 세리신은 아미노산을 포함하는 단백질로, 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] (상기 식에서, n은 1 내지 1,000,000의 정수이다.)

[0042] 상기 화학식 1로 표시되는 세리신은 자연에서 유래된 단백질로서 중합도가 매우 다양하게 존재하고, 중합도 n은 1 내지 1,000,000일 수 있고, 바람직하게 n은 1 내지 100,000의 정수, 더욱 바람직하게는 1 내지 10,000의 정수일 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 단계 1는 상술한 양극 소재 및 세리신 입자를 혼합하여 수행될 수 있다. 구체적인 예를 들면, 상기 단계 1는 고체상태의 양극 소재 및 세리신 입자를 별도의 용매 없이 혼합하여 수행될 수 있고, 상기 양극 소재 및 세리신 입자가 상호 균일하게 충분히 분포할 수 있도록, 30 분 내지 2 시간, 예를 들면, 1 시간 동안 물리적으로 혼합하여 수행될 수 있다.

[0044] 이때, 상기 세리신 입자는 상기 양극 소재의 종류에 따라 첨가되는 비율이 상이 할 수 있으나, 예를 들면, 상기 양극 소재 100 wt%를 기준으로 0.1 wt% 내지 5 wt%로 포함되어 혼합될 수 있다.

[0045] 구체적인 실시예에서, 상기 양극 소재가 올리빈 구조의 LFP인 경우, 상기 세리신 입자는 상기 LFP 100 wt%를 기준으로 0.1 wt% 내지 3 wt%, 예를 들면, 0.5 wt% 내지 2 wt%, 예를 들면, 1 wt%로 포함될 수 있다.

[0046] 또 다른 구체적인 실시예에서, 상기 양극 소재가 층상 구조의 NCA인 경우, 상기 세리신 입자는 상기 NCA 100 wt%를 기준으로 0.1 wt% 내지 1 wt%, 예를 들면, 0.2 wt% 내지 0.5 wt%, 예를 들면, 0.3 wt%로 포함될 수

있다.

- [0047] 다음으로, 본 발명의 양극 활물질의 제조방법은 상기 단계 1에서 제조된 혼합물을 소결하여 표면이 개질된 양극 소재를 제조하는 단계(단계 2);를 포함한다.
- [0048] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 단계 2는 불활성 기체 분위기에서 상기 혼합물을 가열할 수 있는 장치, 예를 들면, 아르곤 가스 분위기에서 튜브 전기로를 이용하여 원하는 소결 온도까지 1 분에 5 °C씩 온도를 증가시키고, 원하는 소결 온도에서 열을 가해주는 소결 공정을 통하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 이때, 상기 소결 공정은 300 °C 내지 700 °C, 예를 들면, 400 °C 내지 600 °C, 예를 들면, 500 °C에서 1 시간 내지 5 시간, 예를 들면, 2 시간 내지 4 시간, 예를 들면, 3 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0050] 상기 단계 2를 통하여, 상기 양극 소재 표면의 적어도 일부에 N-도핑된 탄소 코팅층이 형성될 수 있고, N-도핑된 탄소로 표면이 개질된 양극 활물질을 수득할 수 있게 된다.
- [0051] 상기 탄소 코팅층은 도전성이 우수하여 제조되는 양극 활물질의 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 탄소 코팅층에 질소가 도핑되면 일종의 완충액과 유사하게 작용하게 양극 활물질의 전도성을 향상시킴과 동시에 열화반응을 억제하여 안정성을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0053] 본 발명의 일 양태는 상기 양태의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 의하여 제조되는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0054] 또한, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 활물질 슬러리가 집전체에 도포되어 제조된 리튬이차전지용 양극을 제공한다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 도전제는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들면, 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙(텐카블랙), 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서머블랙, 탄소섬유, 금속섬유, 불화카본, 알루미늄분말, 니켈분말, 산화아연, 티탄산칼륨, 산화티탄 및 폴리페닐렌 유도체 중 1 종 이상인 전도성 소재일 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상, 예를 들면, 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 양극 활물질은 상기 활물질 슬러리 100 wt%를 기준으로 60 wt% 내지 95 wt%으로 포함될 수 있다. 상기 양극 활물질의 중량비가 60 wt% 미만이면, 전지의 수명 특성 및 전도성이 저하될 수 있고, 95 wt% 초과이면 바인더, 도전제의 함량이 상대적으로 감소하여 접착력이 저하될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 조성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등일 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 상기 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있고, 상기 집전체의 두께는 리튬이차전지의 양극의 크기에 따라 상이할 수 있으나, 예를 들면, 3 μm 내지 500 μm일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬이차전지용 양극은 상기 집전체의 일면 또는 양면에 상기 활물질 슬러리를 도포 및 건조하여 제조될 수 있고, 상기 활물질 슬러리를 상기 집전체에 도포하는 공정은 닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포 중 어느 하나의 방법을 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 본 발명의 일 양태는 상기 양태의 리튬이차전지용 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬이차전지는 양극활물질을 포함하는 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막; 및 전해질;을 포함하여 구성될 수 있고, 상기 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극 조립체에 리튬염 함유 전해질이 함침된 구조로 이루어질 수 있다.

- [0063] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있고, 이때, 상기 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 μm 내지 10 μm 이고, 두께는 5 μm 내지 300 μm 일 수 있다.
- [0064] 예를 들면, 상기 분리막이 내화확성 및 소수성 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등일 수 있고, 전해질로 폴리머 등의 고체전해질이 사용되는 경우에는 고체전해질이 분리막 역할을 수행할 수도 있다.
- [0065] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬염 함유 전해질은 리튬염 및 용매로 구성되며, 선택적으로 첨가제를 더 포함할 수 있고, 상기 전해질의 용매는 수계 또는 비수계일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 전해질은 유기, 무기성 액체 또는 고체전해질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 첨가제는 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 터셔리-디플루오로에틸렌카보네이트(tertiary-difluoroethylene carbonate, t-DFEC), 비닐카보네이트(vinyl carbonate, VC), 에틸렌설파이트(ethylene sulfite, ES), 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0067] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 용매가 비수계 유기용매인 경우, 상기 비수계 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부틸로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드록시프랑(franc), 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 피로피온산에틸 등의 비양자성 유기용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0068] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해질이 유기 고체전해질인 경우, 상기 유기 고체전해질은 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌옥사이드 유도체, 인산에스테르폴리머, 폴리에지테이션리신(agitation lysine), 폴리에스테르설파이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전해질이 무기 고체전해질인 경우, 상기 무기 고체전해질은 $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaFe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{PO}_4)$, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , SiSbF_6 , SiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬, 4페닐붕산리튬, 이미드 및 이들의 2 종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 누에고치에서 유래되는 천연 단백질인 세리신(sericin)을 양극 소재의 표면 개질의 소스(source)로서 이용되는 신규한 첨가제를 이용하여, 양극 소재의 표면에 N-도핑된 탄소가 코팅된 리튬이차전지용 양극 활물질을 제조할 수 있고, 이를 이용하여 전기적 성능이 향상된 리튬이차전지를 제공할 수 있다.
- [0073] 예를 들면, 본 발명의 상기 양극 활물질의 제조방법을 이용하여 제조되는 표면이 개질된 LFP는 기존의 LFP가 가지는 열적, 구조적 안정성을 확보하는 동시에 전기전도도 및 이온전도도가 향상되어 더 높은 비용량을 보유할 수 있고, 빠른 충방전 속도에서도 성능 저하가 발생하지 않아, 전기자동차나 에너지 저장 시스템을 위한 리튬이차전지에 활용 가능하다.
- [0074] 또 다른 예를 들면, 본 발명의 상기 양극 활물질의 제조방법을 이용하여 제조되는 표면이 개질된 NCA는 기존의 NCA가 가지는 높은 비용량을 유지하는 동시에 NCA 표면에 N-도핑된 탄소 코팅층 형성을 통해 상기 NCA 물질의 구조적 안정성을 향상시켜 충방전 과정에서 나타나는 낮은 용량 보존율을 크게 향상시킬 수 있어, 높은 에너지 밀도를 보유하면서도 기존 NCA에 비해서 수명이 향상된 리튬이차전지의 제작이 가능하다.
- [0076] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것

일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0078] 실시예

[0080] 실시예 1-1. 표면 개질된 양극 활물질의 제조.

[0081] 올리빈(olivine)구조의 LiFePO_4 (이하, LFP) 및 세리신 입자를 100: 0.5의 중량 비율로 하여 서로 균일하게 충분히 혼합될 수 있도록 약 1 시간 동안 충분히 혼합하여 혼합물을 수득하였다.

[0082] 상기 혼합물을 튜브 전기로에 장입 시키고, 아르곤 가스 분위기에서 1 분에 5 °C씩 온도를 증가시켜 튜브 전기로를 500 °C까지 가열한 후, 500 °C에서 3 시간 동안 소결하여 상기 LFP의 표면에 세리신으로부터 유래된 질소가 도핑된 탄소층을 형성하여 표면이 개질된 LFP를 수득하였다.

[0084] 실시예 1-2. 표면 개질된 양극 활물질의 제조.

[0085] 상기 실시예 1-1에서, 상기 LFP 및 세리신 입자를 100: 0.5의 중량 비율로 혼합하는 대신 100: 1의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 표면이 개질된 LFP를 수득하였다.

[0087] 실시예 1-3. 표면 개질된 양극 활물질의 제조.

[0088] 상기 실시예 1-1에서, 상기 LFP 및 세리신 입자를 100: 0.5의 중량 비율로 혼합하는 대신 100: 2의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 표면이 개질된 LFP를 수득하였다.

[0090] 비교예 1.

[0091] 상기 실시예 1-1에서 준비된 표면 처리되지 않은 LFP를 비교예로 하였다.

[0093] 실시예 2-1. 표면 개질된 양극 활물질의 제조.

[0094] 층상 구조의 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (이하, NCA) 및 세리신 입자를 100: 0.2의 중량 비율로 하여 서로 균일하게 충분히 혼합될 수 있도록 약 1 시간 동안 충분히 혼합하여 혼합물을 수득하였다.

[0095] 상기 혼합물을 튜브 전기로에 장입 시키고, 아르곤 가스 분위기에서 1 분에 5 °C씩 온도를 증가시켜 튜브 전기로를 500 °C까지 가열한 후, 500 °C에서 3 시간 동안 소결하여 상기 NCA의 표면에 세리신으로부터 유래된 질소가 도핑된 탄소층을 형성하여 표면이 개질된 NCA를 수득하였다.

[0097] 실시예 2-2. 표면 개질된 양극 활물질의 제조.

[0098] 상기 실시예 2-1에서, 상기 NCA 및 세리신 입자를 100: 0.2의 중량 비율로 혼합하는 대신 100: 0.3의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 표면이 개질된 NCA를 수득하였다.

[0100] 실시예 2-3. 표면 개질된 양극 활물질의 제조.

[0101] 상기 실시예 2-1에서, 상기 NCA 및 세리신 입자를 100: 0.2의 중량 비율로 혼합하는 대신 100: 0.4의 중량 비율로 혼합하는 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 표면이 개질된 NCA를 수득하였다.

[0103] 비교예 2.

[0104] 상기 실시예 2-1에서 준비된 표면 처리되지 않은 NCA를 비교예로 하였다.

[0106] 실험예

[0107] 리튬이차전지의 제조

[0108] 실시예 1-1 내지 실시예 1-3에 따라 제조된 표면이 개질된 LFP, 비교예 1의 LFP, 실시예 2-1 내지 실시예 2-3에 따라 제조된 표면이 개질된 NCA, 비교예 2의 NCA를 각각의 양극 활물질로 하여 상기 실시예 1-1 내지 실시예 1-3, 비교예 1, 실시예 2-1 내지 실시예 2-3 및 비교예 2의 각각의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0109] 상기 각각의 양극 활물질, 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVDF, 바인더), 텐카블랙(전도성 도전재)을 각각 80: 10: 10의 중량비로 혼합된 물질을 N-메틸피롤리돈에 용해시켜 슬러리를 제조한 후, 10 μ m의 알루미늄 호일에 도포하고 실온에서 12 시간 건조시킨 후, 컨백션 오븐으로 120 $^{\circ}$ C, 5 시간 동안 건조시키고, 14 mm 다이의 롤 프레스로 압연한 후, 진공 분위기 하에서 120 $^{\circ}$ C, 5 시간 동안 유지하여 전극을 제조하였고, Coin형 CR2032 타입 셀을 준비된 전극 디스크를 사용하여 작동 전극으로서 적층 하였고, 기준 전극으로서 연마되고 분리막으로서 Cellgard 2320으로 음극 영역과 차단된 각각의 리튬이차전지용 양극을 제조하였다.

[0111] 상기 제조된 리튬이온전지 양극을 작업전극, 리튬 호일을 상대전극으로 하고, 분리막은 Cellgard 2320을 이용하고, 전해질은 1M의 LiPF₆ (in EC/DEC ratio 1:1 (v/v))가 이용되었고, 습도 및 산소 함량이 5 ppm 이하로 유지되는 아르곤이 채워진 글로브 박스(제조사: Korean Kiyon) 내에서 조립되어 전기화학 반쪽 전지 (CR 2032 코인 타입 전지)를 제조하였다.

[0112] 모든 전기화학적 측정은 배터리 사이클러(모델명: BaTester 05001, 제조사: ETH)를 이용하여 수행되었고, 명시되지 않는 한 25 $^{\circ}$ C에서 수행되었다.

[0114] LFP의 전기화학적 성능 평가

[0115] 실시예 1-1 내지 1-3 및 비교예 1의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지의 전기화학적 성능을 평가하기 위하여, 2.5 V 내지 4.2 V의 전압 범위에서 0.2 C-rate의 충방전 속도를 통하여 50 회의 충방전 사이클을 진행하고, 그 결과 그래프를 도 2에 도시하였다.

[0116] 도 2를 참조하면, 결과적으로 실시예 1-2의 양극 활물질을 이용한 리튬이차전지(1 wt% Sericin@LFP)가 비교예 1의 양극 활물질을 이용한 리튬이차전지(Bare LFP)에 비해 우수한 전기화학적 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0117] 구체적으로, 비교예 1의 양극 활물질을 이용한 리튬이차전지(Bare LFP)의 0.2 C-rate에서의 초기 비방전 용량은 약 122.1 mAh/g이며 50 사이클 이후의 비방전 용량은 126.4 mAh/g으로 나타나는 반면, 실시예 1-2의 양극 활물질을 이용한 리튬이차전지(1 wt% Sericin@LFP)의 경우, 0.2 C-rate에서의 초기 비방전 용량은 136.7 mAh/g, 50 사이클 이후의 비방전 용량은 136.1 mAh/g으로 더 높은 성능을 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 실시예 1-2는 비교예 1 대비 약 10% 수준의 비방전 용량이 향상됨을 확인할 수 있었다.

[0119] NCA의 전기화학적 성능평가

[0120] 실시예 2-1 내지 2-3 및 비교예 2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지의 전기화학적 성능을 평가하기 위하여 3.0 V 내지 4.3 V의 전압 범위 내에서 1.0 C-rate의 충방전 속도를 통하여 200 회의 충방전 사이클을 진행하고, 그 결과 그래프를 도 3에 도시하였다.

[0121] 도 3을 참조하면, 결과적으로 실시예 2-1 내지 2-3에서 제조된 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지가 비교예 2에서 제조된 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지 보다는 초기 용량에서는 낮은 값을 가지지만 실시예 2-2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(0.3 wt% Sericin@NCA) 및 실시예 2-3의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(0.4 wt% Sericin@NCA)가 비교예 2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(Bare NCA)에 비해 용량이 잘 보존된 것을 확인할 수 있었고, 특히 실시예 2-2의 양극 활물질을 이용하여

제조된 리튬이차전지(0.3 wt% Sericin@NCA)의 경우 비교예 2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(Bare NCA)보다 용량 보존율 면에서 더 우수한 성능을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

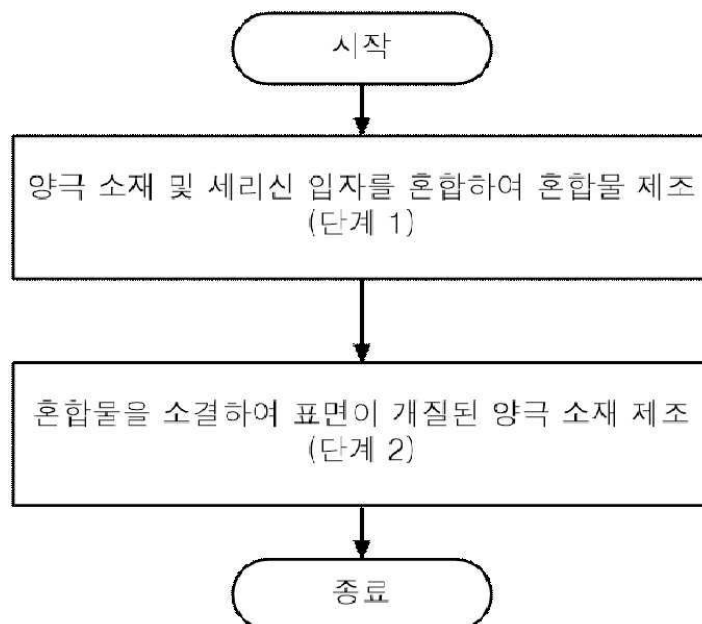
[0122] 구체적으로, 비교예 2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(Bare NCA)의 1.0 C-rate에서의 초기 비방전 용량은 약 165.95 mAh/g로, 실시예 2-2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(0.3 wt% Sericin@NCA)의 초기 용량인 158.55 mAh/g 보다는 높게 나타났지만, 100 사이클 이후의 비방전용량은 각각 비교예 2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(Bare NCA)는 111.99 mAh/g, 실시예 2-2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(0.3 wt% Sericin@NCA)는 130.97 mAh/g로 나타났으며 용량 보존율로는 비교예 2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(Bare NCA)는 67.49 %, 실시예 2-2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(0.3 wt% Sericin@NCA)는 82.61 %로 나타남으로써 용량 보존율이 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 결과적으로, 비교예 2의 양극 활물질을 이용하여 제조된 리튬이차전지(Bare NCA)에 비하여 약 15 % 수준 정도의 상당한 방전용량 보존율 향상을 보여주는 것을 확인할 수 있었다.

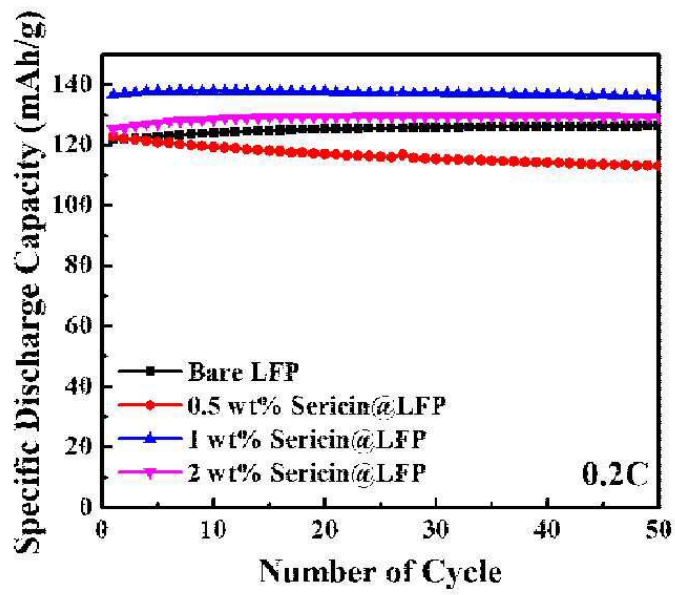
[0125] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

