

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0063508
(43) 공개일자 2022년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0149454
(22) 출원일자 2020년11월10일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
오승민
인천광역시 연수구 신송로118번길 6, 113동 203호
(송도풍림아이원1단지아파트)
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23, 413동
1103호 (수원아이파크시티4단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신세기

전체 청구항 수 : 총 3 항

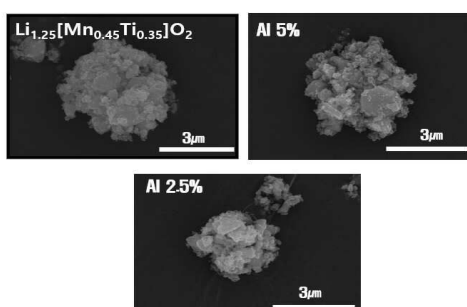
(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 단일 양극소재만으로 고에너지 밀도를 갖는 리튬이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

양극활물질은 $\text{Li}[\text{Mn-Ti}]\text{-O}$ 계로 이루어지며, Al이 도핑된 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이지은

경기도 화성시 남양읍 시청로102번길 11, 206동 304호 (현대자동차아파트)

박상목

경기도 광주시 발말길 70-5, 318동 101호 (모개미마을 3차)

반성호

경기도 화성시 동탄문화센터로 38, 418동 1703호 (솔빛마을서해그랑블아파트)

진우영

부산광역시 수영구 광서로 54, 103동 608호 (상아아파트)

이상훈

경기도 과천시 조리읍 능안로 37, 106동 704호 (한라아파트)

명승택

서울특별시 광진구 능동로 209, 세종대학교 광개토관 706호

최지웅

서울특별시 광진구 능동로 209, 세종대학교 광개토관 706호

명세서

청구범위

청구항 1

리튬의 가역적인 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 가능하도록 $\text{Li}[\text{Mn-Ti}]\text{-O}$ 계로 이루어지는 양극 활물질이고,

상기 양극 활물질은 2 ~ 6가 산화수를 갖는 도펀트(Me)가 도핑된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 양극재는 $\text{Li}_{1.25+y}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ 이고,

상기 도펀트(Me)는 Al이며,

$0.025 \leq x \leq 0.05$, $-0.02 \leq y \leq 0.02$ 를 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재.

청구항 3

청구항 2에 따른 리튬 이차전지용 양극재를 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해액;

을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 단일 양극소재만으로 고에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 리튬 이차전지는 스마트폰, 노트북, 하이브리드 자동차 혹은 전기자동차의 전력 공급원으로 사용된다. 리튬 이차전지는 재충전이 가능하며, 기존의 납전지, 니켈수소전지 등과 비교하여 에너지 밀도가 높고, 높은 출력, 고속으로 충전이 가능하다는 장점이 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 충전 시 리튬을 제공하는 양극, 리튬을 받아들이는 음극, 리튬이온 전달통로인 전해질, 양극과 음극을 분리하여 접촉을 막는 분리막으로 구성되며, 음극에 저장된 리튬이온이 디인터칼레이션되어 양극에 인터칼레이션될 때 화학전위의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

[0005] 리튬 이차전지는 충/방전이 반복되면 양극, 음극의 구조가 변화되어 전지의 용량 및 출력에 변화가 생기고, 초기와 같은 성능을 유지하기 어렵다. 따라서 양극과 음극 계면을 안정하게 유지하는 것이 전지의 장수명 및 신뢰성 확보를 위해 매우 중요하다.

[0006] 이렇게 리튬 이차전지의 성능을 향상시키기 위하여 양극재를 개선하는 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 특히 고성능 및 고안전성의 리튬 이차전지를 개발하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으나, 최근 리튬 이차전지의 폭발

사고가 빈번이 일어나면서 지속적으로 안전성 문제가 제기되고 있다.

[0007] 이에, 본 출원인은 리튬과량계 소재를 이용할 경우, 2 ~ 4.2V의 전압범위에서 250mAh/g이상의 높은 용량을 구현하여 고에너지밀도의 리튬 이차전지를 구현할 수 있다는 것에 착안하여 본 발명의 완성하였다.

[0009] 상기의 배경기술로서 설명된 사항들은 본 발명의 배경에 대한 이해 증진을 위한 것일 뿐, 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에게 이미 알려진 종래기술에 해당함을 인정하는 것으로 받아들여져서는 안 될 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) KR 10-2007411 B

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 니켈(Ni) 및 코발트(Co)를 사용하지 않으면서 전이금속을 도핑하여 종래의 양극보다 높은 방전용량을 구현할 수 있는 리튬 이차전지용 양극재 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 $\text{Li}[\text{Mn-Ti}]\text{-O}$ 계로 이루어지는 양극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 2 ~ 6가 산화수를 갖는 도펀트(Me)가 도핑된 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 양극재는 $\text{Li}_{1.25+y}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ 이고, 상기 도펀트(Me)는 Al(알루미늄)이며, $0.025 \leq x \leq 0.05$, $-0.02 \leq y \leq 0.02$ 를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 $\text{Li}[\text{Mn-Ti}]\text{-O}$ 계로 이루어지는 양극 활물질, 상기 양극 활물질은 도펀트(Me)가 도핑된 양극재를 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 실시예에 따르면, Ni 과 Co를 사용하지 않으면서 종래의 양극보다 높은 방전용량을 구현하는 양극재를 형성할 수 있으며, 이를 통하여 고에너지 밀도를 갖는 양극재를 구현할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0020] 특히, Al을 포함하는 도펀트(Me)를 양극 활물질에 도핑시킴으로써, 양극활물질의 대기 불안정성, 구조적 불안정성, 낮은 수명특성 및 낮은 출력특성을 극복할 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

[0021] 이에 따라, 순수 전기차 모델을 구축할 수 있고, 순수 전기차의 제작 비용이 절감될 수 있으며, 대용량 전력 저장 분야, 수송 분야에 응용될 수 있는 효과를 기대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 X선 회절분석 결과를 보여주는 도면이다.

도 2는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 양극재를 보여주는 SEM 사진이다.

도 3a 내지 3d는 본 발명의 비교예와 실시예에 따라 제작한 양극재의 전기화학적 특성 중 전지용량을 평가한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 4a 내지 4d는 본 발명의 비교예와 실시예에 따라 제작한 양극을 사용한 전지의 싸이클에 따른 전지용량을 평가한 결과를 보여주는 그래프이다.

도 5는 본 발명의 비교예와 실시예에 따라 제작한 양극을 사용한 전지의 싸이클에 따른 초기 용량의 유지율을 비교한 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

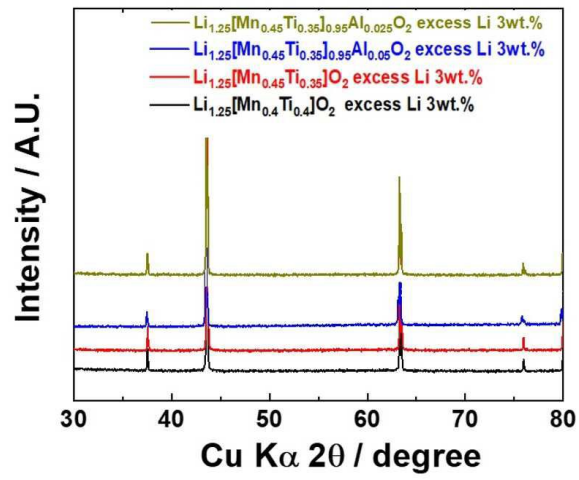
- [0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 더욱 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.
- [0026] 도 1은 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 양극재의 X선 회절분석 결과를 보여주는 도면이며, 도 2는 본 발명의 비교예 및 실시예에 따른 양극재를 보여주는 SEM 사진이고, 도 3a 내지 3d는 본 발명의 비교예와 실시예에 따라 제작한 양극재의 전기화학적 특성 중 전지용량을 평가한 결과를 보여주는 그래프이며, 도 4a 내지 4d는 본 발명의 비교예와 실시예에 따라 제작한 양극을 사용한 전지의 싸이클에 따른 전지용량을 평가한 결과를 보여주는 그래프이고, 도 5는 본 발명의 비교예와 실시예에 따라 제작한 양극을 사용한 전지의 싸이클에 따른 초기 용량의 유지율을 비교한 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0028] 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 양극재는 리튬이차전지에 적용되는 양극을 이루는 물질로써, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능하도록 $\text{Li}[\text{Mn-Ti}]\text{-O}$ 계로 이루어지는 양극 활물질이고, 상기 양극 활물질은 도펀트(Me)가 도핑된 것을 특징으로 한다.
- [0029] 종래 양극소재로는 높은 에너지밀도를 가진 Ni(니켈)이 80% 이상 포함되고 Co(코발트), Mn(망간), Al(알루미늄) 등과 혼합된 합금소재로 NCM811이 주로 사용되었다. 하지만 니켈이 80% 이상 되는 양극소재는 대기 중 매우 민감하고 합성이 용이하지 않다는 문제점을 가지고 있다.
- [0030] 한편, 리튬과량계 소재를 이용할 경우, 2 - 4.2V의 전압범위에서 250mAh/g 이상의 높은 용량을 구현할 수 있다.
- [0031] 또한, $\text{Li}[\text{Mn-Ti}]\text{-O}$ 계로 이루어진 양극 활물질을 2~6가의 산화수를 가지는 금속 등을 도펀트로 이용하여 도핑하면 전자 및 이온 전도도를 증가시킬 수 있고 구조적 안정성을 통해 전기화학적인 성능을 개선할 수 있다.
- [0032] 이때, 양극 활물질에 도핑되는 도펀트(Me)를 2 ~ 6가 산화수를 갖는 전이금속으로 선택한 이유는 다음과 같다.
- [0033] Li_2O , Na_2O , K_2O 와 같이 1가 산화수를 갖는 전이금속은 시작 물질을 통해 양극 활물질에 도핑할 경우에 구조 내의 산화수를 고려시, Li의 양이 증가하여 과량의 Li에 의해 단일상 구조를 형성하기 어려운 문제가 있다. 그리고 산화수가 6가를 초과하는 전이금속은 안정적으로 존재하지 않기 때문에 도펀트(Me)에서 배제하였다.
- [0034] 구체적으로, 전이금속이 도핑되는 양극재는 $\text{Li}_{1.25+y}[\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35}]_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_2$ 으로 표현될 수 있고, 상기 도펀트(Me)는 Al(알루미늄) 일 수 있으며, $0.025 \leq x \leq 0.05$, $-0.02 \leq y \leq 0.02$ 의 범위를 만족한다.
- [0035] 만약 제시된 원자비 또는 몰비, 즉 제시된 x 및 y의 수치 범위를 벗어나는 경우에는 리튬의 과량으로 인한 석출이 생기거나 리튬 과량으로 인한 부반응이 진행되어 불순물이 많이 생길 수 있다.
- [0037] 상기와 같이 이루어지는 양극재에 대하여 실시예와 비교예를 통하여 본 발명을 설명한다.

- [0039] 양극재의 제작
- [0041] [비교예 1]
- [0042] Li_2CO_3 (Li_2CO_3 는 3wt% excess 투입), Mn_2O_3 (MnCO_3 를 소성하여 합성), TiO_2 , WO_3 를 무수에탄올 용매에 45ml용량의 Jar로 믹싱을 한다. 이때 각 성분의 몰비는 $\text{Li}_{1.2}[(\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})_{0.95}\text{W}_{0.05}]\text{O}_2$ 조성에 맞추어 조정한다. 이때 ZrO_2 볼은 10mm x 5g, 5mm x 10g, 1mm x 4g을 넣어준다. 볼밀링 조건은 300rpm/5h으로 15분씩 17세트로 진행한다. 볼밀링 후 에탄올로 세척 후 건조를 하고 pellet화를 진행한다. 900℃에서 12시간동안 Ar분위기에서 소성하여 파우더를 수득한다.
- [0043] 이후 1차 탄소 볼밀링 (300rpm / 6h , 15분씩 20세트) [활물질 : Acetylene black = 9 wt.% :1 wt.%, ZrO_2 Ball : 10mm x 3#, 5mm x 9#, 1mm x 2g] 진행 후 2차 탄소 볼밀링 (300rpm / 12h , 15분씩 40세트), [ZrO_2 Ball : 1mm x 5.5g] 을 진행한다.
- [0044] [비교예 2]
- [0045] 실시예 1과 동일한 방식이나, 각 성분의 몰비는 $\text{Li}_{1.2}[(\text{Mn}_{0.45}\text{Ti}_{0.35})]\text{O}_2$ 조성에 맞추어 조정한다.
- [0046] [실시예 1]
- [0047] 실시예 2과 동일한 방식에 도펀트(Me)로 Al을 0.025비율로 조정한다.
- [0048] [실시예 2]
- [0049] 실시예 2과 동일한 방식에 도펀트(Me)로 Al을 0.05비율로 조정한다.
- [0051] 상기 비교예 및 실시예를 통해 제조된 양극 활물질을 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 관찰하였고, 그 결과를 도 1에 나타내었다.
- [0052] X-선 회절분석은 고체시료를 이루고 있는 원자들의 규칙적인 배열에 의해 형성된 격자면들로부터 X-선이 회절된 패턴을 분석하여 시료의 상(phase)과 결정구조를 파악하는 방법으로, 상기 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예1, 2를 통해 제조된 양극활물질은 비교예 1,2를 통해 제조된 양극활물질에 비하여, 그래프상 매우 작은 이동을 확인할 수 있고 더 높은 각도를 회절각도를 나타냄을 확인할 수 있다. 또한 제조된 양극활물질은 피크의 위치로 미루어보아 정육면체, Fm-3 면심 입방정계 구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0054] 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극재를 보여주는 SEM 사진이다. 이를 참조하면, 본 발명에서 제시하고 있는 Al을 도펀트로 사용한 양극재는 전체적으로 1 μm 이하의 미세 입자가 3 μm 의 크기를 갖는 응집된 형태의 형상을 띄는 것을 확인할 수 있다.
- [0056] 한편, 하기와 같은 단계를 거쳐 반쪽 전지(Half cell)를 제작하고 리튬 메탈을 음극기준전극으로 하여 전기화학적 특성을 시험한 결과를 도3a ~ 도5에 나타내었다.
- [0058] 반쪽전지의 제작
- [0060] [슬러리 제작]
- [0061] 글러브 박스 내에서 모든 작업을 실시하였으며, 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdf, polyvinylidene fluoride)를 사용하였고, 도전재로는 아세틸렌 블랙(acetylene black)을 사용하였다. 활물질 : 도전재 : 바인더 = 85 : 5 : 10 의 비율로 혼합하여 슬러리를 제작하였고, 용매는 전체 물질 0.1g 을 기준으로 하여 45 μL 를 투입하였다.

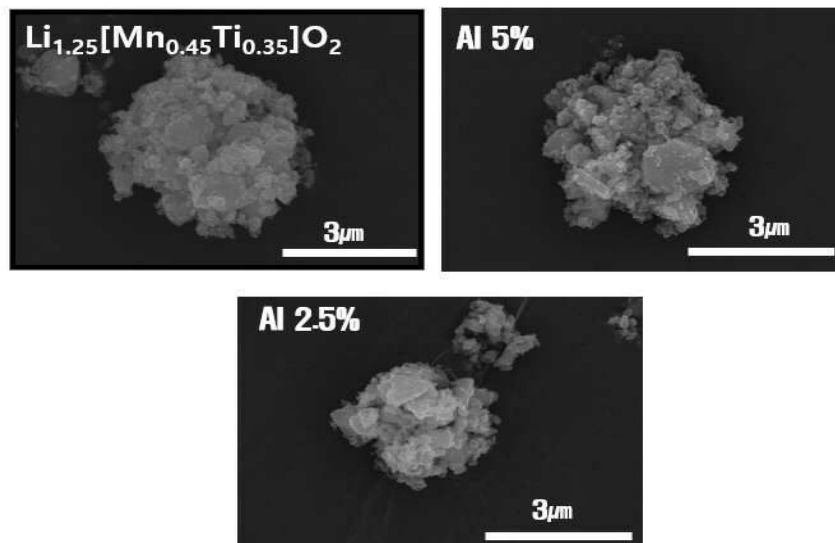
- [0062] [믹싱 후 코팅]
- [0063] 10분 동안 몰탈로 믹싱하였으며, 두께는 50 μm 로 코팅하였다.
- [0064] 110°C 글러브 박스 진공오븐에서 건조, 전극로딩량은 10 $\emptyset$ 기준 1mg 이다.
- [0065] [전지 제작]
- [0066] 글러브 박스 내에서 모든 작업을 실시하였으며, 분리막으로는 폴리에틸렌(PE) 분리막을 사용하였으며, 전해질은 1M LiPF₆를 EC : EMC = 30 : 70 으로 혼합한 용매에 용해한 것을 사용하였다.
- [0068] 도 3a 내지 3d는 상기 비교예와 실시예에 따른 전지의 충/방전 곡선을 나타낸 것으로서, 0.03 C-rate, cut off 조건을 1.5V-4.8V 로 하여 전지의 용량을 평가한 것이다. 비교예 1 및 2, 실시예 1 및 2 모두 방전용량 300mAh/g 이상의 값을 가지는 것으로 확인되었고, 방전용량은 비교예1 < 비교예2 < 실시예1 < 실시예2 순으로 관측되어, 방전용량은 Al 5%를 도핑한 실시예2의 전지가 가장 큰 값을 가짐을 알 수 있다.
- [0070] 도 4a 내지 4d는 상기 비교예와 실시예에 따른 전지의 사이클 수명 특성을 나타낸 것으로서, C-rate를 0.5C로 하여 측정한 것이고, 도 5는 상기 비교예와 실시예에 따라 사이클에 따른 초기 용량에 대한 유지율을 비교한 결과를 보여주는 그래프이다.
- [0071] 용속을 변경해 측정했으므로 전지 용량은 도 3a 내지 도 3d에 나타난 값과는 다른 결과를 보이며, 0.5C-rate 조건에서 측정했을 때 비교예1은 200mAh/g 보다 떨어지는 용량을 가지고, 50cycle에서는 대략 130mAh/g의 용량을 가지는 것으로 확인되었다. 비교예2는 200mAh/g 을 상회하는 용량을 가지며, 50cycle에서는 대략 140mAh/g 의 용량을 가지는 것으로 확인되었다. 실시예1은 200mAh/g 보다 떨어지는 용량을 가지며, 50cycle 에서는 대략 150mAh/g의 용량을 가지는 것으로 확인되었다. 실시예2는 200mAh/g 보다 떨어지는 용량을 가지며, 50cycle 에서는 대략 140mAh/g 의 용량을 가지는 것으로 확인되었다.
- [0072] 도 5를 참조하면, 50 사이클을 반복했을 때 초기 용량의 유지율은,
- [0073] 실시예 1 (74.8%) > 실시예 2 (72.2%) > 비교예 1 (70%) > 비교예 2 (68.7%) 로 나타나는 것으로 확인되었다.
- [0074] 즉, 위와 같은 결과에 따르면, 방전용량에 있어서 Al 도핑의 효과는 미미한 것으로 보이나, 수명특성에 있어서는 유의미한 차이를 보이는 것을 알 수 있다.
- [0075] 구체적으로, Mn, Ti의 함량에 차이가 있는 비교예1, 비교예2 사이에서는 실시예와 Mn, Ti함량이 같은 비교예2가 비교예1보다 높은 방전용량을 보이지만, 수명 특성은 비교예2가 비교예1보다 1.3% 떨어지는 것을 확인하였다. 그러나 Al을 도핑한 실시예1,2의 수명특성은 비교예2 대비하여 각각 6.1%, 3.5% 가 증가되었다.
- [0076] 이를 통해, Mn,Ti 의 조성변화를 통해 방전용량을 높일 수 있으나, 수명특성이 떨어지는 문제가 있었고, 이러한 문제는 Al 2.5% 내지 5% 도핑을 통하여 해결할 수 있음을 알 수 있다.
- [0077] 따라서, Al 도핑을 통해 양극활물질의 구조적 안정성을 증가시켜 전기화학적 특성이 개선되었음을 확인할 수 있다.
- [0079] 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.

도면

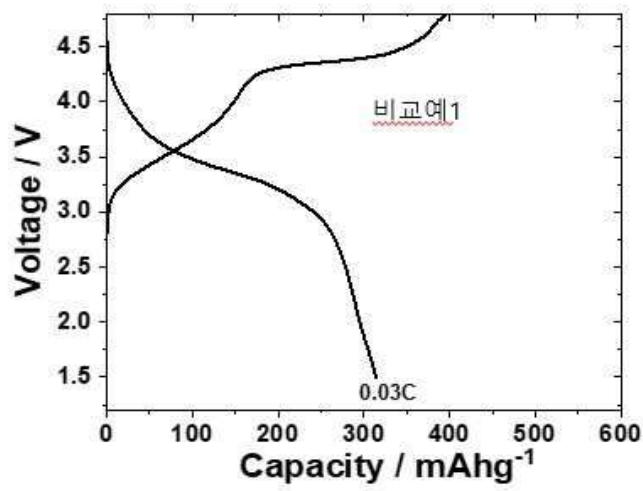
도면1



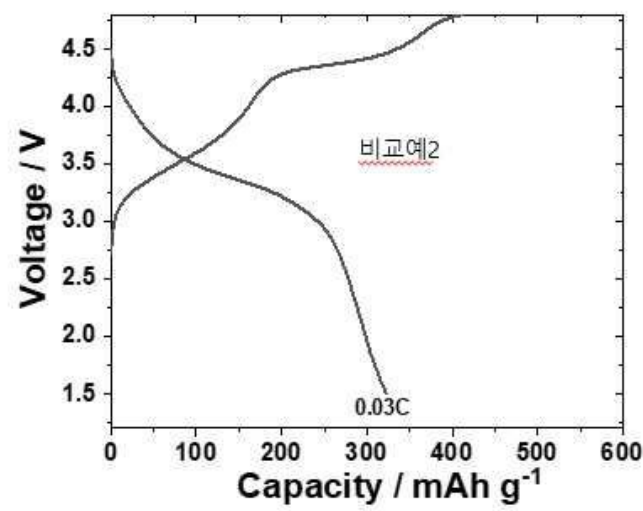
도면2



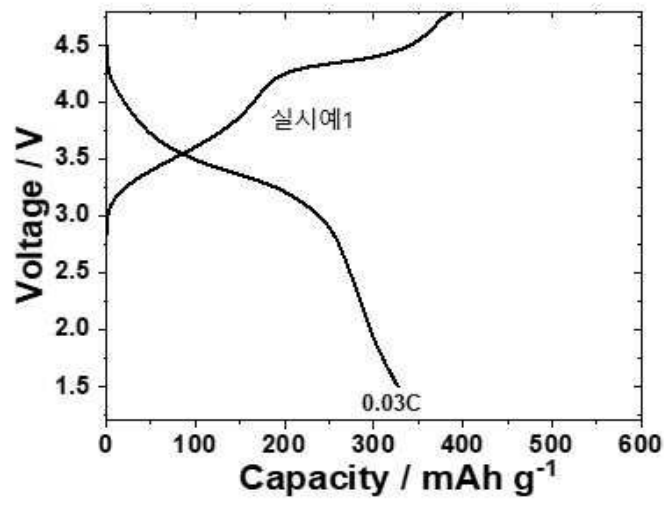
도면3a



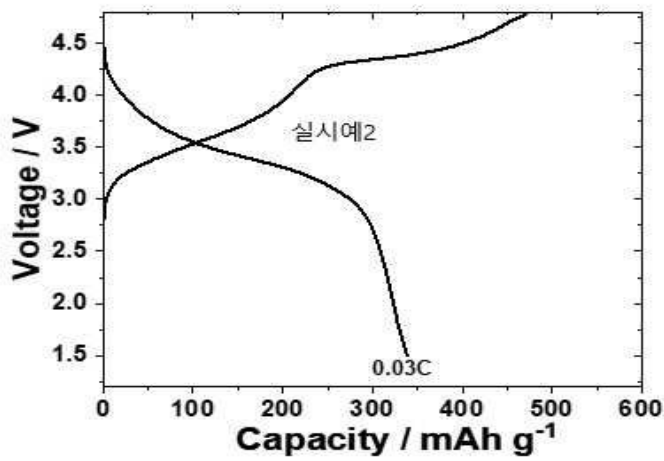
도면3b



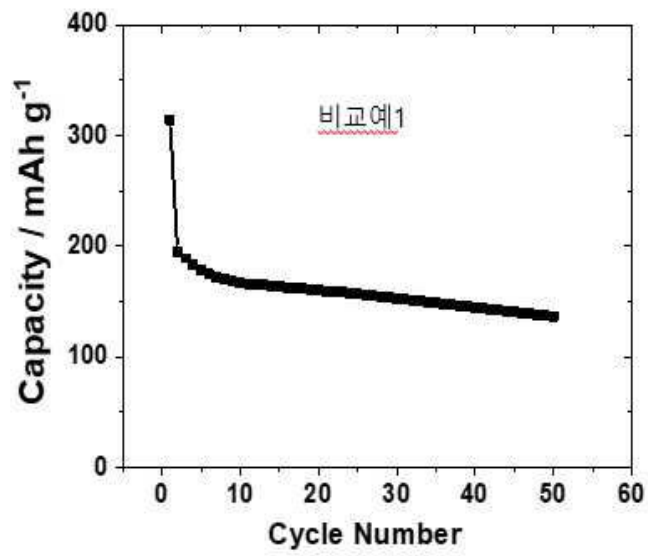
도면3c



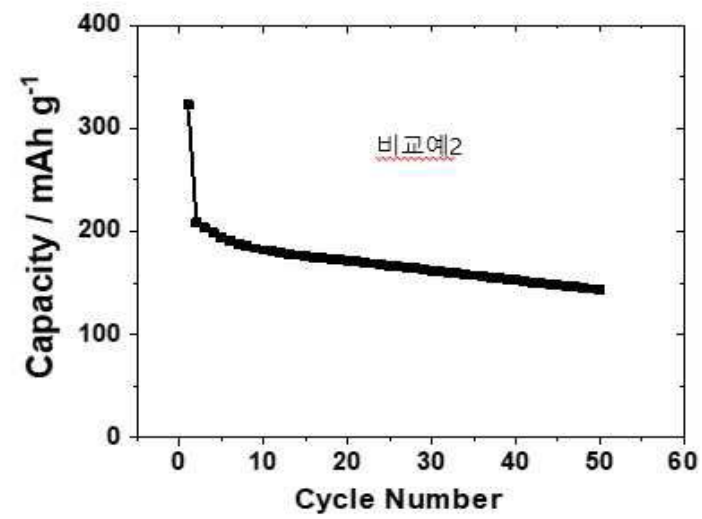
도면3d



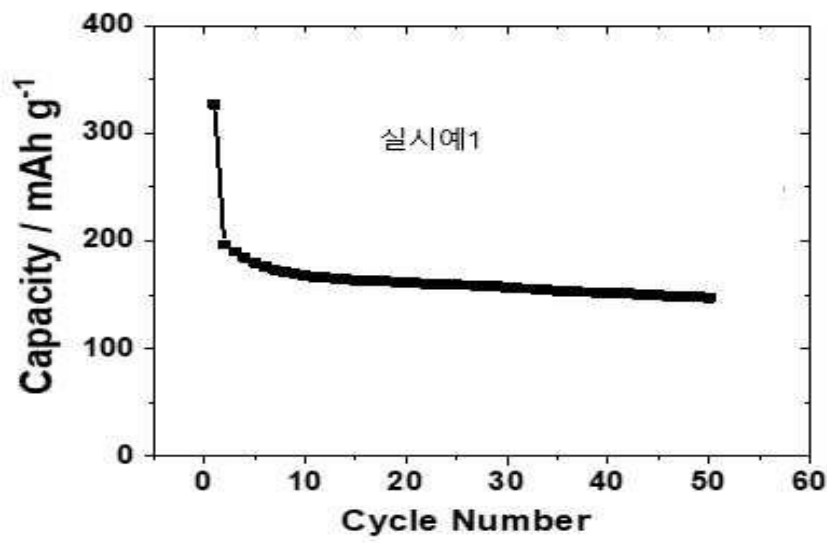
도면4a



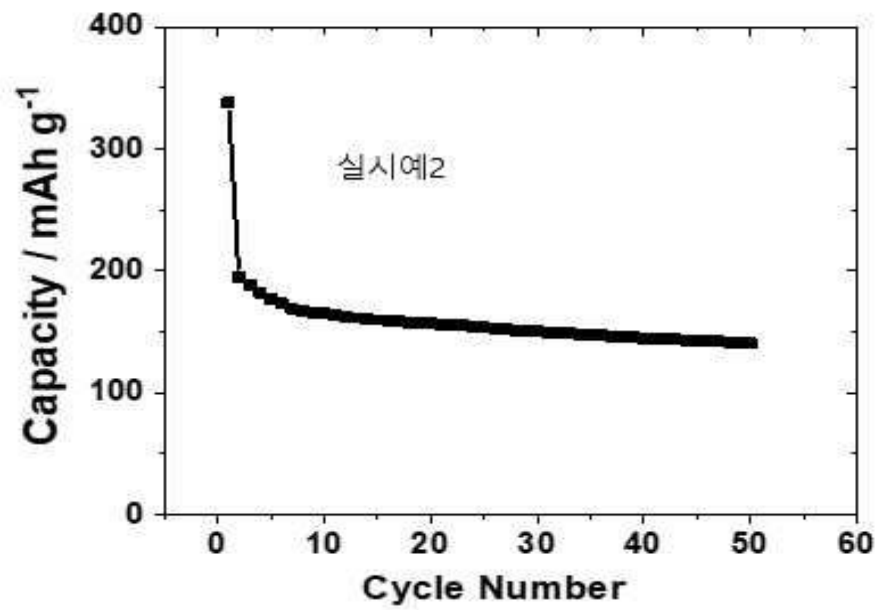
도면4b



도면4c



도면4d



도면5

