(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0012035
(43) 공개일자 2018년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0094769
(22) 출원일자 2016년07월26일
심사청구일자 2016년07월26일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
윤우영
서울특별시 서초구 사평대로55길 104 서초그린빌라 401호
배기윤
서울특별시 동대문구 이문로3길 24 백합빌라 101호
조성호
경기도 안양시 동안구 관평로 68 꿈마을한신아파트 710동 603호
(74) 대리인
이동건

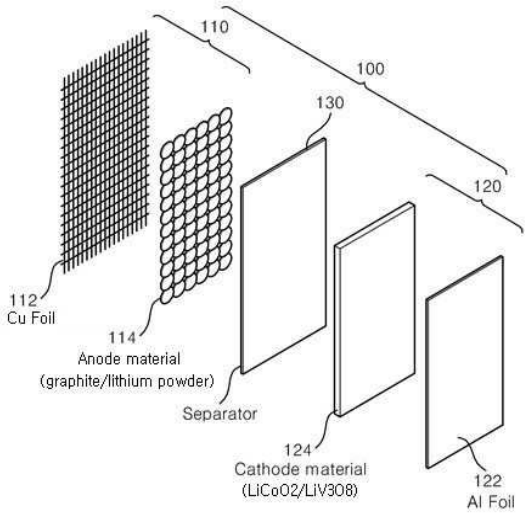
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지용 양극 활물질체를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요 약

리튬이차전지용 양극 활물질체는 리튬코발트산화물 및 상기 리튬코발트산화물의 충전용량보다 2배 이상의 값을 갖는 금속 산화물을 갖는 복합체로 포함한다. 이로써, 양극 활물질체가 개선된 전기적 안정성 및 우수한 충방전 용량을 확보할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015050989
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)
연구과제명 [2단계2차]리튬분말을 이용한 고용량 고효율 리튬 이차전지 연구
기 여 율 1/1
주관기관 고려대학교
연구기간 2015.09.01 ~ 2016.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬코발트산화물 및 상기 리튬코발트산화물의 충전용량보다 2배 이상의 값을 갖는 금속 산화물을 갖는 복합체로 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 금속 산화물은 리튬바나듐산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질체.

청구항 3

상호 마주보면서 이격되도록 구비된 양극과 음극;

상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질층; 및

상기 전해질층 내에 구비되며, 상기 양극과 음극 간의 물리적인 컨택을 방지하는 분리막을 포함하고,

상기 양극은 리튬코발트산화물 및 상기 리튬코발트산화물의 충전용량보다 2배 이상의 값을 갖는 금속 산화물을 갖는 복합체로 이루어진 활물질체를 포함하고,

상기 음극은 그라파이트로 이루어진 본체 및 상기 본체의 표면을 코팅한 리튬 금속 물질층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 금속 산화물은 리튬바나듐산화물을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 리튬 금속 물질층은 리튬 금속 파우더들로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질체 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이차전지의 양극(cathode)으로 적용될 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질체 및 상기 리튬이차전지용 양극 구조물의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 전지 내에서 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 의하여 충전과 방전이 이루어지며, 에너지 밀도가 높고 기전력이 크며 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지고 있어, 휴대전화, 태블릿 PC 등의 전원으로 많이 이용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 통상 음극(anode), 양극(cathode), 분리판(separator) 및 전해질로 구성된다. 음극과 양극은 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질(negative active material) 및 양극 활물질(positive active material)을 포함한다. 분리판은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전지 접촉을 방지하지만 분리판을 통한 이온의 이동은 자유롭다. 전해액은 리튬 이온이 함유되어 있는 유기용매이고 양극과 음극 사이에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로 역할을 한다. 리튬 이차전지 충전 시에는 양극에서 음극 쪽으로 리튬 이온이 이동하여 음극 활물질에 삽입되며, 반대로 방전 시에는 음극에 삽입된 리튬 이온이 양극 쪽으로 이동하여 양극 활물질에 삽입된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬 메탈 또는 탄소(carbon) 등이 사용된다. 탄소계 물질은 초기 효율 및 사이클 수명 특성이

우수하여 주로 사용되고 있으나, 이론 용량이 작은 문제점이 있다. 리튬 메탈은 높은 이론 용량(3852 mAh/g)으로 인해 연구 가치가 높은 활물질로 평가받고 있다. 그러나, 리튬 메탈은 충전 시 덴드라이트 성장에 따른 안전성 문제와 리튬 처리 양극과 조합할 경우, 적은 용량으로 인해 그 동안 활용이 없었다. 이를 극복하기 위하여 리튬을 직접 음극으로 사용할 경우에는, 반응에 참여하는 리튬이 포함되지 않은 비-리튬계 양극을 사용하여 전지를 구성하거나, 또 리튬에서 발생하는 덴드라이트 성장을 억제하기 위한 여러 방안들이 연구되고 있다.

[0005] 한편, 양극 활물질로는 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬-니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬-망간 산화물($LiMn_2O_4$), 리튬-니켈-망간-코발트 산화물($LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$) 등과 같이 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물이 이용되고 있다.

[0006] 상기 양극 활물질로는 리튬-코발트 산화물($LiCoO_2$)이 이용될 경우, 단위질량당 가용용량이 상대적으로 적은(~140 mAh g-1) 특징을 보인다. 따라서, 상기 양극 활물질로서 우수한 용량을 갖는 물질에 대한 연구가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 목적은 상대적으로 우수한 충방전 용량을 가질 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질체를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상대적으로 우수한 충방전 용량을 가질 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질체로 이루어진 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 일 목적을 달성하기 위해 본 발명의 실시예들에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질체는, 리튬코발트산화물 및 상기 리튬코발트산화물의 충전용량보다 2배 이상의 값을 갖는 금속 산화물을 갖는 복합체로 포함한다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물은 리튬바나듐산화물을 포함할 수 있다.

[0011] 상기 일 목적을 달성하기 위해 본 발명의 실시예들에 따른 리튬이차전지는, 상호 마주보면서 이격되도록 구비된 양극과 음극, 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 전해질층 및 상기 전해질층 내에 구비되며, 상기 양극과 음극 간의 물리적인 컨택을 방지하는 분리막을 포함하고, 상기 양극은 리튬코발트산화물 및 상기 리튬코발트산화물의 충전용량보다 2배 이상의 값을 갖는 금속 산화물을 갖는 복합체로 이루어진 활물질체를 포함하고, 상기 음극은 그라파이트로 이루어진 음극 본체 및 상기 본체의 표면을 코팅한 리튬 금속 물질층을 포함한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 금속 산화물은 리튬바나듐산화물을 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 물질층은 리튬 금속 파우더들로 이루어질 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 실시예들에 따른 양극 활물질체는, 상기 리튬코발트산화물 및 상기 리튬바나듐산화물로 이루어진 복합체(composite)로 이루어진다. 따라서, 상기 리튬코발트산화물 단독으로 사용되는 경우 비교할 때 우수한 단위당 충전용량을 가질 수 있다. 나아가, 상기 양극 활물질체가 복합체(composite) 구조를 가짐에 따라, 고온에서 안정하고, 우수한 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0015] 나아가, 음극 활물질체가 음극 본체의 표면에 코팅된 리튬 금속 물질층을 포함함으로써, 리튬 금속 물질층이 양극 활물질체에서 감소된 리튬 이온의 양을 보충할 수 있다. 이로써, 리튬이차전지의 첫 충전 과정에서 음극으로부터 탈리된 리튬이온 및 음극 본체에 코팅된 상기 리튬 금속 물질층으로부터 제공된 리튬이온이 방전시에 음극에서부터 양극으로 이동한다. 이때, 안정된 복합체 구조를 갖는 양극에 포함된 리튬바나듐산화물 내에 리튬 이온이 안정적으로 저장될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지를 나타내는 도면이다.

도 2는 실시예들에 따라 제조된 리튬이차전지용 양극 활물질체를 포함하는 리튬이차전지에 대한 사이클 특성을

나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질체 및 리튬이차전지에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0018] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0019] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0021] **리튬이차전지용 양극 활물질체**

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질체는 리튬코발트산화물 및 상기 리튬코발트산화물보다 2배 이상의 단위당 충전용량을 갖는 금속 산화물로 이루어진 복합체(composite)를 포함한다.

[0023] 보다 상세하게는, 상기 금속 산화물의 예로는 리튬바나듐산화물을 들 수 있다. 상기 리튬바나듐산화물은 이론적으로 280 mAh g^{-1} 의 충전 용량을 가진다. 따라서, 상기 리튬코발트산화물 및 상기 리튬바나듐산화물로 이루어진 복합체(composite)로 이루어진 양극 활물질체는 상기 리튬코발트산화물 단독으로 사용되는 경우 비교할 때 우수한 단위당 충전용량을 가질 수 있다.

[0024] 나아가, 상기 양극 활물질체가 복합체(composite) 구조를 가짐에 따라, 고온에서 안정하고, 우수한 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0025] **리튬이차전지**

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지를 나타내는 도면이다.

[0027] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 양극(120), 음극(100), 전해질층(미도시) 및 분리막(130)을 포함한다. 리튬이차전지(100)의 형태는 코인, 버튼, 시트, 원통형 및 각형 등 어느 것이라도 좋다.

[0028] 상기 양극과 음극은 상호 마주보면서 이격되도록 구비된다.

[0029] 상기 양극(120)은 집전체(122) 및 리튬코발트산화물과 바나듐바나듐산화물로 이루어진 복합체로 형성된 양극 활물질체(124)를 포함한다. 상기 리튬코발트산화물 및 상기 리튬바나듐산화물로 이루어진 복합체(composite)로 이루어진 양극 활물질체(124)는 상기 리튬코발트산화물 단독으로 사용되는 경우 비교할 때 우수한 단위당 충전용량을 가질 수 있다. 또한, 상기 리튬바나듐산화물은 안정된 층상구조를 가진다. 나아가, 상기 양극 활물질체(124)가 복합체(composite) 구조를 가짐에 따라, 고온에서 안정하고, 우수한 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0030] 상기 양극 활물질체(124)는 리튬바나듐산화물 및 리튬코발트산화물을 일정 비율로 혼합하여 밀링 공정을 통하여 복합체를 형성한다.

[0031] 이후, 필요에 따라 도전체, 분산제, 바인더 등의 첨가 성분을 첨가해, 적당한 용매(물 또는 유기용매)에 의해 슬러리(slurry)화 내지는 페이스트(paste)화 한다. 이렇게 얻은 슬러리 또는 페이스트를 집전체(122)에 닥터 플레이드법 등을 이용해 도포 및 건조한 후, 압연 롤 등으로 프레스하여 제조한다.

[0032] 상기 도전체는 케첸블랙(ketjenblack), 아세틸렌블랙, 및 슈퍼 P로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있고, 상기 바인더는 CMC(carboxy methyl cellulose)일 수 있다. 상기 양극 활물질체(124)에 도전체 및 바인더를 더 포함하는 경우, 상기 양극 활물질체(124), 도전체 및 바인더의 중량비는 80 : 15 : 5로 할 수 있다.

[0033] 상기 집전체(122)는 전술한 슬러리 또는 페이스트가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로, 알루미늄 또는 구리 등의 메쉬(mesh) 또는 호일(foil) 등이 있다. 실시예에서는 알루미늄 호일을 사용한다.

[0034] 상기 음극(110)은 양극(120)과 마주보도록 배치된다.

[0035] 상기 음극(110)은 집전체(112)와 음극 활물질체(114)를 포함한다.

[0036] 상기 집전체(112)는 슬러리 또는 페이스트가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로, 알루미늄 또는 구리 등의 메쉬(mesh) 또는 호일(foil) 등이 있다. 상기 집전체(112)는 음극을 전기적으로 전지의 음극 단자(미도시)와 연결하는 역할을 한다.

[0037] 상기 음극 활물질체(114)는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질이다. 상기 음극 활물질체는 그라파이트로 이루어진 음극 본체 및 상기 음극 본체의 표면을 코팅한 리튬 금속 물질층을 포함한다.

[0038] 상기 양극이 리튬코발트산화물 및 리튬바나듐산화물로 이루어진 복합체를 가지는 경우, 상기 양극에 추가된 리튬바나듐산화물 내의 리튬이온은 충전과 방전 과정에서 양극 활물질체로부터 탈리되지 않는다. 따라서, 상기 양극이 리튬코발트산화물 및 리튬바나듐산화물로 이루어진 복합체를 포함할 경우, 상기 양극으로부터 탈리되는 리튬이온이 상대적으로 감소할 수 있다.

[0039] 여기서, 상기 음극 활물질체(114)가 음극 본체의 표면에 코팅된 리튬 금속 물질층을 포함함으로써, 리튬 금속 물질층이 상기 감소된 리튬 이온의 양을 보충할 수 있다. 이로써, 리튬이차전지의 첫 충전 과정에서 음극으로부터 탈리된 리튬이온 및 음극 본체에 코팅된 상기 리튬 금속 물질층으로부터 제공된 리튬이온이 방전시 음극에서부터 양극으로 이동한다. 이때, 안정된 복합체 구조를 갖는 양극에 포함된 리튬바나듐산화물 내에 리튬 이온이 안정적으로 저장될 수 있다.

[0040] 결과적으로 양극은 더 많은 양의 리튬 이온을 저장할 수 있게 되고, 리튬이차전지는 보다 높은 충전 용량을 가질 수 있다. 한편, 양극 활물질체를 이루는 복합체에 포함된 리튬바나듐산화물의 양에 따라 음극 본체에 코팅되는 리튬 금속 물질층의 코팅량이 조절될 수 있다.

[0041] 한편, 리튬 금속 물질층이 음극 본체를 코팅함에 따라, 이는 충전시 양극으로부터 탈리되어 음극으로 리튬 이온이 음극 본체를 이루는 그라파이트가 아닌 리튬 금속 물질층과 먼저 컨택하게 된다. 이로써, 초기 사이클에서 리튬 이온들이 그라파이트로 이루어진 음극 본체와 만남으로써 발생할 수 있는 리튬이온의 비가역성 문제도 해결할 수 있다.

[0042] 상기 전해질층(미도시)은 상기 양극과 음극 사이에 위치한다.

[0043] 상기 전해질층은 비수성 유기 용매가 될 수 있으며, 여기에 리튬염이 포함될 수 있다. 비수성 유기 용매는 환상 또는 비환상 카보네이트, 지방족 카르복실산 에스테르 등이 단독 또는 2종 이상이 혼합되어 있는 것을 이용할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에서 상기 전해질층은 GPE와 같은 젤-고분자를 포함할 수 있다. 젤-고분자는 리튬 분말을 사용하는 음극(110)의 덴드라이트 성장을 억제하고 전지 안정성을 높일 수 있다. 젤-고분자로 이루어진 전해질층은 처음에는 액체 상태이므로 이를 음극(110)에 골고루 스며들도록 주입한 후 젤화 단계를 거치게 된다. 젤-고분자 전해질은 주입 상태에서는 기공이 존재하는 리튬 분말 전극에 깊숙이 스며들어 전극 표면뿐만 아니라, 내부의 리튬 분말도 전지 반응에 참여하도록 유도할 수 있으며, 젤화 후에는 분말을 단단히 감싸줌으로써 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다.

[0045] 분리막(separator, 130)은 음극(110)과 양극(120)을 분리하여 전극간 물리적인 접촉을 방지하고, 다공성 막의 형태로서 이온의 이동은 자유롭게 한다. 이러한 분리막(130)은 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 재

질로 이루어진 단일 혹은 다중막이 될 수 있으며, 또한 미세다공성 필름, 부직포 등도 이용될 수 있다.

[0046] 상기 양극은 리튬코발트산화물 및 상기 리튬코발트산화물의 충전용량보다 2배 이상의 값을 갖는 금속 산화물을 갖는 복합체로 이루어진 활물질을 포함하고,

[0047] 도 2는 실시예 및 비교예들에 따라 제조된 리튬이차전지용 양극 활물질체를 포함하는 리튬이차전지의 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

[0048] 실시예들의 경우, 양극활물질체에 포함된 리튬코발트산화물의 리튬바나듐산화물에 대한 질량비를 조절한 양극활물질체를 포함한 양극으로 이용한 리튬이차전지에 해당한다. 반면에, 비교예의 경우, 리튬코발트산화물만을 양극활물질체로 이용한 리튬이차전지에 해당한다. 한편, 리튬 금속 파우더를 이용한 리튬 금속 물질층이 형성된 그라파이트 음극 활물질체를 이용한 음극이 이용되었다. 또한, 전류 속도는 0.1 C-rate로 고정되었다.

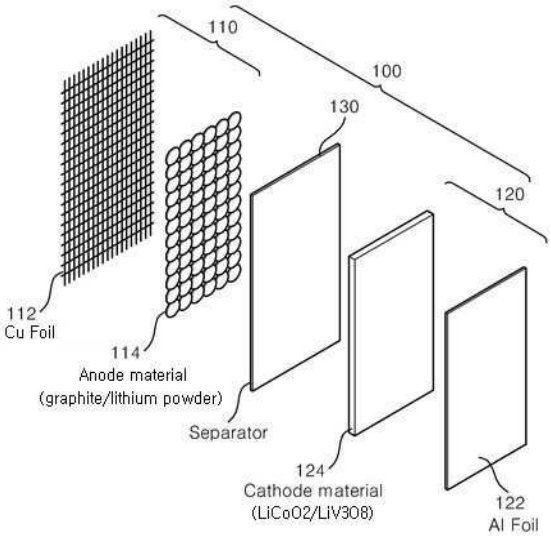
[0049] 도 2를 참조하면, 실시예1(리튬코발트산화물 90 중량%), 실시예2(리튬코발트산화물 80 중량%) 및 실시예3(리튬코발트산화물 70 중량%)의 경우가, 비교예(리튬코발트산화물 100 중량%)의 경우보다 우수한 방전 용량을 가짐을 확인할 수 있다.

[0050] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

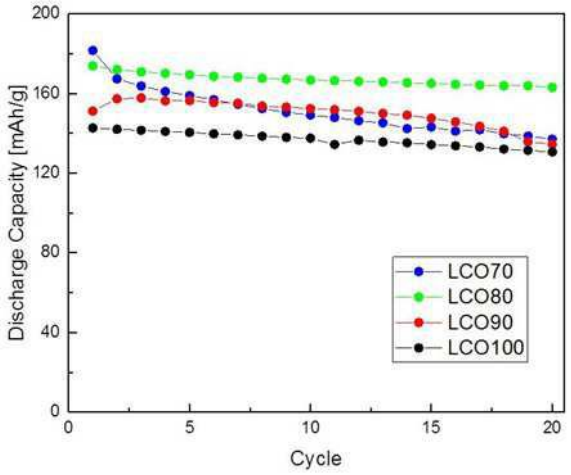
[0051] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2


Discharge Capacity [mAh/g]
Cycle
LCO70
LCO80
LCO90
LCO100
0
40
80
120
160
200
0
5
10
15
20