(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0080849
(43) 공개일자 2007년08월13일

(21) 출원번호 10-2007-0013444
(22) 출원일자 2007년02월08일
심사청구일자 2007년02월08일

(30) 우선권주장 1020060012008 2006년02월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인 고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자 김건
서울 성북구 안암동5가 고려대학교 화학과 아산이학관 318호
하형욱
서울 성북구 안암동5가 고려대학교 화학과 아산이학관 223호

(74) 대리인 현종철

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 리튬이차전지용 복합캐소드활물질 및 그 제조방법

(57) 요약

리튬이차전지용 복합캐소드활물질 및 그 제조방법이 제공된다.

본 발명에 의한 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법은 (a) 유기용매에 MEH-PPV를 용해시켜 0.1 내지 0.5중량%의 MEH-PPV 용액을 얻는 단계와, (b) $LiCoO_2$를 상기 MEH-PPV 용액에 첨가하고 교반한 후, 건조시키는 단계 및 (c) 상기 건조된 $LiCoO_2$를 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 400~470℃의 온도로 1 내지 2시간 동안 소성함으로써, $LiCoO_2$의 표면에 PPV만 남도록 하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는데, 이에 의할 때 $LiCoO_2$의 표면에 화학적으로 안정한 전도성 고분자를 코팅하여 반복되는 충방전에서의 $LiCoO_2$의 구조적 퇴화를 방지하고, 전해질과의 직접적인 접촉을 막는 한편, 소성에 의하여 코팅액에 사용되는 유기용매를 완전히 제거함으로써, 개싱아웃현상을 방지함과 동시에, $LiCoO_2$와 PPV의 계면접촉특성을 향상시킬 수 있기 때문에 전체적으로 싸이클 특성을 개선할 수 있다.

대표도

도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) 유기용매에 MEH-PPV를 용해시켜 0.1 내지 0.5중량%의 MEH-PPV 용액을 얻는 단계,

(b) $LiCoO_2$를 상기 MEH-PPV 용액에 첨가하고(질량비 등을 한정해야 함) 교반한 후, 건조시키는 단계, 및

(c) 상기 건조된 $LiCoO_2$를 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 400~470℃의 온도로 1 내지 2시간 동안 소성함으로써, $LiCoO_2$의 표면에 PPV만 남도록 하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

상기 MEH-PPV는 도펀트가 처리되지 않은 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 교반조건은 20 내지 30℃ 인 온도에서 300 내지 500 rpm의 속도로 교반되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 따른 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법에 의하여 제조된 복합캐소드활물질.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬이차전지용 복합캐소드활물질에 관한 것으로써, 더욱 상세하게는 PPV로 코팅된 리튬 코발트 산화물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 리튬이차전지용 양극 활물질 재료로는 리튬 코발트 산화물 ($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬 망간 산화물($LiMnO_2$ 또는 $LiMn_2O_4$) 및 복합금속 산화물 등을 들 수 있다. 이들 중, $LiNiO_2$는 전지 용량이 크지만 재료합성에 어려움이 있을 뿐만 아니라 열적 안정성에 문제가 있어 상품화되지 못하고 있으며, $LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 등의 Mn계 활물질은 합성이 용이하고, 값이 비교적 싸며, 안전성이 다른 재료에 비해 우수하다는 장점이 있으나, 용량이 떨어지며, 특히, 스피넬 구조를 갖는 $LiMn_2O_4$는 이론 용량이 148mAh/g 정도로서 다른 재료에 비해 작고, 얀-텔러 디스토션(Jahn-Teller

distortion)으로 인하여 싸이클 특성이 좋지 않다는 단점이 있다. 따라서, $LiCoO_2$는 고가이며, 환경문제를 유발할 염려가 있다는 단점에도 불구하고 양호한 전기 전도도, 높은 전지전압 및 우수한 전극 특성을 보이기 때문에 현재 상업화된 리튬 이온전지용 양극활물질의 대부분을 차지하고 있는 실정이다.

이러한 $LiCoO_2$는 사이클이 반복됨에 따라 비등방성 팽창 또는 수축이 반복되기 때문에 입자 내에 마이크로 크랙(microcracks)이 발생하게 되고, 물질의 마이크로 구조가 열화되어 용량이 감소하게 되는 문제점이 있는데, 이러한 문제를 해결하기 위하여 $LiCo_{1-y}M_yO$(M: Al 또는 Mn) 구조의 금속산화물이 연구되어 왔다. 그러나 이러한 연구에도 불구하고, 상기 물질의 구조적인 안정성은 그다지 개선되지 않았았으며, 오히려 초기용량이 감소하는 문제가 발생하게 되었다.

한편, 전도성 고분자는 사용하는 도판트의 극성에 따라 이차전지의 음극 또는 양극활물질로 모두 사용이 가능하지만 주로 음이온 도핑에 의해 리튬이차전지의 양극활물질로 활용되어 왔다. 리튬메탈과 음이온 도핑된 전도성 고분자 전지의 경우에 전지의 충전 반응은 리튬 음극에서 리튬 이온의 환원과 고분자 양극에서 음이온의 고분자 사슬 내로의 도핑에 의해서 이루어지며, 방전 반응은 이의 역반응으로 구성된다. 폴리아세틸렌 (Polyacetylene), 폴리아닐린 (Polyaniline) 및 폴리피롤 (Polypyrrole) 등의 전도성 고분자가 이차전지의 양극활물질로 사용될 수 있는데, 일본의 브릿지스톤(Bridgestone)/세이코(Seiko)와 독일의 바르타(Varta)/바스프(BASF)는 폴리아닐린 (Polyaniline)과 폴리피롤(Polypyrrole)을 이용한 소형 리튬전지를 1980년대 후반에 개발하여 부분적으로 상업화한 바 있다. 그러나 이러한 전도성 고분자만을 양극 활물질로 사용할 경우에는 리튬 이차전지에서의 충방전 메커니즘인 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션 반응이외에, 리튬 이온들이 양극 표면에 증착(deposition)/스트리핑(striping)되는 현상이 일어나기 때문에 물질 자체의 이론 용량에 훨씬 미치지 않게 되는 문제점이 있었다. 따라서, 전도성 고분자 자체만을 단독으로 양극 활물질로서 이용하는 것이 아니라, 리튬 금속산화물과 혼합하여 사용하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 연구중 주요한 방법은 리튬 금속산화물 표면에서 단량체를 중합시켜 전도성 고분자가 코팅되도록 함으로써, 코어-쉘 타입의 양극 활물질을 제조하는 것이다. 이러한 연구는 $LiMnO_2$ 또는 $LiFePO_4$ 등 전도성이 열악한 양극 활물질을 전도성 고분자로 코팅함으로써 전도성을 향상시켜 전체적인 전지의 성능을 개선하려는 시도가 이루어졌을 뿐, $LiCoO_2$에 대해서 시도된 적은 없었다. 또한 상기 방법들은 금속 산화물 표면에 고분자를 합성하는 공정에서 금속 산화물, 특히 망간 활물질이 비가역 변형되어 형성된 λ-MnO_2가 산화됨에 따라, 초기 용량 불량 및 사이클 특성 불안정 등의 문제점과, 중합되는 전도성 고분자의 두께를 조절하기가 어렵기 때문에 코팅된 고분자층이 과도한 경우에는 오히려 방전용량이 떨어질 수 있다는 단점이 있었다. 또한, 합성시 도판트로서 ClO_4^- 와 같은 무기 음이온을 사용하므로 충·방전 반응에서 전도성 고분자 내·외로 음이온의 도핑/탈도핑 반응이 발생하게 되고, 이에 따라, 금속산화물에 삽입/탈리되는 리튬 이온과 고분자 층에서 염을 형성하여 용량의 감소를 일으킬 수 있는 문제점이 있었다.

한편, 대한민국 등록특허공보 제366344호에는 리튬망간산화물 또는 리튬망간복합산화물을 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 전도성 고분자로 습식코팅하여 리튬이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법이 개시되어 있으나, 상기 고분자의 코팅액에 사용되는 물, 클로로포름 또는 m-크레졸 등의 유기용매가 완전히 제거되지 않고 남아 있어서 리튬전지 제조시 개싱아웃에 의해, 전지의 성능을 열악하게 할 염려가 있었으며, 상기 폴리머들은 고분자의 특성상 유기전해액 내에서 팽윤되거나 용해될 염려가 있어서, 전체적으로 사이클 효율이 그다지 우수하지 않다는 단점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫 번째 기술적 과제는 반복되는 충방전에서의 리튬코발트산화물($LiCoO_2$)의 구조적 퇴화를 방지하고, 개싱아웃 및 유기전해액에 의한 고분자의 팽윤 또는 용해현상이 없어서 싸이클 특성이 개선된 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

또한, 본 발명이 이루고자 하는 두 번째 기술적 과제는 상기 제조방법에 의하여 제조된 리튬이차전지용 복합캐소드활물질을 제공하는 것이다.

발명의 구성

본 발명은 상기 첫 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여,

(a) 유기용매에 MEH-PPV를 용해시켜 0.1 내지 0.5중량%의 MEH-PPV 용액을 얻는 단계와, (b) 리튬코발트산화물($LiCoO_2$)을 상기 MEH-PPV 용액에 첨가하고 교반한 후, 건조시키는 단계 및 (c) 상기 건조된 $LiCoO_2$를 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 400~470℃의 온도로 1 내지 2시간 동안 소성함으로써, $LiCoO_2$의 표면에 PPV만 남도록 하는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 MEH-PPV는 도펀트가 처리되지 않은 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 실시예에 의하면, 본 발명의 또 다른 특징에 의하면, 상기 교반조건은 20 내지 30℃ 인 온도에서 300 내지 500 rpm의 속도로 교반되는 것을 특징으로 할 수 있다.

본 발명은 상기 두 번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 상기 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법에 의하여 제조된 복합캐소드활물질을 제공한다.

이하 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도면을 참조하면, 상기 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법은 (a) 유기용매에 MEH-PPV를 용해시켜 0.1 내지 0.5중량%의 MEH-PPV 용액을 얻는 단계(S1단계)와 (b) $LiCoO_2$를 상기 MEH-PPV 용액에 첨가하고 교반한 후, 건조시키는 단계(S2단계) 및 (c) 상기 건조된 $LiCoO_2$를 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 400~470℃의 온도로 1 내지 2시간 동안 소성함으로써, $LiCoO_2$의 표면에 PPV만 남도록 하는 단계(S3단계)를 포함하는 것을 특징으로 하며, PPV의 경우 어떠한 유기용매에도 거의 녹지 않으며 팽윤현상도 거의 없기 때문에 종래의 폴리피롤 또는 폴리아닐린 등의 고분자를 코팅한 경우와 비교할 때에, 유기전해액에 의한 팽윤 또는 용해에 의한 전지의 성능 열화가 매우 적다는 장점이 있다.

먼저, S1단계를 보면, 유기용매에 MEH-PPV를 용해시켜 0.1 내지 0.5중량%의 MEH-PPV 용액을 얻는 단계이다. 상기 유기용매는 MEH-PPV가 녹을 수 있는 범위내에서 다양한 용매를 사용할 수 있음은 물론이다. PPV는 어떠한 용매에도 녹지 않기 때문에 습식코팅이 불가능하며, 양극활물질 입자 표면에 직접 중합을 시키는 것도 제한적이므로 유기용매에 녹일 수 있는 물질인 MEH-PPV를 사용하여 $LiCoO_2$의 표면에 직접 습식코팅을 하는 것이 필요하다. 본 발명에서는 여하한 도펀트를 사용하지 않고 낮은 온도에서 단시간 동안 소성시킴으로써 보다 전도성이 좋고 유기전해액에 거의 용해되지 않는 PPV만을 $LiCoO_2$의 표면에 코팅할 수 있다는 것을 특징으로 한다.

본 발명에서 사용되는 PPV는 전도성이 좋으며 고온에서의 활물질의 열화 현상을 방지하는 역할을 하며, 특히, 유기 전해액에 거의 용해되지 않고 팽창이 적기 때문에 싸이클 효율의 열화를 방지하는 한편, 고온 부피 팽창현상을 방지할 수 있다. 또한, MEH-PPV를 코팅한 후에, 400~470℃의 온도로 1 내지 2시간 동안 소성함으로써, 2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)기(이하, MEH-기라 한다)를 제거하여 순수한 PPV만을 남기는 것과 동시에 상기 소성에 의하여 코팅액에 사용되는 유기용매를 완전히 제거함으로써, 개싱아웃현상을 방지함과 동시에, $LiCoO_2$와 PPV의 계면접촉특성을 향상시킬 수 있다.

상기 MEH-PPV 용액으로 캐소드활물질의 표면을 코팅하는 때에는, 조립기(aglomaster)를 이용하여 코팅을 실시하는 것이 코팅을 균일하게 할 수 있고, 코팅단계에서 공정조건의 조절이 용이하다는 측면에서 바람직하다.

한편, 0.1 내지 0.5중량%의 MEH-PPV 용액이 마련되는 데, 0.1중량% 미만이면 코팅효과가 미약하고, 0.5중량% 을 초과하면 양극활물질의 성능을 저하시킬 염려가 있다.

다음으로, S2단계를 보면, $LiCoO_2$를 상기 MEH-PPV 용액에 첨가하고 교반한 후, 건조시키는 단계임을 알 수 있다.

상기 S2단계의 공정조건 중 교반 조건을 보면, 상기 교반시의 온도는 특별히 제한되지 않으며 예를 들어 20 내지 30℃일 수 있다. 또한 상기 교반 조건은 격렬한 교반을 필요로 하는데, 약 300 내지 500rpm 으로 교반하는 것이 바람직하다. 상기 교반에서 300rpm 미만이면 $LiCoO_2$의 표면에 MEH-PPV가 균일하게 코팅되지 못하게 되고, 500rpm을 초과하면 $LiCoO_2$이나 MEH-PPV 용액이 튀는 현상이 발생할 염려가 있다.

또한, 본 발명은 캐소드활물질과 MEH-PPV를 극판 제조용 슬러리내에서 혼합하는 기존의 방법과는 달리 MEH-PPV를 캐소드활물질의 표면에 코팅함으로써 극판에 첨가되는 도전제의 양을 감소시킬 수 있다. 이렇게 도전제의 양이 감소되면 전해액과 부반응을 줄일 수 있어 전지내의 가스 발생이 감소되고 전지의 부풀음(swelling)현상도 감소되어 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

다음으로, S3단계를 보면, 상기 건조된 $LiCoO_2$를 질소 또는 아르곤 분위기 하에서 400~470℃의 온도로 1 내지 2시간 동안 소성함으로써, $LiCoO_2$의 표면에 PPV만 남도록 하는 단계인데, 상기 질소나 아르곤은 불활성 분위기를 형성하여 PPV가 탄화되지 않도록 하는 역할을 하며, 이러한 불활성 기체인 한 여타의 기체도 사용할 수 있다. 여기서 400℃ 미만이면 MEH-PPV의 작용기인 2-메톡시-5-(2'-에틸-헥실옥시)기가 완전히 제거되지 않을 염려가 있고, 470℃를 초과하게 되면 PPV까지 분해될 염려가 있기 때문에 바람직하지 않다.

한편, 건조된 $LiCoO_2$를 400~470℃의 온도로 1 내지 2시간 동안 소성하게 되면 MEH-기가 소실되어 $LiCoO_2$의 표면에 PPV만 남게 된다. 도 2는 소성온도에 따른 MEH-PPV의 질량 손실 추이를 나타내는 그래프이다. 도면을 참조하며, 315℃부터 406℃ 구간에서 손실이 나타남을 알 수 있다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 복합캐소드활물질의 경우 $LiCoO_2$의 표면에 PPV가 존재한다는 것을 확인하기 위한 IR 스펙트럼이다. 도면을 참조하면, a는 MEH-PPV에 대한 IR 스펙트럼이고, b는 PPV에 대한 IR 스펙트럼이며, c 및 d는 후술할 비교예 3과 실시예 1에 대한 IR 스펙트럼인데, a라인에서 sp^2 와 sp^3 C-H 결합을 확인할 수 있어 MEH-기가 있는 상태임을 알 수 있으나, 실시예 1에서는 코팅되어 있는 PPV의 양이 매우 적기 때문에 확인이 거의 불가능하였기 때문에, MEH-PPV의 양을 1중량%로 한 비교예 3에 대한 IR 데이터를 참조하면 sp^2 피크가 없어지고 페닐렌피크는 여전이 남아 있기 때문에 MEH-PPV의 작용기가 모두 제거되고 PPV만 남아있다는 것을 확인할 수 있다.

한편, 제조된 전도성 고분자가 코팅된 리튬금속산화물에서 전도성 고분자의 코팅두께는 0.1 내지 1㎛가 바람직한데, 상기 전도성 고분자의 코팅두께가 0.1㎛보다 작으면 고온에서의 수명향상을 기대하기 어렵고, 1㎛ 보다 크면 리튬이온이 양극산화물로의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 원활하게 이루어지지 못하여 용량(capacity)이 감소하는 문제가 생긴다.

이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1

THF에 MEH-PPV를 용해시켜 0.2중량%의 MEH-PPV용액을 만든 후 $LiCoO_2$를 상기 용액에 첨가한 후, 자석교반기를 이용하여 약 350rpm으로 120분간 교반하였다. 이때 $LiCoO_2$가 첨가된 MEH-PPV용액의 온도는 20℃를 유지하였다. 반응을 종결시키기 위하여 $LiCoO_2$가 첨가된 MEH-PPV용액에 과량의 메탄올에 침전시킨 후 침전물을 글라스 필터를 이용하여 필터링하였고, 증류수,메탄올 및 아세톤을 이용하여 불순물을 세척하고 80℃의 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 $LiCoO_2$ 의 표면에는 MEH-PPV가 흡착되었다. 이를 MEH를 제거하고 순수한 PPV만을 얻기 위하여 아르곤(Ar)기체를 불어 넣어주며 약 450℃에서 1시간 동안 소성하여 복합캐소드활물질을 제조하였다.

비교예 1

THF에 MEH-PPV를 용해시켜 0.2중량%의 MEH-PPV용액을 만든 후 $LiCoO_2$를 상기 용액에 첨가한 후, 자석교반기를 이용하여 약 350rpm으로 120분간 교반하였다. 이때 $LiCoO_2$가 첨가된 MEH-PPV용액의 온도는 20℃를 유지하였다. 반응을 종결시키기 위하여 $LiCoO_2$가 첨가된 MEH-PPV용액에 과량의 메탄올에 침전시킨 후 침전물을 글라스 필터를 이용하여 필터링하였고, 증류수,메탄올 및 아세톤을 이용하여 불순물을 세척하고 80℃의 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 $LiCoO_2$ 의 표면에는 MEH-PPV가 흡착되었다. 이를 MEH를 제거하고 순수한 PPV만을 얻기 위하여 아르곤(Ar)기체를 불어 넣어주며 약 300℃에서 1시간 동안 소성하여 복합캐소드활물질을 제조하였다.

비교예 2

THF에 MEH-PPV를 용해시켜 0.2중량%의 MEH-PPV용액을 만든 후 $LiCoO_2$를 상기 용액에 첨가한 후, 자석교반기를 이용하여 약 350rpm으로 120분간 교반하였다. 이때 $LiCoO_2$가 첨가된 MEH-PPV용액의 온도는 20℃를 유지하였다. 반응을 종결시키기 위하여 $LiCoO_2$가 첨가된 MEH-PPV용액에 과량의 메탄올에 침전시킨 후 침전물을 글라스 필터를 이용하여 필터링하였고, 증류수,메탄올 및 아세톤을 이용하여 불순물을 세척하고 80℃의 진공오븐에서 건조하였다. 건조된 $LiCoO_2$ 의 표면에는 MEH-PPV가 흡착되었다. 이를 MEH를 제거하고 순수한 PPV만을 얻기 위하여 아르곤(Ar)기체를 불어 넣어주며 약 100℃에서 1시간 동안 소성하여 복합캐소드활물질을 제조하였다.

비교예 3

1중량%의 MEH-PPV용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합캐소드활물질을 제조하였다.

비교예 4

2중량%의 MEH-PPV용액을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합캐소드활물질을 제조하였다.

시험예 1

CV 평가

본 발명에 따른 실시예 1에 의한 복합캐소드활물질 분말과 통상적인 $LiCoO_2$에 대하여 CV 평가 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3를 참조하면, 실시예 1의 경우가 통상적인 $LiCoO_2$의 경우보다 우수함을 확인할 수 있다.

시험예 2

싸이클 특성 평가

싸이클 특성을 분석하기 위하여 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate)/디메틸카보네이트(dimethyl carbonate)/$LiPF_6$ (Merck Battery Grade, EC/DMC = 1/1, 1M $LiPF_6$) 유기액체전해액을 사용하여 리튬메탈/복합캐소드활물질의 리튬이온 전지를 조립한 후 4 ~ 5 V 구간에서 C/2의 정전류와 각각 4.4, 4.5V의 정전압으로 충전한 후 C/2의 정전류로 방전하여 전지의 성능을 조사하였다.

도 5는 실시예1과 통상의 $LiCoO_2$에 대한 충방전에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다. 이를 참조하면, 실시예1에 의한 복합캐소드활물질을 이용한 것이 충방전 횟수가 증가하여도 방전용량의 감소 정도가 통상의 $LiCoO_2$보다 우수함을 알 수 있다.

도 6은 실시예 1과 통상의 $LiCoO_2$, 비교예 3 및 4에 의한 복합캐소드활물질에 대한 충방전횟수에 따른 방전용량을 나타내는 그래프인데, 실시예 1에 의한 복합캐소드활물질이 비교예 3 및 4와 통상의 $LiCoO_2$ 보다 싸이클 특성이 우수함을 알 수 있다. 특히, 비교예 3 및 4는 코팅시 MEH-PPV의 함량이 각각 1중량% 및 2중량%로서 최종적인 복합캐소드활물질에서 $LiCoO_2$ 의 표면에 PPV 코팅층이 너무 두껍기 때문에 오히려 사이클 특성이 떨어진다는 것을 확인할 수 있다.

도 7은 실시예 1과 비교예 1에 의한 복합캐소드활물질 및 통상의 $LiCoO_2$에 대하여 4.4V의 정전압으로 충방전에 따른 방전용량을 나타내는 그래프이다. 특히, 40회 정도가 지나가면서 실시예 1에 의한 복합캐소드활물질이 우수한 싸이클특성을 보임을 알 수 있으며, 비교예 1의 경우에는 소성온도가 낮아서 MEH-기가 완전히 제거되지 않았으며, 이에 의하여 전도성이 떨어지기 때문에 사이클 특성도 통상적인 $LiCoO_2$ 를 사용한 경우보다 떨어진다는 것을 확인할 수 있다.

도 8은 실시예 1에 의해 제조된 복합캐소드활물질과 통상의 $LiCoO_2$ 에 대한 각각 4.4V, 4.5V의 정전압에서의 충방전에 따른 방전용량을 나타내는 그래프이다. 도면에서 4.4V의 정전압 보다 4.5V의 정전압에서 더 우수한 방전용량을 보여주고 있다.

도 9는 실시예 1과 비교예 2에 의한 복합양극물질 및 통상의 $LiCoO_2$에 대하여 에 대한 충방전횟수에 따른 방전용량을 나타내는 그래프인데, 역시 비교예 2나 통상의 $LiCoO_2$ 보다 실시℃예 1에 의한 결과가 더 우수함을 나타내고 있으며, 비교예 2의 경우에는 소성온도가 100℃ 밖에 되지 않기 때문에 비교예 1의 경우보다 사이클 특성이 더 떨어진다는 것을 확인할 수 있다.

발명의 효과

따라서, 본 발명에 따르는 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법에 의하면 $LiCoO_2$의 표면에 화학적으로 안정한 PPV를 코팅하여 반복되는 충방전에서의 $LiCoO_2$의 구조적 퇴화를 방지하고, 전해질과의 직접적인 접촉을 막는 한편, 일정한 전기적 용량(capacity)을 유지하여 싸이클특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있으며, 소성에 의하여 코팅액에 사용되는 유기용매를 완전히 제거함으로써, 개싱아웃현상을 방지함과 동시에, $LiCoO_2$와 PPV의 계면접촉특성을 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 본 발명에 따르는 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법에 의해 제조된 복합캐소드활물질은 $LiCoO_2$의 표면에 화학적으로 안정한 전도성 고분자가 코팅되어 형성되어 싸이클특성이 개선되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 복합캐소드활물질의 제조방법을 나타내는 순서도이다.

도 2는 소성온도에 따른 MEH-PPV의 질량 손실 추이를 나타내는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 의한 복합캐소드활물질과 통상의 $LiCoO_2$에 대하여 CV 평가 결과를 나타내는 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 복합캐소드활물질의 경우 $LiCoO_2$의 표면에 PPV가 존재한다는 것을 확인하기 위한 IR 스펙트럼이다.

도 5는 실시예 1과 통상의 $LiCoO_2$에 대한 충방전에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1과 비교예3 및 4에 의하여 제조된 복합캐소드활물질에 대한 충방전횟수에 따른 방전용량을 나타내는 그래프이다.

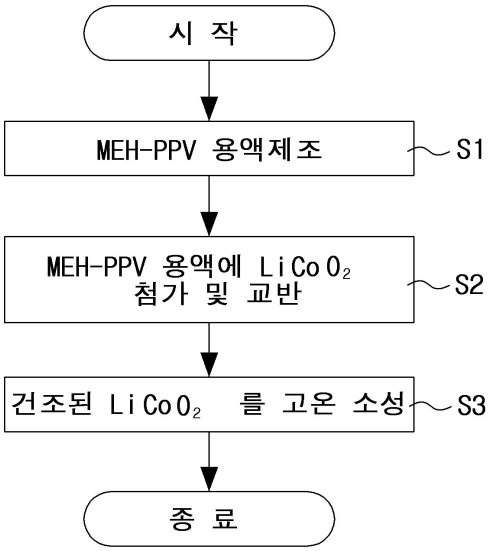
도 7은 실시예 1과 비교예 1에 의한 복합캐소드활물질 및 통상의 $LiCoO_2$에 대하여 4.4V의 정전압으로 충방전에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1에 의해 제조된 복합캐소드활물질과 통상의 $LiCoO_2$ 에 대한 각각 4.4V, 4.5V의 정전압에서의 충방전에 따른 방전용량을 나타낸 그래프이다.

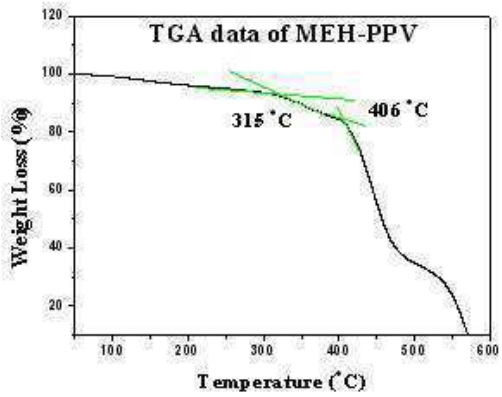
도 9는 실시예 1과 비교예 2에 의한 복합양극물질 및 통상의 $LiCoO_2$에 대하여 에 대한 충방전횟수에 따른 방전용량을 나타내는 그래프이다.

도면

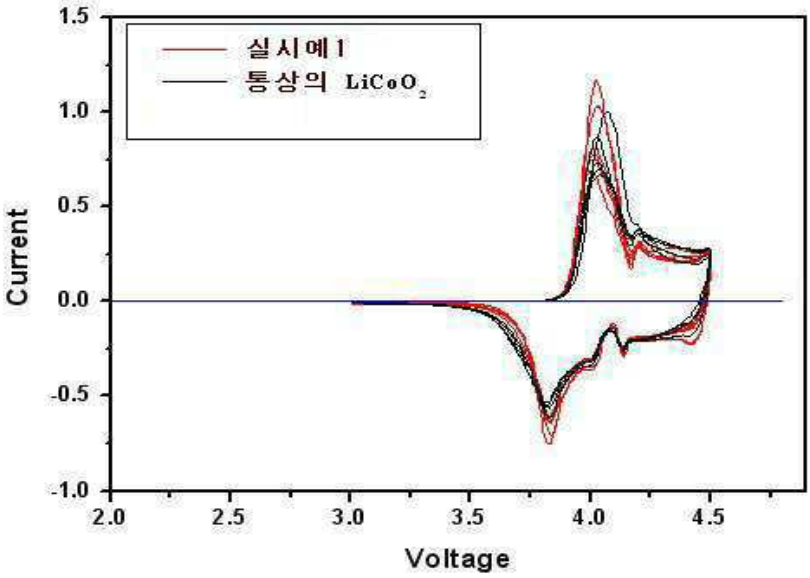
도면1


시 작
MEH-PPV 용액제조
S1
MEH-PPV 용액에 $LiCoO_2$ 첨가 및 교반
S2
건조된 $LiCoO_2$ 를 고온 소성
S3
종 료

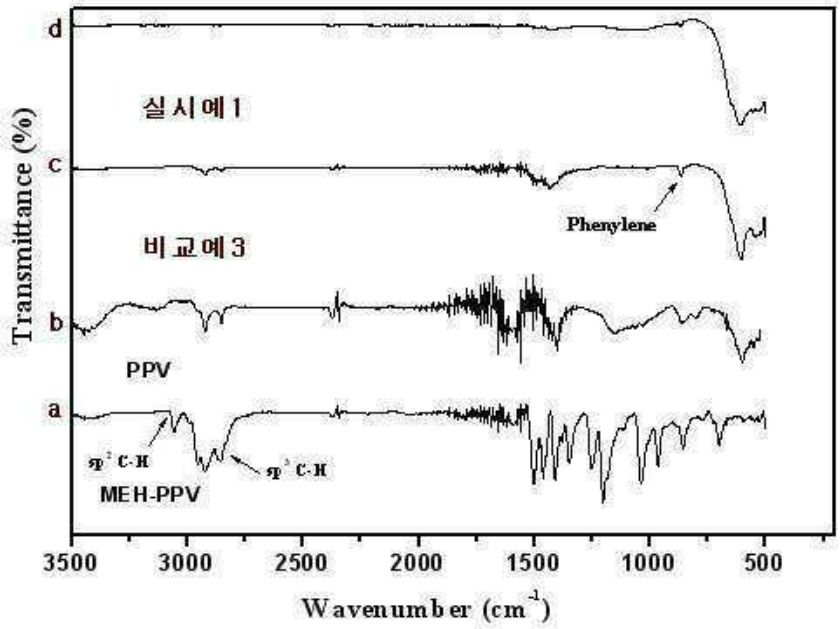
도면2


TGA data of MEH-PPV
315 °C
406 °C
Weight Loss (%)
Temperature (°C)

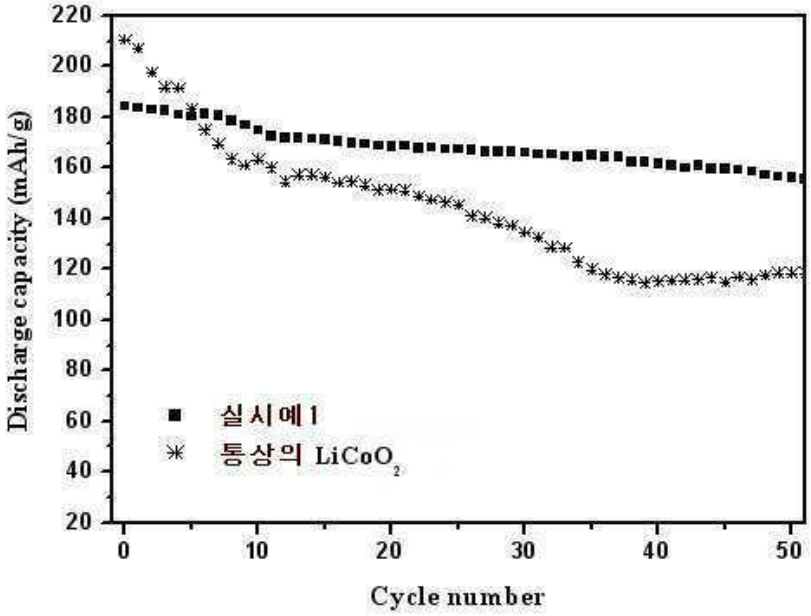
도면3


실시예1
통상의 $LiCoO_2$
Current
Voltage

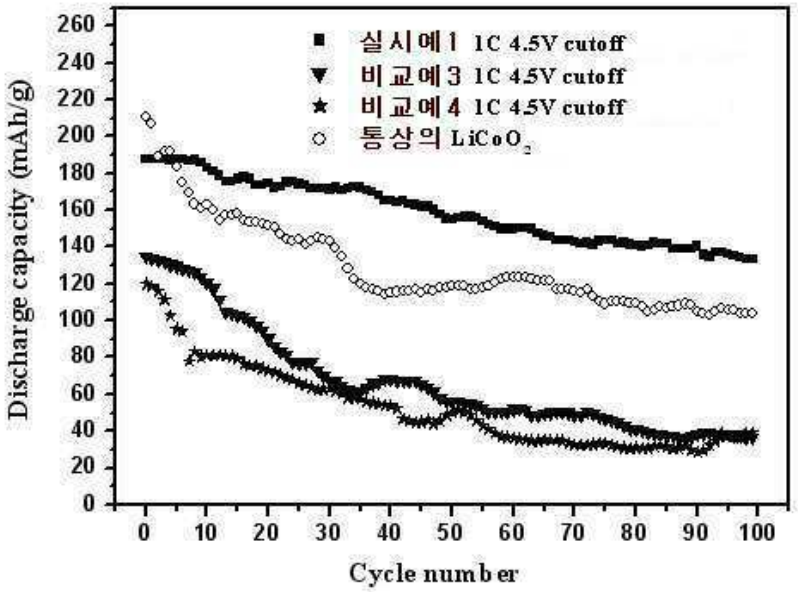
도면4


d
실시예1
c
Phenylene
비교예3
b
PPV
a
MEH-PPV
Transmittance (%)
Wavenumber (cm-1)
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500

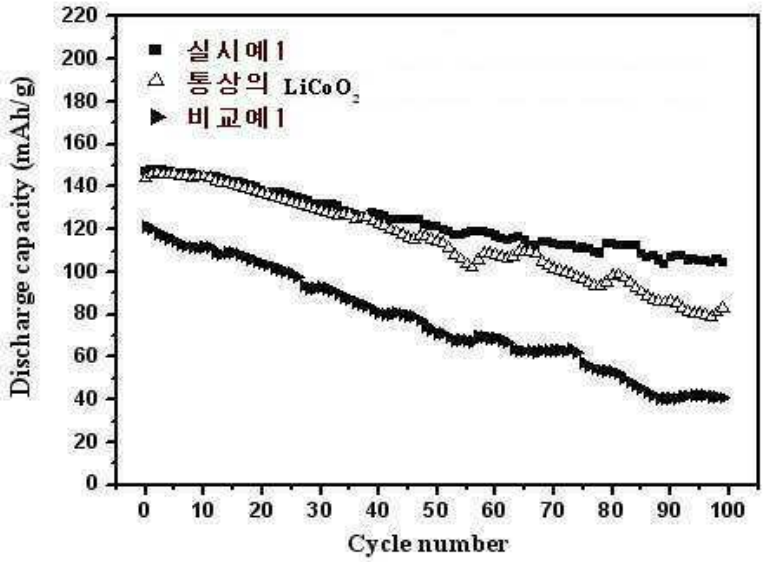
도면5


실시예1
통상의 LiCoO2
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
220
200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
10
20
30
40
50

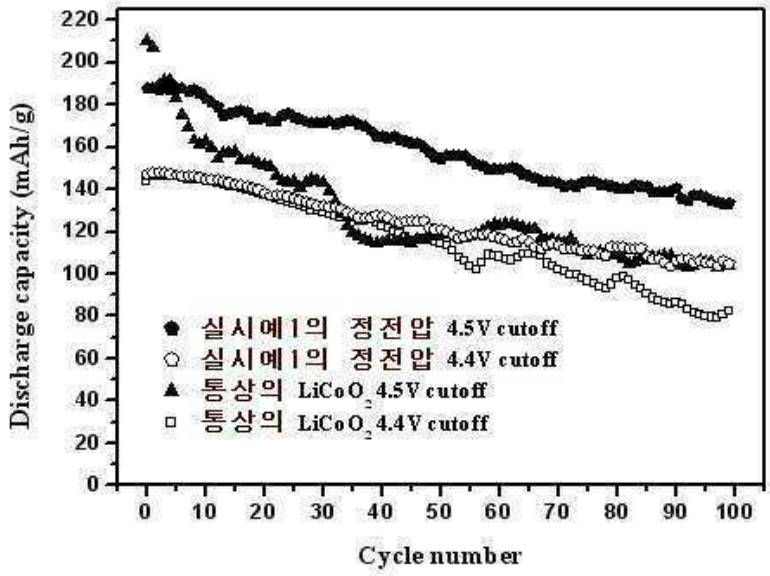
도면6


실시예1 1C 4.5V cutoff
비교예3 1C 4.5V cutoff
비교예4 1C 4.5V cutoff
통상의 LiCoO2
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
240
260
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

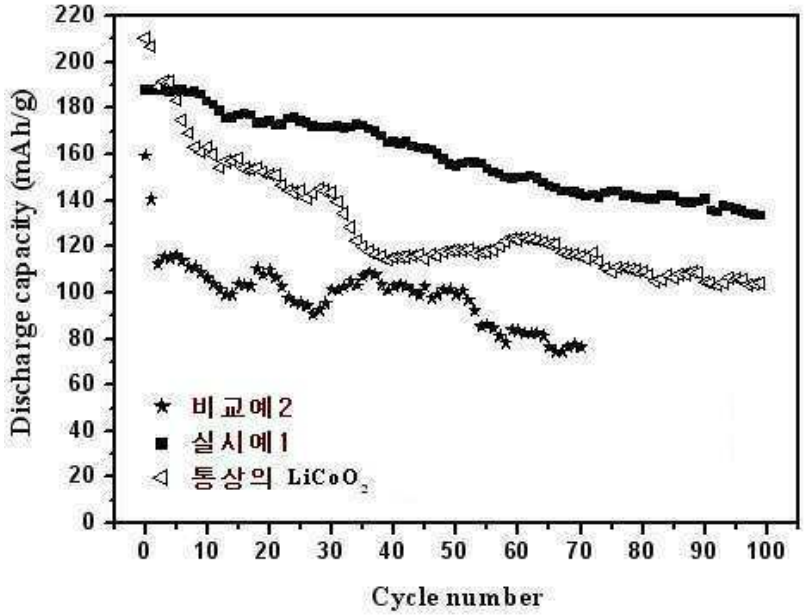
도면7


실시예1
통상의 LiCoO2
비교예1
Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200
220
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

도면8


Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
실시예1의 정전압 4.5V cutoff
실시예1의 정전압 4.4V cutoff
통상의 LiCoO2 4.5V cutoff
통상의 LiCoO2 4.4V cutoff

도면9


Discharge capacity (mAh/g)
Cycle number
비교예2
실시예1
통상의 LiCoO2