(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0149478
(43) 공개일자 2023년10월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *B05B 5/025* (2006.01)
B05B 5/03 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/362 (2013.01)
B05B 5/0255 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0048737
(22) 출원일자 2022년04월20일
심사청구일자 2022년04월20일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
정지원
세종특별자치시 아름동 달빛로 211 1015동 401호
김일규
울산광역시 남구 번영로 104번길 13 401호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

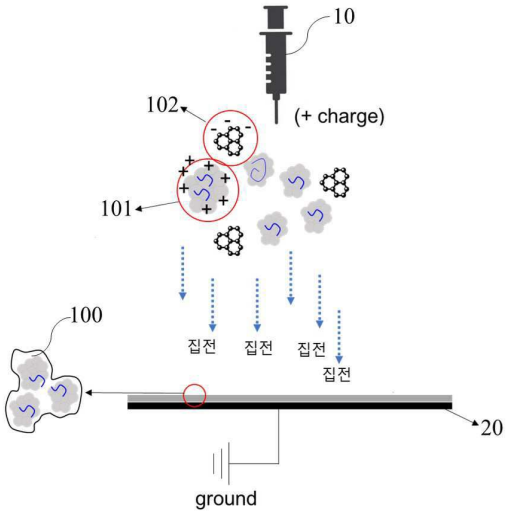
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **정전분사를 이용한 양극 활물질 복합체의 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 양극 활물질 복합체**

(57) 요 약

본 발명은 정전분사를 이용한 양극 활물질 복합체의 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 양극 활물질에 관한 것으로, 보다 구체적으로는, 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재가 분산된 용액을 제조하는 단계; 및 상기 용액을 정전분사하여 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재를 포함하는 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 양극 활물질에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B05B 5/032 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자
김나영
울산광역시 남구 대학로21번길 25, 협성벽산아파트 311호
공영민
울산광역시 남구 테크노산업로55번길 12, 울산대학교 첨단소재공학부 S01-330
김주형
경상남도 진주시 진주대로 501 경상국립대학교 402동 108호

권원종
대전광역시 유성구 엑스포로 448 엑스포아파트 102동 1502호
변찬
울산광역시 남구 문수로409번길 23, 문수로아이파크 209동 104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345341781
과제번호	2021RIS-003
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(울산경남지역혁신플랫폼)경상국립대학교
연구기간	2021.11.01 ~ 2022.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재가 분산된 용액을 제조하는 단계; 및

상기 용액을 정전분사하여 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재를 포함하는 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 복합체는 상기 양극 활물질 입자의 응집체 및 상기 응집체의 표면에 형성된 탄소계 도전재를 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계는,

상기 용액이 담긴 시린지에 10kV 내지 20kV의 고전압을 인가하여 상기 용액을 정전분사하는 단계; 및

상기 정전분사로 형성된 양극 활물질 복합체가 접지되어 있는 집전체에 집전하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 입자는 리튬코발트계 산화물($LiCoO_2$), 리튬니켈계 산화물($LiNiO_2$), 리튬망간계 산화물($LiMn_2O_4$), 리튬니켈코발트망간계 산화물($LiNiCoMnO_2$), 리튬니켈코발트망간계 산화물(NCM), 및 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물(NCA)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소계 도전재는 카본블랙(carbon black, CB), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 산화그래핀(graphene oxide, GO), 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide, rGO) 및 그래핀(Graphene) 중 1종 이상을 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소계 도전재는 음의 전하를 띄는 작용기를 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 복합체의 제조방법은

상기 제조된 양극 활물질 복합체를 열처리하는 단계;를 더 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 탄소계 도전재는 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비 0.1 내지 30 중량%로 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 용액은 고분자 바인더 물질을 더 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고분자 바인더 물질은 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비 1중량% 내지 10중량%로 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 입자의 평균 입경은 100 ㎚ 내지 10 ㎛인, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질 입자의 응집체의 평균 입경은 200 ㎚ 내지 15 ㎛인, 양극 활물질 복합체의 제조방법.

청구항 13

제1항의 제조방법으로 제조된 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및

집전체 상에 상기 양극 슬러리를 도포하는 단계;를 포함하는, 양극의 제조방법.

청구항 14

제1항의 제조방법으로 제조된 양극 활물질 복합체.

청구항 15

제14항의 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극 형성용 조성물.

청구항 16

제14항의 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극;

전해질; 및

음극;을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 정전분사를 이용한 양극 활물질 복합체의 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 양극 활물질 복합체에 관한 것이다.

[0002]

배 경 기 술

[0003] 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라, 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등이 눈부신 발전을 거듭함에 따라, 이들 휴대용 전자통신 기기들을 구동할 수 있는 동력원으로서 리튬이차전지의 수요가 나날이 증가하고 있다. 특히 친환경 동력원으로서 전기자동차, 무정전 전원장치, 전동공구 및 인공위성 등의 응용과 관련하여 국내는 물론 일본, 유럽 및 미국 등지에서 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

[0004] 더욱이, 최근 리튬이차전지의 상용화가 확대되면서 리튬이차전지의 고출력, 고안정성, 긴 수명의 특성이 요구가 되고 있다.

[0005] 한편, 양극 활물질은 이차전지의 용량, 전압, 출력 성능 등을 좌우하는 이차전지의 핵심적인 물질로서, 양극 활물질로서 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$)이 주로 사용되고 현재는 다른 층상 양극 소재로서 리튬 니켈산화물($Li(Ni-Co-Al)O_2$)리튬 복합금속 산화물($Li(Ni-Co-Mn)O_2$) 등도 사용되고 있으며, 그 외에도 저가격 고안정성의 스피넬형 리튬 망간 산화물($LiMn_2O_4$) 및 올리빈형 인산철 리튬 화합물($LiFePO_4$)도 주목을 받고 있으나 전반적인 성능이 우수한 양극 활물질을 사용하더라도 도전성이 낮은 경우 이차전지의 레이트 특성 및 사이클 특성이 낮아 산업상 이용하기 어려운 경우가 있다. 더욱이, 최근에 많은 관심을 받고 있는 전기 자동차 및 하이브리드 전기 자동차 등에 사용되는 이차전지는 높은 레이트 특성, 사이클 특성, 및 출력 특성을 요하기 때문에, 이차전지의 도전성, 특히, 양극의 도전성을 향상시키는 것이 필요하다.

[0006] 이와 관련된 종래의 기술로 대한민국 등록특허 제10-2094483호에서는 양극 활물질 입자들 사이의 공극에 위치하며 양극 활물질 입자들 사이의 도전성을 향상시키는 구형 또는 유사 구형의 제 1 도전재; 양극 활물질 입자의 표면에 위치하며 양극 활물질 입자 표면의 도전성을 향상시키는 선형 또는 관형(tubular)의 제 2 도전재; 및 바인더;를 포함하고 있는 이차전지용 양극 합제를 개시한 바 있다.

[0007] 하지만 종래의 경우 양극 활물질의 도전성 향상을 위해 양극 활물질 및 도전재를 용매상에서 혼합하는 공정을 수행하지만 도전재의 분산성이 낮아 도전재의 함량이 높아질수록, 불균일한 성분 및 특성을 나타내는 물질이 제조되는 단점이 있다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 상기 문제를 해결하기 위하여 양극 활물질을 포함하는 양극 조성물에 대해 연구 결과, 양극 활물질 및 도전재를 포함하는 용액을 정전분사하여 양극 활물질 복합체를 제조함으로써 양극 활물질 표면에 도전재를 균일하게 형성할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2094483호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 일 측면에서의 목적은

[0013] 정전분사를 이용한 양극 활물질 복합체의 제조방법 및 이의 제조방법으로 제조된 양극 활물질을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0016] 일 측면에서는,

[0017] 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재가 분산된 용액을 제조하는 단계; 및

[0018] 상기 용액을 정전분사하여 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재를 포함하는 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법이 제공된다.

[0020] 상기 제조방법으로 제조된 양극 활물질 복합체는 상기 양극 활물질 입자의 응집체 및 상기 응집체의 표면에 형성된 탄소계 도전재를 포함한다.

[0022] 상기 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계는,

[0023] 상기 용액이 담긴 시린지에 10kV 내지 20kV의 고전압을 인가하여 상기 용액을 정전분사하는 단계; 및

[0024] 상기 정전분사로 형성된 양극 활물질 복합체가 접지되어 있는 집전체에 집전하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0026] 상기 양극 활물질 입자는 리튬코발트계 산화물($LiCoO_2$), 리튬니켈계 산화물($LiNiO_2$), 리튬망간계 산화물($LiMn_2O_4$), 리튬니켈코발트망간계 산화물($LiNiCoMnO_2$), 리튬니켈코발트망간계 산화물(NCM), 및 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물(NCA)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0028] 상기 탄소계 도전재는 카본블랙(carbon black, CB), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 산화그래핀(graphene oxide, GO), 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide, rGO) 및 그래핀(Graphene) 중 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 음의 전하를 띄는 작용기를 포함할 수 있다.

[0030] 한편, 상기 양극 활물질 복합체의 제조방법은 상기 제조된 양극 활물질 복합체를 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0032] 상기 탄소계 도전재는 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비 0.1 내지 30 중량%로 포함할 수 있다.

[0034] 상기 용액은 상기 고분자 바인더 물질을 더 포함할 수 있다.

[0035] 이때, 상기 고분자 바인더 물질은 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비_1중량% 내지 10중량%로 포함할 수 있다.

[0037] 상기 양극 활물질 입자의 평균 입경은 100 nm 내지 10㎛이고, 상기 양극 활물질 입자의 응집체의 평균 입경은 200 nm 내지 15㎛일 수 있다.

[0039] 한편, 다른 일 측면에서는

[0040] 상기 제조방법으로 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및

[0041] 집전체 상에 상기 양극 슬러리를 도포하는 단계;를 포함하는, 양극 제조방법이 제공된다.

[0043] 또 다른 일 측면에서는,

[0044] 상기 제조방법으로 제조된 양극 활물질 복합체가 제공된다.

[0046] 또 다른 일 측면에서는,

[0047] 상기 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극 형성용 조성물이 제공된다.

[0049] 또 다른 일 측면에서는,

[0050] 상기 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극;

[0051] 전해질; 및

[0052] 음극;을 포함하는, 리튬 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0054] 본 발명의 양극 활물질 복합체의 제조방법은 양극 활물질에 도전재가 균일하게 분산된 형태의 양극 활물질 복합체를 제조할 수 있으며, 상기 제조된 양극 활물질 복합체를 통해 이차전지의 충방전 속도 특성을 포함하는 전지 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[0056] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1은 일 실시 예에 따라 정전분사를 수행하여 양극 활물질 복합체를 제조하는 과정을 나타낸 모식도이고,

도 2는 일 실시 예에 따라 제조된 양극 활물질 복합체를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진을 나타내고,

도 3은 일 실시 예에 따라 제조된 양극 활물질 복합체를 포함하는 전지의 배터리 성능을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0059] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하에서 설명하는 실시 예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시 예는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다. 또한, 유사한 기능 및 작용을 하는 부분에 대해서는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부호를 사용한다. 덧붙여, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0061] 일 측면에서는,

[0062] 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재가 분산된 용액을 제조하는 단계; 및

[0063] 상기 용액을 정전분사하여 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재를 포함하는 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계;를 포함하는, 양극 활물질 복합체의 제조방법이 제공된다.

[0065] 이하, 일 실시 예에 따른 양극 활물질 복합체의 제조방법을 도면을 참조하여 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0067] 일 실시 예에 따른 양극 활물질 복합체의 제조방법은 이차 전지의 양극에 사용되는 양극 활물질의 도전성을 향상시키기 위하여 양극 활물질에 탄소계 도전재가 균일하게 분산된 형태, 보다 구체적으로는 양극 활물질의 표면에 탄소계 도전재가 코팅된 형태의 양극 활물질 복합체를 제조하는 방법이다.

[0069] 이때 상기 양극 활물질은 이차전지 양극에 사용되는 다양한 양극 활물질이 사용될 수 있으나 바람직하게는 리튬계 금속산화물로서, 리튬코발트계 산화물($LiCoO_2$), 리튬니켈계 산화물($LiNiO_2$), 리튬망간계 산화물($LiMn_2O_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$), 리튤니켈코발트망간계 산화물($LiNi_xCo_yMn_zO_2$)(NCM,x+y+z=1), 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물($LiNi_xCo_yAl_zO_2$)(NCA,x+y+z=1), 리튬인산철계($LiFePO_4$) 산화물, 리튬-과잉 산화물(Li-rich cathodes), 비정질 암염계(cation-disordered rocksalt type) 산화물과 플루오린화물 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0071] 또한, 상기 양극 활물질 입자는 평균 입경이 100 nm 내지 10㎛일 수 있다.

[0073] 또한, 상기 탄소계 도전재는 이차전지 양극의 제조에 사용되는 다양한 탄소계 도전재가 사용될 수 있으나 바람직하게는 카본블랙(carbon black, CB), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 산화그래핀(graphene oxide, GO), 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide, rGO) 및 그래핀(Graphene) 중 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 정전분사 시 양전하로 하전되는 양극 활물질 입자의 응집체의 표면에 정전기적 인력에 의해 결착되도록, 음전하를 띠는 작용기를 포함하는 탄소계 도전재가 사용될 수 있다.

[0075] 일 실시 예에 따른 양극 활물질 복합체의 제조방법은 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재가 분산된 용액을 제조하는 단계를 포함한다.

[0077] 상기 단계는 정전분사를 위한 용액을 제조하는 단계로서, 상기 용액은 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재가 균일하게 분산된 용액인 것이 바람직하다.

[0078] 이에 상기 단계는 양극 활물질 수계 용매 또는 유계 용매 내에 입자 및 탄소계 도전재를 첨가하고 혼합하는 단계를 포함할 수 있으며, 균일 혼합을 위해 바람직하게는 초음파 혼합기 또는 볼 밀링기 등의 혼합 장치를 이용

하여 혼합을 수행할 수 있다.

[0080] 이때 상기 탄소계 도전재는 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비 0.1 내지 30 중량%로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 20중량일 수 있다.

[0081] 이는 제조되는 양극 활물질 복합체의 도전성을 향상시키되, 양극으로서의 용량 특성을 저하시키지 않도록 하기 위한 것으로, 만약, 상기 탄소계 도전재가 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비 0.1 중량% 미만 포함할 경우, 도전성 향상에 의해 전극의 속도 특성을 향상시키는 효과가 미비할 수 있어, 0.1중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상 함유할 수 있고, 상기 탄소계 도전재가 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비 30 중량%을 초과하여 포함할 경우, 전지 용량 특성이 저하되는 문제가 발생될 수 있어 30중량% 이하, 바람직하게는 20중량% 이하로 포함할 수 있다.

[0083] 한편, 상기 용액은 고분자 바인더 물질을 더 포함할 수 있다.

[0084] 상기 고분자 바인더 물질을 통해 정전분사 시 양극 활물질 입자가 보다 더 잘 응집되도록 유도할 수 있다.

[0085] 이때 상기 고분자 바인더 물질은 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 나이트릴부타디엔러버(nitrile butadiene rubber, NBR), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리프로필렌옥사이드(polypropyleneoxide), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리비닐리덴카보네이트(polyvinylidenecarbonate), 폴리비닐피롤리디논(polyvinyl pyrrolidinone), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 셀룰로오스 기반 생분해성 고분자(chitosan 및 chitin 등) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0087] 상기 고분자 바인더 물질은 상기 양극 활물질 입자의 중량 대비 1중량% 내지 10중량%로 포함할 수 있다.

[0088] 만약, 상기 고분자 바인더 물질을 1중량% 미만으로 포함할 경우, 상기 고분자 바인더 물질에 의해 상기 양극 활물질 입자의 응집을 유도하는 효과가 미비할 수 있고, 10중량%를 초과하는 양으로 포함할 경우, 전기 분사 공정에서 응집체가 입자 형태가 아닌 섬유 형태의 복합체가 제조되어 접착을 저하시키는 문제가 발생할 수 있다.

[0090] 또한, 상기 용액은 용매로서, 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재를 분산할 수 있는 다양한 수계 용매 또는 유기계 용매를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 극성 유기 용매가 사용될 수 있으며, 이를 통해 정전분사시 분사 과정에서 용매가 쉽게 휘발해, 양극 활물질 입자들이 전기장 하에서 응집을 유도할 수 있다.

[0092] 일례로, 상기 용매는 에탄올, 메탄올, 프로판올, 부탄올, IPA(이소프로필알콜), 디메틸포름아마이드(dimethylformamide; DMF), 아세톤, 데트라하이드로퓨란, 톨루엔, 물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종일 수 있다.

[0094] 일 실시 예에 따른 양극 활물질 복합체의 제조방법은 상기 용액을 정전분사하여 양극 활물질 입자 및 탄소계 도전재를 포함하는 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0096] 상기 단계는 정전분사를 통해 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계로서, 보다 구체적으로는 상기 양극 활물질 입자가 응집된 응집체 및 상기 응집체의 표면에 형성된 탄소계 도전재를 포함하는 양극 활물질 복합체를 제조하는 단계이다.

[0098] 도 1은 일 실시 예에 따른 정전분사 과정을 모식적으로 나타낸 도면이다.

[0099] 도 1을 참조하면 정전분사는 상기 용액이 주입되는 시린지(10), 정전분사된 양극 활물질 복합체(100)가 집전되는 집전체(20) 및 상기 시린지에 전압을 인가하는 전압 공급원(미도시)을 포함하는 정전분사 장치를 이용하여 수행될 수 있다.

[0100] 보다 구체적으로, 상기 양극활불질 복합체(100)를 제조하는 단계는,

[0101] 상기 용액이 담긴 시린지에 10kV이상, 바람직하게는 10kV 내지 20kV의 고전압을 인가하여 상기 용액을 정전분사하는 단계; 및

[0102] 상기 정전분사로 형성된 양극 활물질 복합체(100)가 접지되어 있는 집전체에 집전하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0104] 상기 정전분사 시 형성된 양극 활물질 복합체(100)는 시린지 및 집전체 사이의 정기장 하에서 가속되어 집전체 상에 집전된다.

[0105] 또한 상기 가속 과정에서 상기 용액 내 용매는 휘발되고, 상기 양극 활물질 입자는 서로 응집되어 양의 전하로 하전된 응집체(101)를 형성할 수 있다.

[0106] 상기 가속 과정에서 상기 양극 활물질 입자는 표면에너지를 줄이기 위해 또한 상기 용매의 휘발에 의해, 또한 상기 고분자 바인더 물질에 의해 서로 응집되어 응집체(101)를 형성한다.

[0107] 이때, 상기 양극 활물질 입자 응집체(101)는 평균 입경이 200nm 내지 15㎛인 구형일 수 있으나 상기 응집체의 형태 및 크기는 상기 전압의 크기 및 시린지 및 집전체 사이의 거리등에 따라 달라질 수 있다.

[0109] 또한, 상기 가속 과정에서 탄소계 도전재(102)는 서로 네트워크화되어 상기 양극 활물질 응집체(101)의 표면에 결착되어 상기 응집체(101)를 둘러싸거나 응집체(101)를 서로 연결시켜줄 수 있다.

[0110] 보다 구체적으로 상기 탄소계 도전재(102)는 정전분사시 용매의 휘발에 의해 상기 양극 활물질 응집체(101)의 표면에 결착될 수 있고, 또한 상기 탄소계 도전재(102)가 음의 전하를 띄는 작용기를 포함할 경우 상기 음의 전하에 의해 상기 양극 활물질 응집체(101)와의 전기적 인력에 의해 상기 양극 활물질 응집체(101)의 표면에 결착될 수 있다.

[0112] 일 실시 예에 따른 양극 활물질 복합체의 제조방법은 상기 제조된 양극 활물질 복합체를 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0113] 상기 열처리하는 단계는 상기 용액이 고분자 바인더를 포함할 경우, 고분자 바인더를 탄화시켜 제거하기 위해 수행될 수 있고, 또한 상기 탄소계 도전재로서 산화그래핀(GO)이 사용될 경우 상기 산화그래핀(GO)을 환원시키기 위해 수행될 수 있다.

[0114] 상기 열처리하는 단계는 비활성화 분위기 및 500℃ 내지 700℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 목적에 따라 열처리하는 온도 및 시간이 적절히 조절될 수 있다.

[0116] 일 실시 예에 따른 양극 활물질 복합체의 제조방법은 고분자 바인더 물질을 사용하여 양극 활물질 입자의 응집을 보다 잘 유도할 수 있으며, 상기 열처리 단계를 통해 상기 양극 활물질 복합체에 존재하는 바인더 물질을 제거할 수 있어, 양극 활물질 복합체의 전기전도도 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0118] 일 실시 예에 따른 양극 활물질 복합체의 제조방법은 상기 정전분사를 통해 단일 공정으로 양극 활물질 표면에 탄소계 도전재를 균일하게 형성할 수 있고, 이를 통해 양극 활물질의 열화를 방지하고, 상기 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 충방전 속도 특성을 포함하는 전지 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0120] 한편, 다른 일 측면에서는

[0121] 상기 제조방법으로 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및

[0122] 집전체 상에 상기 양극 슬러리를 도포하는 단계;를 포함하는, 양극 제조방법이 제공된다.

[0124] 이하, 일 실시 예에 따른 양극 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.

[0126] 일 실시 예에 따른 양극 제조방법은 상기 제조방법으로 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다.

[0128] 상기 양극 슬러리는 상기 양극 활물질 복합체 및 바인더 물질을 포함할 수 있고, 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0130] 이때, 상기 양극 활물질 복합체에 포함되는 도전재는 카본블랙(carbon black, CB), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 산화그래핀(graphene oxide, GO), 환원된 산화그래핀(reduced graphene oxide, rGO) 및 그래핀(Graphene) 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0132] 또한, 상기 바인더 물질은 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 나이트릴부타디엔러버(nitrile butadiene rubber, NBR), 폴리에틸렌글리콜(polyethyleneglycol), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리비닐클로라이드(polyvinylchloride), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리프로필렌옥사이드(polypropyleneoxide), 폴리디메틸실록산(polydimethylsiloxane), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리비닐리덴카보네이트(polyvinylidenecarbonate), 폴리비닐피롤리디논(polyvinyl pyrrolidinone), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene) 및 셀룰로오스 기반 생분해성 고분자(chitosan 및 chitin 등) 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0134] 일 실시 예에 따른 양극 제조방법은 집전체 상에 상기 양극 슬러리를 도포하는 단계를 포함한다.

[0135] 상기 집전체는 전극 집전체로 사용하는 종래의 다양한 물질이 사용될 수 있으며, 일례로 구리, 니켈, 스테인레스강, 티타늄, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용할 수 있다.

[0137] 상기 도포는 양극 슬러리를 집전체에 도포하는 종래의 다양한 방법이 수행될 수 있으며, 일례로 스프레이 공정으로 수행될 수 있다.

[0139] 또 다른 일 측면에서는,

[0140] 상기 제조방법으로 제조된 양극 활물질 복합체가 제공된다.

[0142] 이때 상기 양극 활물질 복합체는 양극 활물질 및 탄소계 도전재를 포함하되, 양극 활물질 응집체의 표면에 탄소계 도전재가 코팅된 형태로서 상기 양극 활물질 중량에 대하여 탄소계 도전재를 0.1 내지 30 중량% 포함할 수 있다.

[0144] 또 다른 일 측면에서는,

[0145] 상기 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극 형성용 조성물이 제공된다.

[0147] 상기 양극 형성용 조성물은 상기 양극 활물질 복합체 및 바인더 물질을 포함할 수 있고, 도전재를 더 포함할 수 있으며, 전술한 바인더 물질 및 도전재 물질을 포함할 수 있다.

[0149] 또 다른 일 측면에서는,

[0150] 상기 양극 활물질 복합체를 포함하는 양극;

[0151] 전해질; 및

[0152] 음극;을 포함하는, 리튬 이차전지가 제공된다.

[0154] 이때 상기 전해질은 액체 전해질 또는 고체 전해질을 포함할 수 있고, 상기 음극은 이차전지에 사용되는 음극으로서 음극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극 슬러리를 집전체에 도포하여 제조된 것일 수 있다.

[0155] 이때 상기 음극활물질은 리튬 이차전지에 사용되는 다양한 물질을 포함할 수 있으며 일예로, 소프트 카본, 하드 카본, 인조 흑연, 천연 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 그래핀, 플러렌, 활성탄 및 메조 카본 마이크로비드 중에서 선택된 어느 하나의 카본; Si, Sn, Li, Al, Ag, Bi, In, Ge, Pb, Pt, Ti, Zn, Mg, Cd, Ce, Cu, Co, Ni 및 Fe 중에서 선택된 어느 하나의 금속(Me); 상기 금속(Me) 중 2종 이상을 포함하는 합금; 및 상기 금속(Me) 중 1종 이상의 산화물(MeOx); 중에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0157] 이하, 실시 예 및 실험 예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0158] 단, 하기 실시 예 및 실험 예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시 예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0160] <실시 예 1> 양극 활물질 복합체 제조(NCM/GO 1wt%)

[0161] 단계 1: 양극 활물질로서 10㎛ 크기의 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811) 입자를 준비하고, N,N-디메틸포름아마이드(DMF)에 탄소계 도전재인 산화그래핀(Graphene Oxide, GO)이 0.5wt%로 분산되어 있는 산화그래핀 용액(Graphene Oxide solution in DMF(0.5wt%); STANDARD GRAPHENE)을 준비하고, 바인더로서 플루오르화 폴리비닐리덴(PVdF, Mw~534,000)을 준비하였다.

[0162] 용액 내 상기 양극 활물질 NCM 0.4g을 첨가하고 산화그래핀(GO)의 양을 활물질 대비 1wt%로 첨가하였다. 또한 PVdF를 양극 활물질 대비 4wt%로 첨가하였다.

[0163] 양극 활물질과 GO가 용액 내에서 잘 분산될 수 있도록 5분동안 팁 소니케이션(Tip sonication) 처리하였으며, 이때 온도가 상승하는 것을 방지하기 위해 얼음팩 위에서 소니케이션을 수행하여 액상 슬러리를 제조하였다.

[0164] 단계 2: 정전분사(electrospray)를 수행하기 위해 상기 제조된 액상 슬러리를 시린지(syringe)에 옮긴 후, 23G의 금속 니들을 시린지에 장착하여 분당 9㎕ 속도의 일정한 유량으로 유출되도록 설정하였다. 콜렉터(Collector)는 평평한 스테인리스 판을 이용하고 접지시켰으며, 니들과 스테인리스판 사이의 거리는 8.5cm로 설정하였다. 외부 직류전원장치를 통해 상기 금속 니들에 15kV의 전압을 공급해 정전분사를 수행하여, 스테인리스판상에 GO가 코팅된 NCM 양극 활물질 복합체 분말을 수득하였다.

[0165] 단계 3: 상기 분말에 코팅된 GO를 rGO로 환원시키기 위해 상기 수득된 분말을 채취하여 알루미나(Al_2O_3) 도가니에 담고 전기 퍼니스에서 아르곤 분위기에서 열처리를 수행하였다. 이때 분당 5℃로 승온하고 약 550℃에서 4시간 동안 열처리하였다.

[0167] <실시 예 2> 양극 활물질 복합체 제조(NCM/GO 1.5wt%)

[0168] 상기 실시 예 1의 단계 1에서, 산화그래핀(GO)의 양을 활물질 대비 1.5wt%로 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외

하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, 양극복합체를 제조하였다.

[0170] <실시 예 3> 양극 활물질 복합체 제조(NCM/GO 2wt%)

[0171] 상기 실시 예 1의 단계 1에서, 산화그래핀(GO)의 양을 활물질 대비 2wt%로 첨가하는 것으로 달리한 것을 제외하고 실시 예 1과 동일한 방법을 수행하여, 양극복합체를 제조하였다.

[0173] <실시 예 4> 양극 활물질 복합체 제조($LiFePO_4$/CNT)

[0174] 단계 1: 양극 활물질로서 400nm 크기의 $LiFePO_4$(LFP) 입자를 준비하고, N,N-디메틸포름아마이드(DMF) 용매, 탄소계 도전재인 CNT, 바인더인 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN)을 준비하였다.

[0175] DMF 2ml에 PAN 0.005g을 넣고 12시간 교반하여 완전히 녹인 용액에 상기 LFP 0.1g 및 CNT 0.001g을 첨가하였다.

[0176] 이후 양극 활물질과 CNT가 용액 내에서 잘 분산될 수 있도록 5분동안 팁 소니케이션(Tip sonication) 처리하였으며, 이때 온도가 상승하는 것을 방지하기 위해 얼음팩 위에서 소니케이션을 수행하여 액상 슬러리를 제조하였다.

[0177] 단계 2: 정전분사(electrospray)를 수행하기 위해 상기 제조된 액상 슬러리를 시린지(syringe)에 옮긴 후, 25G의 금속 니들을 시린지에 장착하여 분당 16μL 속도의 일정한 유량으로 유출되도록 설정하였다. 콜렉터(Collector)는 평평한 스테인리스 판을 이용하고 접지시켰으며, 니들과 스테인리스판 사이의 거리는 9cm로 설정하였다. 외부 직류전원장치를 통해 상기 금속 니들에 16kV의 전압을 공급해 정전분사를 수행하여, 스테인리스판상에 CNT가 코팅된 LFP 양극 활물질 복합체 분말을 수득하였다.

[0179] <실시 예 5>

[0180] 실시 예 4에서, 단계 2 이후, 아래의 단계 3을 수행하는 것을 달리한 것을 제외하고 실시 예 4와 동일한 방법을 수행하여 양극활물질 복합체를 제조하였다.

[0181] 단계 3: 바인더로 사용한 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN)을 탄화시키기 위해 상기 단계 2에서 수득된 분말을 채취하여 알루미나(Al_2O_3) 도가니에 담고 전기 퍼니스에서 아르곤 분위기에서 열처리를 수행하였다. 이때 분당 5℃로 승온하고 약 550℃에서 4시간 동안 열처리하였다.

[0183] <비교 예 1>

[0184] 단계 1: 양극 활물질로서 400nm 크기의 $LiFePO_4$(LFP) 입자를 준비하고, N,N-디메틸포름아마이드(DMF) 용매, 탄소계 도전재인 CNT, 바인더인 폴리아크릴로나이트릴(Polyacrylonitrile, PAN)을 준비하였다.

[0185] DMF 2ml에 PAN 0.005g을 넣고 12시간 교반하여 완전히 녹인 용액에 상기 LFP 0.1g 및 CNT 0.001g을 첨가하였다.

[0186] 이후 양극 활물질과 CNT가 용액 내에서 잘 분산될 수 있도록 5분동안 팁 소니케이션(Tip sonication) 처리하였으며, 이때 온도가 상승하는 것을 방지하기 위해 얼음팩 위에서 소니케이션을 수행하여 액상 슬러리를 제조하였다.

[0188] <실험 예 1>

[0189] 실시 예에 따라 제조된 양극 활물질 복합체를 확인하기 위하여, 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 실시 예 1에서 제조한 양극 활물질 복합체를 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0190] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시 예 1에 의해 양극 활물질 응집체(NCM811) 표면에 rGO가 코팅되어 있는 형태의

양극 활물질 복합체가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0192] <실험 예 2> 전극 성능 평가

[0193] 실시 예 및 비교 예에 따라 제조된 양극 활물질 복합체의 전극 성능을 확인하기 위하여 이하의 방법으로 2032 코인 셀을 제조하여 전극성능을 평가하였다.

[0194] (2032 코인 셀 제조)

[0195] 아래의 코인셀은 습도 0.1ppm 이하, 산소 농도 0.5ppm 이하의 분위기가 유지되는 글로브 박스 내에서 제조되었다.

[0196] 구체적으로, 상기 실시 예 4, 실시 예 5 및 비교 예 1에서 제조한 양극 활물질 복합체 각각을 포함하는 양극을 제조하였다.

[0197] 상기 양극은 카본블랙 및 PVdF를 추가하여 활물질(LFP)/도전재(CNT+carbon black)/바인더(PVdF)의 중량비가 8:1:1이 되도록 N,N-디메틸포름아마이드(DMF) 용매에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하고 Cu 집전체상에 상기 양극 슬러리를 도포하고 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.

[0198] 상기 코인셀은 음극으로 Li 금속 호일을 사용하고 전해액으로 1.2 M LiPF6 in EC:EMC = 3:7(v/v) + VC(2wt%)을 사용하였다.

[0200] 상기 제조된 코인셀은 상온(25℃)으로 유지되는 저온배양기 내에 설치하고, 배터리 사이클러를 사용하여 일정한 정전류 하에서 충방전 평가를 실시하여 0.1C(1C=170 mAh/g)에서의 초기 충방전 결과를 얻었으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0201] 도 3에 나타난 바와 같이, 정전분사를 수행하지 않고, 단순 혼합하여 양극활물질 복합체를 제조한 비교 예 1 대비 정전분사를 수행한 실시 예 4 및 5의 경우, 충방전 특성이 우수함을 확인할 수 있으며, 정전분사 후 열처리를 수행한 실시 예 5의 양극복합체를 사용한 경우, 충방전 특성이 가장 우수함을 확인할 수 있다. 이는, 바인더 물질로 사용된 PAN이 열처리로 인해 탄소가되어 도전재로서 작용하여 양극활물질의 충방전 특성을 향상시킨 것으로 예측된다.

[0202] 상기 결과로부터 정전분사를 통해 양극 활물질에 도전재가 균일하게 분산된 형태의 양극 활물질 복합체를 제조함으로써 상기 양극 활물질 복합체를 포함하는 이차전지의 충방전 속도 특성을 향상시킬 수 있으며, 상기 양극 활물질 복합체가 PAN등의 고분자 바인더를 포함하는 경우, 정전분사 후 열처리를 수행함으로써, 이차전지의 충방전 속도 특성을 보다 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

[0203]

부호의 설명

[0204] 10: 시린지

20: 집전체

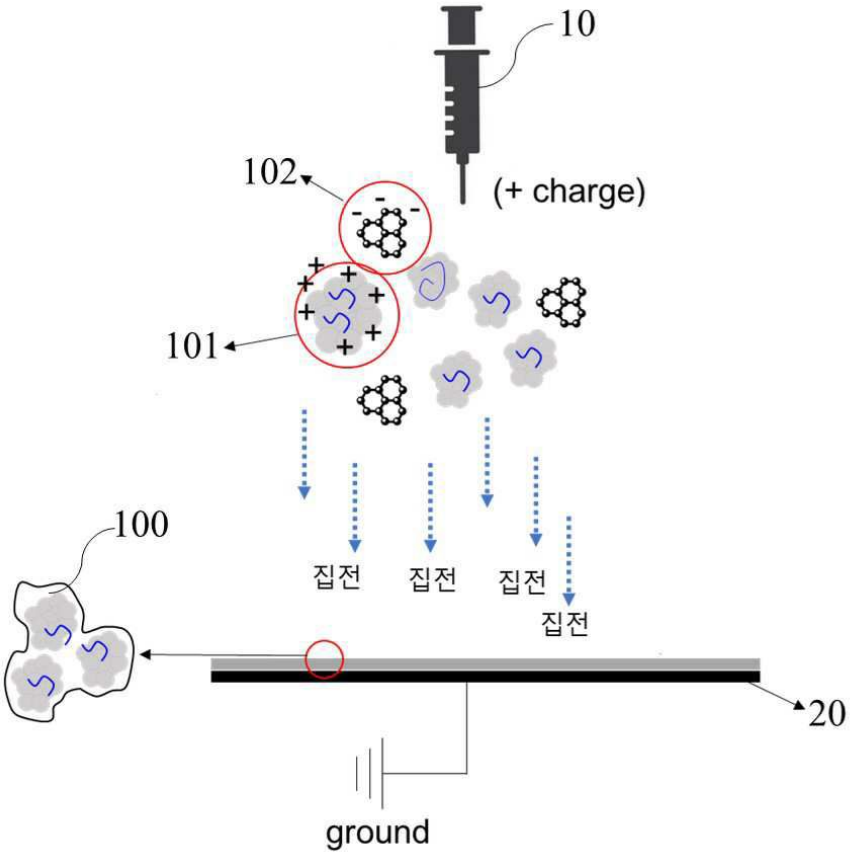
100: 양극활물질 복합체

101: 양극활물질 입자의 응집체

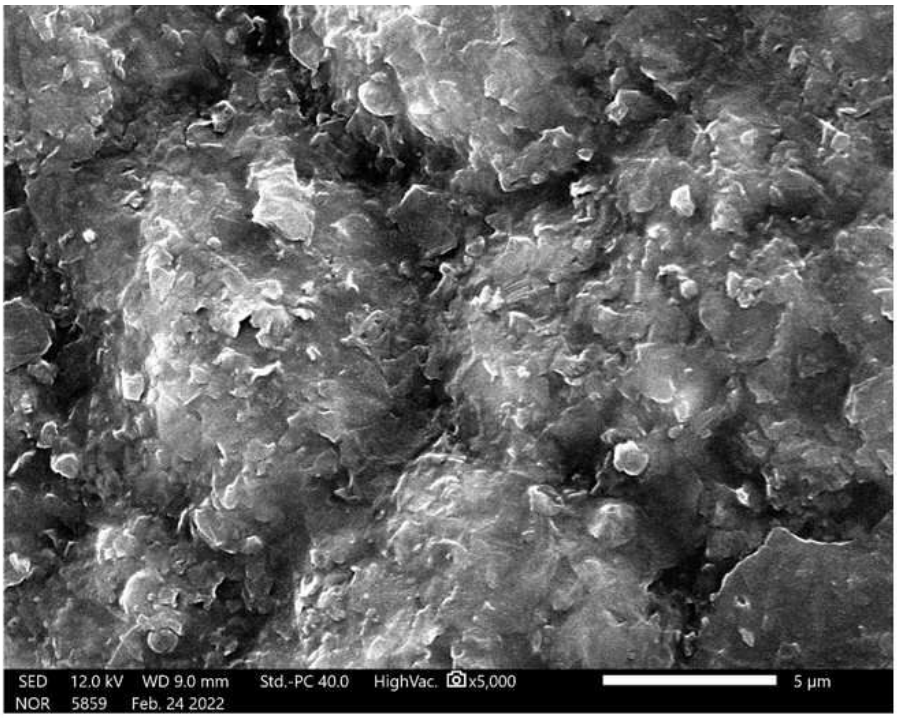
102: 탄소계 도전재

도면

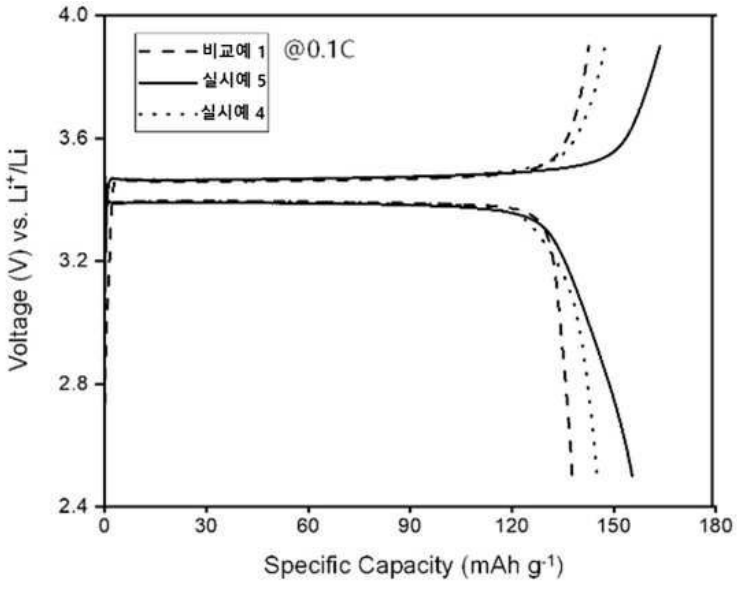
도면1



도면2


SED 12.0 kV WD 9.0 mm Std.-PC 40.0 HighVac. x5,000 5 μm
NOR 5859 Feb. 24 2022

도면3


비교예 1
실시예 5
실시예 4
@0.1C
Voltage (V) vs. Li+/Li
Specific Capacity (mAh g-1)
4.0
3.6
3.2
2.8
2.4
0
30
60
90
120
150
180