



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0127448
(43) 공개일자 2022년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0031741

(22) 출원일자 2021년03월11일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

현대자동차주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

기아 주식회사

서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

송종찬

경기도 수원시 영통구 월드컵로97번길 15, 401호
(원천동)

김원근

서울특별시 영등포구 도림로143길 32, 102동 110
2호(문래동4가, 문래동삼환아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

한라특허법인(유한)

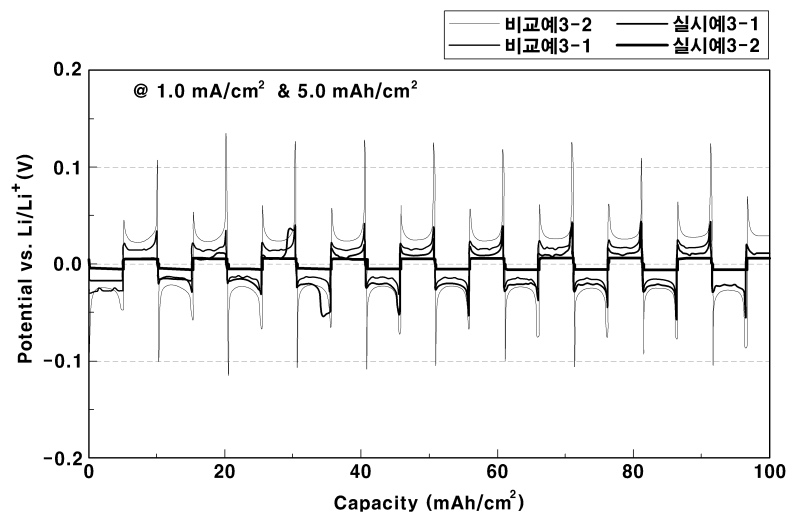
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온전지용 복합음극 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이온전지용 복합음극 제조방법, 및 이에 따라 제조된 리튬이온전지용 복합음극에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법은 줄 히팅(joule heating) 방식으로 금속촉매 전구체를 환원하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻을 수 있으므로, 단시간에 대면적으로 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있어 경제성이 우수할 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법으로부터 리튬 전착밀도 및 리튬이온의 가역성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있으므로, 고용량, 및 수명안정성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/0483 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

신재욱

서울특별시 관악구 관악로 1(서울대학교) 가족생활
동 932동 405호

신성희

인천광역시 계양구 효서로370번길 11(코쿠닝78)
204호

류경한

경기도 용인시 수지구 신봉2로 26, 116동 803호(신
봉동, 신봉마을엘지자이1차아파트)

하성민

서울특별시 금천구 벚꽃로 40, 101동 1403호(독산
동, 금천 롯데캐슬 골드파크 1차)

강석주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

백정은

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

탄소공급층을 열처리하여 표면개질시켜 탄소개질층을 얻는 단계;

상기 탄소개질층에 금속촉매 전구체 용액을 투입하는 단계;

상기 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 줄 히팅(joule heating)하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻는 단계; 및

상기 탄소-금속촉매 복합체층 일면 상에 리튬금속을 함침시켜 일정 두께를 갖는 함침층을 형성시키는 단계;를 포함하는 리튬이온전지용 복합음극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소공급층은 카본페이퍼, 카본클로스, 및 카본펠트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 리튬이온전지용 복합음극 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 열처리는 400℃ 내지 500℃의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안 수행하여 표면개질시키는 것인 리튬이온전지용 복합음극 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속촉매 전구체 용액은 질산은(AgNO_3), 염화백금(PtCl_2), 염화철(FeCl_3), 염화팔라듐(PdCl_2), 염화루테튬(RuCl_2), 염화니켈(NiCl_2), 및 염화구리(CuCl_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 리튬이온전지용 복합음극 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 줄 히팅(joule heating)은 상기 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 비활성 기체 분위기에서 25A 내지 35A의 전류로 1초 내지 5초동안 수행하는 것인 리튬이온전지용 복합음극 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소-금속촉매 복합체층은, 탄소-금속촉매 복합체층 전체 100중량% 기준, 탄소개질층 85~95중량%; 및 금속촉매 5~15중량%를 포함하는 것인 리튬이온전지용 복합음극 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 함침층의 두께는 100um 내지 200um인 것인 리튬이온전지용 복합음극 제조방법.

청구항 8

탄소개질층에 금속촉매가 담지된 탄소-금속촉매 복합체층; 및

상기 탄소-금속촉매 복합체층 일면 상에 일정두께를 갖고 리튬금속이 함침된 함침층을 포함하는 리튬이온전지용 복합음극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 탄소-금속촉매 복합체층은, 탄소-금속촉매 복합체층 전체 100중량% 기준, 탄소개질층 85~95중량%; 및 금속촉매 5~15중량%를 포함하는 것인 리튬이온전지용 복합음극

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 함침층의 두께는 100um 내지 200um인 것인 리튬이온전지용 복합음극.

청구항 11

제8항에 따른 리튬이온전지용 복합음극;

상기 리튬이온전지용 복합음극 상에 위치한 전해질막; 및

상기 전해질막 상에 위치한 양극;을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 리튬이온전지용 복합음극 내 함침층을 상기 전해질막과 맞닿도록 위치시킨 것인 리튬이온전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온전지용 복합음극 제조방법, 및 이에 따라 제조된 리튬이온전지용 복합음극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기자동차 및 대용량 전력 저장장치의 요구가 높아지면서 이를 충족시키기 위한 다양한 전지의 개발이 이루어져 왔다.

[0003] 그 중, 리튬 이차전지는 다양한 이차전지 중에서 에너지밀도 및 출력 특성이 가장 우수하여 널리 상용화되었다. 리튬 이차전지로는 유기용매를 포함하는 액체 타입의 전해질을 포함하는 리튬 이차전지(이하 '액체 타입 이차전지'라 함)가 주로 사용되고 있었다.

[0004] 하지만, 액체 타입 이차전지는 액체전해질이 전극 반응에 의해 분해되어 전지의 팽창을 야기하고 액체전해질의 누출에 의한 발화의 위험성이 지적되고 있었다. 이러한 액체 타입 이차전지의 문제점을 해소하기 위해서, 안정성이 우수한 고체전해질을 적용한 리튬이온 이차전지(이하 '리튬이온전지'라 함)가 주목받고 있다.

[0005] 한편, 상기 리튬이온전지에 사용되는 음극은 충방전 과정에서 발생하는 리튬 덴드라이트 성장과 음극 부피 변화로 인해 전지의 가역성 및 수명이 저하 현상을 발생하는 문제점이 있었다. 이에, 최근 리튬이온전지의 음극 단위 구조에 대한 다양한 연구가 진행되면서 음극 부피 팽창 변화율을 감소시키려는 노력이 있었으나, 여전히, 고용량 구동 시에는 낮은 전압밀도로 에너지 밀도 저하 현상이 발생하여 리튬 금속 이차전지의 수명 단축 현상이 발생하는 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1597570호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 위와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 그 구체적인 목적은 다음과 같다.

[0008] 본 발명은 탄소공급층을 특정조건으로 표면개질시킨 탄소개질층에 금속촉매 전구체 용액을 투입한 후 특정조건으로 줄 히팅(joule heating)하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻고, 상기 탄소-금속촉매 복합체층의 일면 상에 리튬금속을 함침시켜 일정 두께를 갖는 함침층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 리튬이온전지용 복합음극 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법은 탄소공급층을 열처리하여 표면개질시켜 탄소개질층을 얻는 단계; 상기 탄소개질층에 금속촉매 전구체 용액을 투입하는 단계; 상기 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 줄 히팅(joule heating)하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻는 단계; 및 상기 탄소-금속촉매 복합체층 일면 상에 리튬금속을 함침시켜 일정 두께를 갖는 함침층을 형성시키는 단계;를 포함한다.

[0011] 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극은 탄소개질층에 금속촉매가 담지된 탄소-금속촉매 복합체층; 및 상기 탄소-금속촉매 복합체층 일면 상에 일정두께를 갖고 리튬금속이 함침된 함침층;을 포함한다.

[0012] 상기 탄소공급층은 카본페이퍼, 카본클로스, 및 카본펠트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 열처리는 400℃ 내지 500℃의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안 수행하여 표면개질시킬 수 있다.

[0014] 상기 금속촉매 전구체 용액은 질산은(AgNO_3), 염화백금(PtCl_2), 염화철(FeCl_3), 염화팔라듐(PdCl_2), 염화루테튬(RuCl_2), 염화니켈(NiCl_2), 및 염화구리(CuCl_2)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0015] 상기 줄 히팅(joule heating)은 상기 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 비활성 기체 분위기에서 25A 내지 35A의 전류로 1초 내지 5초동안 수행할 수 있다.

[0016] 상기 탄소-금속촉매 복합체층은, 탄소-금속촉매 복합체층 전체 100중량% 기준, 탄소개질층 85~95중량%; 및 금속촉매 5~15중량%를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 함침층의 두께는 100um 내지 200um일 수 있다.

[0018] 본 발명에 따른 리튬이온전지는 상기 리튬이온전지용 복합음극; 상기 리튬이온전지용 복합음극 상에 위치한 전해질막; 및 상기 전해질막 상에 위치한 양극;을 포함한다.

[0019] 상기 리튬이온전지용 복합음극 내 함침층을 상기 전해질막과 맞닿도록 위치시킬 수 있다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법은 줄 히팅(joule heating) 방식으로 금속촉매 전구체를 환원하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻을 수 있으므로, 단시간에 대면적으로 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있어 경제성이 우수하다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법으로부터 리튬 전착밀도 및 리튬이온의 가역성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있으므로, 고용량, 및 수명안정성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

[0022] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다.
- 도 2a는 충방전 30사이클 전의 비교예 1에 따른 리튬이온전지용 음극을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이고, 도 2b는 충방전 30사이클 후의 비교예 1에 따른 리튬이온전지용 음극을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이다.
- 도 3a는 충방전 30사이클 전의 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이고, 도 3b는 충방전 30사이클 후의 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이다.
- 도 4는 실시예 3-1 및 실시예 3-2와 비교예 3-1 및 비교예 3-2에 따른 대칭셀의 충 방전 후 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 복합음극의 프리사이클링 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 복합음극의 고전류&고용량 사이클 테스트 결과 및 효율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.
- [0025] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.
- [0026] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 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. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0027] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.
- [0028] 본 명세서에 있어서, 범위가 변수에 대해 기재되는 경우, 상기 변수는 상기 범위의 기재된 종료점들을 포함하는 기재된 범위 내의 모든 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다. 예를 들면, "5 내지 10"의 범위는 5, 6, 7, 8, 9, 및 10의 값들뿐만 아니라 6 내지 10, 7 내지 10, 6 내지 9, 7 내지 9 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 5.5, 6.5, 7.5, 5.5 내지 8.5 및 6.5 내지 9 등과 같은 기재된 범위의 범주에 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다. 또한 예를 들면, "10% 내지 30%"의 범위는 10%, 11%, 12%, 13% 등의 값들과 30%까지를 포함하는 모든 정수들뿐만 아니라 10% 내지 15%, 12% 내지 18%, 20% 내지 30% 등의 임의의 하위 범위를 포함하고, 10.5%, 15.5%, 25.5% 등과 같이 기재된 범위의 범주 내의 타당한 정수들 사이의 임의의 값도 포함하는 것으로 이해될 것이다.
- [0030] 종래 리튬이온전지에 사용되는 음극은 충방전 과정에서 발생하는 리튬 덴드라이트 성장과 음극 부피 변화로 인

해 전지의 가역성 및 수명이 저하 현상을 발생하는 문제점이 있었다.

- [0031] 이에, 본 발명자는 상기 문제 해결을 위해 예의 연구한 결과, 탄소공급층을 특정조건으로 표면개질시킨 탄소개질층에 금속촉매 전구체 용액을 투입한 후 특정조건으로 줄 히팅(joule heating)하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻고, 상기 탄소-금속촉매 복합체층의 일면 상에 리튬금속을 함침시켜 일정 두께를 갖는 함침층을 형성시켜 리튬이온전지용 복합음극을 제조한 경우, 단시간에 대면적으로 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 전착밀도 및 리튬이온의 가역성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있으므로, 고용량, 및 수명안정성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 얻을 수 있다는 점을 발견하고 본 발명을 완성하였다.
- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법을 간략하게 나타낸 흐름도이다. 이를 참고하면, 탄소공급층을 열처리하여 표면개질시켜 탄소개질층을 얻는 단계(S10); 상기 탄소개질층에 금속촉매 전구체 용액을 투입하는 단계(S20); 상기 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 줄 히팅(joule heating)하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻는 단계(S30); 및 상기 탄소-금속촉매 복합체층 일면 상에 리튬금속을 함침시켜 일정 두께를 갖는 함침층을 형성시키는 단계(S40);를 포함한다.
- [0034] 상기 탄소개질층을 얻는 단계(S10)는 탄소공급층을 준비한 후 이를 열처리하여 표면이 개질된 탄소개질층을 얻는 단계이다.
- [0035] 상기 탄소공급층은 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 탄소가 포함된 층, 예를 들어, 카본페이퍼, 카본클로스, 및 카본펠트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 특정 공급원만을 포함하는 것으로 제한되지 않는다.
- [0036] 상기 준비한 탄소공급층을 열처리하여 표면이 개질된 탄소개질층을 얻을 수 있다. 상기 탄소개질층은 탄소공급층에 포함되어 있던 표면작용기의 원소 함량을 조절하고, 비표면적을 더 향상시켜 추후 리튬금속 함침을 더 용이하게 수행할 수 있는 장점이 있다.
- [0037] 상기 탄소개질층을 얻기 위한 열처리는 400℃ 내지 500℃의 온도에서 4시간 내지 6시간 동안 수행하여 탄소개질층의 표면을 개질시킬 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 열처리 온도가 너무 낮으면 표면 작용기의 변화가 명확하게 일어나지 않는 단점이 있고, 너무 높으면 탄소개질층의 무게가 줄어드는 변화가 많이 일어나는 단점이 있다.
- [0038] 상기 탄소공급층에 포함될 수 있는 표면작용기의 원소는 탄소(C), 산소(O), 질소(N), 및 불소(F)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 특정원소만을 포함하는 것으로 제한되지 않는다.
- [0039] 상기 탄소공급층의 표면작용기는 상기 탄소개질층을 얻기 위한 열처리를 통해 표면작용기의 원소 함량이 변경되어 원소 함량비율이 변경될 수 있다. 구체적으로, 탄소공급층 표면작용기 전체 중량 100중량% 기준, 탄소(C) 90~99중량%, 산소(O) 0.1~5중량%, 질소(N) 0.1~5중량%, 및 불소(F) 0.1~5중량%이었던 탄소공급층의 표면작용기는 열처리를 통해 변경될 수 있고, 바람직하게는, 열처리를 통해 변경된 탄소개질층의 표면작용기는 탄소개질층 표면작용기 전체 중량 100중량% 기준, 탄소(C) 80~89중량%, 산소(O) 5~15중량%, 질소(N) 0.1~5중량%, 및 불소(F) 0.1~5중량%으로 변경될 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 탄소공급층의 비표면적도 상기 열처리를 통해 변경될 수 있다. 구체적으로, 탄소공급층의 비표면적은 5~15m²/g일 수 있고, 상기 열처리를 통해, 탄소개질층의 비표면적은 175~195m²/g으로 변경될 수 있다.
- [0041] 즉, 본 발명에 따라, 탄소공급층은 상기 특정 열처리 조건을 통해 표면작용기 중 산소(O) 원소의 함량을 향상시키고 동시에 비표면적이 향상된 탄소개질층을 얻음으로써 추후 리튬이온전지용 복합음극을 얻기 위한 리튬금속을 더 용이하고 효율적으로 함침시켜 함침층을 형성시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0042] 상기 전구체 용액을 투입하는 단계(S20)는 상기 열처리를 통해 얻은 탄소개질층에 금속촉매 전구체 용액을 투입하여 탄소-금속촉매 복합체층을 얻기 위한 준비를 진행하는 단계이다.
- [0043] 상기 투입되는 금속촉매 전구체 용액은 상기 탄소개질층에 도핑시킬 수 있는 금속촉매의 전구체를 포함하는 전구체 용액으로써, 탄소개질층에 금속촉매가 도핑되어 리튬금속이 탄소보다 금속촉매에 쉽게 흡착되어 리튬 금속 함침이 용이하게 발생할 수 있는 것, 예를 들어, 질산은(AgNO₃), 염화백금(PtCl₂), 염화철(FeCl₃), 염화팔라듐(PdCl₂), 염화루테튬(RuCl₂), 염화니켈(NiCl₂), 및 염화구리(CuCl₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을

포함할 수 있고, 특정 전구체만을 포함하는 것으로 제한되지 않으나, 바람직하게는, 리튬금속과의 핵생성 과전압(nucleation overpotential)이 매우 낮은 은(Ag)전구체로써 질산은(AgNO_3)을 포함할 수 있다.

- [0044] 탄소-금속촉매 복합체층을 얻는 단계(S30)는 상기 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 줄 히팅(joule heating)하여 최종적으로 금속촉매 전구체가 금속촉매로 환원되어 탄소-금속촉매 복합체층을 얻는 단계이다.
- [0045] 상기 줄 히팅(joule heating)을 수행하기 전에 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 건조시키는 단계는 50°C 내지 70°C 의 온도에서 10~14시간 이상의 조건으로 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 건조시킬 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 건조시간이 너무 짧으면 용매가 잔여물로 남아 추후 줄히팅이 제대로 수행되지 않는 단점이 있다. 상기 금속촉매 전구체 용액이 투입된 탄소개질층을 건조시킴으로써 용매를 모두 증발시켜 금속촉매 전구체만 탄소개질층에 남게하기 위함이다.
- [0046] 상기 줄 히팅(joule heating) 방법은 상기 탄소개질층에 줄열이 전달됨으로써 금속촉매 전구체가 환원되어 생기는 금속촉매가 탄소개질층 상에 도핑되는 방법이다. 상기 줄 히팅(joule heating) 방법을 통해 단시간에 탄소-금속촉매 복합체층을 얻을 수 있으므로 결과적으로 단시간에 대면적으로 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있어 경제성이 우수한 장점이 있다.
- [0047] 구체적으로, 줄 히팅(joule heating) 방법은 상기 탄소개질층에 서로 이격된 제1 전극 또는 제2 전극을 배치하는 단계, 상기 제1 전극 또는 제2 전극 사이에 전류를 인가하는 단계, 및 상기 탄소개질층이 줄 히팅(joule heating)되는 단계일 수 있다.
- [0048] 이때, 상기 제1 전극과 제2 전극은 서로 같은 물질로 구성될 수 있고, 예를 들어, Ag, Cu, Au, Al, 및 Be로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 특정 성분만으로 구성되지 않을 수 있다.
- [0049] 상기 배치되는 제1 전극 또는 제2 전극은 서로 마주보도록 이격적으로 배치시켜 탄소개질층 내부의 전류 흐름이 균일할 수 있고, 상기 균일한 전류흐름에 따라 탄소개질층 내부의 줄열 또한 균일하게 생성될 수 있다. 결과적으로, 탄소개질층 상에 금속촉매가 균일하게 도핑될 수 있다.
- [0050] 상기 제1 전극 및 제2 전극에 인가하는 전류는 25A 내지 35A로 인가할 수 있고, 바람직하게는, 비활성 기체 분위기, 구체적으로, 아르곤(Ar) 기체 분위기에서 1초 내지 5초 동안 전류를 인가하여 탄소개질층이 줄 히팅(joule heating)되어 금속촉매를 최종적으로 도핑시킬 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 전류가 너무 낮으면 특정 고온까지 온도가 올라가지 않아 금속촉매 전구체가 환원되지 않는 단점이 있다. 또한, 전류 인가시간이 너무 짧으면 환원된 금속촉매 나노입자의 크기가 너무 작은 단점이 있고, 너무 길면 환원된 금속촉매 나노입자의 크기가 너무 커지는 단점이 있다.
- [0051] 상기 줄 히팅(joule heating) 방법을 통해 얻어진 탄소-금속촉매 복합체층은 탄소-금속촉매 복합체층 전체 100 중량% 기준, 탄소개질층 85~95중량%; 및 금속촉매 5~15중량%;를 포함할 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 금속촉매 함량이 너무 낮으면 금속촉매 효과가 발생하지 않는 단점이 있고, 너무 높으면 탄소개질층을 모두 덮어버리는 단점이 있다.
- [0052] 상기 함침층을 형성시키는 단계(S40)는 상기 탄소-금속촉매 복합체층 일면 상에 리튬금속을 함침시켜 일정 두께를 갖는 함침층을 형성시키는 단계이다.
- [0053] 구체적으로, 상기 리튬금속은 350°C 내지 450°C 의 온도로 용융시킨 후 상기 탄소-금속촉매 복합체층 양면 중 일면에 5~10초 동안 함침시켜 일정두께를 갖는 함침층을 형성시킬 수 있다. 상기 범위를 벗어나 용융온도가 너무 낮으면 함침이 잘 되지 않는 단점이 있다. 또한, 함침시간이 너무 짧으면 리튬 균일하게 함침되지 않는 단점이 있고, 함침시간이 너무 길면 함침되는 리튬의 양이 너무 많아지는 단점이 있다.
- [0054] 이때, 상기 함침층의 일정두께 중 일부는 탄소-금속촉매 복합체층 내부에 리튬금속이 함침된 층을 포함할 수 있고, 나머지는 탄소-금속촉매 복합체층 내부에 리튬금속이 함침되지 않은 층을 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 형성시킨 함침층의 두께는 100um 내지 200um일 수 있다. 상기 범위를 벗어나, 함침층의 두께가 얇으면 얇으면 담지되어있는 리튬의 용량이 작아 셀 구동에 어려워지는 단점이 있고, 두께가 너무 두꺼우면 카본개질층의 두께를 초과하여 리튬 담지의 효과가 미비해지는 단점이 있다.
- [0056] 상기 리튬이온전지용 복합음극 제조방법에 따라 제조된 리튬이온전지용 복합음극은 탄소개질층에 금속촉매가 담지된 탄소-금속촉매 복합체층; 및 상기 탄소-금속촉매 복합체층 일면 상에 일정두께를 갖고 리튬금속이 함침된 함침층을 포함한다. 상기 탄소-금속촉매 복합체층, 및 함침층은 상기 제조방법에서 기재된 내용과 동일할 수 있

다.

[0057] 또한, 본 발명에 따른 리튬이온전지는 상기 리튬이온전지용 복합음극; 상기 리튬이온전지용 복합음극 상에 위치한 전해질막; 및 상기 전해질막 상에 위치한 양극;을 포함한다. 상기 리튬이온전지용 복합음극은 상기 제조방법 및 리튬이온전지용 복합음극에 기재된 내용과 동일할 수 있다. 또한, 상기 전해질막 및 양극은 본 발명에서 사용할 수 있는 통상의 전해질막 및 양극을 사용할 수 있고, 특정 성분만을 포함하는 것으로 제한되지 않는다.

[0058] 즉, 상기 리튬이온전지용 복합음극 제조방법으로부터 리튬 전착밀도 및 리튬이온의 가역성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있으므로, 고용량, 및 수명안정성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

[0060] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0062] 제조예 : 탄소개질층 제조

[0063] (S10) 탄소 공급원층으로 카본페이퍼(HCP 010N)를 준비하고, 노 (furnace)를 이용하여 상기 카본페이퍼를 일반 대기 분위기에서 500℃의 온도에서 4시간동안 열처리를 진행하여 표면을 개질시켜, 최종적으로, 표면이 개질된 탄소개질층을 얻었다.

[0065] 실시예 1 : 리튬이온전지용 복합음극 제조

[0066] (S20, S30) 금속촉매 전구체 용액으로 AgNO_3 aqueous solution 10 mg/mL을 준비하였다(S20). 그 다음, 상기 제조예에서 제조한 표면개질된 탄소개질층을 상기 금속촉매 전구체 용액에 담귀 적신 후, 60℃ 오븐에서 12시간 이상 건조시켰다. 그 다음, 건조시킨 탄소개질층을 3x4 cm 크기로 잘라 아르곤(Ar) 분위기의 글러브박스에서 25A의 전류조건에서 1 s 동안 줄 히팅(joule heating)을 진행하여 금속촉매 전구체인 AgCl_2 를 금속촉매인 Ag로 환원시켜 상기 탄소개질층 상에 Ag 나노입자를 형성(도핑)시켜 탄소-금속촉매 복합체층을 얻었다.

[0067] (S40) 상기 얻는 탄소-금속촉매 복합체층을 450 ℃에 용융시킨 리튬금속에 5~10초 가량 함침시킨 후 상온에서 굳혀, 최종적으로 함침층을 포함하는 리튬이온전지용 복합음극을 제조하였다.

[0069] 실시예 2 : 리튬이온전지용 복합음극을 사용한 리튬이온전지 제조

[0070] 음극으로 상기 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극을 준비하였다.

[0071] 전해질막으로 Celgard 2400 분리막을 준비하여, 상기 리튬이온전지용 복합음극 내 함침층 상에 위치시켰다.

[0072] 양극으로 니켈, 코발트, 망간이 8:1:1 비율로 이루어진 ____인 NCM 양극을 준비하여, 상기 전해질막 상에 위치시켜, 최종적으로 리튬이온전지를 제조하였다.

[0074] 실시예 3-1 및 실시예 3-2 : 리튬이온전지용 복합음극을 사용한 대칭 셀 제조

[0075] 전해질막으로 Celgard 2400 분리막을 준비하였다. 그 다음, 상기 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극을 전해질막 양면에 위치시켜 대칭셀을 제조시켰다.

[0076] 구체적으로, 상기 리튬이온전지용 복합음극 내 함침층을 상기 전해질막과 맞닿도록 위치시킨 대칭셀(실시예 3-1)과 상기 리튬이온전지용 복합음극 내 탄소-금속촉매 복합체층을 상기 전해질막과 맞닿도록 위치시킨 대칭셀(실시예 3-2)을 각각 제조하였다.

[0078] 비교예 1 : 리튬이온전지용 음극 제조

[0079] 실시예 1과 비교했을 때, S20, 및 S30 단계를 생략하고 제조예로 제조한 표면개질된 탄소개질층에 바로 리튬금

속을 함침시킨 것(S40)을 제외하고, 실시예1과 동일하게 리튬이온전지용 음극을 제조하였다.

[0081] 비교예 2 : 리튬이온전지 제조

[0082] 상기 실시예 2와 비교했을 때, 음극으로 상기 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극 대신 비교예 1에 따른 리튬이온전지용 음극을 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 리튬이온전지를 제조하였다.

[0084] 비교예 3-1 및 비교예 3-2 : 리튬이온전지용 음극을 사용한 대칭 셀 제조

[0085] 상기 실시예 3-1과 비교했을 때, 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극 대신 비교예 1에 따른 리튬이온전지용 음극(비교예 3-1), 또는 종래음극(FMC에서 구매)인 두께 300 μm 인 리튬 음극(비교예 3-2)으로 전해질막 양면에 위치시켜 대칭셀을 제조시킨 것을 제외하고, 실시예 3-1과 동일하여 대칭 셀을 제조하였다.

[0087] 실험예 1 : 탄소개질층의 표면작용기 분석

[0088] 상기 제조예인 탄소개질층을 제조하기 전 준비한 탄소공급층의 표면작용기와 열처리하여 표면개질 후의 탄소개질층의 표면작용기를 분석한 후 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

탄소공급층		탄소개질층	
표면작용기(중량%)	비표면적 (m^2/g)	표면작용기(중량%)	비표면적 (m^2/g)
C 96.3% O 2.2% N 1.0% F 0.5%	10.0	C 88.1% O 11.1% N 0.4% F 0.3%	184.1

[0090] 상기 표를 참고하면, 본 발명에 따른 열처리 조건에 따라 열처리되어 표면개질된 탄소개질층은 표면작용기에 산소(O) 비율이 2.2%에서 11.1%로 대략 10%만큼 증가하였고, 비표면적은 170 m^2/g 정도 증가하였는 바, 추후 리튬금속을 용이하게 함침시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0091] 실험예 2 : 리튬이온전지용 복합음극의 부피팽창률 및 과전압 분석

[0092] 상기 실시예 1에 따라 제조한 리튬이온전지용 복합음극과 비교예 1에 따라 제조한 리튬이온전지용 음극을 준비한 뒤 리튬금속의 로딩량과 두께를 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

비교예 1		실시예 1	
리튬 로딩(mg)	두께 (μm)	리튬 로딩(mg)	두께 (μm)
8	176	5	117

[0094] 또한, 상기 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극으로 리튬이온전지(실시예 2)를 제조하고, 상기 비교예 1에 따른 리튬이온전지용 음극으로 리튬이온전지(비교예 2)를 제조한 후, 충방전 30사이클 후의 각각 복합음극 및 음극의 두께 및 부피 팽창률을 측정한 뒤 그 결과를 도 2a 내지 도 3b와 하기 표 3에 나타내었다. 구체적으로, 도 2a는 충방전 30사이클 전의 비교예 1에 따른 리튬이온전지용 음극을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이고, 도 2b는 충방전 30사이클 후의 비교예 1에 따른 리튬이온전지용 음극을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이다. 또한, 도 3a는 충방전 30사이클 전의 실시예 1에 따른 리튬이온전지용 복합음극을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이고, 도 3b는 충방전 30사이클 후의 실시예 1에 따른 리튬이온전지용을 두께와 함께 나타낸 SEM 이미지이다.

표 3

	충방전 전 복합음극/음극의 두께 (um)	충방전(30사이클) 후 복합음극/음극의 두께 (um)	복합음극/음극의 부피 팽창률(%)
비교예 2	176	291	165
실시예 2	117	263	225

[0095]

[0096]

상기 도 2a 내지 도 3b와 상기 표 2 및 표 3을 참고하면, 충방전 후 두께 증가에 따른 부피 팽창률이 비교예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 음극과 실시예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 복합음극의 부피 팽창률이 200% 안팎인 바, 종래 음극으로 사용되는 리튬음극의 일반적인 부피 팽창률인 400%에 비해 절반 정도의 수치를 보인다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 3-1 및 실시예 3-2와 비교예 3-1 및 비교예 3-2에 따라 대칭셀을 제조하고 이를 충 방전한 뒤의 결과를 그래프로 나타내었다. 구체적으로, 도 4는 실시예 3-1 및 실시예 3-2와 비교예 3-1 및 비교예 3-2에 따른 대칭셀의 충 방전한 후 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 4를 참고하면, 비교예 3-1 및 비교예 3-2에 따라 대칭셀에 비하여 실시예 3-1 및 실시예 3-2에 따른 대칭셀에서 더 낮은 과전압 차이를 보인다는 것을 확인할 수 있었다.

[0097]

즉, 본 발명에 따라 제조한 리튬이온전지용 복합음극은 충방전에도 부피 팽창률이 종래 팽창률의 절반 정도의 수치를 보일 뿐만 아니라, 더 낮은 과전압 차이를 보인다는 것을 확인할 수 있었으므로, 본 발명에 따라 제조된 리튬이온전지용 복합음극은 전착밀도 및 리튬이온의 가역성이 향상되는 장점이 있다.

[0098]

한편, 리튬이온전지용 복합음극의 전해질막에 맞닿는 면이 다른 실시예 3-1 및 실시예 3-2에 따른 대칭셀의 경우, 상기 리튬이온전지용 복합음극 내 함침층을 상기 전해질막과 맞닿도록 위치시킨 실시예 3-1에 따른 대칭셀에서 더 낮은 과전압 차이를 보인다는 것을 확인할 수 있었는데, 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 중에서도 리튬이온전지용 복합음극 내 함침층을 상기 전해질막과 맞닿도록 위치시켜 리튬이온전지를 제조하면 전착밀도 및 리튬이온의 가역성이 더 향상될 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

[0100]

실험예 3 : 리튬이온전지용 복합음극으로 제조한 리튬이온전지의 전지특성 분석

[0101]

상기 실시예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 복합음극의 전지특성을 분석하고, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0102]

구체적으로, 도 5는 실시예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 복합음극의 프리사이클링 테스트 결과를 나타낸 그래프이다. 또한, 도 6은 실시예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 복합음극의 고전류&고용량 사이클 테스트 결과 및 효율을 나타낸 그래프이다.

[0103]

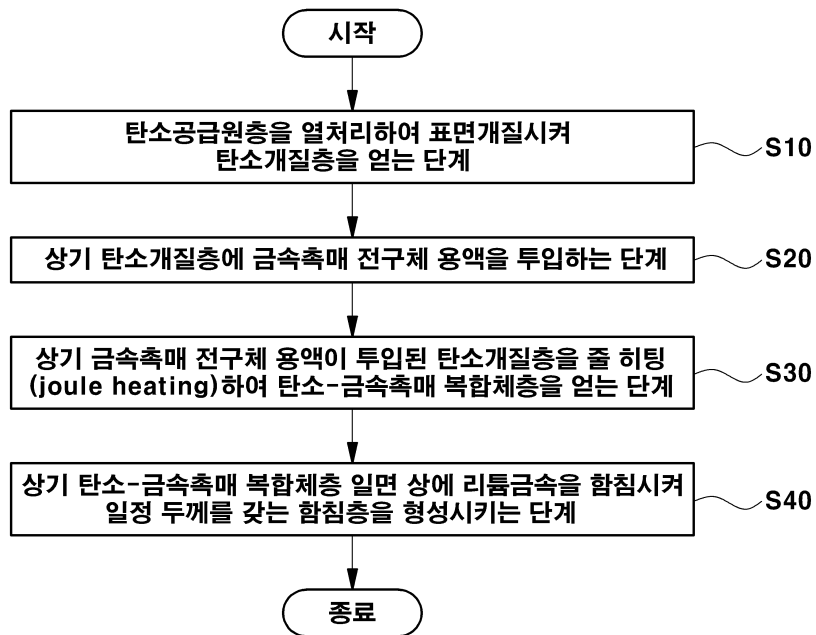
상기 도 5 및 도 6을 참고하면, 실시예 2에 따른 리튬이온전지 내 리튬이온전지용 복합음극 프리사이클링 테스트 및 고전류&고용량 사이클 테스트에도 높은 전지효율을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

[0104]

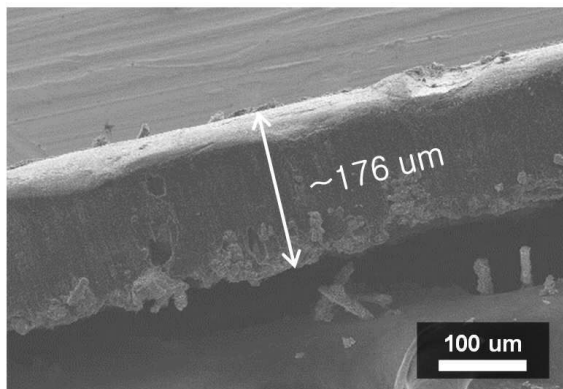
즉, 본 발명에 따른 리튬이온전지용 복합음극 제조방법으로부터 리튬 전착밀도 및 리튬이온의 가역성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 제조할 수 있으므로, 고용량, 및 수명안정성이 향상된 리튬이온전지용 복합음극을 얻을 수 있다는 장점이 있다.

도면

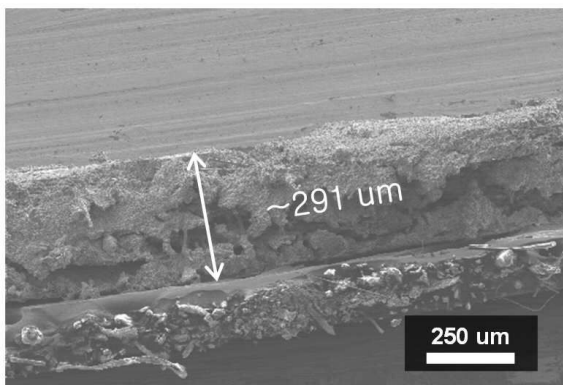
도면1



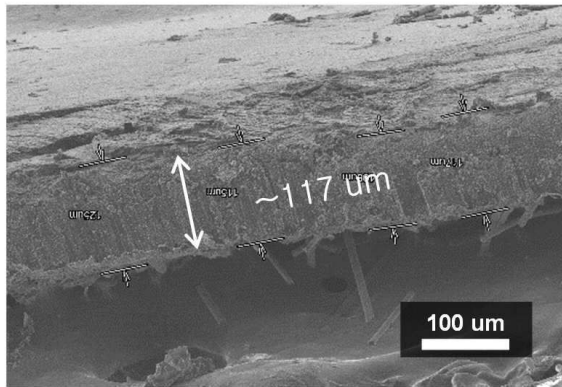
도면2a



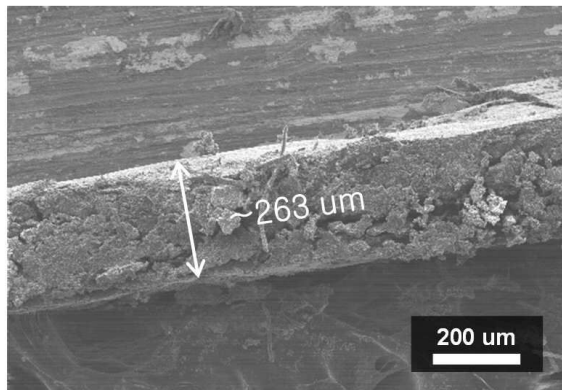
도면2b



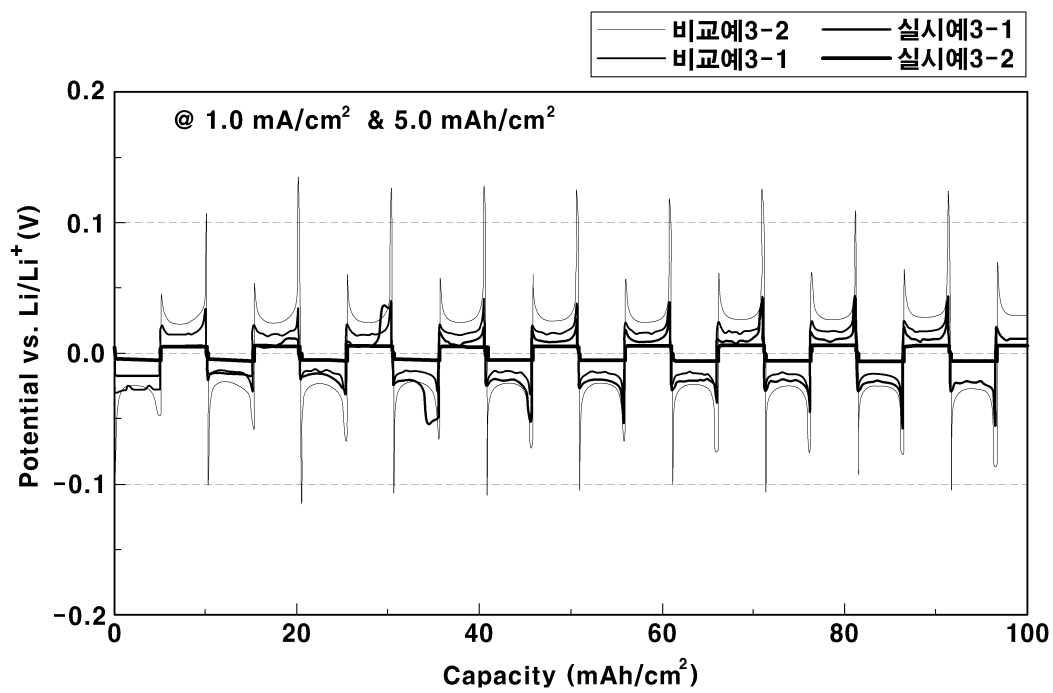
도면3a



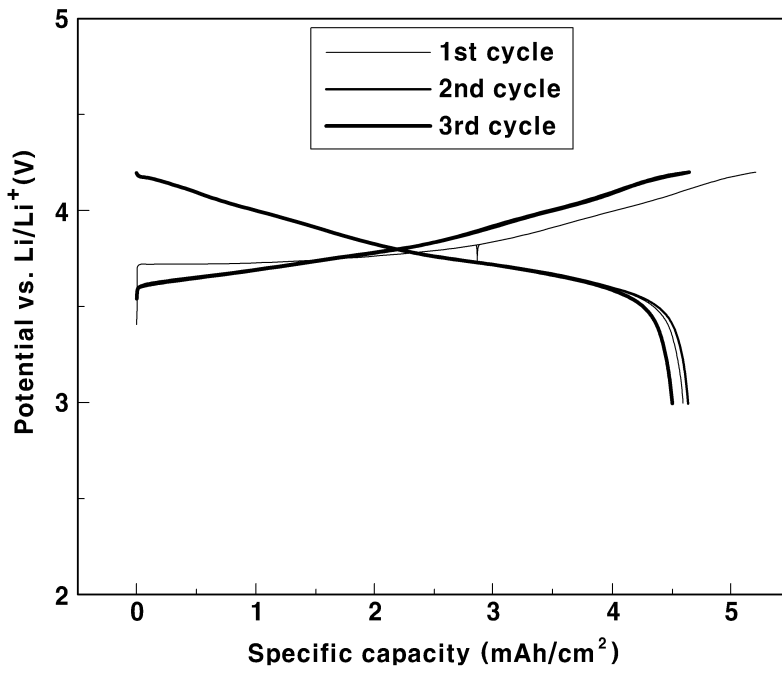
도면3b



도면4



도면5



도면6

