



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0010795
(43) 공개일자 2016년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0090981

(22) 출원일자 2014년07월18일
심사청구일자 2014년07월18일

(71) 출원인

주식회사 루트제이제이

충청남도 논산시 은진면 가야공단길 23-8

(72) 발명자

홍지준

서울 강남구 선릉로18길 12, 501동 502호 (개포동, 현대아파트)

변기택

서울 강서구 공항대로59길 103, 101동 1204호 (등촌동, 대동황토방아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

엄명용

전체 청구항 수 : 총 7 항

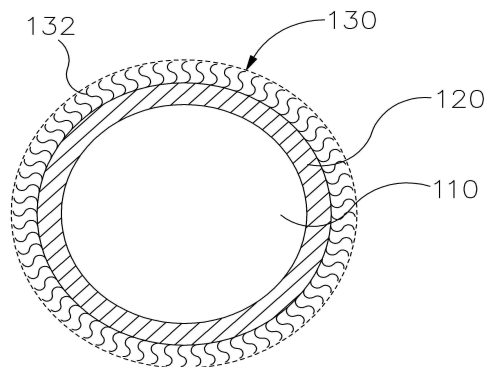
(54) 발명의 명칭 전극활물질의 개질방법 및 이에 의하여 제조된 개질 전극활물질

(57) 요약

본 발명은 준비된 전극활물질 입자 표면에 금속을 코팅하여 활물질-금속 복합체를 형성하는 단계, 및 상기 활물질-금속 복합체를 탄소원 공급 분위기 하에서 열처리하여 상기 복합체의 표면에 탄소나노튜브를 생성시키는 단계를 포함하는 전극활물질의 개질방법을 제공한다. 이에 의하여, 전극활물질 입자, 상기 입자 표면에 코팅된 금속 개질층, 및 상기 금속 개질층 상에서 성장하여 형성된 탄소나노튜브 결정층을 포함하는 개질 전극활물질이 제공될 수 있다.

대표도 - 도1

100



(72) 발명자

주동훈

인천 남동구 장아산로 158, 109동 4042호 (서창동,
임광그대가아파트)

김효원

경기 시흥시 마유로 226, C동 409호 (정왕동, 파인
힐오피스텔)

김나영

충북 청주시 흥덕구 가경로 188, 202동 305호 (가
경동, 형석2차아파트)

박미진

대전 유성구 진잠로124번길 15-10, 202호 (원내동,
서부빌)

명세서

청구범위

청구항 1

준비된 전극활물질 입자 표면에 금속을 코팅하여 활물질-금속 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 활물질-금속 복합체를 탄소원 공급 분위기 하에서 열처리하여 상기 복합체의 표면에 탄소나노튜브를 생성시키는 단계;

를 포함하는 전극활물질의 개질방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전극활물질은 양극활물질인 것을 특징으로 하는 전극활물질의 개질방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속은 니켈, 코발트, 철, 백금, 이리듐, 로듐, 루테튬, 금, 은, 세륨, 지르코늄 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전극활물질의 개질방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속의 코팅은 무전해 도금 방식에 의하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 개질방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소원은 탄소수 1 내지 10인 탄소 화합물, LPG 또는 LNG인 것을 특징으로 하는 전극활물질의 개질방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리는 600℃ 내지 800℃의 온도 하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극활물질의 개질방법.

청구항 7

전극활물질 입자;

상기 입자 표면에 코팅된 금속 개질층; 및

상기 금속 개질층 상에서 성장하여 형성된 탄소나노튜브 결정층을 포함하는 개질 전극활물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기술은 전극 재료 분야의 기술로서, 구체적으로는 전극의 전류 전달 효율을 개선하기 위한 전극활물질의 개질 방법에 관한 기술이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지에 대한 많은 연구가 수행되었고 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로 리튬 이차전지는 전극 활물질로서 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과 카본계 활물질을 포함하는 음극 및 분리막으로 이루어진 전극조립체에 리튬 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 이러한 리튬 이차전지는 비수계 조성으로 되어 있으며, 전극은 일반적으로 집전체에 전극 슬러리를 코팅하여 제조하는 바, 상기 전극 슬러리는 에너지를 저장하기 위한 전극 활물질과, 전기전도성을 부여하기 위한 도전재, 및 이를 집전체에 접착하고 상호간에 결합력을 제공하기 위한 바인더로 구성된 전극 합계를 NMP(N-methylpyrrolidone) 등의 용매에 혼합하여 제조된다. 이차전지의 집전체로는 일반적으로 구리 호일, 알루미늄 호일 등이 사용되고 있다.

[0004] 집전체의 전기 전도도를 향상시키기 위한 방법으로, 집전체의 표면에 도전재, 접착성 수지 및 알코올을 포함하는 도포액을 사용하여 앵커막을 형성하는 방법 등이 사용되어 왔다. 그러나, 집전체와 활물질 사이에 상기와 같은 물질의 커플링 층 또는 앵커 막을 형성하는 방법은 높은 결합력을 제공하는 장점은 있지만, 높은 내부 저항으로 전지의 성능을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 또한, 이러한 전극 표면 코팅을 통하여 활물질 자체의 전도성을 제고하지 아니하고, 판상 전극의 표면 특성만을 개선하는 것은 전류 전달 효율 측면에서 한계를 가지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 이러한 전극 표면 코팅 방식에 의한 도전재 도입의 문제점을 인식하여 고려된 발명으로서, 전극의 전달 효율을 증가시키고 전극 표면 특성의 저하를 방지할 수 있는 전극활물질의 개질 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 방법에 의하여 제조되고, 전기 전도성이 향상된 개질된 전극활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극활물질의 개질방법은 준비된 전극활물질 입자 표면에 금속을 코팅하여 활물질-금속 복합체를 형성하는 단계, 및 상기 활물질-금속 복합체를 탄소원 공급 분위기 하에서 열처리하여 상기 복합체의 표면에 탄소나노튜브를 생성시키는 단계를 포함한다.

[0008] 상기 금속으로서서는 니켈, 코발트, 철, 백금, 이리듐, 로듐, 루테튬, 금, 은, 세륨, 지르코늄 및 구리 등의 전기 전도성이 우수한 금속이 사용될 수 있다. 상기 상기 금속의 코팅은 무전해 도금 방식에 의하여 이루어질 수 있다.

- [0009] 상기 탄소원으로서는 탄소수 1 내지 10인 탄소 화합물, LPG 또는 LNG 등을 사용할 수 있다.
- [0010] 상기 열처리는 600℃ 내지 800℃의 온도 하에서 이루어질 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 개질 전극활물질은 전극활물질 입자, 상기 입자 표면에 코팅된 금속 개질층, 및 상기 금속 개질층 상에서 성장하여 형성된 탄소나노튜브 결정층을 포함한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따른 전극활물질의 개질 방법에 따르면, 전극 표면 코팅 등에 따른 표면 저항 특성을 악화시키지 않으면서, 전극활물질의 전기적 특성을 개선할 수 있다.
- [0013] 또한, 전극활물질 입자의 표면에 직접적으로 탄소나노튜브를 결정 성장시킴으로써 전극활물질의 내구성과 안정성, 나아가 전극의 전기적 안정성을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 개질 전극활물질의 개념적인 입자 모형을 도시한 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극활물질의 개질방법 및 이에 의하여 제조된 개질 전극활물질을 첨부된 도면을 참조하여 자세하게 설명하도록 한다. 그러나, 하기 설명은 예시적인 기재일 뿐 본 발명의 기술사상을 제한하지 않는다. 본 발명의 기술사상은 후술할 청구범위의 해석에 의하여 정해진다.
- [0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 개질 전극활물질의 개념적인 입자 모형을 도시한 단면도이다.
- [0017] 도 1을 참조하면, 개질 전극활물질(100)은 중심 입자인 전극활물질 입자(110), 상기 입자 상에 형성된 금속 개질층(120) 및 최외곽에 형성된 탄소나노튜브 결정층(130)을 포함한다.
- [0018] 상기 전극활물질 입자(110)의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 상기 전극활물질은 양극활물질 및 음극활물질을 모두 포함한다. 상기 양극활물질로서는, 리튬계 전이금속 산화물 화합물 등이 포함될 수 있고, 상기 음극활물질로서는 각종의 카본계 물질들이 포함될 수 있다.
- [0019] 특히, 상기 전이금속 산화물 등의 양극활물질의 경우 표면에 탄소계 결정층이 형성되기 어렵기 때문에 본 발명의 일 실시예에 따른 전극활물질의 개질 방법은 후술할 카본나노튜브 결정층(130)을 성장시키기 위하여, 1차적으로 상기 전극활물질 입자(110) 상의 표면을 금속 물질로 코팅하는 단계를 포함한다. 이를 통하여, 활물질-금속 복합체를 형성한 이후 탄소나노튜브 결정층(130)을 성장시키는 것이다. 코팅되는 금속 물질로서는, 니켈, 코발트, 철, 백금, 이리듐, 로듐, 루테튬, 금, 은, 세륨, 지르코늄, 구리 등 전기 전도도가 우수한 다양한 금속 물질이 사용될 수 있으며, 상기 금속들은 단독으로 사용될 수도 있으나 두 가지 금속이 합금의 형태나 적층 형태로 도입될 수도 있다.
- [0020] 상기 금속은 도금방식, 특히 무전해 도금 방식으로 상기 전극활물질 입자(110) 표면에 코팅될 수 있다. 무전해 도금의 경우, 전기도금에 비해서 도금층이 치밀하고 균일한 두께를 가질 수 있으므로, 전극재인 전극활물질의 균일성을 강화할 수 있다.
- [0021] 1차적으로, 전극활물질 입자(110)의 표면에 금속층으로 개질된 금속 개질층(120)이 형성된 이후, 상기 금속으로 개질된 전극활물질, 즉, 활물질-금속 복합체(110, 120)는 열처리로 등으로 이동되어 탄소나노튜브 결정층(130)의 형성 단계를 거친다. 본 단계는 미리 형성된 탄소나노튜브(132)의 도포 또는 코팅에 의한 방식으로 이루어지지 않고, 직접 실시간으로 상기 활물질-금속 복합체(110, 120) 상에 탄소나노튜브(132)들을 성장시키는 방식으로 이루어지는 것이다.
- [0022] 상기 금속 개질층(120)이 형성되어 있는 전극활물질 입자(110)는 탄소원의 공급하에서 열처리됨으로써, 탄소나노튜브(132)들이 상기 금속 개질층(120) 상에 성장되어 탄소나노튜브 결정층(130)을 이루게 된다.
- [0023] 상기 탄소원으로서, 탄소수 1 내지 10인 탄소 화합물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소원으로서 메

탄, 프로판 가스 등이 사용될 수 있다. 이외에도, 상용화된 LNG, LPG 등의 상용 탄소원이 사용될 수 있다.

[0024] 상기 탄소나노튜브(132)들이 상기 금속 개질층(120) 상에 형성되기 위한 열처리 온도 또는 소성 온도는 600℃ 내지 800℃가 바람직하다. 또한, 상기 열처리 중의 소성 압력은 별도로 조절되지 않아도 되며 상압하에서도 안정적으로 수행될 수 있다. 형성되는 탄소나노튜브(132)는 멀티-월(multi-wall) 타입의 탄소나노튜브를 포함한다.

[0025] 본 발명에 따른 탄소나노튜브 결정층(130)은 기 존재하는 탄소나노튜브(132)들을 코팅하는 형태가 아니며, 활물질-금속 복합체의 표면에서 직접적으로 탄소나노튜브(132)들을 성장시킴으로서 형성된다. 따라서, 판상의 집전체 등의 표면에 탄소나노튜브층을 형성하는 방식과는 상이하며, 전극활물질 자체가 탄소나노튜브에 의한 최외각층으로 개질되는 것으로서, 최종적으로 제작되는 전극의 내구성 및 전기적 안정성이 매우 우수할 수 있다. 또한, 판상 표면 코팅에 의한 접착력 등의 문제를 원천적으로 차단할 수 있다.

[0026]

부호의 설명

[0027]

100: 개질 전극활물질 110: 전극활물질 입자
120: 금속 개질층 130: 탄소나노튜브 결정층
132: 탄소나노튜브 섬유

도면

도면1

100

