



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월03일  
(11) 등록번호 10-1875325  
(24) 등록일자 2018년06월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/1391 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0045081  
(22) 출원일자 2017년04월07일  
심사청구일자 2017년04월07일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR101161168 B1\*  
KR1020130135092 A\*  
KR1020140069537 A  
JP2014011093 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
인천대학교 산학협력단  
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)  
(72) 발명자  
문준영  
인천광역시 연수구 아카데미로 19, A동 568호 (송도동, 인천대학교 공과대)  
박영돈  
인천광역시 연수구 아카데미로 19, 570호 (송도동, 인천대학교 공과대학 8호관 에너지화학공학과)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
차준용

전체 청구항 수 : 총 15 항

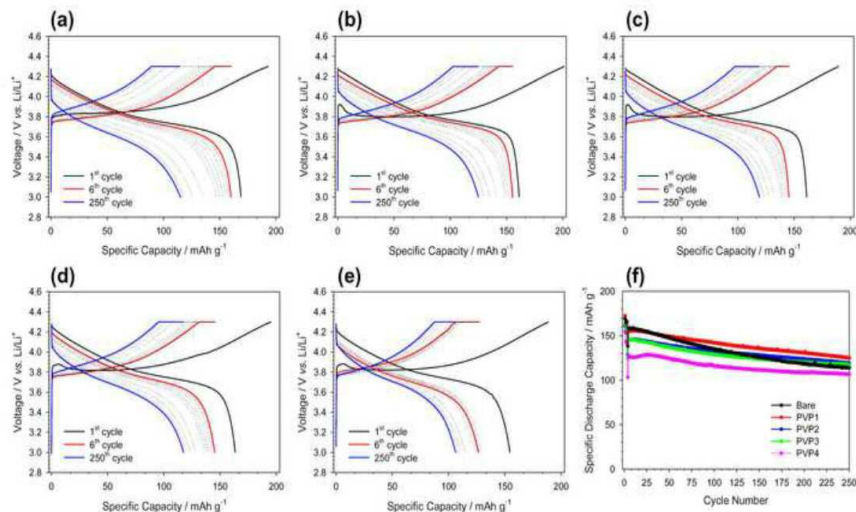
심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법

(57) 요약

본 발명은 고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양극 활물질 파우더 표면이 아닌, 제작이 완료된 상태의 양극(예컨대, NCM-613 양극) 표면에 스핀-코팅을 통해 폴리(4-비닐페놀)(PVP)을 균일하게 코팅하여 전극 표면을 후처리(표면-개질)함으로써, 이를 채용한 리튬이차전지의 장기 사이클 특성, 속도 특성 및 에너지 밀도 등 성능을 크게 향상시킬 수 있는, 고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법, 및 이에 적용되는 코팅 조건들의 최적화에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

*H01M 4/0402* (2013.01)

*H01M 4/0404* (2013.01)

*H01M 4/505* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*Y02E 60/12* (2018.05)

(72) 발명자

**김혜수**

경기도 안산시 단원구 선부광장남로 113, 1209동  
1408호(선부1동, 주공12단지아파트)

**김재민**

인천광역시 연수구 아카데미로 19, A동 568호 (송  
도동, 인천대학교 공과대)

---

**김신애**

인천광역시 남구 주안7동 1432-157

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법으로서,

- 양극 활물질, 도전재 및 바인더가 혼합된 슬러리를 집전체 상에 도포하여 리튬이차전지용 양극을 제작하는 단계;
- 제작된 리튬이차전지용 양극의 표면 위에 폴리(4-비닐페놀)(PVP)을 포함하는 코팅액으로 균일하게 코팅하는 단계; 및
- 코팅된 폴리(4-비닐페놀)(PVP)을 경화 및 가교시키는 단계;를 포함하며,

상기 코팅액은 폴리(4-비닐페놀)(PVP); 가교제로 HMBG((Hydroxymethyl)benzguanamine); 및 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 층상 구조의 리튬 니켈-코발트-망간 산화물인 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

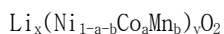
#### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 층상 구조의 리튬 니켈-코발트-망간 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,  $0.05 \leq a \leq 0.15$ ,  $0.2 \leq b \leq 0.4$ ,  $x+y = 2$ 로서  $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이다).

#### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 층상 구조의 리튬 니켈-코발트-망간 산화물은  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM-613)인 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의 코팅은 스핀-코팅에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)은 전극 표면을 안정화시켜 표면 분극을 완화시키는 역할을 하는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅액 중 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의 농도는 0.01~0.5 wt%인 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 코팅액 중 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의 농도는 0.05 wt%인 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 HMBG는 폴리(4-비닐페놀)(PVP) 중량 대비 20 wt%의 양으로 상기 코팅액에 첨가되는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 용매는 PGMEA(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate)인 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)은 양극 활물질 중량 대비 0.01~5 wt%의 양으로 양극의 표면 위에 코팅되는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

### 청구항 13

제1항에 있어서,

상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)은 0.05~10  $\mu\text{m}$ 의 두께로 양극의 표면 위에 코팅되는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

### 청구항 14

제1항에 있어서,

상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의  $M_w$ 는 10000~30000인 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

### 청구항 15

제5항에 있어서,

상기 스핀-코팅은 5000 rpm의 스피닝 속도로 60초 동안 수행되는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

### 청구항 16

제1항에 있어서,

상기 코팅된 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의 경화 및 가교는 130℃의 온도 조건에서 3시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는,

고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 양극 활물질 파우더 표면이 아닌, 제작이 완료된 상태의 양극(예컨대, NCM-613 양극) 표면에 스핀-코팅을 통해 폴리(4-비닐페놀)(PVP)을 균일하게 코팅하여 전극 표면을 후처리(표면-개질)함으로써, 이를 채용한 리튬이차전지의 장기 사이클 특성, 속도 특성 및 에너지 밀도 등 성능을 크게 향상시킬 수 있는, 고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법, 및 이에 적용되는 코팅 조건들의 최적화에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003] 많은 연구자들이 환경 문제는 더 이상 우려가 아닌 지구 상 인류의 존재를 위협하는 실제 문제라고 경고하고 있다. 이러한 환경 위협 중에서도 지구 온난화는 가장 심각한 문제 중 하나로 여겨지고 있으며, 에너지 발생 및 운송을 위한 화석 연료의 연소가 지구 온난화의 주요 원인으로 지목되고 있다. 또한 최근 발생한 Fukushima 재해 및 유가 변동은 화석 연료의 사용을 대체하거나 감소시킬 수 있는 지속가능한 재생 에너지의 개발을 더욱 자극하고 있다.

[0004] 그러나, 재생 에너지 기술은 아직까지 성숙 단계에 이르지 못하여, 화석 연료에 의해 가동되는 화력 발전소를

즉시 포기하는 것은 쉬운 일이 아니다.

- [0005] 따라서, 화석 연료의 연소로 인해 환경에 유해한 가스가 지속적으로 방출되고 있는 현 상황에서, 전기 자동차(EVs) 및 에너지 저장 시스템(ESSs)의 도입을 비롯한 에너지-효율적 시스템이 더욱 큰 관심을 끌고 있다.
- [0006] 그러나, 재생 에너지가 대중화되더라도, 재생 에너지 발생을 위한 풍력 및 태양광과 같은 자연 전력원은 본질적으로 변동하게 되어 있는바, 에너지를 매우 안정적으로 생산하기는 쉽지 않을 것이다.
- [0007] 에너지 소비자의 급격하게 변화하는 에너지 수요에 대응하기 위해서는 이러한 불규칙적인 에너지 생산 문제가 해결되어야 하며, 이를 위해 ESSs를 통한 에너지 평균화가 활용되어야 한다.
- [0008] EVs 및 ESSs의 경우, 랩-톱 및 휴대폰과 같은 기존의 모바일 디바이스보다 더 큰 전력원을 관리하는바, 안정적인 대형 전력원을 구비하는 것이 매우 중요하다.
- [0009] 따라서, 수백 kWh에서 MWh에 이르는 다량의 에너지를 관리하는 대형 전력원이 상당한 주목을 받고 있다.
- [0010] 이러한 대형 전력원으로 몇몇 후보군이 거론되지만, 그 중에서도 합리적인 비용과 함께 고도-신뢰성의 성능을 지닌 리튬이온전지(또는 리튬이차전지; LIBs)가 가장 유력한 후보 중 하나로 여겨지고 있다.
- [0011] 한편, 전술한 LIBs의 특성과 별개로, LIBs를 EVs 및 ESSs에 활용하기 위해서는 더 큰 에너지/출력 밀도 및 더 긴 사이클 수명이 구현되어야 한다.
- [0013] 공간군 R3m의 층상-능면체(Layered-rhombohedral) 양극 물질(예컨대,  $\text{LiCoO}_2$  및  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )은 1992년 SONY가 LIBs를 최초 상업화한 이래 양극 물질로서 통상적으로 사용되고 있는바, 이러한 양극 물질은 실제 비용량  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 두 배를 사용할 수 있는 포텐셜을 지닌다.
- [0014] 그러나, 종래 LIBs의 경우 층상-능면체 양극에서 단지 절반 수준의 리튬 이온만이 에너지 변환 및 저장(즉, 충전 및 방전)에 사용되고 있다.
- [0015] 중심에 위치한 전이금속 이온 및 6개의 팔면체 배위 산화물 이온으로 구성된 팔면체 층의 적층 구조는 충전 과정 중 리튬 이온이 50% 이상 제거됨에 따라 비가역적으로 붕괴된다. 따라서 하이 컷-오프 포텐셜이 4.2 V vs. Li/Li+로 제한되어 그 실제 용량은 보통  $140 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 한정된다.
- [0016] 4.2 V 이상에서 비가역적인 구조 변화가 존재하지만, 많은 연구자들은 컷-오프 포텐셜을 증가시켜 더 많은 리튬 이온을 사용할 수 있게 하여 높은 에너지 밀도를 획득하려고 노력해왔다.
- [0017] 그러나, 이 경우 해로운 표면 전해질 분해가 유발되어, LIBs의 분극이 높아지고 속도 특성이 열악해지는 문제가 발생한다. 표면 결함을 유발하는 높은 분극은 신뢰성있는 에너지 변환 및 저장 시스템을 구축하는데 중대한 장애가 된다.
- [0018] 따라서, 연구자들은 층상-구조의 양극 물질에서 더 많은 리튬 이온을 사용하여 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 다른 해법을 찾으려 했다.
- [0020] 층상-능면체 양극 물질의 성능 조절을 위해, Co, Ni 및 Mn과 같은 전이금속 이온의 다양한 조합이 도입된 바 있다.
- [0021] 최근에는, 전이금속 이온 층에서 Ni의 함량을 높이는 방안이 활발하게 조사되고 있는바, 다량의 Ni 이온 치환이 단위 셀에서 0.5 리튬 이온 이상의 심한 탈리튬화(de-lithiation) 후에도 결정 구조의 구조적 붕괴를 완화시킬 수 있기 때문이다.
- [0022] 그러나, 이 경우 표면에 존재하는 고도 반응성 Ni 이온으로 인해 심각한 전해질 분해가 발생할 수 있다.
- [0023] 따라서, 연구자들은 Ni-풍부 층상-능면체 양극 물질의 전기화학적 성능 개선에 집중하고 있다.
- [0025] 이러한 성능 개선책 중, 양극 파우더의 표면을 코팅하는 방법은 충전 및 방전 도중 양극 물질의 표면 안정성을 유지하는데 효율적인 것으로 알려져 있다.
- [0026] 이러한 전극 제작 전 파우더의 표면 코팅과 관련하여, 다수의 논문들은 제조 방법, 표면 모폴로지, 및 이온/전자적 전도도의 제어에 의한 상세한 메커니즘을 설명하고 있다.
- [0027] 그러나, 이러한 접근법은 통상 사후적인 공침(co-precipitation) 및 열처리 시퀀스를 포함하는 추가적인 과정들

을 요구한다.

- [0028] 파우더 코팅을 위한 이러한 추가적인 과정들은 부담스러운 것으로서 LIBs의 제조 비용을 증가시킨다.
- [0029] 또한, 변경된 전극 입자의 표면 상태가 많은 시행착오를 거쳐 면밀하게 최적화되어야 할 매우 민감한 과정인 전극 제작 과정에 영향을 주고, 그 결과 입자 코팅 방법이 전극 상태 및 셀의 성능에 영향을 미치게 된다.
- [0031] 한편, 제작이 완료된 상태의 전극(Whole electrode)을 코팅하는 내용은 활발하게 연구된 바가 없다.
- [0032] 전극의 표면 코팅은 민감한 전극 제작 과정을 변화시키지 않고 수행되는바, 실제적인 전지 생산을 위한 매우 유용한 수단이 될 수 있다.
- [0034] 그 동안, 고분자는 금속 산화물 및 금속 불화물과 같은 무기 물질과 비교할 때 코팅 물질로서 광범위하게 조사되지 못하였다. 즉 종래 대부분의 연구는 산화물 및 불화물을 포함하는 무기 코팅에 중점을 두었고, 이러한 무기 코팅은 고가의 추가적인 열처리를 요구하는 번거로움이 있었다.
- [0035] 표면 코팅은 부반응을 유발하는 전해질의 불리한 전하 이동을 차단하기 위해 낮은 전자적 전도도를 지녀야 하는바, 고분자는 훌륭한 코팅 물질이 될 수 있다.
- [0036] 또한, 가교도 제어를 통해 고분자의 특성이 섬세하게 조정될 수 있고, 전지 제작의 비용 및 친환경성 측면에서도 고분자와 같은 유기 중은 바람직한 재료가 될 수 있다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

- [0038] (비특허문헌 0001) K. Amine, R. Kanno, Y. Tzeng, Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions, MRS Bulletin, 39 (2014) 395.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0039] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, Ni-풍부 층상-능면체 양극 물질을 이용한 전극의 효율적인 후처리 방법, 및 이에 따라 후처리되어 사이클 특성, 속도 특성 및 에너지 밀도 등 전기화학적 성능이 크게 개선된 리튬이차전지용 양극을 제공함을 기술적 과제로 한다.
- [0040] 구체적으로, 본 발명자들은 전극 파우더가 아닌, 완성된 전극 상에 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의 유기 표면을 사후적으로 수행하였다. 양극 활물질로는  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM-613)를 사용하여 높은 에너지 밀도를 도모하였고, 고분자의 코팅 방법으로는 스핀-코팅 방법을 사용하여 전극 상에 균일한 코팅이 이루어지도록 하였으며, 가교도 및 PVP 코팅량을 제어하여 셀의 성능에 긍정적인 효과를 부여할 수 있음을 확인하였다. 또한 충전을 위한 하이 컷-오프 포텐셜(High cut-off potential)을 4.3 V까지 설정하여 높은 에너지 밀도의 전지를 구현할 수 있었다.

### 과제의 해결 수단

- [0042] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은
- [0043] 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법으로서,
- [0044] a) 양극 활물질, 도전제 및 바인더가 혼합된 슬러리를 집전체 상에 도포하여 리튬이차전지용 양극을 제작하는 단계;
- [0045] b) 제작된 리튬이차전지용 양극의 표면 위에 폴리(4-비닐페놀)(PVP)을 균일하게 코팅하는 단계; 및
- [0046] c) 코팅된 폴리(4-비닐페놀)(PVP)을 경화 및 가교시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,
- [0047] 고분자 코팅을 통한 리튬이차전지용 양극의 표면 후처리 방법을 제공한다.
- [0049] 즉, 본 발명은 양극 활물질 파우더를 코팅하는 것이 아니라, 일단 활물질, 도전제 및 바인더의 슬러리로 양극을

형성한 후, 이렇게 형성된 양극 위에 비로소 고분자(PVP)를 코팅하는 것이다.

- [0050] 이를 통해, 본 발명은 전극 제조 과정에 영향을 주지 않으면서 간단한 방법으로 표면이 유리하게 개질된 양극을 제공하여, 이를 채용한 리튬이차전지의 사이클 수명 및 에너지 밀도를 크게 향상시킬 수 있었다.
- [0051] 구체적으로, 본 발명에 따라 후처리된 양극을 사용한 셀의 경우 사이클 초기에는 리튬 표면 수송에 대한 분극(Polarization) 현상이 다소 발생하였지만, 긴 사이클링 후에는 반복적인 충/방전에 기인한 분극이 현저하게 감소하고 속도 특성(Rate capability)이 향상되었는바, 이는 코팅된 PVP가 결정 구조 변화 및 전해질 분해에 따라 발생하는 표면 분극을 효과적으로 완화시켰기 때문이다. 또한 이처럼 양극 표면을 PVP로 개질한 경우 높은 포텐셜에서 결정 구조의 열화가 효과적으로 방지됨을 XRD, FE-SEM 및 XPS 등의 분석을 통해 구체적으로 확인하였다.
- [0052] 또한, 본 발명은 가교도(Order of cross-linking) 및 분자량과 같은 고분자의 조건을 변화시켜 고분자 코팅을 섬세하게 조정함으로써, 사이클 초반의 분극 발생 및 후반의 분극 감소라는 상충되는 거동의 밸런스를 조절하여 최적의 소자 특성을 구현할 수 있다.
- [0054] 상기 슬러리(양극재)는 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 것이며, 여기서 양극 활물질은 Ni의 함량이 상대적으로 과잉인 층상 구조의 리튬 니켈-코발트-망간 산화물, 더욱 상세하게는 하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 리튬 니켈-코발트-망간 산화물, 특히  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM-613)일 수 있다.
- [0055] [화학식 1]
- [0056]  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{1-a-b}\text{Co}_a\text{Mn}_b)_y\text{O}_2$
- [0057] (상기 화학식 1에서,  $0.05 \leq a \leq 0.15$ ,  $0.2 \leq b \leq 0.4$ ,  $x+y = 2$ 로서  $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이다).
- [0058] 구체적으로, 본 발명에서는 X-선 회절의 체계적인 분석, 전계방출 주사전자 현미경을 통한 표면 분석 및 X-선 광전자 분광 분석을 통해, NCM-613 상의 PVP 표면 코팅이 4.3 V vs. Li/Li+의 높은 포텐셜에서 결정 구조 열화, 즉 육방정계(Hexagonal)에서 단사정계(Monoclinic)로의 비가역적인 구조 변화를 방지할 수 있음을 확인하였다.
- [0060] 상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)은 양극 활물질 중량 대비 0.01~5 wt%(예컨대, 1 wt%)의 양으로, 또는 0.05~10  $\mu\text{m}$ 의 두께(예컨대, 0.5  $\mu\text{m}$ 의 두께)로 전극의 표면(즉, 집전체 상에 형성된 양극재의 표면) 위에 코팅되는 것이 적절한 전도도를 유지하고 사이클 특성, 속도 특성 및 에너지 밀도를 개선하는 측면에서 바람직하다.
- [0061] 또한, 상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)로는 시판의 것(예컨대, 반복단위  $n = 10 \sim 100000$  정도의 PVP)을 사용할 수 있으며,  $M_w$ 는 10000~30000 수준인 것을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 상기 코팅은 스핀-코팅을 이용하여 매우 용이하게 양극 표면에 사후적으로 폴리(4-비닐페놀)(PVP)을 균일하게 코팅할 수 있으며, 예를 들어 5000 rpm의 스피닝 속도로 60초 동안 스핀-코팅을 수행하여 양극 표면 위에 추가적인 PVP 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0065] 상기 스핀-코팅을 위한 코팅액은 폴리(4-비닐페놀)(PVP); 가교제; 및 용매;를 포함하는 것이며, 이때 코팅액 중 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의 농도는 0.01~0.5 wt%(더욱 상세하게는, 0.05 wt%)로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 가교제로는 HMBG((Hydroxymethyl)benzoguanamine)를 사용할 수 있으며, 이때 HMBG는 폴리(4-비닐페놀)(PVP) 중량 대비 20 wt% 정도의 양으로 코팅액에 첨가되는 것이 가교도 조절 측면에서 적절하다.
- [0067] 상기 용매로는 PGMEA(Propylene Glycol Methyl Ether Acetate)를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0069] 상기 코팅된 폴리(4-비닐페놀)(PVP)의 경화 및 가교는 130℃의 온도 조건에서 3시간 동안 수행될 수 있으나, 그 온도 및 시간이 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] 본 발명의 다른 측면에 따르면,
- [0072] 고분자로 표면이 후처리된 리튬이차전지용 양극으로서,
- [0073] 집전체 상에 형성된 양극재의 (전체) 표면이 폴리(4-비닐페놀)(PVP)로 균일하게 코팅된 것이며,
- [0074] 상기 폴리(4-비닐페놀)(PVP)은 가교결합을 이루고 있는 것을 특징으로 하는,
- [0075] 고분자로 표면이 후처리된 리튬이차전지용 양극이 제공된다.

- [0076] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 전술한 바와 같은 고분자로 표면이 후처리된 리튬이차전지용 양극; 음극; 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.
- [0078] 본 발명에 있어서, 상기 도전제, 바인더, 집전체, 분리막 및 전해질의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 당분야에서 통상적으로 사용되는 것을 채택하여 사용할 수 있다. 예를 들어 도전제로 Super-P, 바인더로 PVdF 바인더, 양극 집전체로 Al 포일, 분리막으로 폴리프로필렌 분리막, 전해질로 1 M LiPF<sub>6</sub> 전해액을 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 음극(반대 전극)을 구성하는 음극 활물질 또한 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니며, 리튬박, 활성탄(Activated carbon), VO<sub>2</sub>, LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NASICON, LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등을 사용할 수 있다. 예를 들어 리튬 포일로 반대 전극인 음극을 구성할 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 리튬이차전지는 폴리(4-비닐페놀)(PVP)이 코팅되지 않은 동일한 양극을 사용한 경우 대비 현저하게 향상된 장기 사이클 특성(Long cyclability)을 나타내었다.

### 발명의 효과

- [0082] 기존의 기술은 전극 파우더의 표면에 코팅 기술을 도입하여 성능 개선을 시도하였으나, 본 발명은 입자를 이용하여 도전제, 바인더가 모두 포함된 전극 상태로 조립 이후에 그 표면을 고분자 코팅으로 개질하여 전기화학적 성능을 개선하였다.
- [0083] 구체적으로, 본 발명에 따른 전극의 고분자 코팅은 결정 구조 변화 및 전해질 분해에 따라 발생하는 표면 분극 내지 결함을 완화시키고, 높은 포텐셜에서 결정 구조의 열화를 효과적으로 방지하였다.
- [0084] 그 결과, 본 발명에 따라 고분자로 표면이 후처리된 양극을 이용한 재충전 리튬이온전지의 에너지 밀도, 사이클 수명 및 속도 특성이 크게 향상되었다.
- [0085] 또한, 본 발명의 전극 표면 후처리 방법은 전극 파우더를 표면 코팅하는 것이 아닌바, 기 설계된 민감한 전극 제작 과정을 그대로 유지하면서 이러한 성능 개선을 도모할 수 있고, 그 결과 실제 전지 생산을 위한 매우 유용한 수단이 될 수 있다.
- [0086] 또한, 본 발명은 스핀-코팅을 통해 매우 쉽게 전극 상에 고분자를 균일하게 코팅할 수 있다.
- [0087] 또한, 본 발명은 종래 무기 물질 코팅시 요구되는 고가의 추가적인 열처리 등이 필요없이 제조 공정이 매우 간편하고 경제적이며 친환경적이다.
- [0088] 또한, 본 발명은 가교도(Order of cross-linking) 및 분자량과 같은 고분자의 조건을 변화시켜 고분자 코팅의 특성을 섬세하게 조정할 수 있다.
- [0089] 이러한 본 발명은 전극의 표면 후처리뿐만 아니라, 다양한 특성이 요구되는 유기 고분자 코팅 분야에 광범위하게 확장 적용될 수 있을 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0091] 도 1의 (a)는 10 wt% 용액으로부터 제작된 PVP 박막의 가교 전/후 FT-IR 스펙트럼; (b)는 0.01 wt%(PVP1) 및 0.5 wt%(PVP4) 용액으로부터 캐스팅된 PVP-코팅 박막의 가교 전/후 수 접촉각;을 보여주는 도면이다.
- 도 2는 0.05 wt%(PVP2) 및 0.1 wt%(PVP3) 용액으로부터 캐스팅된 PVP-코팅 박막의 가교 전/후 수 접촉각을 보여주는 도면이다.
- 도 3은 다양한 농도의 PVP로 표면-개질되기 전/후 NCM-613의 XRD 패턴이다.
- 도 4는 다양한 농도의 PVP로 표면-개질되기 전/후 NCM-613의 원소 C 및 Ni에 대한 EDS 매핑 이미지이다.
- 도 5는 미처리 NCM-613 전극(상부) 및 PVP4 전극(하부)으로부터 확보된 XPS 스펙트럼으로서, (a) Ni 2p<sub>3/2</sub>, (b) C 1s의 경우를 보여주는 도면이다(\* 또한 상세한 피크 피팅 결과를 칼라 점선으로 표시함).
- 도 6은 다양한 작동전극으로 제작된 2032-타입 하프 셀로부터 확보한 정전류 충전(상부 곡선) 및 방전(하부 곡선) 전압 곡선으로서 (a) 순수한 NCM-613, (b) PVP1, (c) PVP2, (d) PVP3 및 (e) PVP4의 경우(\* 흑색, 적색 및 청색 선은 각각 1st, 6th 및 250th 사이클을 나타냄. 점선은 16th, 26th, 36th, 46th, 56th, 106th, 156th 및 206th 사이클 사이의 전압 곡선을 나타냄.); (f) 확보된 사이클 성능;을 보여주는 도면이다.

도 7은 복합 전극의 FE-SEM 이미지로서, (a) 사이클링 전 NCM-613, (b) 사이클링 전 PVP1, (c) 사이클링 전 PVP2, (d) 300 사이클 후 NCM-613, (e) 300 사이클 후 PVP1, (f) 300 사이클 후 PVP2의 경우를 보여주는 도면이다(\* 사이클링 조건은 도 6의 경우와 동일함).

도 8은 미처리 NCM-613, PVP1 및 PVP2 전극에 상응하는 (003) 피크와 관련된 XRD 패턴의 확대도로서 (a) 사이클링 전, (b) 300 사이클 후의 경우; 사이클링 전 및 300 사이클 후 (c) FWHM의 계산 값, (d) 결정립 크기;를 보여주는 도면이다.

도 9는 미처리 NCM-613, PVP1, PVP2, PVP3 및 PVP4의 속도 특성으로서, (a) 사이클링 전, (b) 100 사이클 후의 경우를 보여주는 도면이다(\* 0.2 C의 일정한 충전 전류 밀도로 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 및 20 C의 다양한 방전 전류 밀도 하에서 측정함).

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0092] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

#### [0094] 실시예

##### [0095] (1) 전극 제작

[0096] NCM-613 파우더를 "Y. Sun, S. Cho, S. Lee, C. Yoon, K. Amine, AlF<sub>3</sub>-coating to improve high voltage cycling performance of Li[Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> cathode materials for lithium secondary batteries, Journal of the Electrochemical Society, 154 (2007) A168."에 보고된 공침 및 열처리의 조합 방법에 따라 제조하였다.

[0097] NCM-613 파우더, Super-P(TIMCAL) 및 PVdF 바인더(KF1100, Kureha America)를 *N*-피롤리돈(NMP, Sigma-Aldrich)에 80 : 10 : 10의 중량 비율로 혼합하여, 작동전극용 슬러리를 제조하였다.

[0098] PDM-300 자동 믹싱 머신(KM tech)을 이용해 슬러리를 균일하게 혼합한 후, 혼합물을 바 코터 및 닥터 블레이드에 의해 Al 포일 위에 캐스팅하였다.

[0099] 슬러리가 캐스팅된 Al 포일을 120℃의 컨벡션 오븐 내에 10분 동안 두어 캐스팅된 슬러리에서 NMP 용매를 제거한 후, 전극 시트를 롤-프레스하여 입자간 접촉이 이루어지도록 하였다.

##### [0101] (2) 표면-개질 NCM 전극 및 셀 제조

[0102] 폴리(4-비닐페놀)(PVP), PGMEA(Propylene glycol monomethyl ether acetate) 및 HMBG((Hydroxymethyl)benzguanamine)를 Sigma-Aldrich로부터 입수하였다.

[0103] PVP를 PGMEA에 다양한 농도(0.01, 0.05, 0.1 및 0.5 wt%)로 용해시켰다.

[0104] 가교제(Cross-linker)인 HMBG를 PVP 중량 기준 20 wt%의 양으로 용액에 첨가하였다.

[0105] 용액을 5000 rpm으로 60초 동안 전극 위에 스핀-코팅하였다.

[0106] 스핀-코팅 후, 가교를 위해 전극을 진공 오븐에서 130℃로 3시간 동안 경화시켰다.

[0107] 또한, FT-IR 및 접촉각 분석을 위해, 동일한 방법으로 실리콘 웨이퍼 상에 PVP 박막을 제작하였다.

[0108] PVP로 표면-개질된 NCM을 양극으로 이용하여 셀을 제작하였다.

[0109] 전해질은 EC 및 DEC 카보네이트의 혼합물(1:1 부피 비율, Panaxetec) 내 1 M LiPF<sub>6</sub>로 구성하였다.

[0110] 리튬 포일을 음극으로, 폴리프로필렌을 분리막(Celgard)으로 이용해 아르곤이 충전된 글로브 박스 내에서 2032-타입 코인 하프 셀을 조립하였다.

#### [0112] 실험 조건

##### [0113] (1) 전기화학적 평가

[0114] 1st 사이클의 경우, 코인 하프 셀을 0.1 C (1 C = 140 mA g<sup>-1</sup>) 하에서 4.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>까지 충전 및 3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>까지 방전시켰다.

- [0115] 2nd 및 3rd 사이클의 경우, 동일한 포텐셜 범위로 충전 및 방전에 대한 전류 밀도를 각각 0.5 및 0.2 C까지 변화시켰다.
- [0116] 4th 사이클의 경우, 0.5 C 충전 후 방전 전류 밀도를 2 C까지 변화시켰다.
- [0117] 이어서, 충전 및 방전에 대해 0.5 C를 적용하여 사이클 특성을 평가하였다.
- [0119] 속도 특성 테스트를 위해, 코인-타입 하프 셀을 한번 사이클링한 후, 0.1 C 전류 밀도로 4.3 V까지 변화시킨 다음, 다양한 방전 전류 밀도(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 및 20 C)를 적용하였다.
- [0120] 동일한 방전 전류 밀도를 갖는 각 단계에서, 3 사이클을 반복하였다.
- [0121] 모든 사이클링 테스트는 다양한 C rate로 CC/CV 방법에 의해 포텐셜 범위 3.0~4.3 V에서 WMPG-1000 전지 사이클러(Won-A-Tech)를 이용해 수행하였다.
- [0123] (2) 특성화
- [0124] 가교 전/후 PVP 박막의 작용기를 Bruker model VERTEX 80V를 이용한 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼에 의해 특성화하였다.
- [0125] 접촉각 측정기(SURFACE AND Electro-Optics SEO300A)에 의해 접촉각을 측정하여 PVP-코팅 웨이퍼의 젖음성(Wettability)을 특성화하였다.
- [0126] 모폴로지는 JEOL JSM-7800F를 이용해 가속 전압 15 kV에서 에너지 분산형 분광기(EDS)를 구비한 전계방출 주사 전자 현미경(FE-SEM)에 의해 특성화하였다.
- [0127] 니켈 및 탄소 중의 표면 결합 성질은 PHI 5000 VersaProbe II를 이용한 X-선 광전자 분광(XPS) 분석을 수행하여 조사하였다.
- [0128] 결합 에너지는 285 eV에서 부정성 탄소(Adventitious carbon)의 C(1s) 신호를 기준으로 하였다.
- [0129] 표면-개질 전/후 NCM의 결정 구조를 Rigaku SmartLab을 이용한 X-선 회절(XRD) 패턴에 의해 조사하였다.
- [0130] 회절 데이터는  $5^\circ \text{ s}^{-1}$ 의 스캔 속도로  $2\theta$  범위  $10\sim 120^\circ$  에서 수집하였다.
- [0132] 실험예
- [0133] (1) FT-IR 스펙트럼 분석 결과
- [0134] 본 발명에서는, 다양한 농도(0.01, 0.05, 0.1 및 0.5 wt%)의 희석된 PVP 용액으로 NCM 전극의 표면을 개질하였다.
- [0135] 전극 상의 두꺼운 PVP 박막은 리튬 이온의 수송과 관련하여 높은 표면 저항을 유발하는바 적절하지 않다. 따라서 본 발명에서는 PVP 용액의 농도를 제어하여 전극 상에 형성되는 PVP의 상태를 효율적으로 조절하였다.
- [0136] 그러나, 이러한 희석된 용액으로부터 복합 전극 상에 형성되는 PVP 박막은 매우 얇아, FT-IR로 가교 신호를 조사하기가 쉽지 않다. 따라서 HMBG 가교제를 포함한 10 wt% PVP 용액을 실리콘 웨이퍼 위에 스핀-코팅하고, 가교 반응을 위해  $130^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 베이킹하였다.
- [0137] 가교 반응 동안, PVP 분자의 수산기가 가교제와 반응한다.
- [0138] 가교를 화학적으로 확인하기 위해, 가교 전/후 PVP 박막을 FT-IR에 의해 특성화하였다.
- [0139] 도 1(a)는 열처리 전/후 PVP 박막의 전형적인 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다.
- [0140]  $3000\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 뚜렷한 넓은 흡수 밴드는 수산기로 분류된다.
- [0141] 열처리 후, 가교된 PVP 박막은  $3300 \text{ cm}^{-1}$ 에서 수산기의 강도가 감소하였는바, 이는 HMBG를 이용한 가교 이후 PVP 박막에서 수산기의 수가 감소하였음을 의미한다.
- [0143] (2) 수 접촉각 측정 결과
- [0144] 또한, 수 접촉각 측정에 의해 표면-개질 NCM을 연구하였다.

- [0145] 다양한 희석된 PVP 용액으로부터 캐스팅된 PVP 박막의 가교 전/후 수 접촉각을 조사하였다.
- [0146] 0.01 wt% PVP 용액으로 코팅된 박막은 상대적으로 낮은 접촉각을 나타내었는바, 이는 미코팅된 친수성 실리콘 웨이퍼 기판이 노출되었기 때문이다.
- [0147] 도 1b 및 2에서 보듯이, 박막 두께가 증가함에 따라 접촉각이 증가하였다.
- [0148] 또한, 가교된 PVP 박막의 접촉각이 가교 전 PVP 박막보다 증가하였는바, 이는 HMBG와의 가교에 의해 PVP 박막에서 수산기의 수가 감소하였기 때문이다.
- [0149] 이러한 결과는 PVP 박막이 성공적으로 가교되었음을 확인시켜준다.
- [0151] (3) XRD 분석 결과
- [0152] 코팅 과정 후, 제조된 모든 전극의 결정 구조를 XRD에 의해 분석하였다(도 3).
- [0153] 순수한 전극의 XRD 패턴은 (003), (101), (102), (104), (108) 및 (021)로부터 유래한 NCM-613의 특징적인 피크를 나타내었다.
- [0154] 이러한 피크들은 PVP 코팅량과 상관없이 PVP 코팅 과정 이후에도 매우 잘 유지되었다.
- [0155] 고성능 전지를 위해서는 NCM-613의 결정 구조가 보존되어야 한다.
- [0156] 이러한 XRD 패턴은 PVP 코팅 과정이 NCM-613의 활물질 결정 구조를 해치지 않음을 분명하게 뒷받침해주는 것이다.
- [0158] (4) EDX 매핑 결과
- [0159] 또한, 제조된 전극 표면 상의 화학적 원소를 EDX 매핑에 의해 평가하였다.
- [0160] 모든 전극들로부터 확보한 Ni 및 C의 매핑 이미지를 도 4에 나타내었다.
- [0161] PVP 코팅량이 증가함에 따라, 탄소가 전극 표면 상에서 더 잘 발견되었다.
- [0162] PVP가 유기 물질임을 고려할 때, PVP가 전극 상에 성공적으로 코팅되었음이 EDX 매핑 이미지로부터 확인된 것이다.
- [0163] [표 1] 다양한 농도의 PVP로 표면-개질되기 전/후 NCM-613의 EDS 매핑으로부터 추출된 원자 농도 값

| Element | Bare  | PVP1  | PVP2  | PVP3  | PVP4  |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| C       | 28.69 | 45.66 | 50.33 | 62.49 | 71.93 |
| Ni      | 14.43 | 11.13 | 9.82  | 6.39  | 4.72  |
| Mn      | 7.26  | 5.60  | 4.32  | 3.54  | 2.57  |
| Co      | 2.42  | 1.84  | 1.60  | 1.11  | 0.81  |
| O       | 47.19 | 35.77 | 33.94 | 26.48 | 19.97 |
| Total   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |

- [0164]
- [0166] (5) XPS 분석 결과
- [0167] 또한, 더욱 심도있는 조사를 위해 XPS 분석을 수행하였다.
- [0168] 도 5는 미처리 NCM-613 및 PVP-코팅 NCM-613 전극으로부터 얻은 Ni 2p 및 C 1s의 XPS 결과를 보여준다.
- [0169] 도 5a에서, 870 eV보다 높은 결합 에너지의 피크는 Ni 2p<sub>1/2</sub>에 상응하는 것이고, 870 eV보다 낮은 경우의 피크는 Ni 2p<sub>3/2</sub>에 상응하는 것이다.

[0170] Ni 2p<sub>3/2</sub>에 중점을 둘 때, 양 샘플에서 2개의 큰 피크(Ni<sup>2+</sup>에 대한 855 eV에서의 하나의 피크 및 위성 피크로서 861.5 eV에서의 다른 피크)가 관찰되었다.

[0171] 이러한 결과는 양 샘플 모두 NCM-613 구조의 초기 상태 Ni<sup>2+</sup>와 일치하는 Ni<sup>2+</sup> 이온을 지니고 있음을 나타내는바, 관련된 피크들은 NCM-613 활물질로부터 유래한 것이라 결론지을 수 있다.

[0172] 그러나, 피크 강도와 관련하여, PVP-코팅 샘플의 Ni 피크는 다소 낮게 나타났다.

[0173] 원자 농도의 정량적 분석 결과, PVP-코팅 샘플 표면 상에 노출된 Ni 이온의 부분이 미처리된 전극의 경우 대비 38%까지 감소된 것으로 확인되었다(미처리: 2.05 at.%, PVP4: 0.79 at.%).

[0174] [표 2] XPS 결과로부터 확보한 Ni, C 및 C-O의 원자 농도

| Element | Bare  | PVP4  |
|---------|-------|-------|
| Ni      | 2.05  | 0.79  |
| C       | 79.34 | 79.75 |
| *C-O    | 12.47 | 17.03 |

[0175]

[0176] XPS가 최상부 표면을 분석하는 틀임을 고려할 때, PVP-NCM-613에서의 이러한 낮은 Ni 원자 농도는 PVP 코팅에 의해 NCM-613 활물질이 잘 커버되었음을 증명시켜 주는 것이다.

[0177] 또한, 서로다른 유형의 전극은 서로다른 C 1s XPS 결과를 나타내었다.

[0178] 먼저, 도전제로 Super-p를 포함한 미처리 전극은 C-C 결합과 관련된 285 eV에서의 피크를 나타내고, 이어서 탄소 표면 상의 다양한 작용기로부터 C-O, O-C-O 및 O=C-O 결합이 평가되었다.

[0179] 또한, 291.5 eV에서 PVdF 내의 CF<sub>2</sub>가 확인되었다.

[0180] PVP-코팅 샘플의 경우 더 많은 양의 C-O가 표면에서 측정되었는바, 이는 C-O를 함유하는 PVP가 전극의 표면에 매우 잘 코팅되었음을 다시 한번 확인시켜 주는 것이다.

#### [0182] (6) 사이클 특성 평가 결과

[0183] 제조된 여러 유형의 NCM-613 전극 및 리튬 금속 전극으로 2032-타입 코인 하프 셀을 제작한 후, 정전류 충전 및 방전의 반복적인 사이클링을 수행한 다음, 확보된 전압 프로파일을 도 6a 내지 6e에 나타내었다.

[0184] 도 6a에서, 미처리 NCM-613 전극의 초기 충전 전압 곡선은 3.8 V vs. Li/Li+에서 시작하는 탈리튬화의 평탄 준위(Plateau)를 나타내었다.

[0185] 4.3 V 충전 과정 말기에, 초기 비충전 용량은 193.2 mAh g<sup>-1</sup>였다. 또한 후속의 방전 단계에서 방전 용량이 168.9 mAh g<sup>-1</sup>이었는데, 충전 용량의 87.4%가 가역적으로 확보된 것으로 확인되었다.

[0186] PVP1 샘플의 경우, 1st 사이클에서는 전반적인 전압 곡선이 거의 동일하였으나, 충전이 시작되자 뚜렷한 초기 전압 험프가 관찰되었다(< 20 mAh g<sup>-1</sup>).

[0187] 험프 이후, 전압 곡선은 미처리 NCM-613 전극의 전압 곡선처럼 빠르게 안정화되었다(도 6a).

[0188] 도 6a의 1st 충전 전압 곡선과 비교할 때, 1st 충전에 대한 전압 험프는 PVP의 표면 코팅을 통해 리튬 이온을 전달하기 위한 활성화 과정의 초기 분극으로 해석될 수 있다.

[0189] 또한, 험프 이후의 전압 곡선 안정화는 결정립계를 따라 PVP-코팅에서 새로운 이온 전도성 채널이 도입되어 리튬 이온이 더욱 쉽게 이동될 수 있도록 하는 활성화 과정으로 해석될 수 있다.

[0190] 마찬가지로, 이러한 초기 전압 험프 거동은 다른 모든 PVP-코팅 샘플에서도 관찰되었다(도 6c 내지 6e).

[0191] 상업적인 전지 제조 과정에서 포메이션 사이클을 반영하기 위해 0.5 및 0.2 C의 낮은 전류가 사용되는 초기 사

이클 이후, 미처리 NCM-613는 6th 사이클에서  $160.0 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 용량을 나타내었다.

- [0192] 초기 사이클과 마찬가지로, PVP-코팅 샘플의 방전 용량은 미처리 NCM-613 샘플의 경우보다 낮았다.
- [0193] 코팅량이 증가함에 따라, 6th 사이클에서의 방전 용량은 더욱 감소하였다(PVP1:  $155.4 \text{ mAh g}^{-1}$ , PVP4:  $126.7 \text{ mAh g}^{-1}$ ).
- [0194] 이러한 결과에 기초할 때, 초기 단계에서는 PVP 코팅이 표면 리튬 수송 거동에 영향을 미치고 분극을 발생시키는 것으로 파악된다.
- [0195] 그러나, 사이클 수가 증가함에 따라 PVP 코팅의 이러한 저항적 특성이 보상되었다(도 6f).
- [0196] 미처리 NCM-613 전극은 다른 PVP-코팅 샘플 대비 빠른 용량 감소를 나타내었다.
- [0197] 175th 사이클 후, 미처리 NCM의 방전-비용량은 PVP1, PVP2 및 PVP3 샘플의 경우보다 더 낮았다.
- [0198] 비록 PVP4의 방전-비용량은 순수한 NCM의 경우보다 여전히 더 낮았지만, 용량 감소의 기울기는 한층 더 안정화되었다.
- [0199] 이러한 개선된 사이클 특성에 기초할 때, PVP 코팅이 초기 사이클링 단계에서는 다소 높은 저항을 보여 부정적인 영향을 미치지만, 후반 사이클에서의 사이클 수명 개선에는 긍정적인 영향을 미침을 확인할 수 있다.

#### [0201] (7) FE-SEM 이미지 결과

- [0202] 제조된 모든 전극의 표면 상태를 FE-SEM에 의해 평가하고, 관련된 이미지를 도 7에 나타내었다.
- [0203] 도 7a에서 보듯이, 미처리 NCM-613의 표면은 깨끗하고 눈에 띄는 표면 코팅이 없는 평평한 표면 상태를 나타내었다.
- [0204] 도 7b 및 7c에서 보듯이, PVP1 및 PVP2를 이용한 PVP 코팅 이후, 표면은 변하여 PVP 코팅 상태를 보여주었다. 이러한 결과는 전술한 XPS(도 5) 및 EDX 결과(표 1)와 일치하는 것이다.
- [0205] NCM-613 파우더가 매우 잘 보존된 것으로 나타났는데, 이 또한 XRD 패턴 및 전기화학적 거동의 결과와 일치하는 것이다.
- [0206] 300th 사이클 후, 미처리 NCM 전극의 표면은 추가적인 층으로 커버되었는데, 이러한 추가적인 층은 전해질의 분해 및 불리한 비활성 구조의 형성에 의해 유발된 것으로 여겨진다(도 7d).
- [0207] 이러한 추가적인 층은 전극 표면을 통한 리튬 전달에 대해 저항으로 작용할 수 있는바, 순수한 NCM의 고도로 분극화된 전기화학적 거동은 이러한 추가적인 표면 패시베이션에 의해 설명될 수 있다.
- [0208] 반면, 도 7e 및 7f에서 보듯이, PVP-코팅 전극의 표면은 초기 상태와 거의 동일하였는데, 이는 표면 안정화에 의해 표면 분극이 크게 완화되었음을 의미한다.

#### [0210] (8) FWHM 및 결정 크기 값 비교 결과

- [0211] 모든 샘플에서 NCM 파우더의 결정 구조를 더욱 심도있게 조사하기 위해, 사이클링된 전극을 대상으로 XRD 분석을 다시 수행하였다.
- [0212] 언뜻 보기에는, 사이클링 후에도 NCM 구조에서 유래한 모든 피크들이 매우 잘 보존되었으나, 면밀한 조사 결과 매우 작은 변화가 감지되었다.
- [0213] 도 8a 및 8b는 각각 사이클링 전/후의 (003) 피크를 보여준다.
- [0214] 도 8b에서 (003) 피크가 네거티브 피크 이동하였는데, 이는 긴 사이클링 후 증가된 분극에 따라 불완전한 방전 시퀀스가 생겨 샘플의 리튬화(Lithiation) 정도가 감소하였음을 의미한다.
- [0215] 사이클링 전/후 피크의 FWHM에 초점을 맞춰 결정 크기를 조사하는 것 또한 중요한 평가요소이다.
- [0216] 4.3 V vs. Li/Li+까지 충전한 경우, 능면체에서 단사정계로의 비가역적인 결정 변화가 생겨 NCM-613의 결정 구조를 다소 불안정하게 만든다. 이러한 결정 변화는 결정 구조의 붕괴를 초래할 수 있는데, 이는 XRD 피크에서 쉽게 관찰되지 않는다.

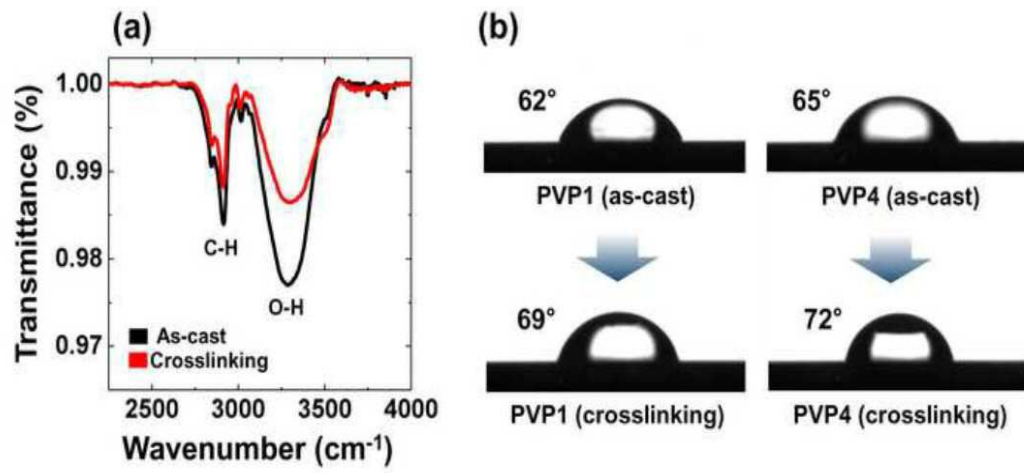
- [0217] 마찬가지로, 사이클링된 전극의 모든 XRD 패턴은 초기 상태 대비 더 큰 피크를 나타내었다.
- [0218] FWHM의 증가 폭이 순수한 샘플의 경우 가장 크고, PVP2 샘플의 경우 가장 작게 나타난 점은 매우 흥미롭다(도 8c).
- [0219] 초기 상태에서, 모든 FWHM 값은 서로 거의 동일하였는바, 이는 코팅 과정 후에도 초기 NCM-613가 매우 잘 보존되었음을 의미한다.
- [0220] Scherrer 방정식에 의거하여, FWHM 값을 통해 평균 결정 크기를 평가하였다.
- [0221] 그 결과, 미처리 NMC-613의 평균 결정 크기가 PVP로 코팅된 다른 샘플들의 경우보다 더 많이 작아진 것으로 밝혀졌다(도 8d 및 표 3).
- [0222] [표 3] 사이클링 전 및 300 사이클 후의 (003) 피크로부터 확보한 FWHM 및 결정 크기 값

|      | FWHM    |            | Crystalline size (Å) |            |
|------|---------|------------|----------------------|------------|
|      | Initial | 300 cycles | Initial              | 300 cycles |
| Bare | 0.0171  | 0.0186     | 671                  | 617        |
| PVP1 | 0.0170  | 0.0178     | 674                  | 644        |
| PVP2 | 0.0169  | 0.0174     | 680                  | 660        |

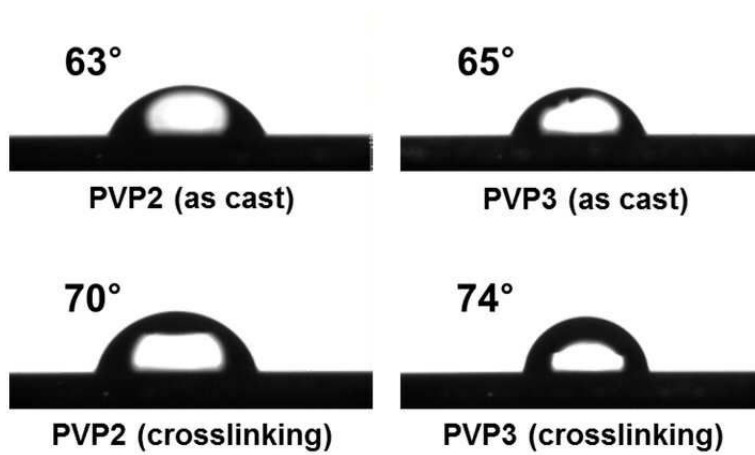
- [0223]
- [0224] 단사정계 상(Phase)의 형성에 기인한 비가역적인 구조 변화는 원래 NCM-613 구조의 장거리 정렬을 방해하여 결정립 크기를 작게 만들 수 있다.
- [0225] 도 8d에서 나타난 미처리 NMC-613의 표면 변화는 사이클링 후 결정 구조의 분해에 의해 발생한 것으로 여겨진다.
- [0226] 반면, 전극의 PVP 코팅에 의해 이러한 결함 메커니즘은 크게 완화되었다.
- [0227] 코팅량 증가에 따라 전극 샘플에서 더 큰 결정 크기가 얻어진 점은 PVP 코팅의 긍정적인 역할을 뒷받침하는 또 다른 증거가 된다.
- [0229] (9) 속도 특성 평가 결과
- [0230] EV 전력원으로서 필수적 요구조건인 속도 특성을 평가하기 위해, 0.1 C의 동일한 충전 전류 조건에서 방전 전류 조건을 조절하였다.
- [0231] 도 9a에서 보듯이, 사이클링 전 모든 샘플에서 확보된 방전 용량은 0.1, 0.2, 0.5 및 1 C의 상대적으로 낮은 전류 조건 하에서 거의 동일하였으나, 2 C 이상에서 순수한 전극이 코팅된 샘플보다 더 높은 방전 용량을 나타내었다.
- [0232] 그러나, 300회의 사이클링 후, 모든 실험된 전류 조건에서 코팅된 샘플의 방전 용량이 순수한 샘플의 경우보다 훨씬 더 높았다.
- [0233] 또한, 사이클링 후 코팅된 샘플의 속도 특성이 개선된 점은 전극 상의 PVP 코팅에 의해 비가역적인 결정 구조 변화에 따른 문제점이 크게 완화되었음을 의미한다.
- [0235] **결과 검토**
- [0236] 본 발명에서는 다양한 농도의 PVP 코팅에 의해 NCM-613 전극의 표면을 개질하여 표면 상태를 변화시켰다.
- [0237] 본 발명에 따른 조립이 완료된 전극의 사후적 표면 코팅에 의해 셀의 성능이 크게 개선되었으며, 최상의 전기화학적 성능을 위한 최적의 코팅 조건은 5 %였다.
- [0238] 사이클링의 초기 단계에서는 PVP 코팅이 리튬 이온 수송에 대해 저항으로 작용하였으나, 장기간 사이클링 후 PVP는 결정 변화 및 전해질 분해에 기인한 표면 분극의 완화에 긍정적인 역할을 하였다.
- [0239] 본 발명에 따른 PVP 고분자에 의한 전극의 후-처리는 전극 제작 과정을 방해함이 없이 수행되는바, 전지의 실제 제작에 매우 유리하게 적용될 수 있을 것이다.

도면

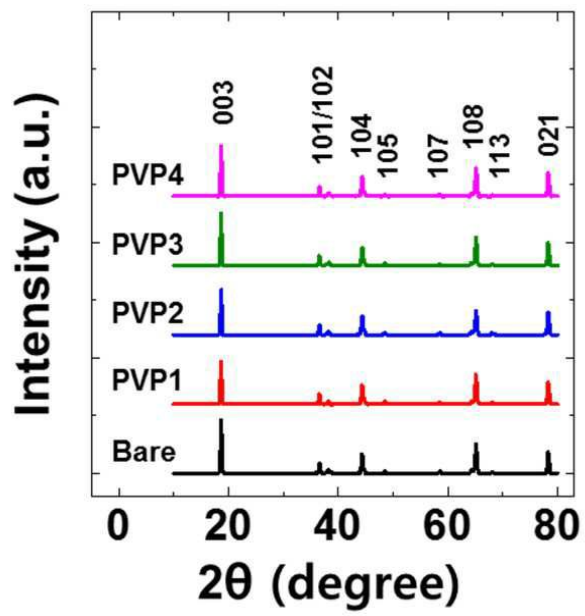
도면1



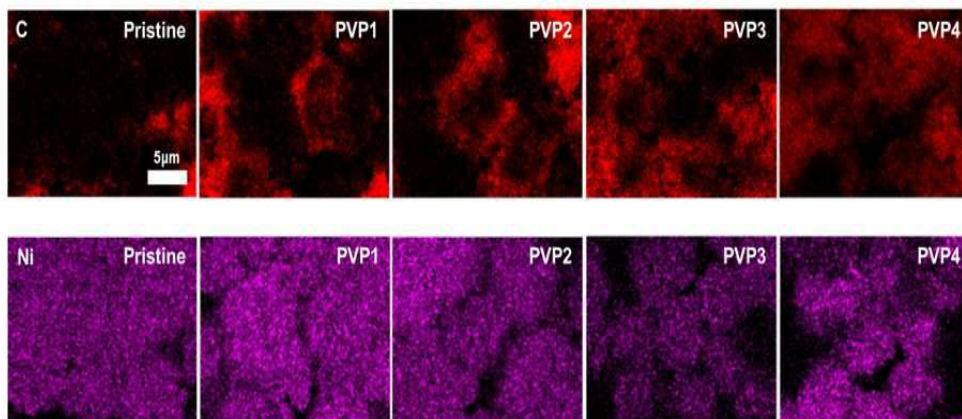
도면2



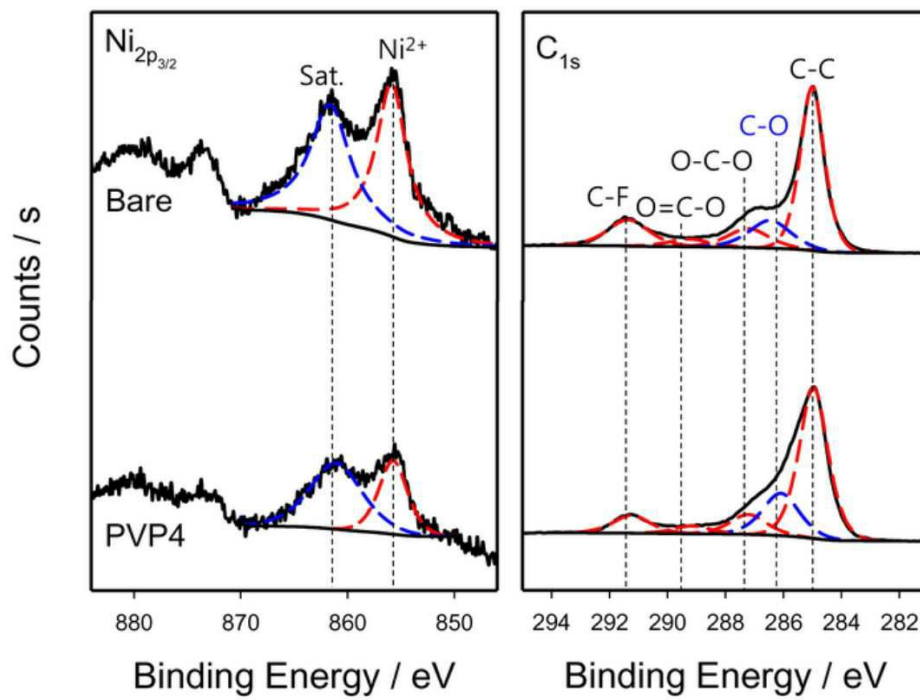
도면3



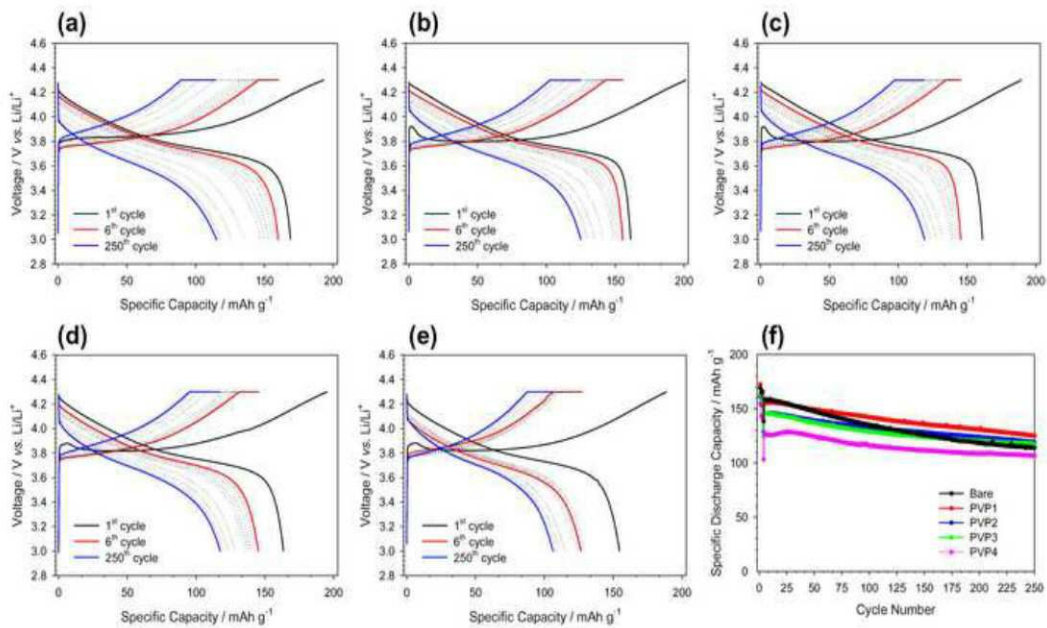
도면4



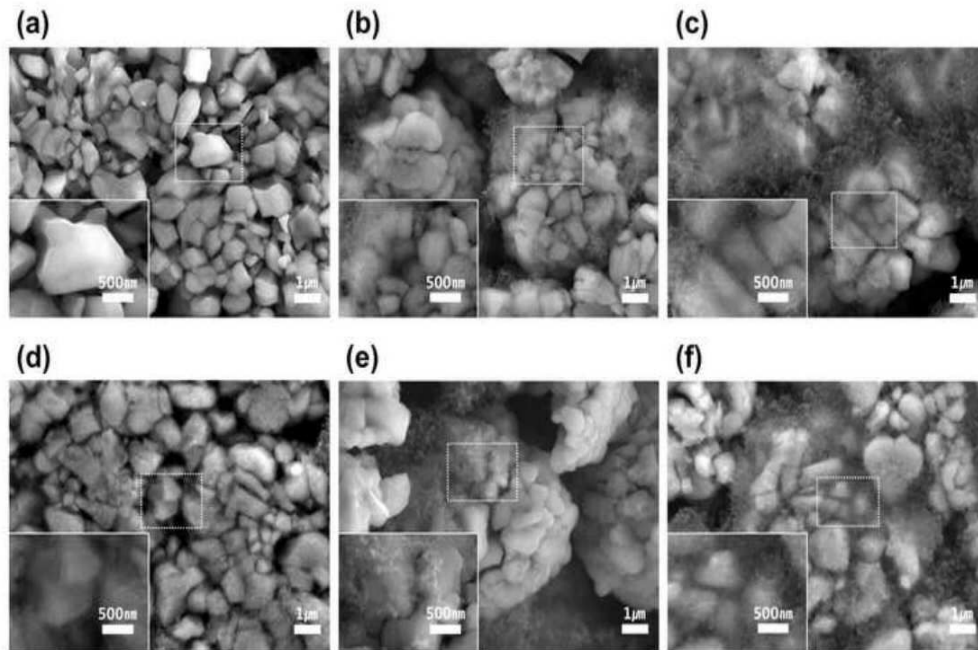
도면5



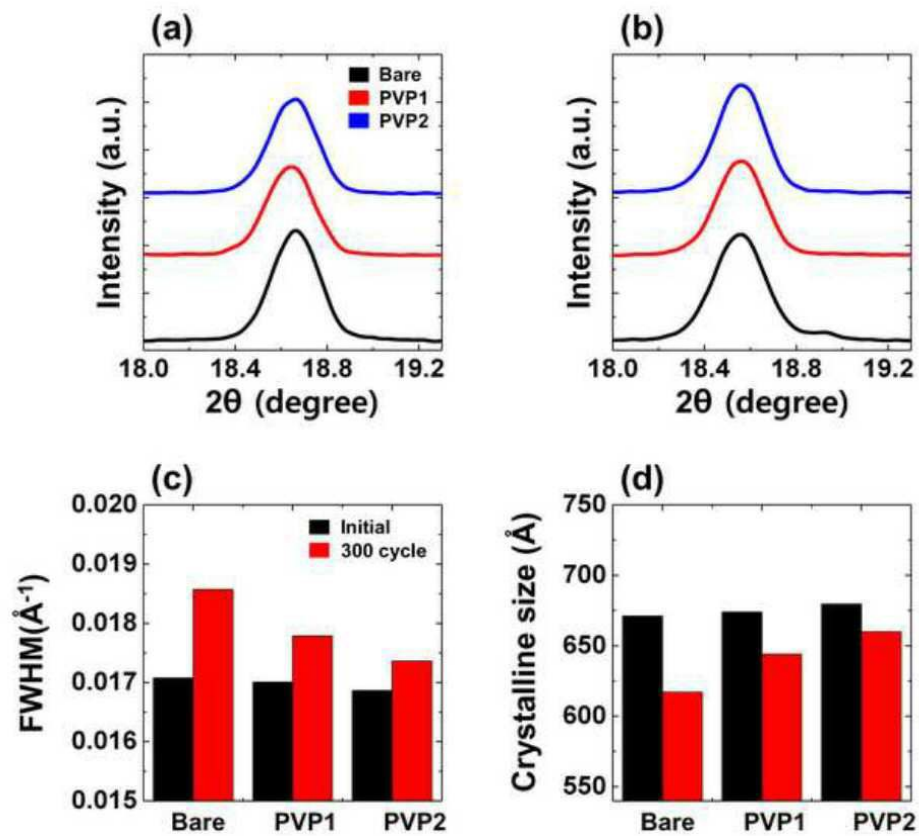
도면6



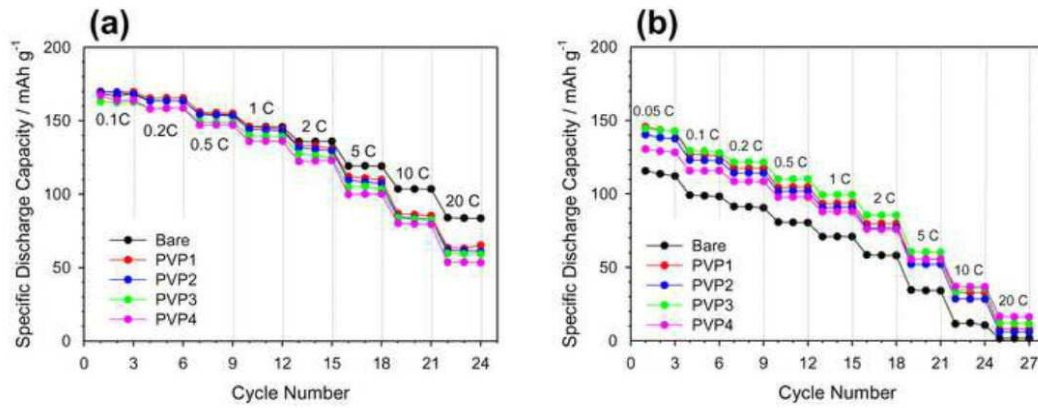
도면7



도면8



도면9



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 15

【변경전】

제1항에 있어서,

【변경후】

제5항에 있어서,