



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0084472
(43) 공개일자 2017년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0003557

(22) 출원일자 2016년01월12일

심사청구일자 2016년01월12일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)

(72) 발명자

이창우

경기도 용인시 기흥구 흥덕4로16번길 20, 301호 (영덕동)

라버트 일랭고 푸쉬파라즈

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 경희대학교 공과대학 화학공학과

조용남

서울특별시 광진구 능동로1길 15, 101동 103호 (자양동, 우성아파트)

(74) 대리인

특허법인 하나

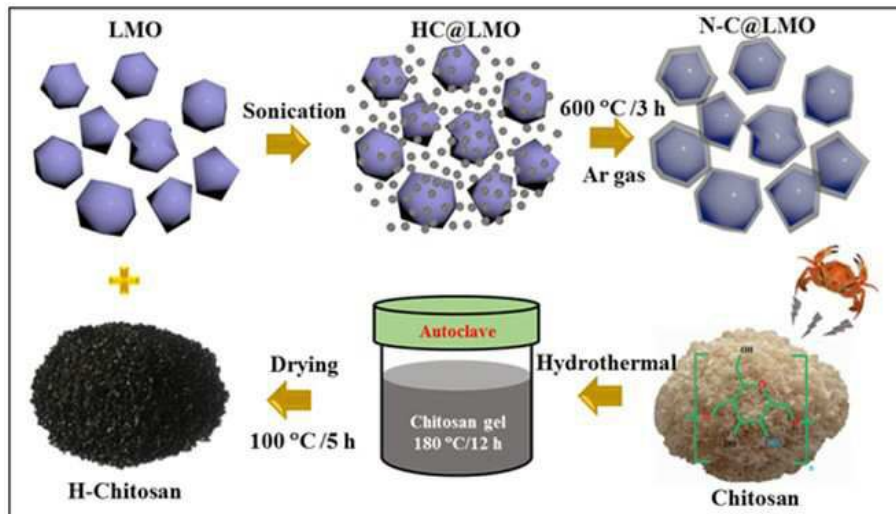
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 양극활물질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 리튬 함유 전이금속 산화물, 및 상기 리튬 함유 전이금속 산화물 표면에 코팅된 합질소 탄소계 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질과 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 함유 전이금속 산화물, 및

상기 리튬 함유 전이금속 산화물 표면에 코팅된 함질소 탄소계 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질:

[화학식 1]



상기 식에서,

M이 Co, Ni, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고,

X가 산소 원자, 인산기, 탄산기, 및 질산기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고,

a, b가 각각 상기 M 및 X의 몰 수이며, 상기 화학식 1을 만족하는 실수이다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 함질소 탄소계 물질의 함량이 상기 양극활물질의 전체 중량을 기준으로 10중량% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 함질소 탄소계 물질의 전구체가 페나진(phenazine), 아크리딘(acridine), 폴리아크릴로니트릴, 폴리피롤, 키틴, 키토산, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 함질소 탄소계 물질의 두께가 10 내지 50nm인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 리튬이차전지용 양극활물질, 바인더, 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된 리튬이차전지용 양극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 바인더가 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극활물질의 함량이 상기 슬러리의 전체 중량을 기준으로 70중량% 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 9

(a) 함질소 탄소계 전구체를 수열 처리(hydrothermal treatment)하는 단계;

(b) 수열 처리된 상기 함질소 탄소계 전구체와 리튬 함유 전이금속 산화물을 용매 중에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 분산액을 열처리하여 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 표면에 함질소 탄소계 물질을 코팅하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서,

M이 Co, Ni, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고,

X가 산소 원자, 인산기, 탄산기, 및 질산기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고,

a, b가 각각 상기 M 및 X의 몰 수이며, 상기 화학식 1을 만족하는 실수이다.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 함질소 탄소계 전구체가 페나진(phenazine), 아크리딘(acridine), 폴리아크릴로니트릴, 폴리피롤, 키틴, 키토산, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (c) 단계에서 상기 열처리가 500℃ 내지 800℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극활물질 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 함질소 탄소계 물질로 표면 개질된 리튬 함유 전이금속 산화물로 이루어진 리튬이차전지용 양극활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대용 전자기기 및 전기자동차 등 리튬이차전지의 적용 분야가 확대되면서 고전력, 대용량, 장수명 리튬이차전지에 대한 수요가 증대하고 있으며, 이는 고효율, 저비용, 및 생산성을 만족하는 리튬이차전지 재료에 대한 연구개발로 이어지고 있다.

- [0003] 다만, 리튬이차전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있다. 이러한 수명 특성 저하는 양극과 전해질과의 부반응에 기인하며, 고전압 및 고온의 상태에서 더욱 심각해질 수 있다.
- [0004] 고전압용 리튬이차전지를 개발하기 위해서는 양극활물질과 전해질과의 부반응 또는 전극 계면 반응을 제어하는 기술이 매우 중요하다.
- [0005] 이와 관련하여, 종래 양극활물질의 구조를 안정화시키기 위해 그 표면에 Mg, Al, Co, K, Na, Zr 또는 Ca 등을 포함하는 금속산화물을 코팅하는 기술 등이 제안되었다.
- [0006] 다만, 이러한 산화물은 양극활물질의 표면 중 일부에 나노입자 형태로 분산되기 때문에 양극활물질의 전면을 보호하지 못하는 한계가 있다. 즉, 산화물 코팅층에 의한 양극활물질의 표면 개질 효과는 제한적일 수 밖에 없고, 나아가 이러한 산화물 코팅층이 이온 절연층으로 작용하여 리튬 이온의 이동을 저해하는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 구조적 안정성을 개선하여 전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 양극활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명의 일 측면은 리튬 함유 전이금속 산화물, 및 상기 리튬 함유 전이금속 산화물 표면에 코팅된 함질소 탄소계 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질을 제공한다.
- [0009] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0010] [화학식 1]
- [0011] LiM_aX_b
- [0012] 상기 식에서, M이 Co, Ni, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, X가 산소 원자, 인산기, 탄산기, 및 질산기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, a, b가 각각 상기 M 및 X의 몰 수이며, 상기 화학식 1을 만족하는 실수이다.
- [0013] 일 실시예에 있어서, 상기 함질소 탄소계 물질의 함량이 상기 양극활물질의 전체 중량을 기준으로 10중량% 이하일 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 있어서, 상기 함질소 탄소계 물질의 전구체가 페나진(phenazine), 아크리딘(acridine), 폴리아크릴로니트릴, 폴리피롤, 키틴, 키토산, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 함질소 탄소계 물질의 두께가 10 내지 50nm일 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은 상기 리튬이차전지용 양극활물질, 바인더, 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된 리튬이차전지용 양극을 제공한다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더가 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬이차전지용 양극활물질의 함량이 상기 슬러리의 전체 중량을 기준으로 70중량% 내지 95중량%일 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면은 (a) 함질소 탄소계 전구체를 수열 처리(hydrothermal treatment)하는 단계; (b) 수열 처리된 상기 함질소 탄소계 전구체와 리튬 함유 전이금속 산화물을 용매 중에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 분산액을 열처리하여 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 표면에 함질소 탄소계 물질을 코팅하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공한다.

- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0021] [화학식 1]
- [0022] LiM_aX_b
- [0023] 상기 식에서, M이 Co, Ni, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, X가 산소 원자, 인산기, 탄산기, 및 질산기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, a, b가 각각 상기 M 및 X의 몰 수이며, 상기 화학식 1을 만족하는 실수이다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 합질소 탄소계 전구체가 페나진(phenazine), 아크리딘(acridine), 폴리아크릴로니트릴, 폴리피롤, 키틴, 키토산, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 (c) 단계에서 상기 열처리가 500℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 일 측면에 따르면, 양극활물질인 리튬 함유 전이금속 산화물의 표면을 합질소 탄소계 물질로 코팅함으로써, 양극활물질의 구조적 안정성을 개선할 수 있고, 이를 포함하는 리튬이차전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0027] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법과 그 구조를 도식화한 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질의 XRD 패턴을 나타낸다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질의 열 중량 분석(TGA) 결과 및 HR-라만 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질의 XPS 패턴을 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질의 FE-TEM 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 전기화학 임피던스 분석(EIS) 결과를 나타낸다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 충방전 변화를 나타낸다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 수명 특성(cycling performance)을 나타낸다.
- 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 율 특성(rate capability)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.
- [0031] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 리튬이차전지용 양극활물질

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극활물질의 구조를 도식화한 것이다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이차전지용 양극활물질이 리튬 함유 전이금속 산화물, 및 상기 리튬 함유 전이금속 산화물 표면에 코팅된 합질소 탄소계 물질을 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0035] [화학식 1]
- [0036] LiM_aX_b
- [0037] 상기 식에서, M이 Co, Ni, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, X가 산소 원자, 인산기, 탄산기, 및 질산기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, a, b가 각각 상기 M 및 X의 몰 수이며, 상기 화학식 1을 만족하는 실수이다.
- [0038] 예를 들어, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 , 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는 LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 합질소 탄소계 물질은 질소를 함유한 탄소계 화합물, 또는 이를 전구체로 하여 일정 공정에 따라 처리 또는 가공한 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 합질소 탄소계 물질이 전구체를 수열(hydrothermal) 처리한 것일 수 있다.
- [0040] 상기 탄소계 물질에 함유된 질소 원자는 리튬 함유 전이금속 산화물 입자의 표면과 수소결합에 의해 강하게 결합되어 전지 구동간 Li^+ 이온의 이동성을 유지함과 동시에 Mn^{3+} 이온의 용출을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0041] 상기 합질소 탄소계 물질의 전구체가 페나진(phenazine), 아크리딘(acridine), 폴리아크릴로니트릴, 폴리피롤, 키틴, 키토산, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 키토산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 종래 카본나노튜브, 그래핀 등이 코팅된 양극활물질이 제안되기도 하였으나, 양극활물질의 표면을 전체적으로 균일하게 코팅할 수 없어 전극과 전해질의 직접 접촉을 방지하는데 한계가 있었던 반면에, 상기 합질소 탄소계 물질은 이러한 한계를 극복하여 전지의 전기화학적 특성과 수명 특성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0043] 즉, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 표면에 코팅된 합질소 탄소계 물질은 전면에 걸쳐 균일하고 강력한 결합을 형성하므로, 양극활물질의 구조를 안정화시킬 수 있고, 전극과 전해질의 직접 접촉에 의한 Li^+ 이온과 Mn^{3+} 와 같은 전이금속 이온의 용출 및 분극 현상을 억제하여 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 리튬이차전지용 양극활물질은 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 합질소 탄소계 물질로 이루어진 매트릭스에 고정된 구조를 가질 수 있다. 본 명세서에 사용된 용어, "매트릭스"는 2종 이상의 성분을 포함하는 복합체에서 연속상을 구성하는 성분을 의미한다. 즉, 상기 리튬이차전지용 양극활물질에서 합질소 탄소계 물질이 연속상으로 존재하며, 그 내부에 고정된 리튬 함유 전이금속 산화물 입자가 불연속상으로 존재할 수 있다.
- [0045] 일반적으로, 리튬이차전지의 전극과 전해질이 반응하여 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI) 층이 형성되는데, SEI 층은 전기화학 반응 간 계면 저항을 발생시켜 Li^+ 이온의 이동성을 저하시킨다.
- [0046] 상기 합질소 탄소계 물질은 계면 저항을 감소시켜 리튬 함유 전이금속 산화물 입자의 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 특히, 합질소 탄소계 물질의 에지 효과(edge effect)가 Li 용량을 증가시킬 수 있고, 합질소 탄소계 물질은 통상의 그래핀, 카본나노튜브와 같은 탄소계 물질에 비해 리튬과 상대적으로 강한 결합을 형성할 수 있다.
- [0047] 양극활물질의 구조는 리튬이차전지의 충방전 특성, 즉, 수명 특성에도 영향을 미칠 수 있다. 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 LiMn_2O_4 인 경우, 충방전 간 전해질에 존재하는 LiPF_6 에 의해 Mn^{3+} 이온이 용출되면서 전극과 전해질이 직접 접촉할 수 있고, 이는 충방전 횟수 증가에 따른 전지 용량 감소를 유발할 수 있다.

- [0048] 이에 대해, 상기 합질소 탄소계 물질은 HF의 국부 농도를 감소시킴으로써 충방전 간 Li^+ 이온의 부반응을 억제하여 이동성을 향상시킬 수 있고, 나아가 리튬이차전지의 가역 용량과 율 특성(rate capability)을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 다만, 상기 합질소 탄소계 물질의 함량이 과다하면 전지 구동 간 Li^+ 이온의 이동성을 저하시킬 수 있으므로, 이를 상기 양극활물질의 전체 중량을 기준으로 10중량% 이하로 조절할 수 있고, 바람직하게는 0.1중량% 내지 10중량%로 조절할 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 합질소 탄소계 물질로 이루어진 코팅층의 두께가 10nm 미만이면 Mn^{3+} 이온의 용출을 억제하기 어렵고, 50nm 초과이면 전지 구동 간 Li^+ 이온의 이동성을 저하시킬 수 있으므로 상기 코팅층의 두께가 10 내지 50nm일 수 있다.
- [0051] 리튬이차전지용 양극
- [0052] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 리튬이차전지용 양극활물질, 바인더, 및 도전재를 포함하는 슬러리가 집전체에 도포된 리튬이차전지용 양극을 제공한다.
- [0053] 상기 바인더가 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌(EPDM)고무, 스티렌-부티렌고무, 및 불소고무로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더의 함량은 상기 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 15중량%, 바람직하게는 5중량% 내지 13중량%일 수 있다.
- [0054] 상기 도전재는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 도전재가 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 펄니스블랙, 램프블랙, 서머블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 전도성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 전도성 위스키; 산화 티탄 등의 전도성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 소재일 수 있다. 상기 도전재의 함량은 상기 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 30중량%, 바람직하게는 5중량% 내지 20중량%일 수 있다.
- [0055] 상기 리튬이차전지용 양극활물질의 함량이 상기 슬러리의 전체 중량을 기준으로 70중량% 내지 95중량%일 수 있다. 상기 리튬이차전지용 양극활물질의 함량이 70중량% 미만이면 전지의 수명 특성 및 전도성이 저하될 수 있고, 95중량% 초과이면 바인더, 도전재의 함량이 상대적으로 감소하여 접착력이 저하될 수 있다.
- [0056] 상기 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가진 것이면 그 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체가 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등일 수 있다.
- [0057] 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 결합력을 강화시킬 수 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다. 상기 집전체의 두께는 3 μm 내지 500 μm 일 수 있다.
- [0058] 리튬이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극 조립체에 리튬염 함유 전해질이 함침된 구조로 이루어질 수 있다.
- [0059] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 μm 내지 10 μm 이고, 두께는 5 μm 내지 300 μm 일 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막이 내화학성 및 소수성 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등일 수 있다. 또한, 전해질로 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막 역할을 수행할 수도 있다.
- [0060] 상기 리튬염 함유 전해질은 전해질과 리튬염으로 이루어지고, 상기 전해질이 물, 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 비수계 유기용매가 N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드록시프랑(franc), 2-메틸테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로

메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산메틸, 프로피온산에틸 등의 비양자성 유기용매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 상기 유기 고체 전해질이 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌옥사이드 유도체, 폴리프로필렌옥사이드 유도체, 인산에스테르폴리머, 폴리에테이션리신(agitation lysine), 폴리에스테르술폰아이드, 폴리비닐알코올, 폴리불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 상기 무기 고체 전해질이 Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li 질화물, 할로겐화물, 황산염 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해될 수 있는 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로보란리튬, 저급 지방족카르본산리튬, 4 페닐붕산리튬, 이미드 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0065] 상기 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등을 개선하기 위해 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜디알킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올, 삼염화알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 또한, 상기 전해질에 불연성을 부여하기 위해 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 첨가될 수 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위해 이산화탄산가스, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 첨가할 수도 있다.

[0066] 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법

[0067] 본 발명의 또 다른 일 측면은 (a) 합질소 탄소계 전구체를 수열 처리(hydrothermal treatment)하는 단계; (b) 수열 처리된 상기 합질소 탄소계 전구체와 리튬 함유 전이금속 산화물을 용매 중에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 분산액을 열처리하여 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 표면에 합질소 탄소계 물질을 코팅하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 양극활물질의 제조방법을 제공한다.

[0068] 상기 (a) 단계에서, 상기 합질소 탄소계 전구체를 일정 조건하에서 수열 처리(hydrothermal treatment)하여 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 코팅에 적합한 형태로 가공할 수 있다.

[0069] 먼저, 일정 량의 합질소 탄소계 전구체를 산 수용액에 투여하고 분산, 교반하여 현탁액을 제조한 후, 상기 현탁액을 150 내지 180℃로 가열함으로써 합질소 탄소계 전구체의 일부 또는 전부를 탄화시킬 수 있고, 이 때, 탄화된 합질소 탄소계 전구체는 입자상 또는 분말상으로 수득될 수 있다.

[0070] 상기 합질소 탄소계 전구체가 페나진(phenazine), 아크리딘(acridine), 폴리아크릴로니트릴, 폴리피롤, 키틴, 키토산, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 키토산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 또한, 상기 산은 아세트산, 염산, 황산, 질산, 인산, 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나일 수 있고, 바람직하게는 아세트산일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0072] 본 명세서에 사용된 용어, "분산액(dispersion)" 또는 "현탁액(suspension)"은 액체 내에 고체 입자가 분산되어 부유하고 있는 상태의 물질을 의미한다.

[0073] 상기 (b) 단계에서, 수열 처리된 상기 합질소 탄소계 전구체와 리튬 함유 전이금속 산화물을 용매 중에 분산시켜 분산액을 제조할 수 있다. 상기 분산액은 상기 합질소 탄소계 전구체와 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 용매 중에 분산된 것을 의미한다.

[0074] 상기 리튬 함유 전이금속 산화물이 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0075] [화학식 1]

[0076] LiM_aX_b

[0077] 상기 식에서, M이 Co, Ni, 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, X가 산소 원자, 인산기, 탄산기, 및 질산기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고, a, b가 각각 상기 M 및 X의 몰 수이며, 상기 화

학식 1을 만족하는 실수이다. 사용 가능한 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 종류에 관해서는 전술한 것과 같다.

[0078] 상기 (c) 단계에서, 상기 분산액을 열처리하여 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 표면에 합질소 탄소계 물질을 코팅시킬 수 있다. 즉, 상기 분산액을 건조, 가열하여 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 표면에 상기 합질소 탄소계 물질을 결합시킬 수 있다.

[0079] 상기 분산액은 다량의 용매를 포함하므로, 상기 용매의 끓는점 이상의 온도로 가열하여 용매를 증발, 제거함으로써 입자상의 중간 생성물을 수득할 수 있다. 상기 입자상을 열처리, 구체적으로, 하소(calcination)시켜 상기 리튬 함유 전이금속 산화물을 완전히 포획한 상기 합질소 탄소계 물질을 조밀화 또는 치밀화할 수 있으며, 치밀화된 상기 합질소 탄소계 물질에 의해 상기 리튬 함유 전이금속 산화물의 전면이 코팅될 수 있다.

[0080] 상기 열처리는 오븐, 전기로, 진공로 등과 같은 공지의 가열 장치를 사용하여 500 내지 800℃, 바람직하게는 550 내지 700℃, 더 바람직하게는 550 내지 650℃에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도가 500℃ 미만이면 상기 합질소 탄소계 물질로 이루어진 코팅층의 두께가 두꺼워져 전지 구동 간 Li^+ 이온의 이동성을 저하시킬 수 있고, 800℃ 초과이면 코팅층의 두께가 과도하게 얇아지거나 코팅층이 손상되어 Mn^{3+} 이온의 용출을 억제할 수 없다.

[0081] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0082] 실시예

[0083] (1) 합질소 탄소계 물질의 제조

[0084] DIW 60ml 및 아세트산 0.5ml가 혼합된 용매에 키토산 2g을 투여하고 균일 용액이 얻어질 때까지 교반하였다. 균질 용액을 100ml 테프론 코팅된 스테인레스 스틸 오토클레이브에 투입하고 밀봉한 후, 180℃에서 12시간 동안 방치하였다. 반응 혼합물을 상온으로 냉각시켜 수득된 흑색 입자(이하, 'H-키토산')를 증류수와 물로 각각 1회씩 세척하였다. 이후, H-키토산을 100℃에서 5시간 동안 건조시켰다.

[0085] (2) 합질소 탄소계 물질의 코팅

[0086] LiMn_2O_4 (이하, 'LMO') 입자를 DIW에 투여하고 0.5시간 동안 초음파 분산시킨 후, H-키토산을 더 투여하고 1시간 동안 초음파 분산시켰다. 분산액을 70℃에서 교반하여 용매를 증발, 제거한 후, 아르곤(Ar) 기체 분위기에서 600℃에서 3시간 동안 하소시켜 표면에 H-키토산이 코팅된 LMO 입자(이하, 'N-C@LMO')를 수득하였다.

[0087] 비교예

[0088] 코팅, 또는 기타의 표면 처리를 수반하지 않은 LMO 입자(이하, 'B-LMO')를 준비하였다.

[0089] 실험예 1 : 양극활물질의 구조 특성

[0090] 상기 실시예 및 비교예의 N-C@LMO, B-LMO 각각의 구조 특성을 규명하기 위해 XRD, TGA(가열 속도 : 5℃/min), HR-라만 스펙트럼, XPS 분석을 수행하였으며, FE-SEM, FE-TEM 이미지를 통해 이를 확인하였다.

[0091] 도 2는 상기 N-C@LMO, B-LMO에 대한 XRD(X-ray diffraction) 분석 결과를 나타낸다. 도 2에서 관찰된 강한 피크는 N-C@LMO, B-LMO가 모두 입방체로 정교하게 결정화되었음을 나타낸다. 또한, N-C@LMO의 경우 탄소 피크가 관찰되지 않았는데, 이로부터 N-C@LMO에 함유된 탄소의 양이 적고 탄소계 물질이 비결정질임을 알 수 있다.

[0092] 도 3(a)는 상기 N-C@LMO, B-LMO에 대한 TGA(thermogravimetric analysis, 열중량 분석) 분석 결과를, 도 3(b)는 N-C@LMO에 대한 HR-라만 스펙트럼을 나타낸다. 먼저, 도 3(a)를 참고하면, N-C@LMO는 375℃ 미만의 온도에서 표면에 흡수된 물이 증발되면서 완만한 중량 감소가 관찰되었고, 특히, 375℃ 내지 525℃의 온도에서는 키토산이 산화되면서 약 6.3중량%의 중량 감소가 관찰되었으며, 이로부터 LMO 입자의 표면에 질소를 함유한 탄소계 물질이 존재함을 확인하였다.

[0093] 또한, 도 3(b)를 참고하면, N-C@LMO의 경우 약 1368cm^{-1} , 약 1582cm^{-1} 에서 각각 D 밴드와 G 밴드가 관찰되고, 약 $2590\sim 3060\text{cm}^{-1}$ 에서 2D 밴드에 상응하는 피크가 관찰되었다.

[0094] 이 때, D, G, 및 2D 밴드는 각각 1차 구역 경계 포논(first order zone boundary phonon), 평면 광학 진동(in-plane optical vibration), 및 2차 구역 경계 포논(second order zone boundary phonon)에 기인한 것으로 분석

된다. 탄소의 불규칙도를 나타내는 D 밴드와 G 밴드의 강도비(ID/IG)는 약 0.66이다.

[0095] 도 4는 상기 N-C@LMO, B-LMO에 대한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X선 광전자 분광법) 분석 결과를 나타낸다. 먼저, 도 4(a)를 참고하면, B-LMO의 경우 Mn^{3+} 의 결합에너지가 641.29eV($Mn2p_{3/2}$), 652.82eV($Mn2p_{1/2}$)이고, Mn^{4+} 의 결합에너지가 642.86eV($Mn2p_{3/2}$), 655.42eV($Mn2p_{1/2}$)이다.

[0096] 도 4(b)를 참고하면, N-C@LMO의 경우 Mn^{3+} 의 결합에너지가 641.18eV($Mn2p_{3/2}$), 653.11eV($Mn2p_{1/2}$)이고, Mn^{4+} 의 결합에너지가 642.72eV($Mn2p_{3/2}$), 654.54eV($Mn2p_{1/2}$)이다.

[0097] 이러한 결합에너지의 차이는 H-키토산의 코팅에 따른 것이다. Mn^{3+} 와 Mn^{4+} 의 비(Mn^{3+}/Mn^{4+})도 N-C@LMO에서 상대적으로 낮다. 이로부터, 전기화학적으로 활성화된 Mn^{3+} 가 코팅 후 안정화되었음을 확인하였고, 이는 코팅에 의해 Mn^{3+} 의 용출이 억제되었기 때문인 것으로 분석된다.

[0098] 또한, 도 4(c)를 참고하면, N-C@LMO의 경우 분리된(deconvoluted) C1s 피크, 즉, sp^2 , sp^3 , 혼성 탄소, C-N, 및 C=O에 상응하는 피크가 각각 284.1eV, 285.2eV, 286.1eV, 및 288.3eV에서 관찰되었다.

[0099] 도 4(d)는 N-C@LMO에서 피리디닉(pyridinic) 및 피롤릭(pyrrolic) 질소(N)에 의한 N1s 피크를 나타낸다. 도 6(d)를 참고하면, 피리디닉, 그래파이트, 및 피롤릭 질소(N)에 상응하는 피크가 각각 398.2eV, 398.7eV, 및 400.2eV에서 관찰되었다. 그래파이트의 말단에 위치한 질소는 탄소 매트릭스 내에 일정 공간(vacancy)을 형성하여 리튬 이온의 확산 속도를 증가시킬 수 있다.

[0100] 도 5는 상기 N-C@LMO, B-LMO에 대한 FE-SEM(field emission-transmission electron microscope, 전계방출 주사 전자현미경) 이미지이다. 도 5를 참고하면, B-LMO의 표면이 부드럽고 전향이 없으며 결정 상태가 양호한 반면에, N-C@LMO의 표면은 거칠고 표면 코팅에 따른 적층 구조를 나타내었다.

[0101] 도 6은 상기 N-C@LMO에 대한 FE-TEM(field emission-transmission electron microscope, 전계방출 투과전자현미경) 이미지이다. 특히, 도 6(b)를 참고하면, LMO의 표면에 H-키토산이 약 20~25nm의 두께로 코팅되었다. 또한, 도 6(c) 내지 6(g)로부터 Mn, O, C, 및 N이 각각 균일하게 분포함을 확인할 수 있다.

[0102] 제조예

[0103] N-C@LMO 80중량%, 카본블랙 10중량%, 및 폴리비닐리덴디플루오라이드 10중량%를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에서 혼련하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하고 진공 조건 하 120℃에서 12시간 동안 건조시켜 코인셀을 제조하였다. 상기 코인셀을 리튬이차전지의 양극으로 적용하고, 음극, 전해질, 및 분리막으로 각각 아래의 물질 또는 소재를 사용하여 리튬이차전지를 구성하였다.

[0104] -음극: 리튬 금속

[0105] -전해질: 1M $LiPF_6$ in EC(ethylene carbonate)/DEC(diethyl carbonate) = 50/50(v/v)

[0106] -분리막: 미세 다공성 폴리프로필렌

[0107] 비교제조예

[0108] N-C@LMO 대신, 상기 비교예의 B-LMO 80중량%를 혼련한 것을 제외하면 상기 제조예와 동일한 방법으로 리튬이차전지를 구성하였다.

[0109] 실험예 2 : 리튬이차전지의 전기화학적 특성

[0110] 상기 제조예 및 비교제조예에서 제조된 리튬이차전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 EIS, 초기 충방전 변화, 수명 특성, 및 율 특성을 측정하였다. 각 특성에 대한 측정 조건은 하기 표 1과 같다.

표 1

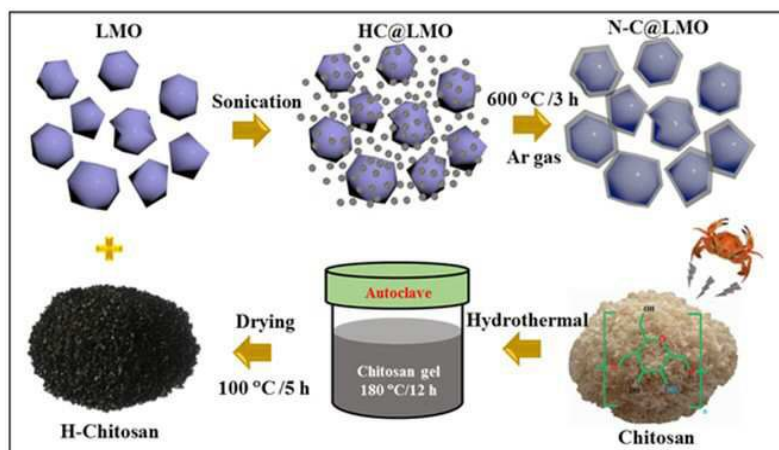
전기화학적 특성	측정 조건
EIS	AC, 0.2mV, $10^{-2} \sim 10^{-6}$ Hz
충방전 특성	3.0~4.5V, 1.0C rate
수명 특성	3.0~4.5V, 1.0C rate, 50회 순환

용 특성	3.0~4.5V, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C, 5.0C
------	--

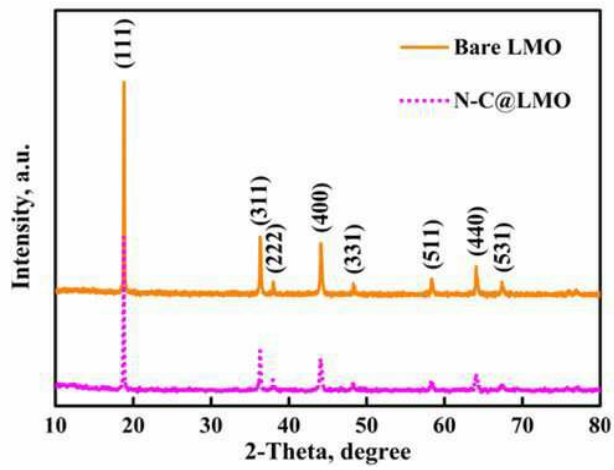
- [0112] 도 7을 참고하면, 각각의 곡선은 고주파수 영역에서 반원 형태를, 저주파수 영역에서 일정 기울기의 직선 형태를 보인다. 일반적으로 반원의 직경은 전극/전해질 계면에서의 전하이동저항에 관련되고, 직선은 Li^+ 이온의 전극으로의 확산을 야기하는 Warburg 임피던스에 상응한다. 구동 전 N-C@LMO, B-LMO의 임피던스 값이 각각 약 130, 165 Ω 이고(도 7(a)), 50회 충방전 순환 후 N-C@LMO, B-LMO의 임피던스 값은 각각 약 536, 730 Ω 으로 나타나(도 7(b)), N-C@LMO이 계면 저항이 현저히 작은 전도성 구조체임을 알 수 있다.
- [0113] 도 8을 통해 리튬이차전지의 충방전 특성을 살펴보면, B-LMO에 비해 N-C@LMO의 충방전 간 전위 차가 작았고, 이러한 결과는 N-C@LMO 전극에서의 분극이 최소화될 수 있음을 뒷받침한다.
- [0114] 한편, 도 9를 참고하면, N-C@LMO 전극의 방전 용량이 약 123.6mAh/g으로 측정되어 B-LMO 전극의 약 100.4mAh/g에 비해 향상되었고, 순환 후 용량 보존율(capacity retention)도 N-C@LMO 전극이 약 92%로 높게 측정되어, N-C@LMO 전극의 순환 거동이 상대적으로 안정적임을 알 수 있다.
- [0115] 이러한 결과는 도 10을 통해서도 확인될 수 있다. N-C@LMO 및 B-LMO 전극 모두 전류밀도가 증가할수록 방전 용량이 감소하였으나, 각각의 전류밀도에서 N-C@LMO 전극의 방전 용량이 B-LMO 전극 보다 상대적으로 크고, 이러한 경향은 전류밀도가 증가할수록 더욱 현저하게 나타났다.
- [0116] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.
- [0117] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

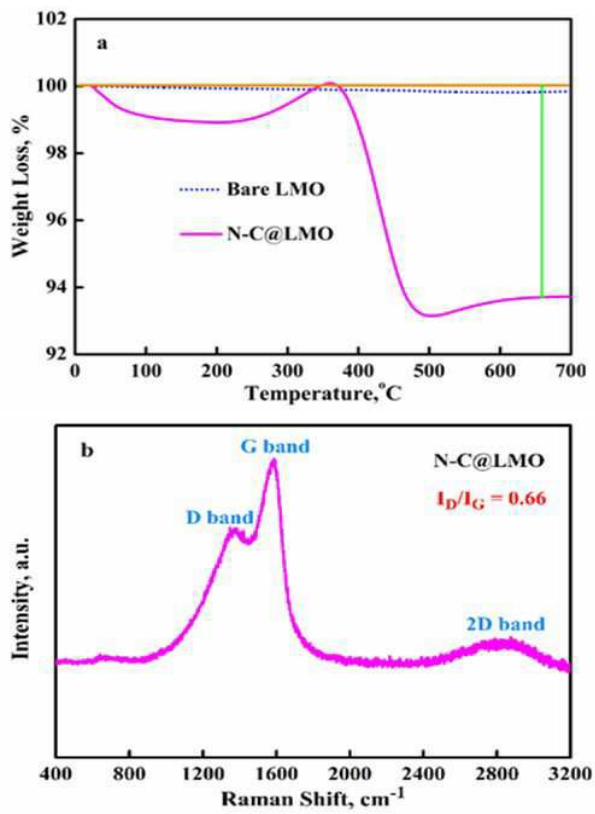
도면1



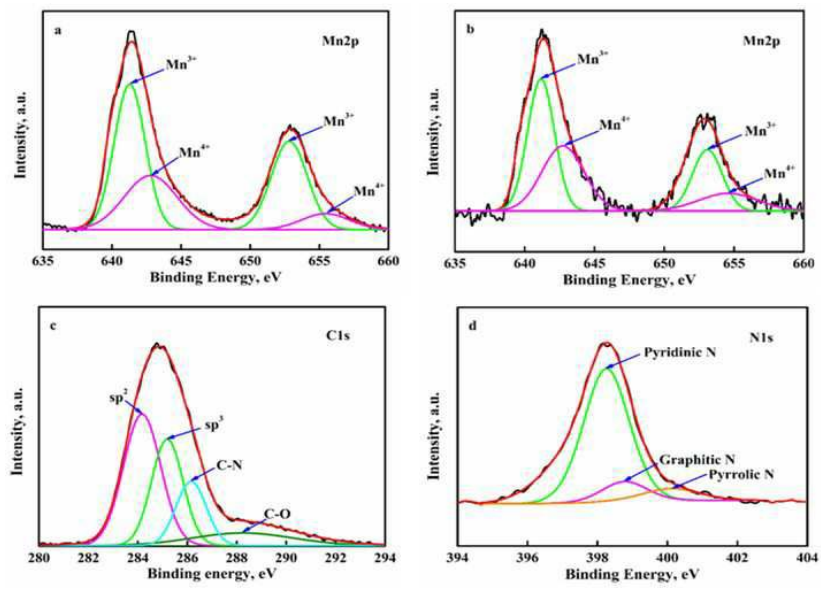
도면2



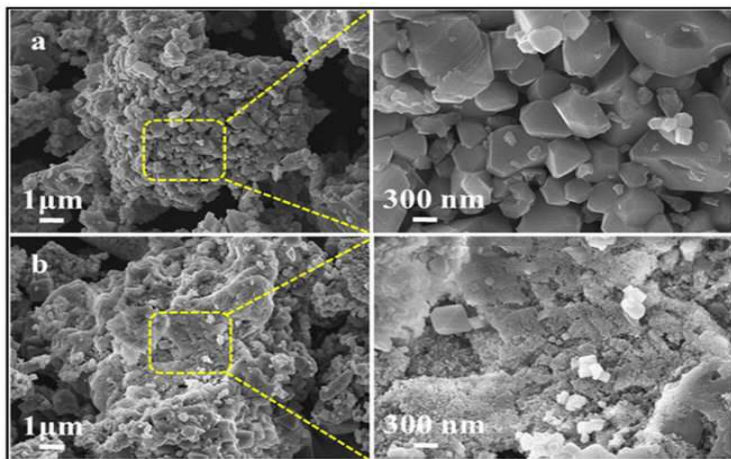
도면3



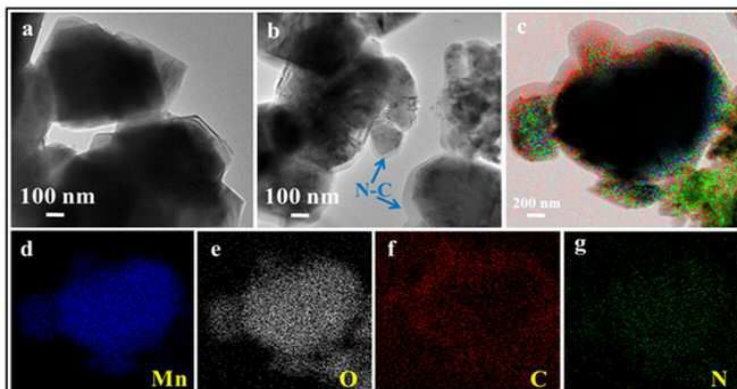
도면4



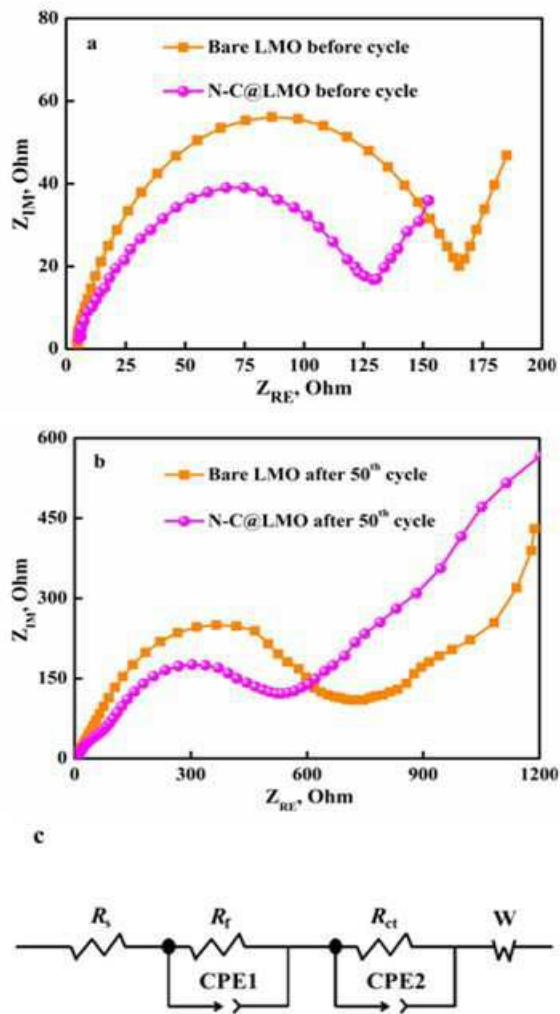
도면5



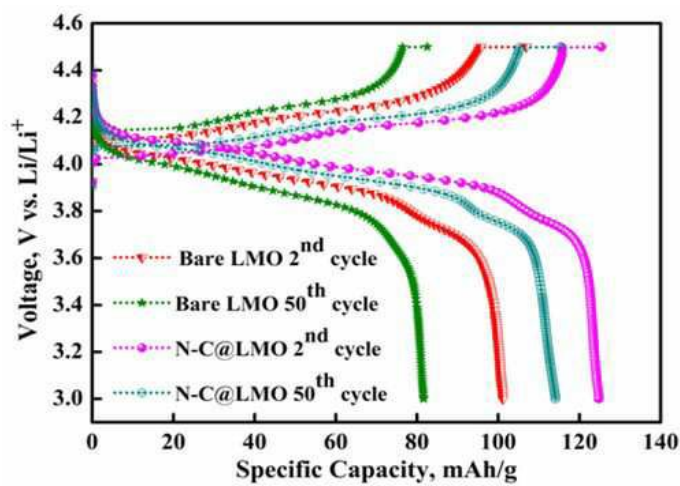
도면6



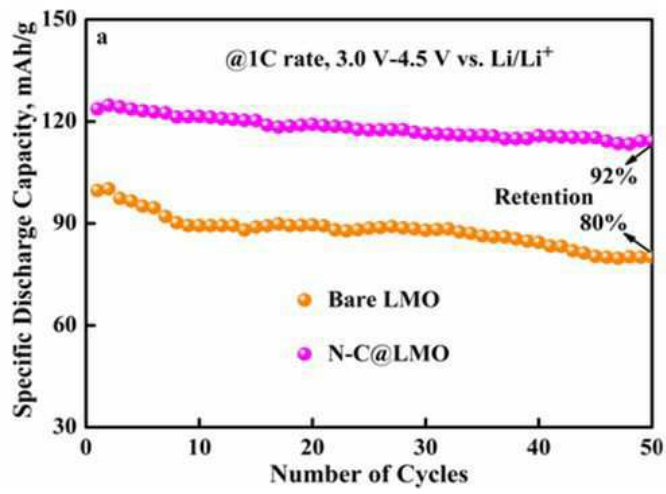
도면7



도면8



도면9



도면10

