(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0020993
(43) 공개일자 2024년02월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0099408
(22) 출원일자 2022년08월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
경희대학교 산학협력단
경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(72) 발명자
송창훈
서울특별시 성동구 금호로 173, 101동 801호
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동 1103호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 15 항

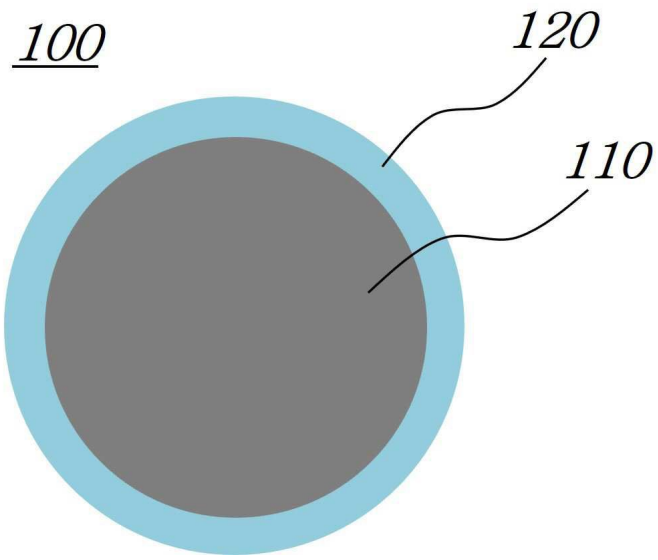
(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극**

(57) 요 약

본 발명은 대기안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제는 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제로서, Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 $LiM'O_3$ (M' = Ta, Nb)로 형성된 코팅층을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자
반성호
경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호
이상훈
경기도 파주시 조리읍 능안로 37, 106동 704호
김용훈
대전광역시 서구 도안북로 136, 108동 102호
김고은
충청북도 청주시 흥덕구 오송읍 만수길 31-5, 301호
장다빈
광주광역시 북구 매곡로 93, 104동 1502호
이하은
인천광역시 계양구 계산새로 109, 325동 602호
남희범
경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 204동 1704호
이준기
경기도 수원시 팔달구 덕영대로697번길 47, 305동 1704호
오승민
인천광역시 연수구 원인재로 14, 111동 401호
박성민
경기도 하남시 위례순환로 270, 6505동 1402호
이효빈
전라남도 고흥군 고흥읍 홍교당촌길 23
김태희
경기도 용인시 수지구 성복1로249번길 8-1, 102동 103호
박민식
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 239, 101동 502호

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제로서,

Li계 첨가제 코어와;

상기 첨가제 코어의 표면에 $LiM'O_3$ (M' = Ta, Nb)로 형성된 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극첨가제.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 첨가제 코어는 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)로 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제.

청구항 3

청구항 2에 있어서,

상기 첨가제 코어는 Li_2NiO_2이고,

상기 코팅층은 $LiTaO_3$인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 코팅층은 상기 첨가제 코어의 표면에 잔류된 LiOH와 코팅물질 전구체로 제공되는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$이 반응하여 형성된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극첨가제.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 상기 코팅층은 1 ~ 7wt%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 첨가제.

청구항 6

리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제를 제조하는 방법으로서,

Li계 첨가제 코어를 준비하는 코어 준비단계와;

코팅층을 형성하기 위하여 Ta계 코팅물질 전구체를 준비하는 코팅물질 전구체 준비단계와;

준비된 첨가제 코어의 표면에 코팅물질 전구체를 반응시켜 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성하는 코팅단계를 포함하는 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 코어 준비단계는,

Li_2O와 NiM 전구체(M = Ni, Cu)를 반응시켜서 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)인 분말 상태의 첨가제 코어를 준비하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 코어 준비단계는,

Li_2O와 NiM 전구체(M = Ni, Cu)를 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 코어 펠렛화과정과;

펠렛화된 코어물질을 불활성분위기에서 가열하여 소성시켜서 첨가제 코어를 수득하는 코어 소성과정을 포함하는 리튬 이차전지용 양극재의 제조방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 코팅물질 전구체 준비단계에서 Ta계 코팅물질 전구체는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$인 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 코팅단계는,

준비된 첨가제 코어와 코팅물질 전구체를 용매에 분산시키는 분산과정과;

용매에 분산된 첨가제 코어와 코팅물질 전구체를 교반하면서 반응시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층이 형성된 반응물을 생성시키는 반응과정과;

반응물이 생성된 용매를 불활성분위기에서 건조시키는 건조과정과;

건조된 반응물을 소성시켜서 분말 형태의 첨가제를 생성시키는 소성과정을 포함하는 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서

상기 반응과정에서,

상기 코팅층은 상기 첨가제 코어의 표면에 잔류된 LiOH와 코팅물질 전구체로 제공되는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$이 반응하여 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법.

청구항 12

청구항 1에 따른 양극 첨가제를 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 13

청구항 12에 있어서,

도전재 및 바인더를 더 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

청구항 14

청구항 12에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

음극활물질을 포함하는 음극; 및

전해질을 더 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 대기안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 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 양극, 전해질, 분리막, 음극 등으로 구성되며, 구성요소 간의 계면 반응을 안정하게 유지하는 것이 전지의 장수명 및 신뢰성 확보를 위해 매우 중요하다.

[0007] 이때, 양극은 양극활물질 및 도전재와 함께 바인더를 혼합하여 제작되고, 음극은 음극활물질 및 도전재와 함께 바인더를 혼합하여 제작된다. 그리고, 양극과 음극에는 전극의 성능 및 셀의 성능을 향상시키는 다양한 기능성 첨가제가 더 혼합되어 제작될 수 있다.

[0008] 한편, 리튬 이차전지의 음극활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 다양한 흑연계 소재가 사용되어 왔다. 하지만, 흑연계 소재는 이론용량(372 mAh/g)이 낮아 높은 에너지 밀도의 셀을 구현하기에 어려움이 있었다.

[0009] 그래서, 최근에는 높은 이론용량을 구현할 수 있는 실리콘 산화물 또는 전이금속산화물을 음극활물질 소재로 적용하는 다양한 연구가 진행되고 있으나, 이러한 음극활물질은 초기 충전 시 높은 비가역 특징으로 인해 1차 충전 이후 약 30%의 초기 전하손실이 발생하는 문제가 발생하였다.

[0010] 한편, 음극활물질 소재의 개발에 대한 한계를 해결하기 위하여 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 적용되는 양극 첨가제들에 대한 다양한 연구가 제안되었다.

[0011] 예를 들어 양극 첨가제로는 과량의 리튬을 포함하는 Li_2NiO_2 또는 Li_2CuO_2 와 같은 양극 첨가제를 양극에 적용하는 방법이 있다.

[0012] 이러한 양극 첨가제는 과량의 리튬을 포함하고 있고, 그 표면에도 리튬 산화물이 잔류되는데, 양극 첨가제에 과량으로 포함된 리튬 또는 표면에 잔류된 리튬 산화물은 대기 중의 수분 또는 이산화탄소와 쉽게 반응하여 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물을 양극 첨가제의 표면에 형성하게 된다. 그리고, 이러한 부산물은 전해질과의 부반응을 통하여 가스를 발생하고 전지의 전기화학특성을 저하시키는 원인으로 작용하는 문제가 있었다.

[0014] 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

[0016] (특허문헌 0001) 공개특허공보 제10-2021-0058715호 (2021.05.24)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 대기 중에 방치되는 경우에 양극 첨가제의 표면에서 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물이 형성되는 것을 억제하여 대기안정성을 향상시켜서 전기화학특성을 우수하게 유지시킬 수 있는 리튬 이차전지용 양극첨가제 및 이의 제조방법과 이를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.

[0019] 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

[0021] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제는 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제로서, Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 $LiM'O_3$ (M' = Ta, Nb)로 형성된 코팅층을 포함한다.

[0022] 상기 첨가제 코어는 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)로 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 첨가제 코어는 Li_2NiO_2이고, 상기 코팅층은 $LiTaO_3$인 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 코팅층은 상기 첨가제 코어의 표면에 잔류된 LiOH와 코팅물질 전구체로 제공되는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$이 반응하여 형성된 것을 특징으로 한다.

[0025] 상기 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 상기 코팅층은 1 ~ 7wt%인 것을 특징으로 을 특징으로 한다.

[0027] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법은 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극첨가제를 제조하는 방법으로서, Li계 첨가제 코어를 준비하는 코어 준비단계와; 코팅층을 형성하기 위하여 Ta계 코팅물질 전구체를 준비하는 코팅물질 전구체 준비단계와; 준비된 첨가제 코어의 표면에 코팅물질 전구체를 반응시켜 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성하는 코팅단계를 포함한다.

[0028] 상기 코어 준비단계는, Li_2O와 NiM 전구체(M = Ni, Cu)를 반응시켜서 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)인 분말 상태의 첨가제 코어를 준비하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 상기 코어 준비단계는, Li_2O와 NiM 전구체(M = Ni, Cu)를 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 코어 펠렛화과정과; 펠렛화된 코어물질을 불활성분위기에서 가열하여 소성시켜서 첨가제 코어를 수득하는 코어 소성과정을 포함한다.

[0030] 상기 코팅물질 전구체 준비단계에서 Ta계 코팅물질 전구체는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$인 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기 코팅단계는, 준비된 첨가제 코어와 코팅물질 전구체를 용매에 분산시키는 분산과정과; 용매에 분산된 첨가제 코어와 코팅물질 전구체를 교반하면서 반응시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층이 형성된 반응물을 생성시키는 반응과정과; 반응물이 생성된 용매를 불활성분위기에서 건조시키는 건조과정과; 건조된 반응물을 소성시켜서 분말 형태의 첨가제를 생성시키는 소성과정을 포함한다.

[0032] 상기 반응과정에서, 상기 코팅층은 상기 첨가제 코어의 표면에 잔류된 LiOH와 코팅물질 전구체로 제공되는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$이 반응하여 형성되는 것을 특징으로 한다.

[0034] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극은 Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 $LiM'O_3$ (M' = Ta, Nb)로 형성된 코팅층을 포함하는 양극 첨가제를 포함한다.

[0035] 그리고, 리튬 이차전지용 양극은 도전재 및 바인더를 더 포함한다.

[0037] 한편, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지는 Li계 첨가제 코어와; 상기 첨가제 코어의 표면에 $LiM'O_3$ (M' = Ta, Nb)로 형성된 코팅층을 포함하는 양극 첨가제를 포함하는 양극을 포함한다.

[0038] 그리고, 리튬 이차전지는 음극활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 더 포함한다.

발명의 효과

[0040] 본 발명의 실시예에 따르면, 양극 첨가제의 표면에 형성되는 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물과 반응하는 Ta계 코팅물질 전구체를 사용하여 양극 첨가제의 표면에 코팅층을 형성함에 따라 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물에 의해 발생되었던 대기안정성 저하 및 전기화학특성 저하를 억제시킬 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0041] 특히, $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$와 같은 전구체를 기반으로 양극 첨가제 표면의 잔류리튬을 활용하여 별도의 리튬 전구체를 투입하지 않고도, $LiTaO_3$와 같은 기능성 코팅층을 첨가제 코어의 표면에 형성할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0042] 이에 따라 비가역 용량을 개선하기위해 사용되는 양극 첨가제인 Li_2NiO_2, $Li2_cuO_2$와 같은 양극 첨가제에 대하여 장시간 동안 대기 중에 방치되더라도 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물이 양극 첨가제의 표면에 형성되는 것을 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제를 보여주는 도면이고,

도 2는 비교예 및 실시예의 라만 분석 결과를 보여주는 도면이며,

도 3a 및 도 3b는 비교예 및 실시예의 X선 회절 분석 결과를 보여주는 도면이고,

도 4는 비교예 및 실시예의 SEM 이미지 및 EDS 분석을 통한 Ta원소 분포를 보여주는 도면이며,

도 5는 실시예 3의 TEM 이미지 및 EDS 분석을 통한 Ta원소 분포를 보여주는 도면이고,

도 6 내지 도 11은 비교예 및 실시예의 상대습도 40%에서의 시간별 대기노출에 대한 평가 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0049] 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.

[0051] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극첨가제를 보여주는 도면이다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 첨가제(100)는 리튬 이차전지의 양극을 제조하는데 사용되는 양극 첨가제로서, Li계 첨가제 코어(110)와; 첨가제 코어(110)의 표면에 형성되는 기능성 코팅층(120)으로 포함한다. 이때 양극 첨가제는 양극을 형성하는 양극활물질로 적용될 수 있다.

[0053] 이때 Li계 첨가제 코어(110)는 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)로 형성되는 것이 바람직하다.

[0054] 본 실시예에서 첨가제 코어(110)로 사용되는 Li_2NiO_2 또는 Li_2CuO_2는 음극의 비가역 용량 손실을 극복하고자 적용되는 첨가물질이다. 예를 들어 본 실시예에서는 첨가제 코어로 Li_2NiO_2을 적용하는 것이 더 바람직하다.

[0055] 그리고, 코팅층(120)은 LiM'O3 (M' = Ta, Nb)로 형성되는 것이 바람직하다.

[0056] 본 실시예에서 코팅층(120)은 예를 들어 첨가제 코어(110)의 표면에 잔류된 LiOH와 코팅물질 전구체로 제공되는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$이 반응하여 형성된 물질로서, $LiTaO_3$로 형성될 수 있다.

[0057] 한편, 코팅층(120)이 형성되는 양은 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 코팅층이 1 ~ 7wt% 수준으로 형성되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 코팅층이 3 ~ 7wt% 수준으로 형성되는 것이 바람직하다.

[0058] 만약, 코팅층(120)이 형성되는 양이 1wt%보다 적은 경우, 바람직하게는 3wt%보다 적은 경우에는 코팅층의 형성에 따른 대기안정성 저하 및 전기화학특성 저하를 억제시킬 수 있는 효과를 충분히 기대할 수 있고, 코팅층이 형성되는 양이 7wt%를 초과하는 경우에는 코팅층의 두께가 너무 두꺼워지면서 양극 첨가제의 첨가에 따른 효과가 저하될 수 있다.

[0060] 한편, 리튬 이차전지용 양극은 전술된 양극 첨가제와 함께 도전재 및 바인더를 더 포함하여 이루어진다.

[0061] 그리고, 리튬 이차전지는 전술된 양극과 함께 음극 활물질을 포함하는 음극 및 전해질을 포함하여 이루어진다.

[0063] 상기와 같이 형성되는 양극 첨가제의 제조방법에 대하여 설명한다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극 첨가제의 제조방법은 크게 Li계 첨가제 코어를 준비하는 코어 준비단계와; 코팅층을 형성하기 위하여 Ta계 코팅물질 전구체를 준비하는 코팅물질 전구체 준비단계와; 준비된 첨가제 코어의 표면에 코팅물질 전구체를 반응시켜 첨가제 코어의 표면에 코팅층을 형성하는 코팅단계를 포함하여 이루어진다.

[0065] 코어 준비단계는 Li계 첨가제 코어를 준비하는 단계로서, Li_2O와 NiM 전구체(M = Ni, Cu)를 반응시켜서 Li_2MO_2(M = Ni, Cu)인 분말 상태의 첨가제 코어를 준비한다.

[0066] 이때 코어 준비단계는 Li_2O와 NiM 전구체(M = Ni, Cu)를 혼합한 다음 펠렛(pellet)화 시키는 코어 펠렛화과정과; 펠렛화된 코어물질을 불활성분위기에서 가열하여 소성시켜서 첨가제 코어를 수득하는 코어 소성과정을 포함하여 이루어진다.

[0067] 부연하자면, 코어 펠렛화과정은 Li_2O와 NiM 전구체(M = Ni, Cu)를 건식으로 혼합한 다음 펠렛화 시키는 것이다.

[0068] 그리고, 코어 소성과정은 펠렛화된 코어 소재를 소성로에서 장입하고, 소성로의 분위기 온도를 700℃까지 분당 5℃로 승온 후 해당 온도에서 17시간 유지하여 소성시킨다. 이후에 코어 소성물을 냉각한 다음 분쇄하여 분말 상태의 첨가제 코어를 수득한다.

[0069] 그리고, 코팅물질 전구체 준비단계는 첨가제 코어의 표면에 잔류되는 과량의 리튬 또는 리튬 산화물과 반응하여 첨가제 코어의 표면에 Li_2CO_3, LiOH와 같은 부산물이 형성되는 것을 방지하는 코팅층을 형성하기 위한 코팅물질 전구체를 준비하는 단계이다.

[0070] 이때 사용되는 Ta계 코팅물질 전구체는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$을 적용할 수 있다.

[0071] 그리고, 코팅단계는 첨가제 코어의 표면에 잔류되는 과량의 리튬 또는 리튬 산화물과 준비된 Ta계 코팅물질 전구체인 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$을 반응시켜서 첨가제 코어의 표면에 기능성 코팅층을 형성시키는 단계이다.

[0072] 코팅단계는 준비된 첨가제 코어와 코팅물질 전구체를 용매에 분산시키는 분산과정과; 용매에 분산된 첨가제 코어와 코팅물질 전구체를 교반하면서 반응시켜서 첨가제 코어의 표면에 코팅층이 형성된 반응물을 생성시키는 반응과정과; 반응물이 생성된 용매를 불활성분위기에서 건조시키는 건조과정과; 건조된 반응물을 소성시켜서 분말 형태의 첨가제를 생성시키는 소성과정을 포함한다.

[0073] 부연하자면, 분산과정은 먼저, 무수에탄올 용매에 Ta계 코팅물질 전구체인 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$을 분산시켜서 Ta-EtOH 용액을 준비한다.

[0074] 그리고, 준비된 Ta-EtOH 용액에 준비된 첨가제 코어를 투입한다.

[0075] 반응과정은 첨가제 코어가 투입된 Ta-EtOH 용액을 5시간 동안 교반하면서 첨가제 코어의 표면에 잔류된 LiOH와 코팅물질 전구체로 제공되는 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$이 반응시키는 과정이다.

[0076] 그리고, 건조과정은 무수에탄올 용매를 증발시킨 다음 건조시키는 과정으로서, 무수에탄올 용매를 증발시켜 제거한 다음 불활성분위기에서 12시간 동안 건조시킨다.

[0077] 소성과정은 건조된 반응물을 글러브 박스에 장입하고, 글러브 박스의 분위기 온도를 600℃까지 분당 5℃로 승온 후 해당 온도에서 5시간 유지하여 소성시킨다. 이후에 양극 첨가제 소성물을 냉각한 다음 분쇄하여 분말 상태의 양극 첨가제를 수득한다.

[0079] 다음으로, 비교예 및 실시예를 통하여 본 발명을 설명한다.

[0080] 비교예 1로는 코팅층을 형성시키지 않은 첨가제 코어를 양극 첨가제로 사용한다.

[0081] 또한, 비교예 2로는 첨가제 코어 없이 코팅층을 형성하는 물질만을 양극 첨가제로 사용한다.

[0082] 그리고, 실시예 1 내지 실시예 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조되어 첨가제 코어의 표면에 코팅층이 형성된 양극 첨가제를 사용한다. 이때 실시예 1 내지 실시예 4는 각각 첨가제 코어의 100wt%에 대하여 코팅층을 각각 1wt%, 3wt%, 5wt% 및 7wt%가 되도록 조절하여 코팅층을 형성하였다.

[0083] 비교예 및 실시예의 준비는 아래와 같다.

[0084] [비교예 1]

[0085] 첨가제 코어를 합성하기 위해 Li_2O와 NiO 전구체를 혼합하고, 펠렛화 시킨 다음 소성로에서 700℃까지 분당 5℃로 승온 후 해당 온도에서 17시간 유지하였고, 이후에 소성물을 냉각하여 분쇄를 통해 분말 상태의 첨가제 코어인 비교예 1을 수득하였다.

[0086] [비교예 2]

[0087] 코팅층을 형성하는 물질을 합성하기 위하여 LiOH와 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$ 전구체의 혼합물에 대하여 무수에탄올 용매에 분산시켜 5시간 동안 교반 후 무수에탄올을 제거하고 Ar 분위기의 글러브 박스에서 12시간 동안 건조를 진행한다. 이후 600℃까지 분당 5℃로 승온 후, 해당 온도에서 5시간 유지하였고, 이후에 소성물을 냉각하여 분쇄를 통해 분말 상태의 코팅층 형성물질인 비교예 2를 수득하였다.

[0088] [실시예 1]

[0089] 코팅층을 1wt% 수준으로 형성하기 위하여 $Ta_2(OC_2H_5)_{10}$ 전구체와 비교예 1에 의해 제조된 첨가제 코어를 3ml의 무수에탄올 용매에 분산시켜 5시간 동안 교반 후 무수에탄올을 제거하고 Ar 분위기의 글러브 박스에서 12시간 동안 건조를 진행한다. 이후 600℃까지 분당 5℃로 승온 후, 해당 온도에서 5시간 유지하였고, 이후에 소성물을 냉각하여 분쇄를 통해 분말 상태의 양극 첨가제인 실시예 1을 수득하였다.

[0090] [실시예 2]

[0091] 실시예 1과 같은 방식으로 양극 첨가제인 실시예 2을 수득하였다. 다만, 코팅층을 3wt% 수준으로 형성하였다.

[0092] [실시예 3]

[0093] 실시예 1과 같은 방식으로 양극 첨가제인 실시예 2을 수득하였다. 다만, 코팅층을 5wt% 수준으로 형성하였다.

[0094] [실시예 4]

[0095] 실시예 1과 같은 방식으로 양극 첨가제인 실시예 2을 수득하였다. 다만, 코팅층을 7wt% 수준으로 형성하였다.

[0097] 상기와 같이 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4에 대하여 라만 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0098] 도 2에서 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 실시예 4의 분석결과에서 비교예 1 및 비교예 2에 대한 결합구조가 공존함을 확인할 수 있었다.

[0100] 그리고, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4에 대하여 X선 회절 분석을 진행하였고, 그 결과를 도 3a 및 도 3b에 나타내었다. 이때 도 3b는 도 3a의 점선 박스 영역을 확대한 도면이다.

[0101] 도 3a 및 도 3b에서 알 수 있듯이, 비교예 1은 기존 Li_2NiO_2의 결정구조인 (Immm, orthorhombic)를 확인할 수 있었고, 비교예 2는 $LiTaO_3$의 결정구조(R3c, trigonal)를 확인할 수 있었다.

[0102] 그리고, 실시예 1 내지 실시예 4는 모두 비교예 1과 동일한 X선 회절 분석 결과를 확인할 수 있었으며 추가적인 불순물 및 이차상은 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0104] 그리고, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4에 대하여 SEM(scanning electron microscopy) 사진을 측정한 결과 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 통한 Ta 원소 분포를 측정한 결과를 도 4에 나타내었다.

[0105] 도 4에서 알 수 있듯이, 실시예 1 내지 실시예 4에서 제조된 양극 첨가제의 입자표면에 기능성 코팅층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었고, EDS mapping을 통해 균일한 Ta 원소 분포를 확인할 수 있었다.

[0107] 또한, 준비된 비교예 1과 실시예 3에 대하여 TEM(transmission electron microscopy) 사진을 측정한 결과 및 EDS(energy dispersive spectroscopy) 분석을 통한 Ta 원소 분포를 측정한 결과를 도 5에 나타내었다.

[0108] 도 5에서 알 수 있듯이, 실시예 3에서 제조된 첨가제 코어의 표면에 약 200 nm 이하의 두께를 갖는 기능성 코팅층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었고, EDS mapping을 통해 균일한 Ta 원소 분포를 확인할 수 있었다.

[0110] 그리고, 준비된 실시예 3에 대한 HRTEM 및 FFT 분석 결과를 도 6에 나타내었다.

[0111] 도 6에서 알 수 있듯이, 종래의 Li_2NiO_2의 (011)에 해당하는 면간거리 0.35 nm와 $LiTaO_3$의 (012)에 해당하는 면간거리 0.37 nm를 확인할 수 있었다.

[0113] 다음으로, 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4를 이용하여 전극을 제조한 다음, 이를 이용하여 코인셀을 제작하였다. 그래서 제작된 각각의 코인셀을 대상으로 상대습도 40%에서의 시간별 대기노출에 대한 평가를 실시하였다.

[0114] 먼저, 상기와 같이 준비된 비교예 1 및 비교예 2, 실시예 1 내지 실시예 4을 사용하여 각각 양극을 제조하였다.

[0115] 이때 준비된 양극 첨가제를 양극 활물질로 사용하였고, 여기에 카본 블랙 도전재, 탄소계 첨가제, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 93 : 3 : 1 : 3의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 혼합하여 양극 슬러리(slurry)를 제조하였다. 이후 양극 슬러리를 50㎛의 두께로 알루미늄 포일에 코팅하여 건조한 뒤, 롤 프레싱한 후, 진공상에서 120 ℃로 12시간 건조해 양극을 제조하였다.

[0116] 그리고, 준비된 전극을 사용하였으며, 전해질은 EC(에틸렌 카보네이트)와 EMC(에틸메틸카보네이트)가 부피비 1 : 2로 혼합된 용매에 $LiPF_6$가 1몰 용해된 용액을 사용하여, 통상적인 코인셀을 제조하였다.

[0117] 그런다음, 준비된 전지에 대하여, 충전 및 방전의 전압범위는 2.5 ~ 4.3 V로 하였고, 0.2 C / 0.2 C로 충방전 실험을 진행하였다. (1.0 C = 320 mAh/g)

[0118] 그리고, 실험 결과를 하기의 표 1과 도 7 내지 도 11에 나타내었다.

표 1

[0119]

구분		0 h	12 h	24 h	48 h
비교예 1	Charge (%)	100	81	54.9	-
	Discharge (%)	34.2	26.6	19.8	-
실시예 1	Charge (%)	100	84.1	55.7	-
	Discharge (%)	35.3	31	20.6	-
실시예 2	Charge (%)	100	89.2	81	51.7
	Discharge (%)	33.8	27.1	24.8	18.2
실시예 3	Charge (%)	100	93.4	91.1	87.5
	Discharge (%)	28.7	27.6	25.8	22.5
실시예 4	Charge (%)	100	96.7	92.8	87.3
	Discharge (%)	26.4	26.1	25.6	23.1

[0120] 상기의 표 1과 도 7 내지 도 11에서 알 수 있듯이, 비교예 1은 12 시간 노출 후 약 81%의 용량 유지율을 확인할 수 있었으며, 48 시간 노출 후 평가에 대해서는 셀 내부 단락이 유발되었다.

[0121] 그리고, 실시예 1은 12 시간 노출 후 약 84.1%의 용량 유지율을 확인할 수 있어서, 비교예 1보다는 용량 유지율이 향상었지만, 48 시간 노출 후 평가에 대해서는 셀 내부 단락이 유발되었다.

[0122] 반면에, 실시예 2 내지 실시예 4는 12 시간 노출 후 각각 약 89.2%, 93.4% 및 96.7%의 용량 유지율을 확인할 수 있었으며, 48 시간 노출 후에도 각각 51.7%, 87.5% 및 87.3%의 용량 유지율을 확인할 수 있었다.

[0124] 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

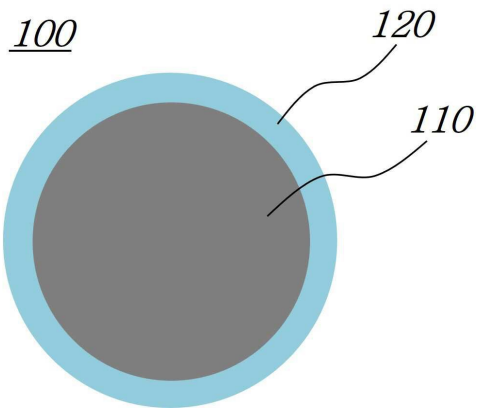
[0126] 100: 양극 첨가제

110: 첨가제 코어

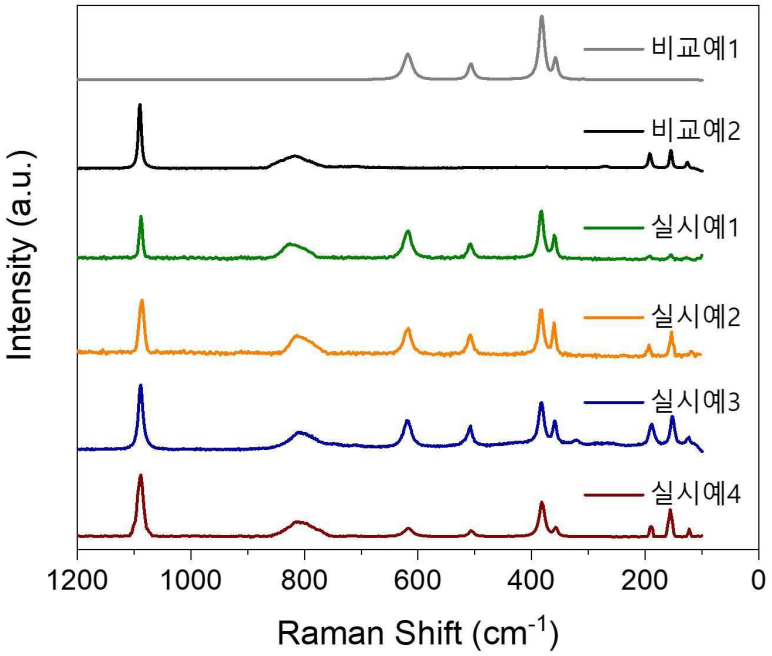
120: 코팅층

도면

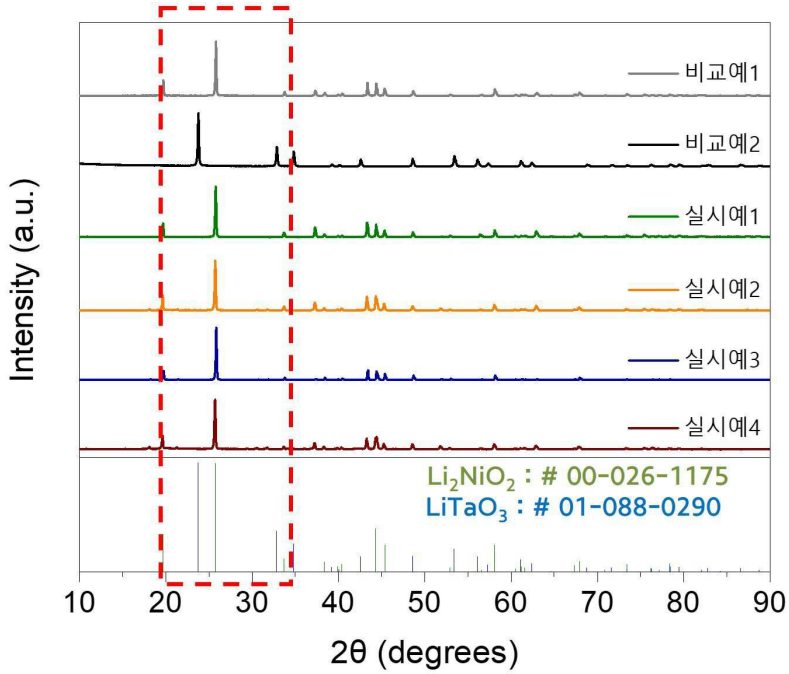
도면1



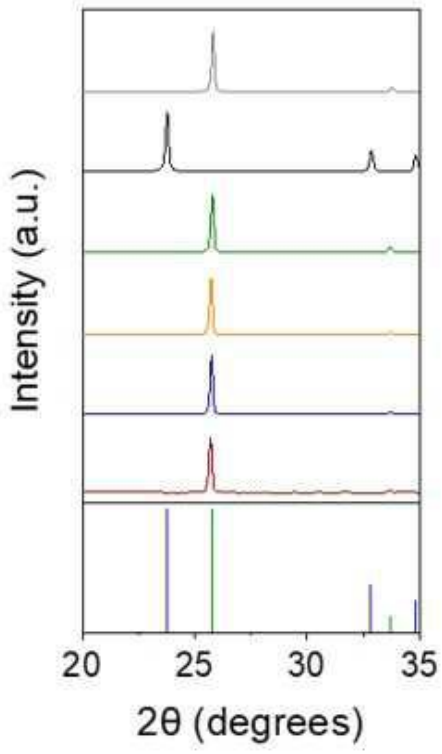
도면2


비교예1
비교예2
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
Intensity (a.u.)
1200
1000
800
600
400
200
0
Raman Shift (cm-1)

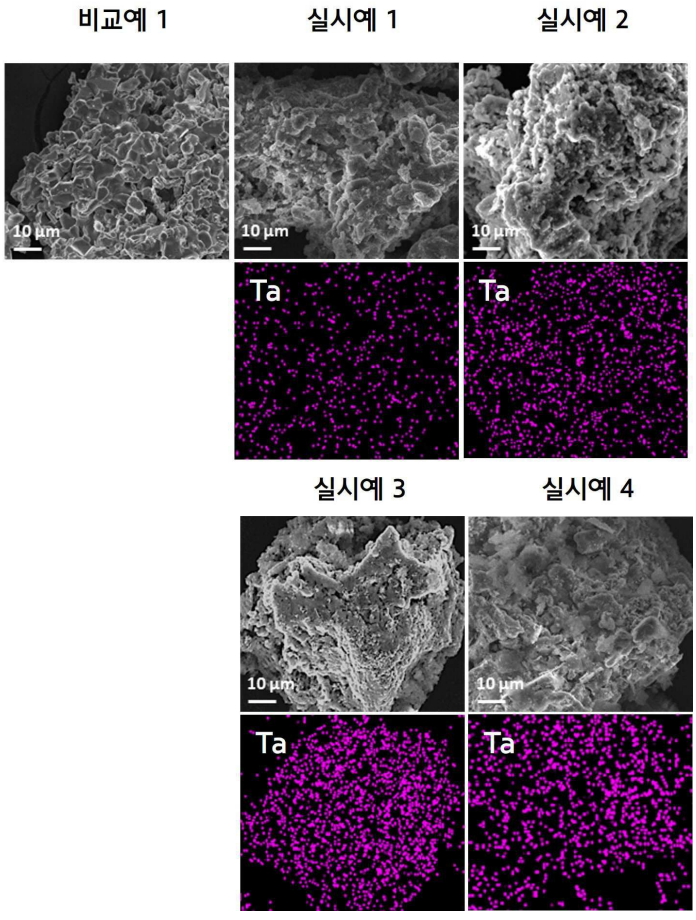
도면3a


비교예1
비교예2
실시예1
실시예2
실시예3
실시예4
Li2NiO2 : # 00-026-1175
LiTaO3 : # 01-088-0290
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (degrees)

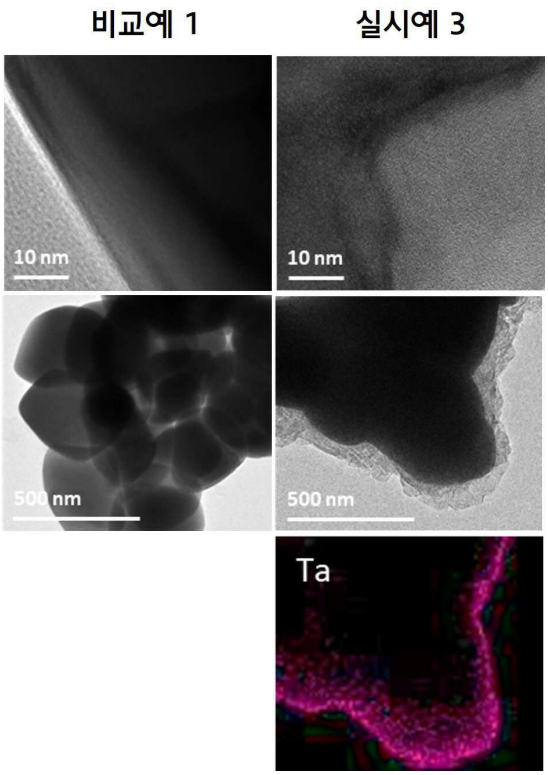
도면3b


Intensity (a.u.)
20
25
30
35
2θ (degrees)

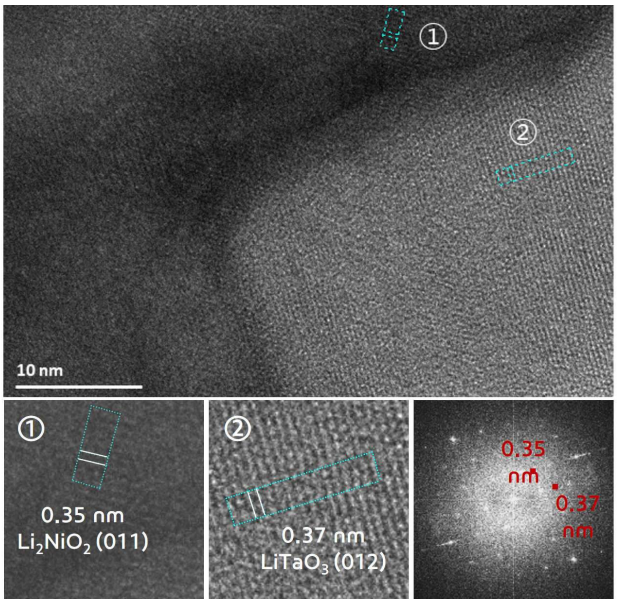
도면4


비교예 1
실시예 1
실시예 2
10 μm
Ta
실시예 3
실시예 4

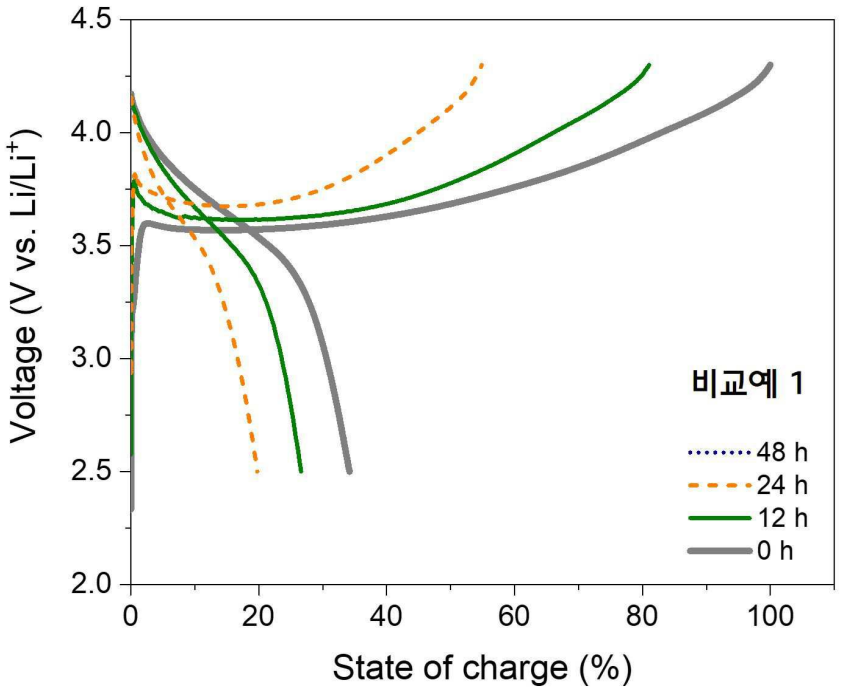
도면5


비교예 1
실시예 3
10 nm
10 nm
500 nm
500 nm
Ta

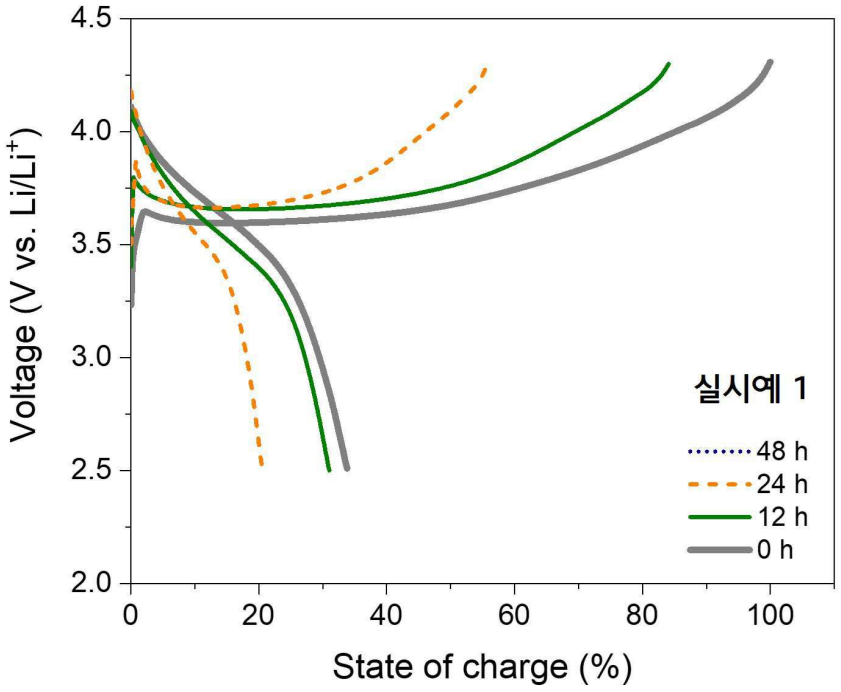
도면6


①
②
10 nm
①
0.35 nm
Li_2NiO_2 (011)
②
0.37 nm
$LiTaO_3$ (012)
0.35 nm
0.37 nm

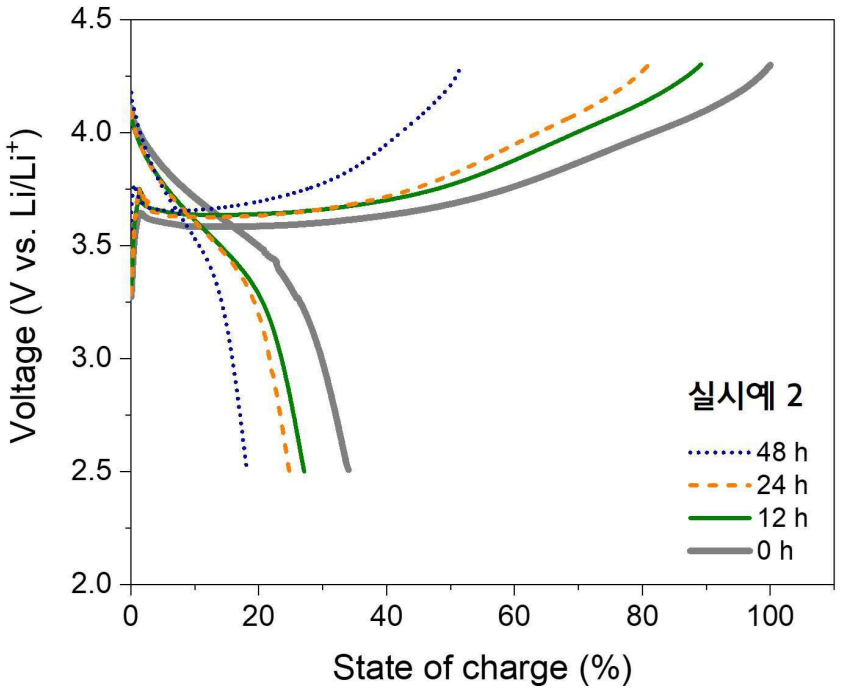
도면7


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
비교예 1
48 h
24 h
12 h
0 h

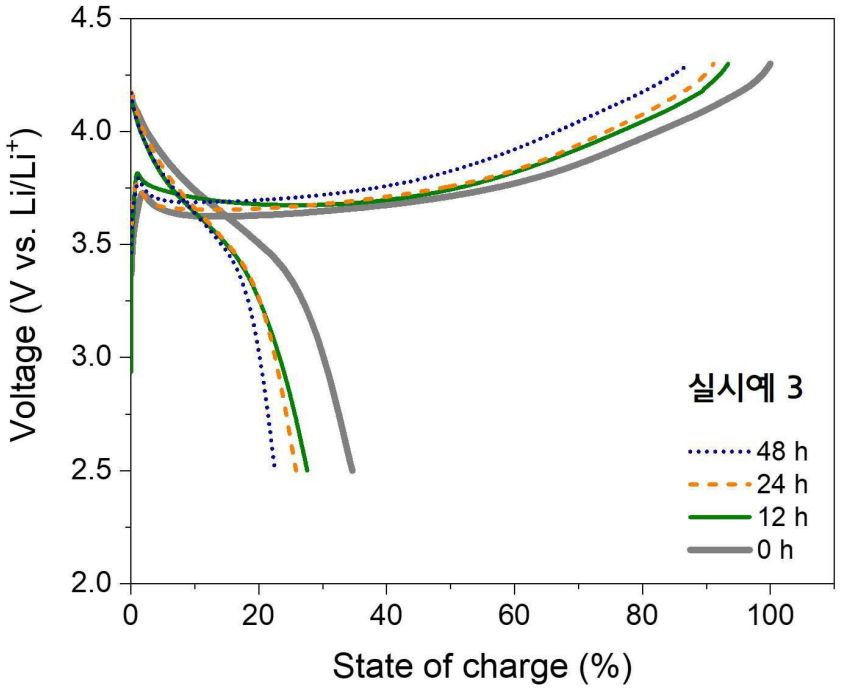
도면8


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 1
48 h
24 h
12 h
0 h

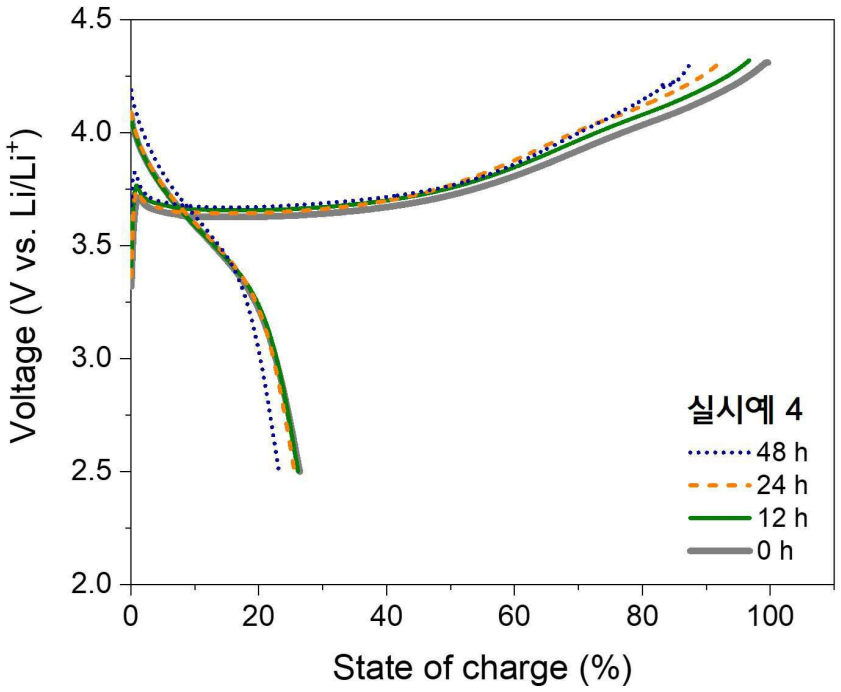
도면9


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 2
48 h
24 h
12 h
0 h

도면10


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 3
48 h
24 h
12 h
0 h

도면11


4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
Voltage (V vs. Li/Li+)
0
20
40
60
80
100
State of charge (%)
실시예 4
48 h
24 h
12 h
0 h