(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0107461
(43) 공개일자 2022년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/1397* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0010120
(22) 출원일자 2021년01월25일
심사청구일자 2021년01월25일

(71) 출원인
수경화학 주식회사
충청남도 천안시 동남구 풍세면 풍세산단4로 62-16
(72) 발명자
이창우
경기도 화성시 동탄대로24가길 7, 109동 304호(영천동, 동탄 파크 푸르지오)
박재우
전라북도 전주시 완산구 용머리로 194, 129동 106호(효자동1가, 효자주공아파트3단지)
(74) 대리인
위병갑

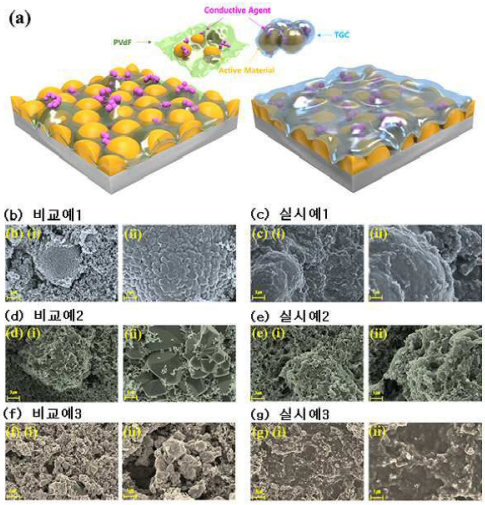
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **트래거캔스 검(Tragacanth gum, TGC) 기반 수계 바인더 및 이를 이용한 배터리 전극의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더, 상기 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물, 상기 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극 및 이를 포함하는 리튬이온전지에 관한 것으로, 본 발명의 트래거캔스 검으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더는 종래의 고가이며, 환경에 유해한 비수계 용매를 대신하여 친환경적인 물(H_2O)을 용매로 이용할 수 있는 바, 환경 친화적이고, 경제적인 방법으로 제조되는 배터리 전극을 제공할 수 있고, 나아가, 상기 트래거캔스 검으로 구성되는 수계 바인더를 이용하여 제조되는 배터리, 예를 들면, 리튬이온전지는 종래 PVdF 계 바인더를 이용하여 제조되는 리튬이온전지와 비교하여 향상된 전기화학적 물성을 제공할 수 있는 효과가 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/1397 (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 0.5/1
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스) 산학협력단
연구기간 2017.05.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2020131481
과제번호 2020K1A3A1A48111073
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 한-독 2+2 산학연 공동연구사업
연구과제명 소듐 전고체전지용 소재 및 계면 설계
기 여 율 0.4/1
과제수행기관명 경희대학교(국제캠퍼스) 산학협력단
연구기간 2020.11.27 ~ 2023.11.26
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 0017363
과제번호 P0017363
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명 기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력양성
기 여 율 0.1/1
과제수행기관명 한국석유화학협회
연구기간 2021.03.01 ~ 2026.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 배터리는 이차전지인 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 수계 바인더.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 이차전지는 아연공기전지, 리튬공기전지, 리튬황전지, 납축전지, 니켈수소전지, 니켈카드뮴전지, 나트륨이온전지 및 리튬이온전지 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 수계 바인더.

청구항 4

전극 활물질;

트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더; 및

물(H_2O)로 구성되는 용매;

를 포함하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 배터리는 이차전지인 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 이차전지는 아연공기전지, 리튬공기전지, 리튬황전지, 납축전지, 니켈수소전지, 니켈카드뮴전지, 나트륨이온전지 및 리튬이온전지 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 전극 활물질은, 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 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 전극 활물질은, 스피넬 구조의 LMO, 층상 구조의 NCA 및 올리빈 구조의 LFP 중 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

상기 수계 바인더 및 상기 전극 활물질은 1: 14 내지 1: 18의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 10

제 4 항에 있어서,

도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

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 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 도전재 및 수계 바인더는 2: 1 내지 4: 1의 비율로 포함되는 것을 특징으로 하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물.

청구항 13

전극 활물질, 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더 및 물(H_2O)을 혼합하여 활물질 슬러리 조성물을 제조하는 단계(단계 1);

상기 활물질 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포 및 건조하여 활물질 층을 형성하는 단계(단계 2);

를 포함하는 배터리 전극의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 단계 1에서,

상기 활물질 슬러리 조성물은 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 전극의 제조방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 단계 2는,

닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포 중 어느 하나의 방법을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 배터리 전극의 제조방법.

청구항 16

제 1 항의 배터리 전극용 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극.

청구항 17

제 16 항의 배터리 전극을 포함하는 리튬이온전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더, 상기 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물, 상기 활물질 슬러리 조성물을 이용하여 제조된 배터리 전극 및

이를 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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^3인 지구상에 존재하는 가장 가벼운 알칼리 금속이면서 가장 낮은 표준 산화 환원전위(standard redox potential)을 갖고 있는 원소로, 이러한 리튬의 고유한 특성으로 인해 상기 리튬을 전지의 음극(anode)으로 이용하고자 하는 많은 연구가 진행되어 왔으며, 특히, 리튬이온전지(LIB)는 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] 한편, 바인더는 상기 배터리의 전극의 제조에 있어서, 전극 활물질 및 도전재를 포함하는 활물질층을 금속 등으로 구성되는 전극의 집전체(current collector)와 접착되어 있도록 도와주는 역할을 하는 물질을 의미하는 것으로, 배터리 내에서 전해질과 접촉하는 화학적 환경과 가혹한 산화/환원 반응이 일어나는 전기화학적 환경에서도 부 반응 없이 안정적인 접착 특성을 유지해야 한다.

[0005] 특히, 최근, 배터리의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 활물질층의 두께와 밀도를 계속해서 높이고 있으며, 고온 및 저온 환경에서 10 년 이상 구동되어야 하는 중대형 배터리에 있어서 장기 신뢰성 확보가 필요해짐에 따라, 바인더의 역할이 더욱 중요해지고 있다.

[0006] 현재 가장 일반적인 배터리 전극용 바인더는 용매에 대한 용해성이 우수하며, 배터리 사용 환경에서의 내화학성과 내전기화학특성이 우수한 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVdF) 계열의 바인더가 잘 알려져 있으나, 상기 PVdF 계열의 바인더는 고가이며, 매우 독성이 강한 유기용매인 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 용매로 사용하여야 하고, 환경문제 및 단가 상승의 문제점이 있다.

[0007] 상기 유기용매를 대신하여, 물을 용매로 이용하는 수계 바인더 개발을 위한 다양한 연구가 진행되고 있으나, 상기 PVdF 계열의 바인더를 이용하여 제조되는 배터리와 유사한 전기화학적 물성을 나타내는 수계 바인더의 개발에는 도달하지 못한 실정이다.

[0008] 배터리의 고용량화 및 고안전성을 동시에 충족하면서, 환경에 무해한 물을 용매로 사용하는 새로운 친환경적 배터리 전극용 수계 바인더의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제 10-1320381호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 일 목적은 트래거캔스 검으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 일 목적은 상기 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 일 목적은 상기 활물질 슬러리 조성물을 이용한 배터리 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 일 목적은 상기 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극 및 이를 포함하는 리튬이온전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0015] 본 발명은 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 전극 활물질; 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더; 및 물(H_2O)로 구성되는 용매; 를 포함하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명은 전극 활물질, 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더 및 물(H_2O)을 혼합하여 활물질 슬러리 조성물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 활물질 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포 및 건조하여 활물질 층을 형성하는 단계(단계 2); 를 포함하는 배터리 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 배터리 전극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명의 트래거캔스 검으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더는 종래의 고가이며, 환경에 유해한 비수계 용매를 대신하여 친환경적인 물(H_2O)을 용매로 이용할 수 있는 바, 환경 친화적이고, 경제적인 방법으로 제조되는 배터리 전극을 제공할 수 있다.

[0021] 나아가, 상기 트래거캔스 검으로 구성되는 수계 바인더를 이용하여 제조되는 배터리, 예를 들면, 리튬이온전지는 종래 PVdF 계 바인더를 이용하여 제조되는 리튬이온전지를 대체하기에 충분한 리튬이온전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 XRD 패턴 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 전단 속도에 따른 활물질 슬러리 조성물의 점도 그래프이다.

도 3의 a)는 리튬이온전지 양극의 표면에서 바인더, 양극 활물질 및 도전재의 상호작용을 나타내는 개략도이고 도 3의 b) 내지 g)는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지 양극의 표면의 FE-SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 충/방전 프로파일이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지 양극의 수명 특성을 나타낸 그래프(a) 및 율속 특성을 나타낸 그래프(b)이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지 양극의 미분 용량 프로파일(differential capacity profie)을 나타내는 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 충/방전 프로파일이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지 양극의 수명 특성을 나타낸 그래프(a) 및 율속 특성을 나타낸 그래프(b)이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지 양극의 미분 용량 프로파일(differential capacity profie)을 나타내는 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 충/방전 프로파일이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지 양극의 수명 특성을 나타낸 그래프(a) 및 율속 특성을 나타낸 그래프(b)이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지 양극의 미분 용량 프로파일(differential capacity profie)을 나타내는 그래프이다.

도 13의 a)는 Randles 등가 회로를 나타낸 그림이고, b) 내지 d)는 본 발명의 일 실시예 및 비교예의 리튬이온전지에 대한 Nyquist 플롯이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0025] 본 발명의 일 양태는 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더를 제공한다.

[0026] 본 명세서에서 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)이란, 콩과의 아스트라갈루스 구미페르(Astragalus gummifer Labill.) 또는 동종식물의 줄기 상처에서 분비되는 분비액을 건조하여 얻어지는 다당류로서 식물 기반의 천연 고분자이다.

[0027] 상기 TGC는 주로 D-갈락투론산(D-galacturonic acid)을 포함하는 수용성 산성 분지형 헤테로 다당류의 복합 혼합물로 구성되고, 가수분해 후에는, D-갈락토스(D-galactose), L-푸 코스(L-fucose (6-deoxy-l-galactose)), β자일로스(β-D-xylose) 및 L-아라비노스(L-arabinose)를 포함하며, 불용성인 바소린(Bassorin)은 산 단위 대신 D-갈락투론산 메틸에스테르(D-galacturonic acid methyl ester)를 포함한다.

[0028] 상술한 천연 고분자인 TGC는 풍부하고 저렴한 비용과 환경 친화적인 특성으로 인해 식품 포장, 수처리 및 약물 운반체 등으로 이용될 수 있고, 최근에는, 식품 산업, 제약 산업, 생물 의학 분야 등에서 이용되고 있다.

[0029] 본 발명은 종래 비수계 바인더를 이용하여 배터리 전극을 제조하는 경우, 제조비용이 많이 들고, 환경에 유해한 문제점 및 수계 바인더를 이용하더라도, 비수계 바인더를 이용하여 제조되는 배터리에 비하여 전기화학적 활성이 낮아, 경쟁력을 확보하지 못하는 문제점을 극복하기 위하여 도출된 것으로, 상기 TGC를 배터리 전극용 수계 바인더로 이용하는 것에 특징이 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에서, 상술한 TGC는 용매인 물에 분산되면, 수용성 부분인 트라가칸틴 또는 트라가칸트산이 용해되어, 점성이 있는 콜로이드 성 하이드로 졸을 형성할 수 있게 되고, 불용성인 바소린은 팽창하여 겔을 형성할 수 있게 된다. 또한, 상기 TGC에 포함되는 3% 내지 4%의 단백질은 유화제 역할을 하여 균일한 슬러리를 만드는데 도움이 될 수 있다.

[0031] 구체적으로, 상기 바소린은 전극 활물질이나 도전재와 같은 불용성 입자를 결속시킬 수 있고, 상술한 단백질 함량은 인접 입자 간의 계면 저항을 감소시킬 수 있게 되는데, 이러한 특성들을 이용하여, 결과적으로, 상기 TGC를 배터리 전극용 바인더로 이용할 수 있게 된다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 배터리는 이차전지일 수 있고, 나아가, 상기 이차전지는 아연공기전지, 리튬공기전지, 리튬황전지, 납축전지, 니켈수소전지, 니켈카드뮴전지, 나트륨이온전지 및 리튬이온전지 중 어느 하나, 예를 들면, 리튬이온전지일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 양태는 전극 활물질; 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더; 및 물(H_2O)로 구성되는 용매; 를 포함하는 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물을 제공한다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 배터리는 이차전지일 수 있고, 나아가, 상기 이차전지는 아연공기전지, 리튬공기전지, 리튬황전지, 납축전지, 니켈수소전지, 니켈카드뮴전지, 나트륨이온전지 및 리튬이온전지 중 어느 하나, 예를 들면, 리튬이온전지일 수 있다.

[0036] 이하에서는 설명의 편의를 위하여 상기 배터리가 리튬이온전지에 이용되는 경우를 예를 들어 설명하도록 한다. 하지만, 하기의 양태에서 설명하는 내용은 리튬이온전지 외의 다른 배터리의 전극 구성의 성질에 의해 달라지는 구성을 제외하고는 동일하게 적용될 수 있다.

[0037] 일반적으로, 배터리의 전극은 음극(Anode) 및 양극(Cathode)를 포함하고, 상기 음극 및 양극은 각각 집전체와 상기 집전체의 표면에 위치하는 활물질층을 포함하여 구성된다. 상기 활물질층은 전극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 활물질 슬러리 조성물을 코팅함으로써 형성되는데, 상기 바인더는 상기 집전체와 상기 활물질층의 결합을 돕는 역할을 한다.

[0038] 상기 배터리의 활물질 슬러리 조성물에 포함되는 전극 활물질 과 도전재의 안정화 및 분산은 상기 활물질 슬러리 조성물을 이용하여 제조되는 배터리의 용량, 율속 특성, 주기적 성능 및 전자 및 이온 전도도와 같은 전기화학적 특성에 영향을 미치게 된다.

[0039] 본 발명의 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물은 전극 활물질을 포함한다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전극 활물질은 배터리, 예를 들면, 리튬이온전지의 전극 반응에 관여하는 물질을 의미할 수 있고, 상기 전극 활물질은 리튬이온전지용 양극(Cathode) 활물질 또는 리튬이온전지용 음극(Anode) 활물질일 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전극 활물질이 리튬이온전지용 양극 활물질인 경우, 상기 전극 활물질은 리튬의 가역반응을 일으킬 수 있는 화합물이면 제한되지 않고 사용될 수 있다.

[0042] 예를 들면, 상기 전극 활물질은 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 이상, 예를 들면, 스피넬 구조의 LMO, 층상 구조의 NCA 및 올리빈 구조의 LFP 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 상기 전극 활물질이 리튬이온전지용 음극 활물질인 경우, 상기 전극 활물질은 리튬이온이 가역반응을 일으킬 수 있는 물질이면 제한되지 않고 사용될 수 있고, 예를 들면, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다.

[0044] 다음으로, 본 발명의 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물은 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더; 및 물(H_2O)로 구성되는 용매를 포함한다.

[0045] 상기 TGC로 구성되는 수계 바인더에 대한 설명은 상기 양태에서 설명한 것으로 갈음한다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 전극 활물질 및 수계 바인더의 비율은 배터리의 전기화학적 물성을 획득하기 위하여, 상기 전극 활물질의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0047] 구체적인 예를 들면, 상기 전극 활물질이, 스피넬 구조의 LMO, 층상 구조의 NCA 및 올리빈 구조의 LFP 중 어느 하나인 경우, 상기 수계 바인더 및 상기 전극 활물질은 1: 14 내지 1: 18, 예를 들면, 1: 16의 비율로 포함될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 수계 바인더 및 전극 활물질의 비율이 1: 14 미만이면, 배터리의 전극 활물질층의 내부 저항이 증대될 수 있고, 1: 18을 초과하는 경우에는, 활물질층과 집전체간의 접착력을 얻지 못하여, 배터리의 전극이 불안정하게 되고, 충방전 사이클 특성이 저하되어, 충분한 전기화학적 물성을 얻지 못하게 될 수 있다.

[0049] 본 발명의 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물은 물(H_2O)로 구성되는 용매를 포함한다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 용매는 활물질 슬러리 조성물의 구성에 따라 생성되는 활물질 슬러리 조성물의 점도를 결정하게 되는 인자로서, 적절한 양이 선택되어 포함될 수 있다.

[0051] 본 발명의 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물은 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0052] 상기 도전재는 활물질 슬러리 조성물의 도전성을 향상시키기 위한 것으로, 예를 들면, 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 아세틸렌블랙(덴카블랙), 케첸블랙, 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서머블랙, 탄소섬유, 금속섬유, 불화카본, 알루미늄분말, 니켈분말, 산화아연, 티탄산칼륨, 산화티탄, 폴리페닐렌 유도체 및 이들의 조합으로 구성된 전도성 소재 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 상기 도전재 및 수계 바인더의 비율은 배터리의 전기화학적 물성을 획득하기 위하여, 상기 도전재의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0054] 구체적인 예를 들면, 상기 도전재가 아세틸렌블랙(덴카블랙)인 경우 상기 도전재 및 수계 바인더는 2: 1 내지 4: 1, 예를 들면, 3: 1의 비율로 포함될 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 양태는 전극 활물질, 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더 및 물(H_2O)을 혼합하여 활물질 슬러리 조성물을 제조하는 단계(단계 1); 및 상기 활물질 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포 및 건조하여 활물질 층을 형성하는 단계(단계 2); 를 포함하는 배터리 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0057] 먼저 본 발명의 배터리 전극의 제조 방법은, 전극 활물질, 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 수계 바인더 및 물(H_2O)을 혼합하여 활물질 슬러리 조성물을 제조하는 단계(1 단계)를 포함한다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 단계 1에서, 상기 활물질 슬러리 조성물은 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 활물질 슬러리 조성물은 상기 양태에서 설명한 배터리 전극용 활물질 슬러리 조성물일 수 있다. 따라서, 상기 전극 활물질, 수계 바인더 및 도전재에 대한 설명은 상기 양태에서 설명한 것으로 갈음한다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 단계 1은 전극 활물질, 수계 바인더 및 도전재는 일정 비율로 혼합하여 수행될 수 있다.

[0061] 상기 전극 활물질, 수계 바인더 및 도전재의 비율은 배터리의 전기화학적 물성을 획득하기 위하여, 상기 전극 활물질 및 도전재의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0062] 구체적인 예를 들면, 상기 전극 활물질이, 스피넬 구조의 LMO, 층상 구조의 NCA 및 올리빈 구조의 LFP 중 어느 하나이고, 상기 도전재가 아세틸렌블랙(덴카블랙)인 경우에는, 상기 전극 활물질, 도전재 및 수계 바인더는 14: 5: 1 내지 18: 1: 1, 예를 들면, 16: 3: 1의 비율로 혼합될 수 있다.

[0063] 다음으로, 본 발명의 배터리 전극의 제조방법은 상기 활물질 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포 및 건조하여 활물질 층을 형성하는 단계(단계 2); 를 포함한다.

[0064] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 단계 2에 이용되는 상기 집전체는 전극을 지지하는 역할을 하는 것으로, 배터리의 화학적 변화를 유발하지 않으면서, 전도성을 가지는 것이면, 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니다.

[0065] 예를 들면, 상기 집전체가 음극에 사용되는 집전체인 경우에는, 동, 니켈이라고 하는 금속박, 에칭 금속박, 확장 메탈 등이 사용될 수 있고, 상기 집전체가 양극에 사용되는 경우에는, 알루미늄, 동, 니켈, 탄탈, 스테인리스, 티탄 등의 금속재료, 예를 들면, 알루미늄이 사용될 수 있고, 제조하고자 하는 배터리의 종류에 따라 적절히 선택하여 사용될 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에서, 상기 단계 2는, 상술한 집전체의 일면 또는 양면에 상기 활물질 슬러리 조성물을 도포 및 건조하여 수행될 수 있다.

[0067] 상기 활물질층을 형성하는 단계는, 닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포 중 어느 하나의 방법을 이용하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니고, 집전층 상에 도포된 활물질 슬러리 조성물은 20 ℃ 내지 250 ℃, 예를 들면, 50 ℃ 내지 150 ℃, 예를 들면, 80 ℃에서, 1 분 내지 8 시간, 예를 들면, 5 분 내지 7 시간, 예를 들면, 5 시간 동안 건조될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0069] 본 발명의 일 양태는 상술한 양태의 트래거캔스 검(Tragacanth gum; TGC)으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더를 포함하는 배터리 전극 및 상기 배터리 전극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

[0070] 리튬이온전지의 구성에 대한 설명은 본 기술분야에서 자명한 것으로, 이에 대한 설명은 생략한다.

[0072] 본 발명의 트래거캔스 검으로 구성되는 배터리 전극용 수계 바인더는 종래의 고가이며, 환경에 유해한 비수계 용매를 대신하여 친환경적인 물(H_2O)을 용매로 이용할 수 있는 바, 환경 친화적이고, 경제적인 방법으로 제조되는 배터리 전극을 제공할 수 있다.

[0073] 나아가, 상기 트래거캔스 검으로 구성되는 수계 바인더를 이용하여 제조되는 배터리, 예를 들면, 리튬이온전지는 종래 PVdF 계 바인더를 이용하여 제조되는 리튬이온전지를 대체하기에 충분한 리튬이온전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0075] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] **실시예**

[0078] **실시예 1. 리튬 이온 배터리 양극의 제조**

[0079] 양극 활물질로, 스피넬 $LiMn_2O_4$(이하, LMO); 도전재로 덴카 블랙(Denka Black); 및 바인더로 Tragacanth gum(Sigma-Aldrich; 이하, TGC))를 각각 80: 15: 5의 중량비로 혼합하고, 적절한 양의 증류수를 용매로 첨가하여 균일한 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0080] 상기 활물질 슬러리 조성물을 닥터 블레이드의 방법으로 알루미늄 호일에 균일하게 도포하여 밤새 실온에서 건조시키고, 대류 오븐에서 80 ℃에서 5 시간 동안 건조시켜 건조된 전극을 제조하였다.

[0081] 상기 건조된 전극을 롤 프레스 기계로 압착하고 펀칭하여 14 mm 크기의 원형 디스크로 성형한 후, 진공 오븐에서 80 ℃에서 3 시간 동안 재 건조하여 리튬 이온 배터리 양극(Cathode)을 제조하였다.

[0083] **비교예 1. 리튬이온전지 양극의 제조**

[0084] 상기 실시예 1에서, 바인더로 TGC 대신 polyvinylidene fluoride(이하, PVdF)를 이용하고, 증류수 대신 N-Methyl-2-pyrrolidone (이하, NMP)를 용매로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이온 배터리 양극을 제조하였다.

[0086] **실시예 2. 리튬 이온 배터리 양극의 제조**

[0087] 양극 활물질로, 적층형 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$(이하, NCA); 도전재로 덴카 블랙(Denka Black); 및 바인더로 Tragacanth gum(Sigma-Aldrich; 이하, TGC))를 각각 80: 15: 5의 중량비로 혼합하고, 적절한 양의 증류수를 용매로 첨가하여 균일한 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0088]

[0089] 상기 활물질 슬러리 조성물을 닥터 블레이드의 방법으로 알루미늄 호일에 균일하게 코팅하여 밤새 실온에서 건조시키고, 대류 오븐에서 80 ℃에서 5 시간 동안 건조시켜 건조된 전극을 제조하였다.

[0090] 상기 건조된 전극을 롤 프레스 기계로 압착하고 펀칭하여 14 mm 크기의 원형 디스크로 성형한 후, 진공 오븐에서 80 ℃에서 3 시간 동안 재 건조하여 리튬 이온 배터리 양극(Cathode)를 제조하였다.

[0092] **비교예 2. 리튬이온전지 양극의 제조**

[0093] 상기 실시예 2에서, 바인더로 TGC 대신 PVdF를 이용하고, 증류수 대신 NMP를 용매로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 리튬 이온 배터리 양극을 제조하였다.

[0095] **실시예 3. 리튬 이온 배터리 양극의 제조**

[0096] 양극 활물질로, 올리빈(olivine) LiFePO4 (이하, LFP); 도전재로 덴카 블랙(Denka Black); 및 바인더로 Tragacanth gum(Sigma-Aldrich; 이하, TGC))를 각각 80: 15: 5의 중량비로 혼합하고, 적절한 양의 증류수를 용매로 첨가하여 균일한 활물질 슬러리 조성물을 제조하였다.

[0097] 상기 활물질 슬러리 조성물을 닥터 블레이드의 방법으로 알루미늄 호일에 균일하게 코팅하여 밤새 실온에서 건조시키고, 대류 오븐에서 80 ℃에서 5 시간 동안 건조시켜 건조된 전극을 제조하였다.

[0098] 상기 건조된 전극을 롤 프레스 기계로 압착하고 펀칭하여 14 mm 크기의 원형 디스크로 성형한 후, 진공 오븐에서 80 ℃에서 3 시간 동안 재 건조하여 리튬 이온 배터리 양극(Cathode)를 제조하였다.

[0100] **비교예 3. 리튬이온전지 양극의 제조**

[0101] 상기 실시예 3에서, 바인더로 TGC 대신 PVdF를 이용하고, 증류수 대신 NMP를 용매로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 3과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이온 배터리 양극을 제조하였다.

[0103] **실험예 1. XRD 패턴 확인**

[0104] 상기 실시예1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 리튬이온전지 양극의 결정도를 확인하기 위하여, X-ray 회절 계 (XRD, M18XHF-SRA, Mac Science Ltd.)를 사용하여 10 ° 내지 70 ° 의 2 Θ범위에서 XRD 패턴을 확인하고, 결과를 도 1에 도시하였다.

[0105] 구체적으로, 도 1의 a)는 실시예 1 및 비교예 1의 XRD 패턴 결과이고, 도 1의 b)는 실시예 2 및 비교예 2의 XRD 패턴 결과이고, 도 1의 c)는 실시예 3 및 비교예 3의 XRD 패턴 결과이다.

[0106] 상기 도 1의 a)를 참조하면, 모든 회절 피크는 스피넬 LMO(JCPDS 카드 번호 35-0782)의 (111), (311), (400) 및 (440) 평면에 잘 인덱스되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0107] 상기 도 1의 b)를 참조하면, 상기 실시예 2 및 비교예 2의 경우 모두 적층형 NCA (JCPDS 카드 번호 87-1562)의 18.8 ° , 36.7 ° , 38.2 ° , 38.5 ° , 44.5 ° , 48.7 ° , 58.8 ° , 64.6 ° 및 65.1에서 특징적인 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었으며, 각각 (003), (101), (006), (102), (104), (105), (107), (018) 및 (110) 평면으로 인덱싱되는 것을 확인할 수 있었다.

[0108] 상기 도 1의 c)를 참조하면, 올리빈(olivine) LFP(JCPDS 카드 번호 40-1499)의 17.90° , 23.90° , 25.57° , 및 31.94° 에서 특정 피크를 나타내고, 각각 (121), (210), (221) 및 (241) 평면에 인덱스되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0109] 결과적으로, 상기 도 1을 참조하면, 바인더와 용매가 양극 활성 물질의 결정도에 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다.

[0111] **실험예 2. 활물질 슬러리 조성물의 점도 확인**

[0112] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 활물질 슬러리 조성물의 유변학은 응력 제어 레오미터(Haake Mars, Thermo Electron GmbH)를 사용하여 측정하였다. 상기 활물질 슬러리 조성물의 점도는 0 s^{-1} 내지 200 s^{-1}의 전단 속도로 측정하였고, 분석 전에 샘플을 25 ℃에서 평형화하여 유변학이 안정적인지 확인한 다음 샘플을 동일한 범위의 전단 속도로 3 회 사전 전단 하였다.

[0113] 상기 슬러리의 유변학을 측정하고, 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3의 활물질 슬러리 조성물의 점도 값을 표 1에 표시하고, 전단 속도에 따른 점도를 도 2에 도시하였다:

표 1

[0114]

양극 활물질	LMO		NCA		LFP		바인더
점도 (Viscosity, Pa · s)	실시예1	0.61	실시예2	0.40	실시예3	0.48	TGC
	비교예1	0.66	비교예2	0.70	비교예3	0.63	PVdF

[0115] 구체적으로, 도 2의 a)는 실시예 1 및 비교예 1의 활물질 슬러리 조성물의 점도 그래프이고, 도 2의 b)는 실시예 2 및 비교예 2의 활물질 슬러리 조성물의 점도 그래프이고, 도 2의 c)는 실시예 3 및 비교예 3의 활물질 슬러리 조성물의 점도 그래프이다.

[0116] 상기 표 1 및 도 2를 참조하면, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 3의 활물질 슬러리 조성물의 점도는 각각 0.66 Pa · s, 0.70 Pa · s 및 0.63 Pa · s으로, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 3의 활물질 슬러리 조성물의 점도인 각각 0.61 Pa · s, 0.40 Pa · s 및 0.48 Pa · s과 각각 비교하면, 상기 비교예 1 내지 비교예 3의 활물질 슬러리 조성물의 점도가 상기 실시예 1 내지 실시예 3의 활물질 슬러리 조성물의 점도보다 약간 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0117] 상기 도 2를 참조하면, 활물질 슬러리 조성물 점도는 전단 속도가 높을 때 각각 감소하는 것을 확인할 수 있으나, 높은 전단 속도에서 실시예 1 내지 3의 활물질 슬러리 조성물이 각각 비교예 1 내지 3의 활물질 슬러리 조성물보다 낮은 점도를 보이는 것을 알 수 있었고, 상기 낮은 활물질 슬러리 조성물 점도는 닥터 블레이드 방법으로 균일한 코팅을 수행하는데 더 적합하다는 것을 알 수 있다.

[0119] **실험예 3. 표면 형태 확인**

[0120] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬이온전지 양극의 표면 형태를 다양한 배율에서 전계 방출 주사 전자 현미경(FE-SEM, Carl Zeiss, LEO SUPRA 55)을 사용하여 측정하고, 그 결과를 도 3에 도시하였다.

[0121] 구체적으로, 도 3의 a)는 리튬이온전지 양극의 표면에서 바인더, 양극 활물질 및 도전재의 상호작용을 나타내는 개략도이고 도 3의 b) 내지 g)는 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬이온전지 양극의 표면의 FE-SEM 이미지이다.

[0122] 상기 도 3을 참조하면, 비교예 1 내지 3의 경우, 바인더로 PVdF를 이용하고, 용매로 NMP를 이용하여 제조된 리튬이온전지 양극의 종래 문헌에서 보고된 표면 형태와 일치하는 것을 확인할 수 있는 반면, 실시예 1 내지 3의 경우, TGC 바인더가 리튬이온전지 양극의 양극 활물질과 덴카 블랙 입자를 덮는 층을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

[0123] 상기 TGC 바인더에 의하여 형성된 층은 인접한 양극 활물질 입자 사이의 저항을 감소시켜 전기 전도도를 높이고 전기 화학적 성능을 향상시킬 것을 예상할 수 있었다.

[0125] **실험예 4. 전기화학적 특성 확인**

[0126] **반쪽전지의 제조**

[0127] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬이온전지 양극을 작업 전극, 리튬 호일을 상대전극으로 하고, 분리막은 폴리 프로필렌/폴리 에틸렌/폴리 프로필렌(PP/PE/PP) 다공성 삼중 층을 이용하고, 전해질은 1 M의 $LiPF_6$(in EC/DEC ratio 1 :1 (v/v))가 이용되었고, 아르곤이 채워진 글로브 박스에서 조립되어 전기 화학 반쪽 전지(CR 2032 코인타입 전지)를 제조하였다.

[0128] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬이온전지 양극을 이용하여 제조된 전기 화학 반쪽 전지를 이용하여, 전기화학적 특성을 확인하고, 결과를 도 4 내지 도 12에 도시하였다.

[0130] **i) 실시예 1 및 비교예 1(LMO를 양극 활물질로 이용한 리튬이온전지 양극)**

[0131] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 충/방전 프로파일이다.

[0132] 상기 도 4 를 참조하면, 첫 번째 사이클에서 비교예 1의 경우, 102.7/ 102.2 mAh g^{-1}의 특정 충/방전 용량을 제공한 반면, 실시예 1의 경우, 첫 번째 사이클에서 108.2/ 107.2 mAh g^{-1}을 전달하여, 비교예 1보다 높은 충/방전 용량을 제공하는 것을 확인할 수 있었다.

[0133] 도 5의 a)는 0.2 C에서, 실시예 1 및 비교예 1의 최대 100 사이클의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0134] 상기 도 5의 a)를 참조하면, 실시예 1의 경우, 106.8/ 106.6 mAh g^{-1}의 특정 충전 및 방전 용량과 99.4 %의 용량 보존율로 100 번째 사이클까지 더 나은 성능을 유지하는 것을 확인할 수 있었고, 비교예 1 및 실시예 1의 리튬이온전지 양극의 쿨롱 효율은 첫 번째 사이클에서 99.5 %와 99.3 % 였고, 100 번째 사이클에서 쿨롱 효율은 각각 99.5 %와 99.8 %로 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0135] 도 5의 b)는 실시예 1 및 비교예 1의 리튬이온전지 양극의 율속 특성을 나타내는 그래프이다. 이때, 충/방전 테스트는 0.2 C 내지 5 C 범위의 다양한 C-rate에서 수행되었으며, 실온에서 0.2 C으로 복귀하였다.

[0136] 상기 도 5의 b)를 참조하면, 107.0, 106.3, 105.4, 103.4, 96.8 및 106.0 mAh g^{-1}의 특정 방전 용량은 실시예 1의 리튬이온전지 양극에 의해 각각 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 및 0.2 C에서 전달되나, 102.2, 101.5, 100.7, 98.8, 92.9 및 101.2mAh g^{-1}의 특정 방전 용량은 동일한 C-rate에서 비교예 1의 리튬이온전지 양극에 의해 전달되는 것을 확인할 수 있었다.

[0137] 율속 특성은 높은 C-rate "5 C"에서 유지된 방전 용량의 백분율을 낮은 C-rate "0.2 C"에서의 용량으로 나눈 값

으로 계산되었고, 상술한 계산에 따르면 비교예 1의 율속 특성은 90.9 %이고 실시예 1의 율속 특성은 90.5 %로, 실시예 1 및 비교예 1 모두 90 % 이상인 것을 확인할 수 있었다.

[0138] 도 6은 4 번째 사이클 동안 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 리튬이온전지 양극의 3.0 V 내지 4.3 V 전위 범위에서 전압에 대한 미분 용량 프로파일(differential capacity profie)을 나타내는 그래프이다.

[0139] 상기 도 6을 참조하면, 비교예 1의 리튬이온전지 양극은 4.044 V 및 4.165 V에서 2 개의 산화 피크를 보였으며 3.989 V 및 4.109 V에서 해당 환원 피크를 보인 반면, 실시예 1의 리튬이온전지 양극은 4.031 V 및 4.152 V에서 2 개의 산화 피크를 보였고, 3.996 V 및 4.126 V에서 해당 환원 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0140] 결과적으로 비교예 1의 경우, 해당 피크 사이의 전위차(Δ는 0.055 V 및 0.056 V 인 반면, 실시예 1의 경우, 전위차는 0.035 V 및 0.026 V으로, 전위차가 낮은 것을 확인할 수 있었는데, 낮은 Δ, 즉 물질의 낮은 전압 분극으로 인해 전도도가 향상되어 전극/전해질 계면에서 리튬 삽입/탈리의 동역학과 전기 화학적 산화 환원 반응의 동역학적 장벽을 넘어뜨리는 능력에 영향을 미쳐 전기 화학적 가역성과 반응성을 향상시킬 수 있는 것을 예상할 수 있었다.

[0142] **ii) 실시예 2 및 비교예 2(NCA를 양극 활물질로 이용한 리튬이온전지 양극)**

[0143] 도 7은 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 리튬이온전지 양극의 충/방전 프로파일이다.

[0144] 상기 도 7을 참조하면, 비교예 2의 리튬이온전지 양극은 첫 번째 사이클에 대해 181.8 / 174.1 mAh g^{-1}, 100 번째 사이클에 대해 127.0 / 126.7 mAh g^{-1}의 특정 충/방전 용량을 제공하고, 실시예 2의 리튬이온전지 양극은 첫 번째 사이클에서 193.0 / 185.1 mAh g^{-1}, 100 번째 사이클에서 130.3 / 130.2 mAh g^{-1}인 충/방전 용량을 보이는 것을 확인할 수 있었고, 실시예 2의 리튬이온전지 양극이 비교예 2의 리튬이온전지 양극보다 더 높은 용량을 달성하는 것을 확인 할 수 있었다.

[0145] 도 8의 a)는 실시예 2 및 비교예 2의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0146] 상기 도 8의 a)를 참조하면, 비교예 2 및 실시예 2의 리튬이온전지 양극의 용량 보존율은 각각 72.7 %와 70.3 %였고, 쿨롱 효율은 첫 번째 사이클에서 각각 95.7 %와 95.7 % 였고, 100 번째 사이클에서 각각 99.8 %와 100.5 %였다. 100 번째 사이클까지 비교예 2 및 실시예 2의 리튬이온전지 양극의 유사한 수명 특성과 쿨롱 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0147] 도 8의 b)는 실시예 2 및 비교예 2의 리튬이온전지 양극의 율속 특성을 나타내는 그래프이다. 이때, 충/방전 테스트는 0.2 C 내지 5 C 범위의 다양한 C-rate에서 수행되었으며, 실온에서 0.2 C으로 복귀하였다.

[0148] 상기 도 8의 b)를 참조하면, 비교예 2의 리튬이온전지 양극은 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 및 5.0 C의 C-rate에서 각각 177.1, 165.1, 153.9, 139.1 및 109.4 mAh g^{-1}의 비방전 용량을 제공하고, 전류 속도가 0.2 C로 돌아왔을 때 전극은 164.7mAh g^{-1}의 비방전 용량을 유지할 수 있었다. 실시예 1의 리튬이온전지 양극은 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 및 0.2 C의 C-rate에서 184.4, 171.4, 158.4, 141.7, 107.8 및 170.9 mAh g^{-1}의 특정 방전 용량을 제공하였다.

[0149] 도 9는 4 번째 사이클 동안 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 리튬이온전지 양극의 3.0 V 내지 4.3 V 전위 범위에서 전압에 대한 미분 용량 프로파일(differential capacity profie)을 나타내는 그래프이다.

[0150] 상기 도 9를 참조하면, 비교예 2의 리튬이온전지 양극은 3.672 V 내지 3.741 V, 4.000 V 및 4.213 V에서 산화 피크를 가지며 3.686 V, 3.948 V 및 4.138 V에서 해당 환원 피크를 가지는 반면, 실시예 2의 리튬이온전지 양극은 3.638 V 내지 3.738 V, 3.999 V에서 산화 피크를 가지고, 3.695 V, 3.966 V 및 4.157 V에서 해당 환원 피크를 가지는 것을 확인할 수 있었고, 결과적으로, 비교예 2의 리튬이온전지 양극의 해당 피크 사이의 전위차(Δ는 0.055 V, 0.052 V 및 0.075 V이었고, 및 실시예 2의 리튬이온전지 양극의 해당 피크 사이의 전위차(Δ는 0.043 V, 0.033 V 및 0.053 V인 것을 확인할 수 있었다.

[0152] **iii) 실시예 3 및 비교예 3(LFP를 양극 활물질로 이용한 리튬이온전지 양극)**

[0153] 도 10은 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 리튬이온전지 양극의 충/방전 프로파일이다.

[0154] 도 10을 참조하면, 비교예 3의 리튬이온전지 양극은 첫 번째 사이클에서 130.0 / 124.6 mAh g^{-1}, 100 번째 사이클에서 124.9 / 126.4 mAh g^{-1}의 특정 충/방전 용량을 나타내는 반면, 실시예 3의 경우, 첫 번째 사이클에서 140.1 / 136.1 mAh g^{-1}, 100 번째 사이클에서 134.2 / 132.4 mAh g^{-1}의 특정 충/방전 용량을 제공하는 것을 확인할 수 있었고, 실시예 3의 경우, 비교예 3에 비하여 더 높은 용량을 달성하였고, 비교예 3 및 실시예 3의 리튬이온전지 양극의 용량 보존율은 각각 101.7 %와 97.8 %인 것을 확인할 수 있었다.

[0155] 도 11의 a)는 실시예 3 및 비교예 3의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0156] 상기 도 11의 a)를 참조하면, 비교예 3 및 실시예 3의 리튬이온전지 양극의 쿨롱 효율은 첫 번째 사이클에서 각각 95.6 %와 96.6 %이고, 100 번째 사이클 후 쿨롱 효율은 각각 99.7 %와 99.8 %인 것을 확인할 수 있었다.

[0157] 도 11의 b)는 실시예 3 및 비교예 3의 리튬이온전지 양극의 율속 특성을 나타내는 그래프이다. 이때, 충/방전 테스트는 0.2 C 내지 5 C 범위의 다양한 C-rate에서 수행되었으며, 실온에서 0.2 C으로 복귀하였다.

[0158] 상기 도 11의 b)를 참조하면, 비교예 3 및 실시예 3의 리튬이온전지 양극은 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0 및 0.2 C의 C-rate에서 각각 129.3, 116.3, 104.4, 86.0, 62.1, 130.1 mAh g^{-1} 및 142.7, 129.0, 110.7, 99.6, 80.7, 133.3 mAh g^{-1}의 비방전 용량을 제공하는 것을 확인할 수 있었고, 비교예 3의 리튬이온전지 양극의 율속 특성은 48.0 % 이고, 실시예 3의 리튬이온전지 양극의 율속 특성은 56.6 %인 것을 확인할 수 있었다.

[0159] 도 12는 4 번째 사이클 동안 실시예 3 및 비교예 3에서 제조된 리튬이온전지 양극의 2.5 V 내지 4.2 V 전위 범위에서 전압에 대한 미분 용량 프로파일(differential capacity profie)을 나타내는 그래프이다.

[0160] 상기 도 12를 참조하면, 비교예 3의 리튬이온전지 양극은 3.510 V에서 산화 피크가 있고 3.371 V에서 해당하는 환원 피크가 있는 반면, 실시예 3의 리튬이온전지 양극은 3.496 V에서 산화 피크가 있고 3.378 V에서 해당하는 환원 피크가 있는 것을 확인할 수 있었고, 비교예 3의 전위차(Δ는 0.139 V 인 반면 실시예 3의 전위차(Δ는 0.118 V인 것을 확인할 수 있었다.

[0162] **실험예 5. 전기화학적 임피던스 스펙트럼 측정**

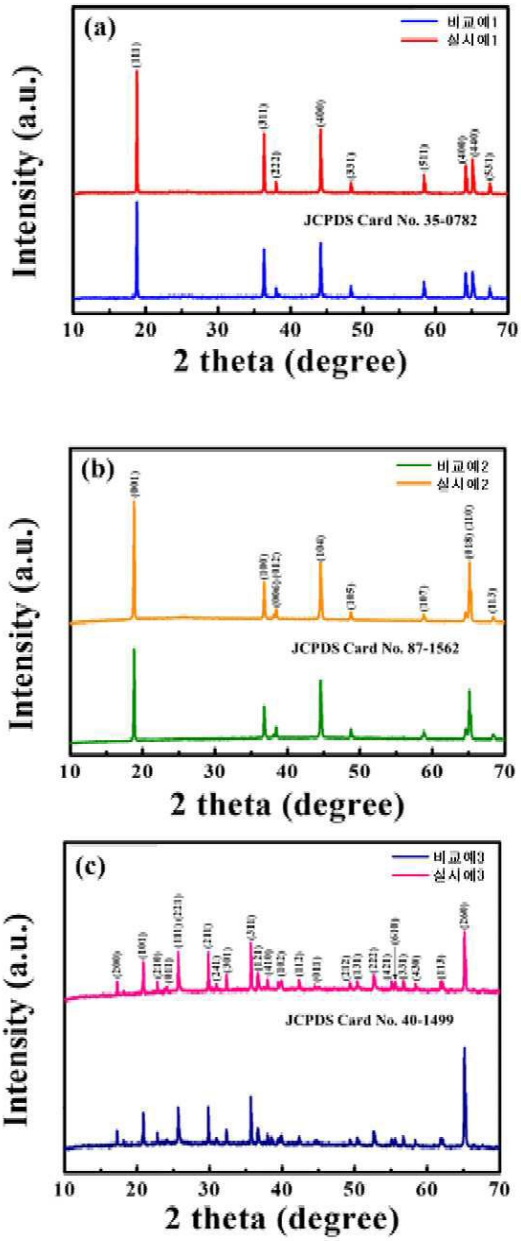
[0163] 도 13의 a)는 리튬이온전지의 EIS 분석을위한 등가 회로 모델 중 하나 인 Randles 등가 회로를 나타낸 그림이고, 도 13의 b)는 실시예1 및 비교예 1의 리튬이온전지에 대한 Nyquist 플롯이고, 도 13의 c)는 실시예2 및 비교예2의 리튬이온전지에 대한 Nyquist 플롯이고, 도 13의 d)는 실시예3 및 비교예3의 리튬이온전지에 대한 Nyquist 플롯이다.

[0164] 도 13을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 1의 Rct 값은 각각 76 Ω 및 91 Ω(도 13의 b))이고, 실시예 2및 비교예 2의 Rct 값은 각각 44 Ω 및 89 Ω(도 13의 c))이고, 실시예 3 및 비교예 3의 Rct 값은 각각 22 Ω 및 38 Ω(도 13의 d))인 것을 알 수 있었다. 상기 실시예 1 내지 3의 경우, 비교예 1 내지 3에 비해 낮은 Rct 값을 얻는 것을 확인할 수 있었고, 상기 감소된 Rct 값을 통하여 실시예 1 내지 실시예 3의 TGC 바인더를 사용하는 전극이 전극/전해질 계면에서 전해질과 더 나은 호환성을 가지는 것을 예상할 수 있었다.

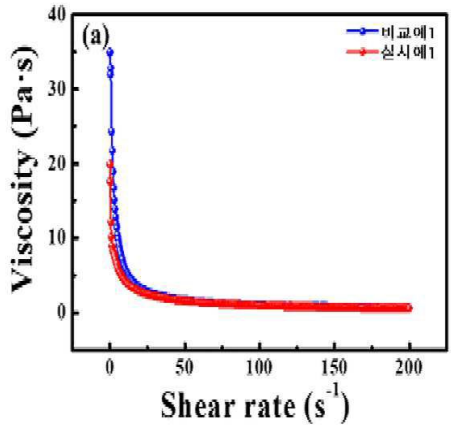
[0166] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특히 청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

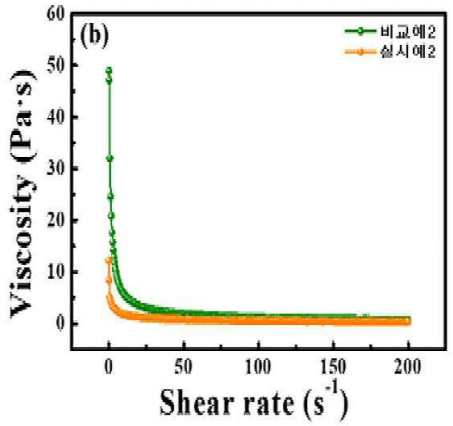
도면

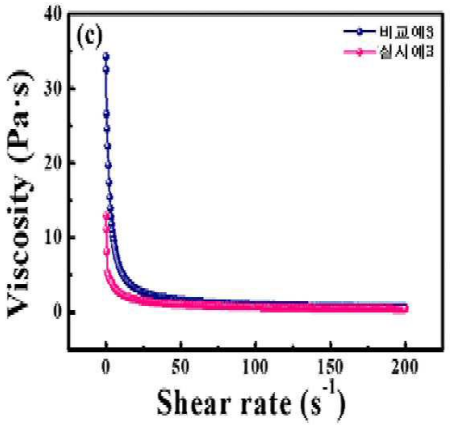
도면1


(a)
비교예1
실시예1
Intensity (a.u.)
JCPDS Card No. 35-0782
10 20 30 40 50 60 70
2 theta (degree)
(b)
비교예2
실시예2
Intensity (a.u.)
JCPDS Card No. 87-1562
10 20 30 40 50 60 70
2 theta (degree)
(c)
비교예3
실시예3
Intensity (a.u.)
JCPDS Card No. 40-1499
10 20 30 40 50 60 70
2 theta (degree)

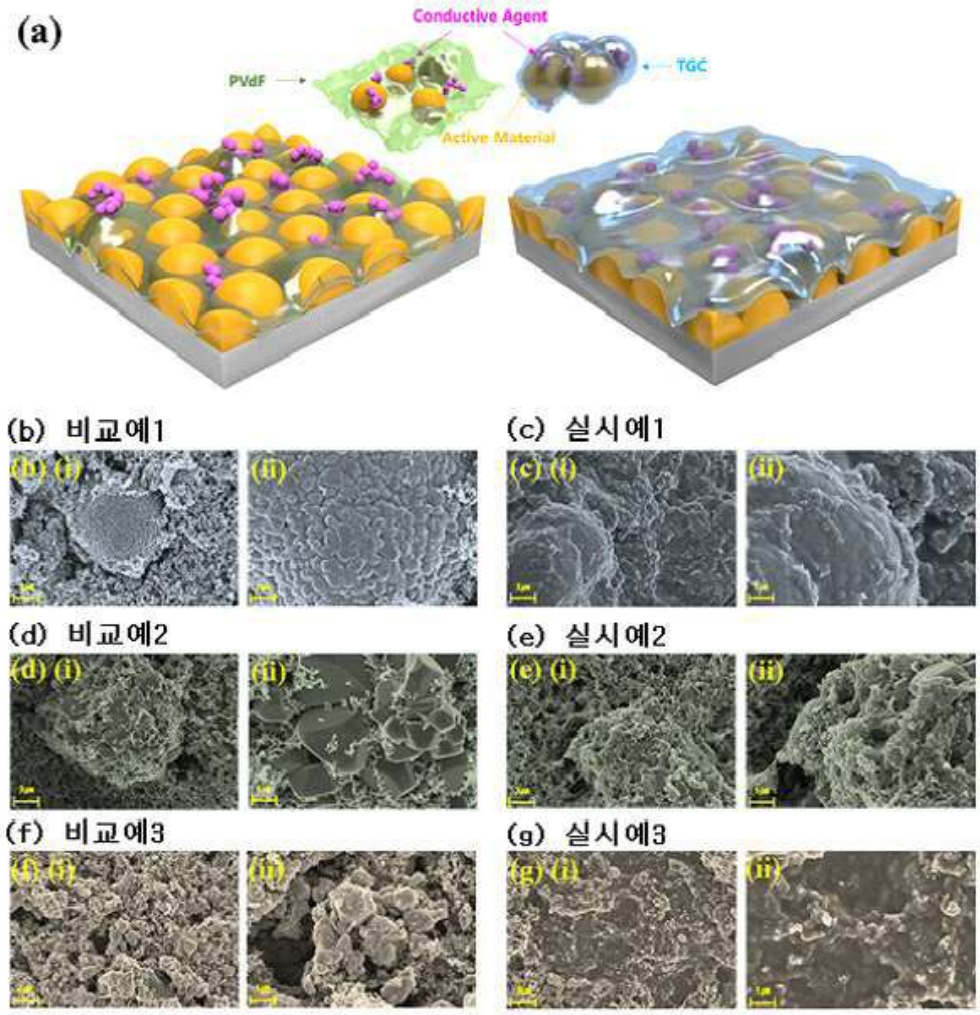
도면2


(a)
비교예1
실시예1
Viscosity (Pa·s)
Shear rate (s-1)
0
10
20
30
40
0
50
100
150
200

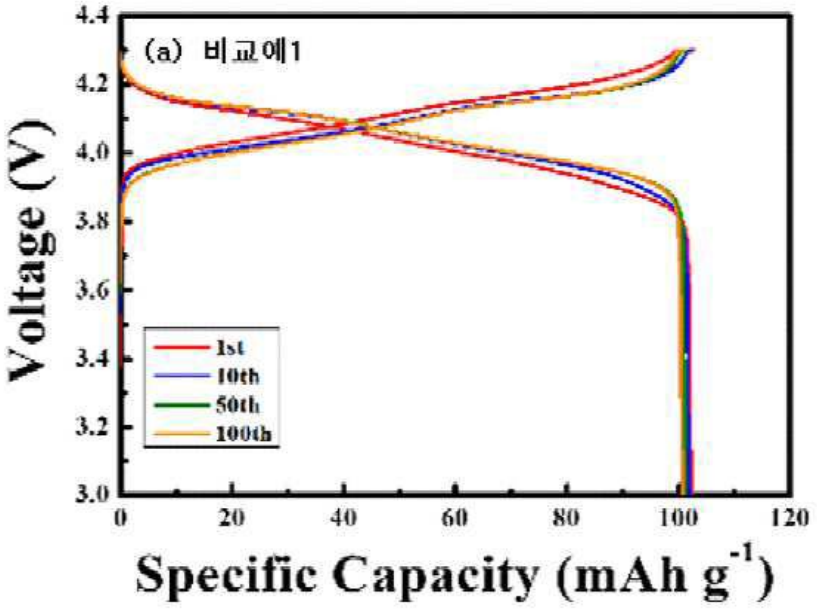

(b)
비교예2
실시예2
Viscosity (Pa·s)
Shear rate (s-1)
0
10
20
30
40
50
60
0
50
100
150
200

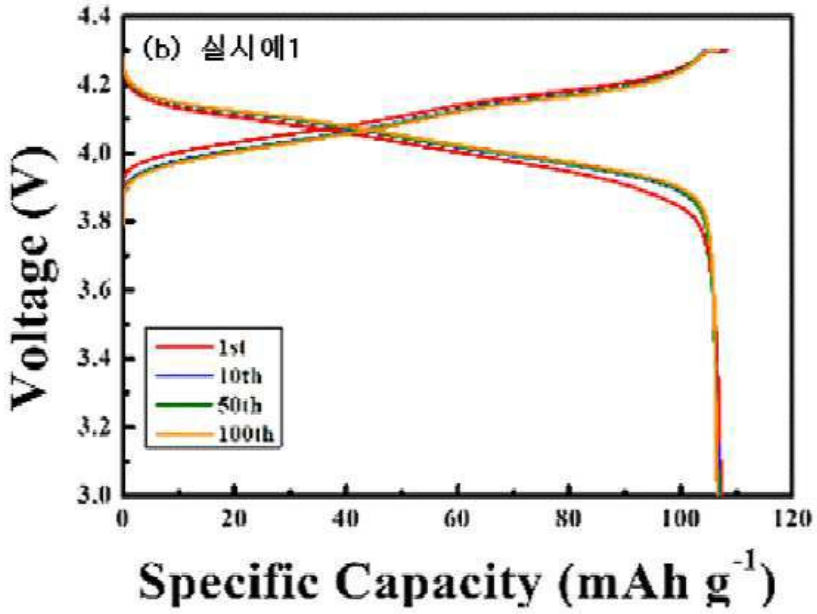

(c)
비교예3
실시예3
Viscosity (Pa·s)
Shear rate (s-1)
0
10
20
30
40
0
50
100
150
200

도면3

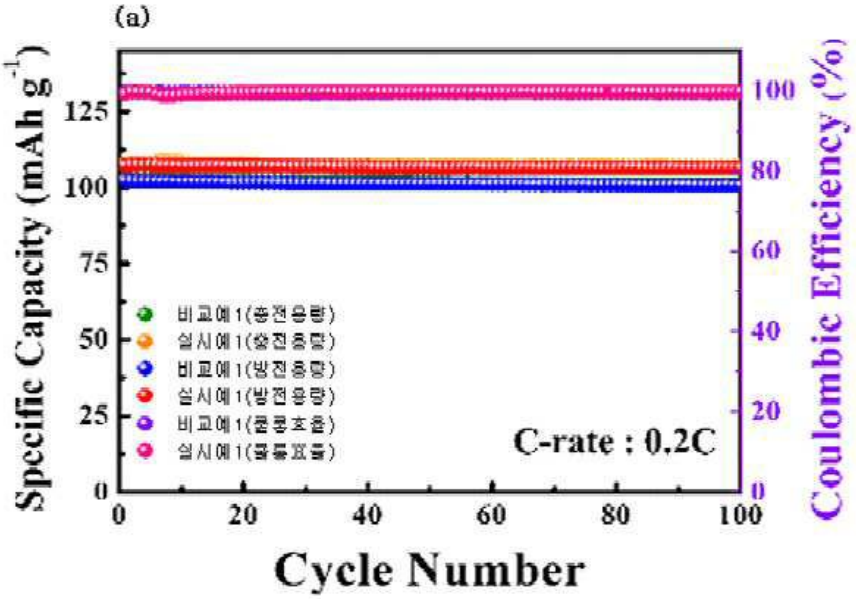

(a)
Conductive Agent
PVdF
TGC
Active Material
(b) 비교예1
(c) 실시예1
(d) 비교예2
(e) 실시예2
(f) 비교예3
(g) 실시예3

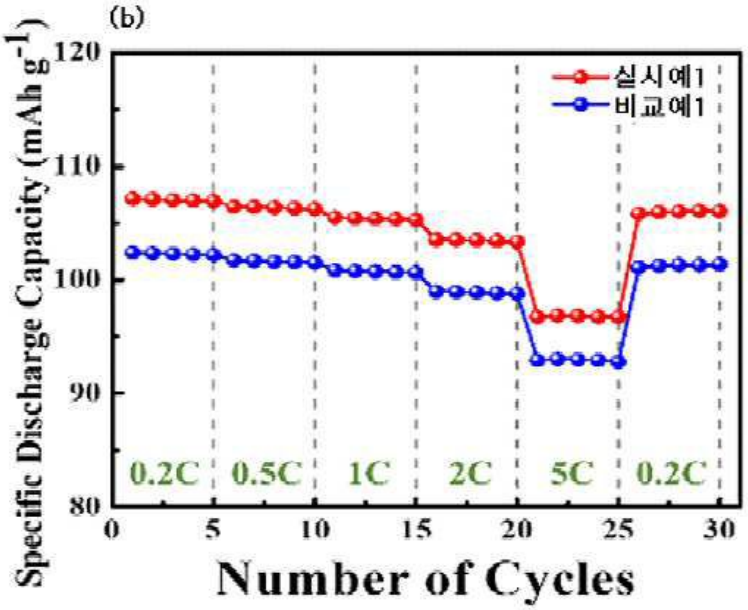
도면4


(a) 비교예1
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh g-1)
1st
10th
50th
100th
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
0
20
40
60
80
100
120

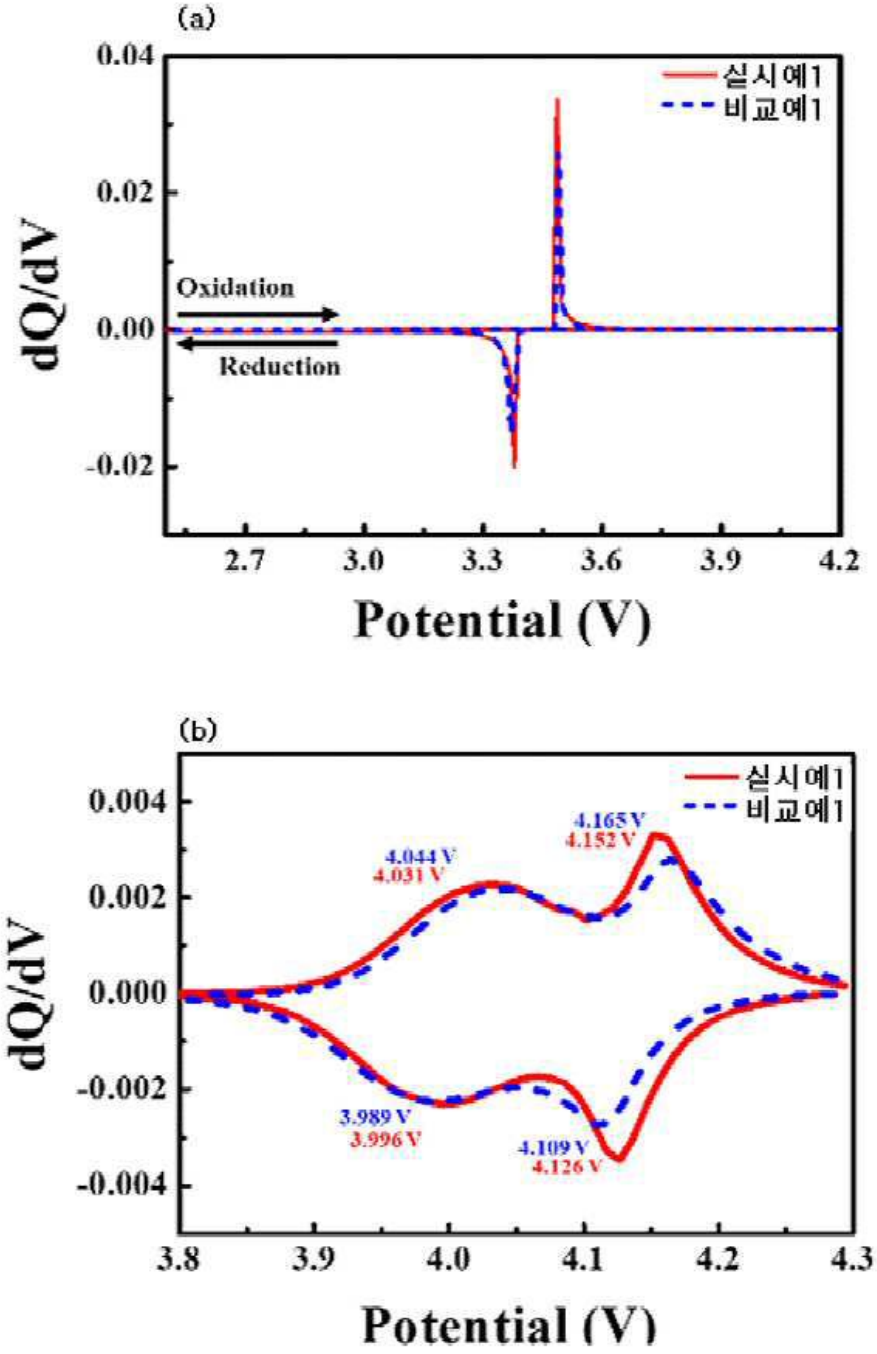

(b) 실시예1
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh g-1)
1st
10th
50th
100th
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
0
20
40
60
80
100
120

도면5

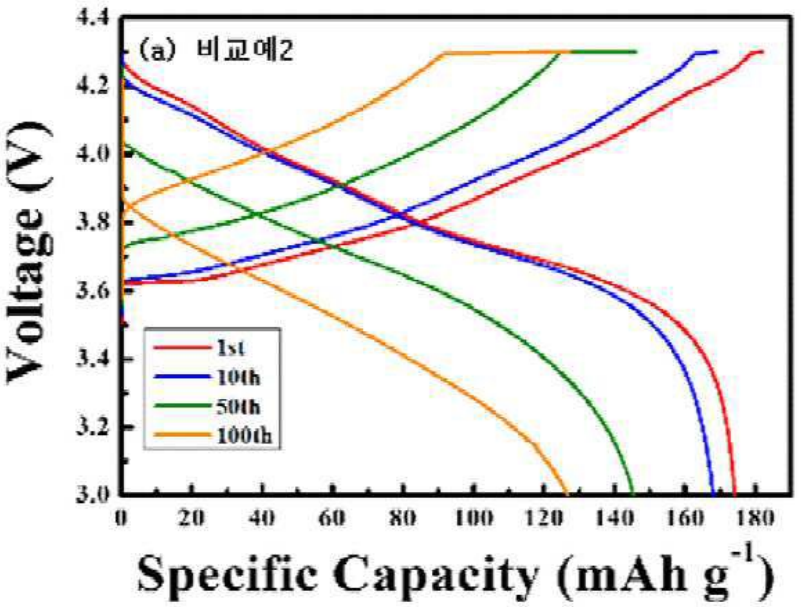

(a)
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number
C-rate : 0.2C
비교예1(용전용량)
실시예1(용전용량)
비교예1(방전용량)
실시예1(방전용량)
비교예1(쿨롱효율)
실시예1(쿨롱효율)

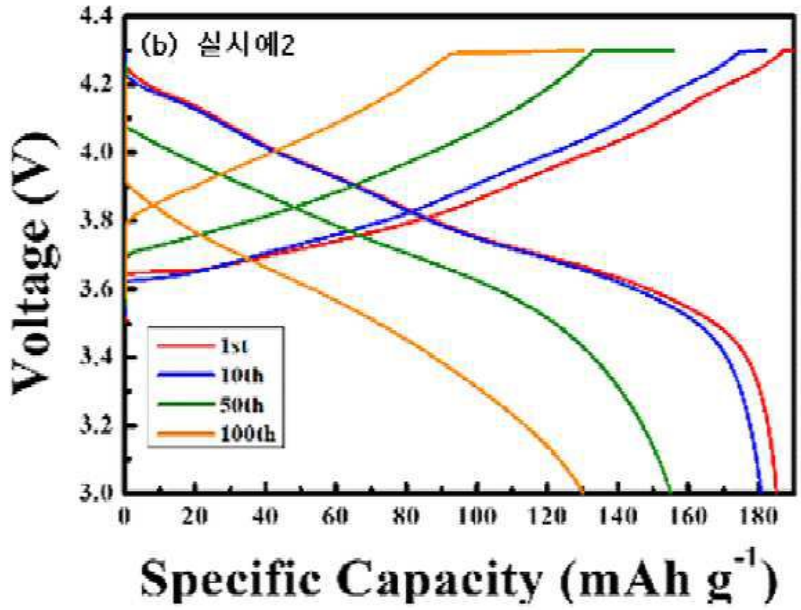

(b)
Specific Discharge Capacity (mAh g-1)
Number of Cycles
실시예1
비교예1
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
0.2C

도면6

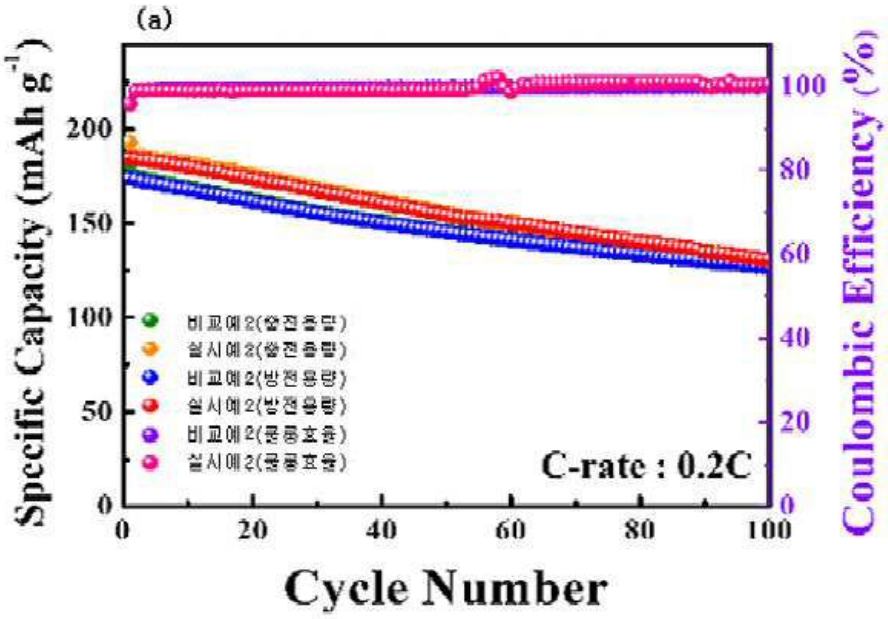

(a)
실시예1
비교예1
Oxidation
Reduction
dQ/dV
Potential (V)
(b)
실시예1
비교예1
4.044 V
4.031 V
4.165 V
4.152 V
3.989 V
3.996 V
4.109 V
4.126 V
dQ/dV
Potential (V)

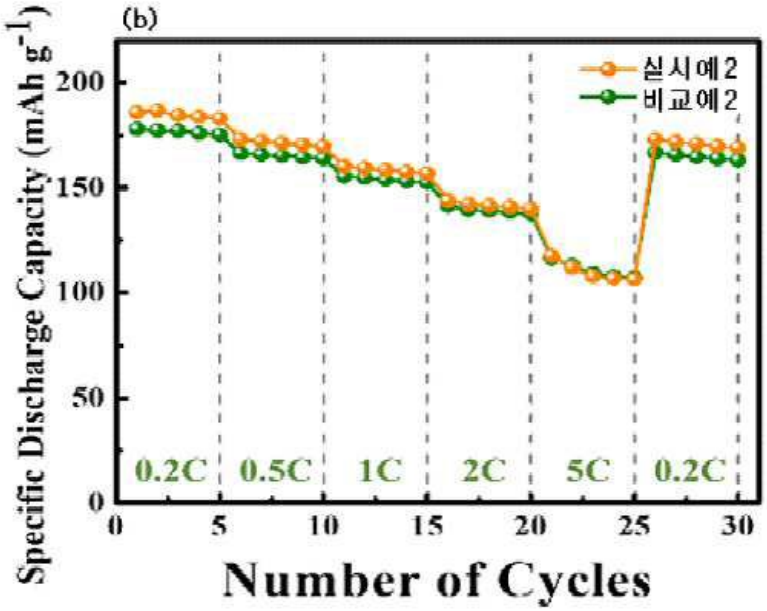
도면7


(a) 비교예2
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh g-1)
1st
10th
50th
100th
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

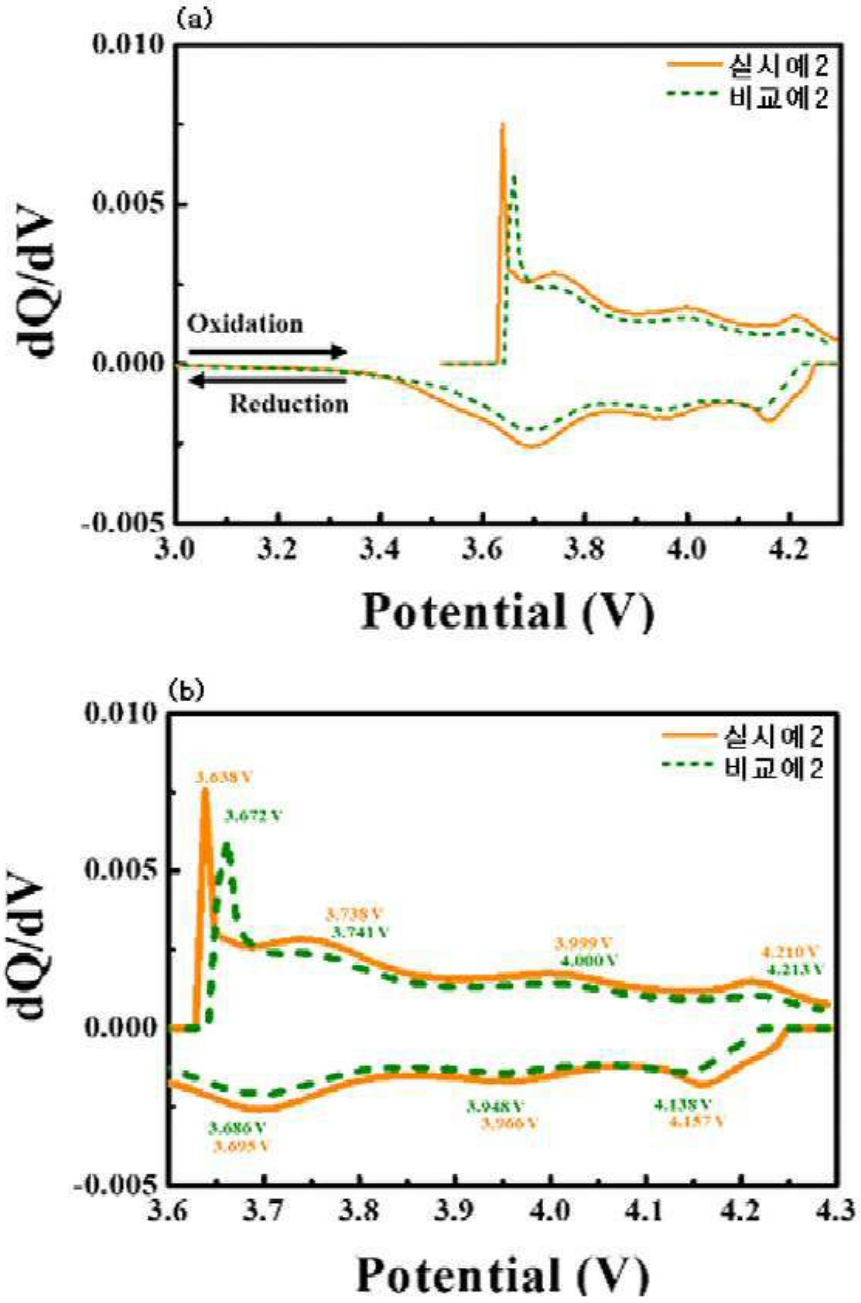

(b) 실시예2
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh g-1)
1st
10th
50th
100th
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

도면8

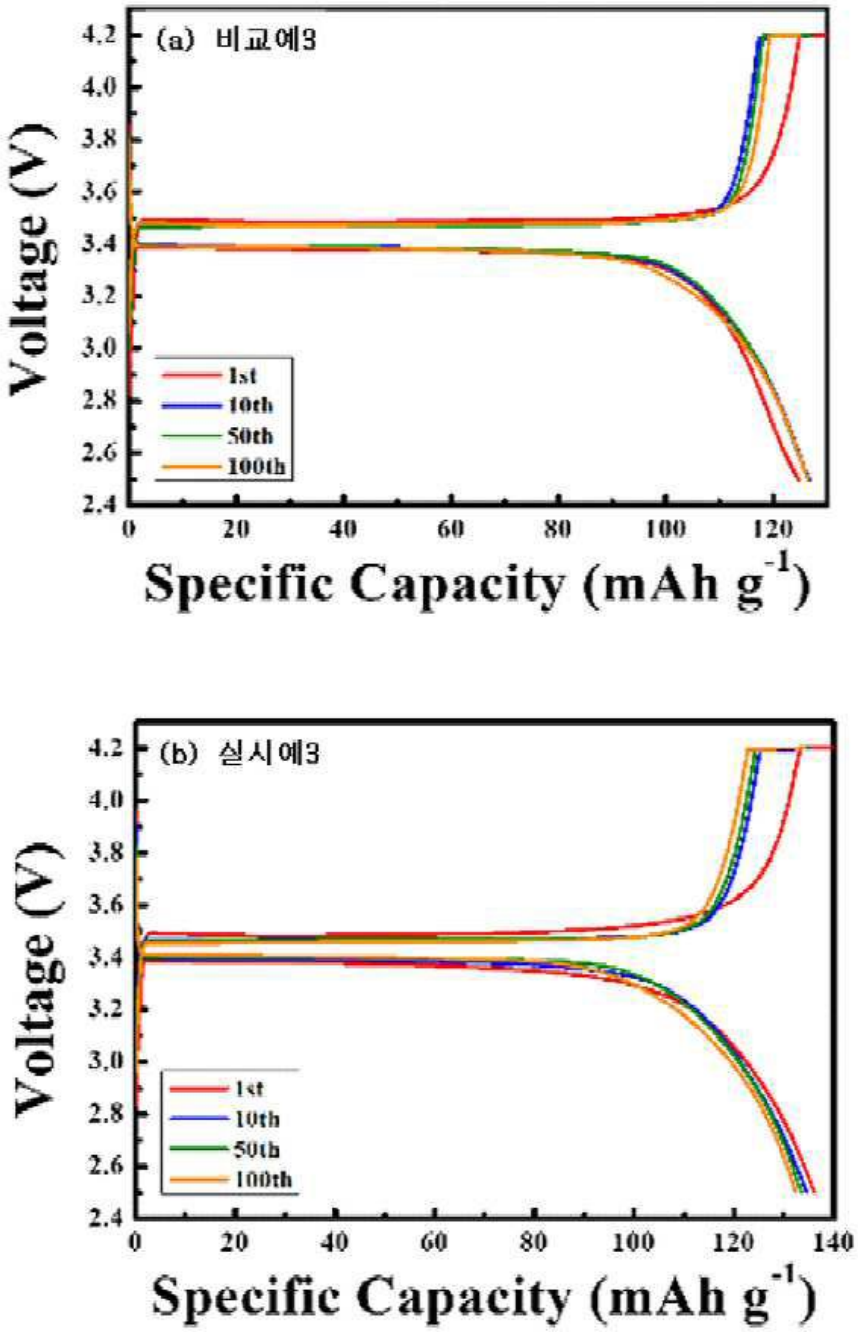

(a)
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number
C-rate : 0.2C
비교예2(쌍전충방)
실시예2(쌍전충방)
비교예2(방전용량)
실시예2(방전용량)
비교예2(쿨롱효율)
실시예2(쿨롱효율)


(b)
Specific Discharge Capacity (mAh g-1)
Number of Cycles
실시예2
비교예2
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
0.2C

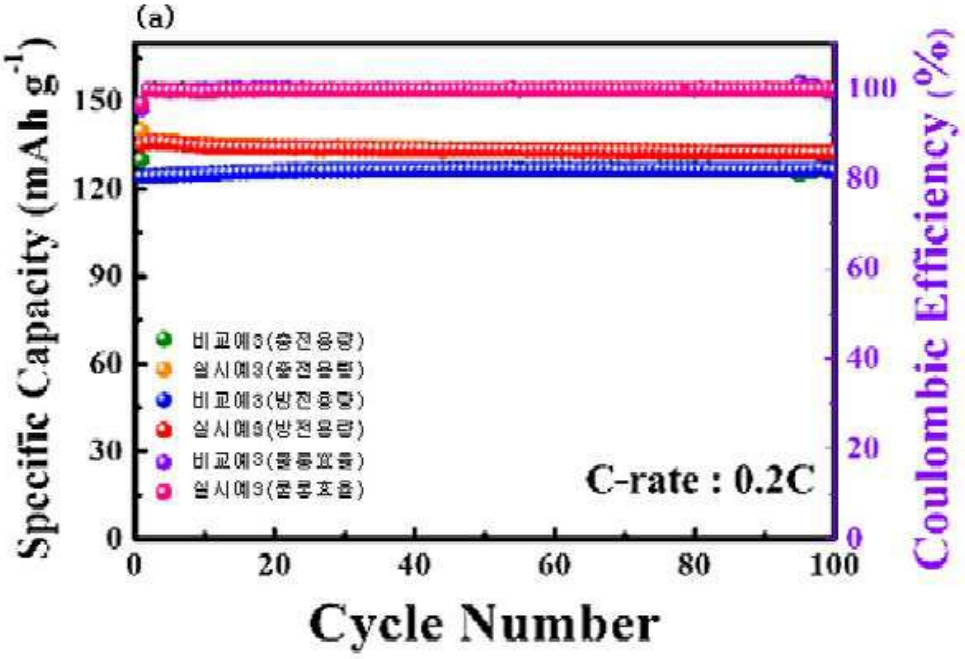
도면9

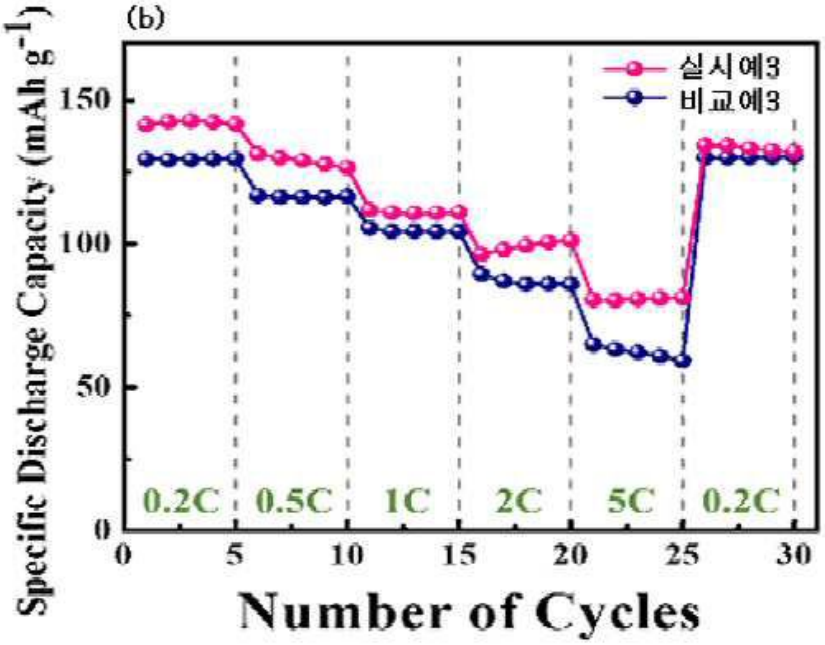

(a)
0.010
0.005
0.000
-0.005
dQ/dV
실시예2
비교예2
Oxidation
Reduction
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0
4.2
Potential (V)
(b)
0.010
0.005
0.000
-0.005
dQ/dV
실시예2
비교예2
3.638 V
3.672 V
3.738 V
3.741 V
3.999 V
4.000 V
4.210 V
4.213 V
3.948 V
3.966 V
4.138 V
4.157 V
3.686 V
3.695 V
3.6
3.7
3.8
3.9
4.0
4.1
4.2
4.3
Potential (V)

도면10

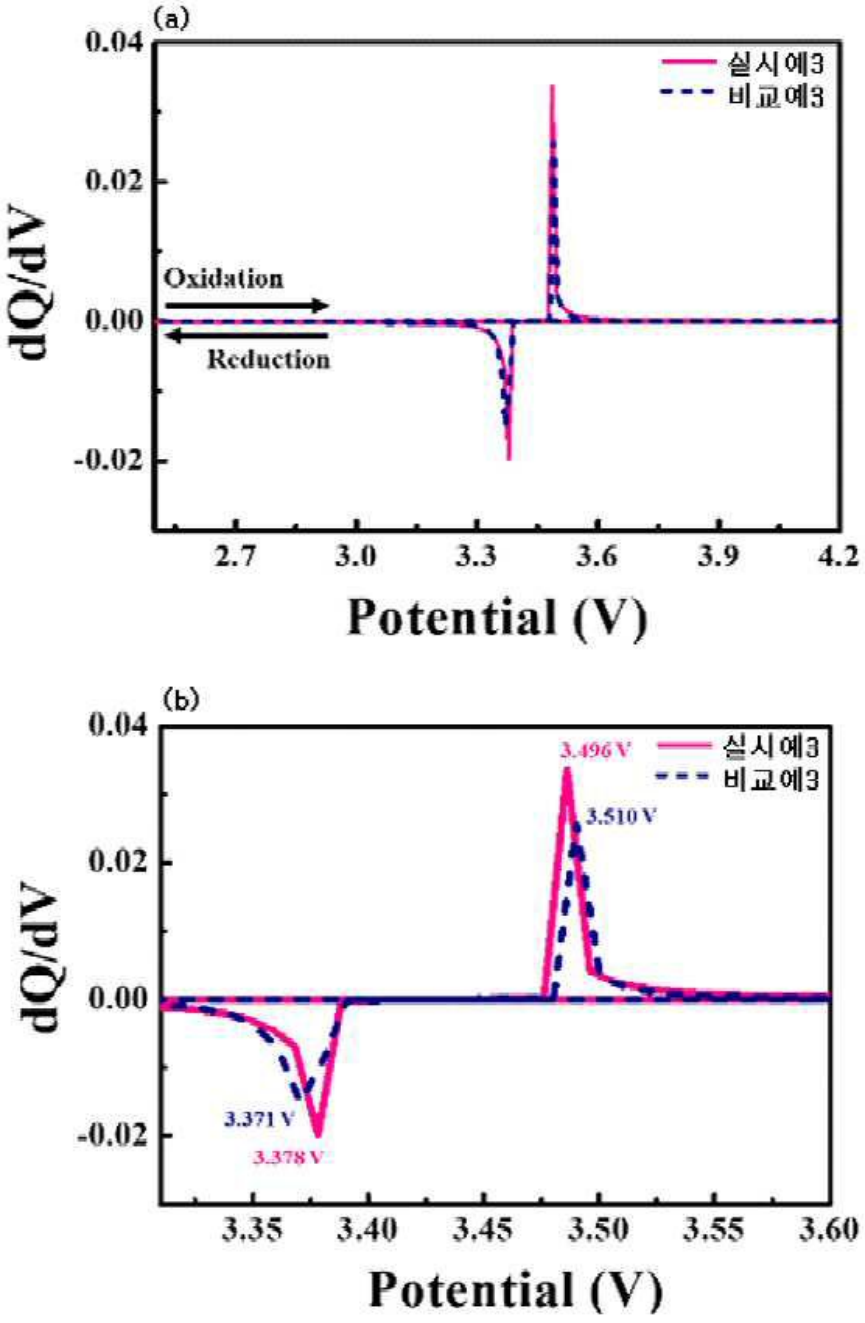

(a) 비교예3
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh g-1)
1st
10th
50th
100th
(b) 실시예3
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh g-1)
1st
10th
50th
100th

도면11

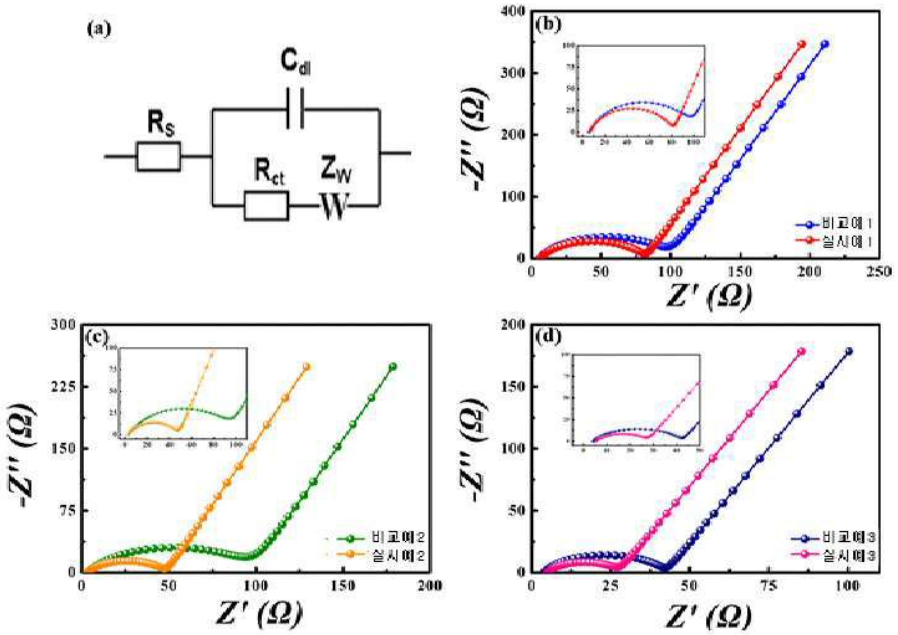

(a)
Specific Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number
C-rate : 0.2C
비교예3(충전용량)
실시예3(충전용량)
비교예3(방전용량)
실시예3(방전용량)
비교예3(쿨롱효율)
실시예3(쿨롱효율)


(b)
Specific Discharge Capacity (mAh g-1)
Number of Cycles
실시예3
비교예3
0.2C
0.5C
1C
2C
5C
0.2C

도면12


(a)
0.04
0.02
0.00
-0.02
dQ/dV
실시예3
비교예3
Oxidation
Reduction
2.7
3.0
3.3
3.6
3.9
4.2
Potential (V)
(b)
0.04
0.02
0.00
-0.02
dQ/dV
3.496 V
3.510 V
3.371 V
3.378 V
실시예3
비교예3
3.35
3.40
3.45
3.50
3.55
3.60
Potential (V)

도면13


(a)
C_{dl}
R_S
R_{ct}
Z_W
W
(b)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
비교예1
실시예1
(c)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
비교예2
실시예2
(d)
-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
비교예3
실시예3