(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0009828
(43) 공개일자 2025년01월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0089961
(22) 출원일자 2023년07월11일
심사청구일자 2023년07월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
더 로얄 인스티튜션 포 디 어드밴스먼트 오브 러닝/맥길 유니버시티
캐나다, 퀘벡 에이치3에이 0쥐4, 몬트리올 제임스 어드민. 빌딩, 셔부르크 스트리트 웨스트 오피스 오브 스폰서드 리서치 845
(72) 발명자
서동화
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이은렬
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 무한

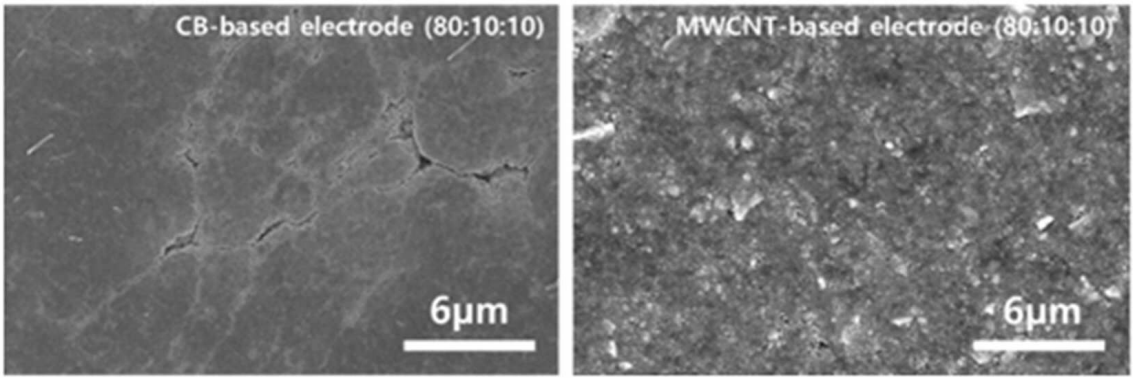
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **무질서 암염구조 기반의 양극 소재 및 이를 포함하는 이차전지**

(57) 요 약

무질서 암염구조 기반의 양극 소재 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다. 무질서 암염구조 기반의 양극 소재는 무질서 암염-양극 활물질; 탄소나노튜브계 도전재; 및 바인더;를 포함할 수 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
박상욱
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이대형
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이진혁
캐나다 퀘벡 에이치3에이 2티5 몬트리올 셔부르크 스트리트웨스트 845

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는 무질서 암염-양극 활물질;

탄소나노튜브계(carbon nanotube) 도전재; 및

바인더;

를 포함하는, 양극 소재:

[화학식 1]

$Li_{0.4+x}M1_yM2_zO_{2-k}F_k$

(여기서, $0<x\leq1.6$, $0<y\leq1$, $0\leq z\leq1$, $0\leq k\leq0.66$,

M1 (redox center) = Mn, Ni, V, Co, Fe, Ir, Cr, Ru 또는 Mo

M2 (d^0 metal) = Ti, Zr, V, Nb, Sn 또는 Mo)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브계 도전재는,

상기 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 또는 이 둘을 포함하는 것인, 양극 소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브계 도전재는 1 nm 내지 20 nm 지름 및 1 ㎛ 내지 50 ㎛ 길이를 갖는 것인, 양극 소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브계 도전재는,

종횡비 (길이/직경) 50 이하의 탄소나노튜브계 도전재(A), 종횡비 (길이/직경) 50 내지 50,000인 탄소나노튜브계 도전재(B) 또는 이 둘 모두를 포함하는 것인,, 양극 소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브계 도전재(A) 대 탄소나노튜브계 도전재(B)의 질량비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것인, 양극 소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소나노튜브계 도전재의 벌크밀도(bulk volume)는 1 cm^3/g 내지 100 cm^3/g인 것인, 양극 소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 바인더는 PVDF(poly(vinylidene fluoride)), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-트라이클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-테트라플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-트리플루오로클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trifluorochloroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-ethylene), ETFE(ethylene/tetrafluoroethylene copolymers), FEP(fluorinated ethylene/propylene copolymers), PFA(tetrafluoroethylene/perfluoroalkoxyvinyl copolymers), THV(tetrafluoroeth-ylene/hexafluoropropylene/vinylidene fluoride terpolymers), PFR(perfluoro rubbers), 유리질 비정질 불소수지(glassy amorphous fluoropolymers), PTFE(Polytetrafluoroethylene), SBR(styrene-butadiene rubber) 및 CMC(sodium salt of carboxymethyl cellulose), PAA(poly(acrylic acid) 및 PAI(poly(amide imide) 중 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함하는 것인, 양극 소재.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 무질서 암염-양극 활물질은,

XRD 패턴(X-ray diffraction pattern)의 45도(2Θ) 부근에서 (400) 면의 피크를 갖는, cubic Fm-3m space group에 포함되는 구조를 갖는 것인, 양극 소재.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 무질서 암염-양극 활물질은 상기 cubic Fm-3m space group에 해당되는 부분 스피넬 DRX 물질인 것인, 양극 소재.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 무질서 암염-양극 활물질은,

$LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.07}O_2$, $Li_{1.68}Mn_{1.30}Ti_{0.3}O_{3.7}F_{0.3}$ 및 $Li_{1.68}Mn_{1.15}Ti_{0.45}O_{3.7}F_{0.3}$ 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 조합을 포함하는 것인, 양극 소재.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 활물질 : 상기 도전재 : 상기 바인더의 비율(질량비)은 70+x : 20-y : z(여기서, 0<x≤26, 0<y≤18, 2≤z≤10)인 것인, 양극 소재.

청구항 12

제1항 내지 제11항 어느 한 항의 양극 소재를 포함하는 양극;

음극; 및

전해질;

을 포함하는, 이차전지.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 이차전지의 에너지밀도는 400 Wh/kg$_{-양극}$ 내지 1000 Wh/kg$_{-양극}$인 것인, 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 실시 예들에 따른 무질서 암염구조 기반의 양극 소재 및 이를 포함하는 이차전지에 관련된다.

배 경 기 술

[0002] 화석연료 사용으로 인해 발생하는 환경오염 문제를 최소화하고자 많은 분야에서 이차전지를 이용한 전기에너지로 화석연료를 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다. 현재 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ (x+y+z=1) 기반의 층상구조 양극 소재가 산업에서 주로 사용되고 있지만 제한적인 전이금속 사용과 한계에 다다른 에너지 밀도 등의 문제점이 있다. 차세대 양극 소재 중 하나인 과리튬 무질서 암염소재에 대한 관심이 높아 지고 있다. 과리튬 무질서 암염 양극 소재의 경우 양극 물질 기준 1000 Wh/kg 이상의 높은 에너지용량을 내어 큰 강점을 가지고 있지만 소재의 낮은 전자 전도도로 인해 전극 구성 중 10 % 내지 20 % 이상의 많은 양의 카본 기반 도전재(예: Carbon black)의 사용이 요구되고 있다. 이로 인해 실제 전극 수준에서의 에너지밀도는 ~700 Wh/kg 수준으로 감소하고, 다른 상용 양극 소재에 대비하여 해당 소재의 장점인 고에너지밀도의 특성이 전극 수준에서 퇴색되거나 구현이 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 상기 언급된 문제점을 해결하기 위한 것으로, 차세대 양극 소재로서 무질서 암염구조 기반 양극 소재의 활용(예: 이차전지 또는 전극) 및 상용화를 위해서, 전극 수준에서 에너지밀도를 향상시킬 수 있는, 무질서 암염구조 기반의 양극 소재를 제공하는 것이다.

[0004] 일 실시 예에 따라, 본 발명은 본 발명의 실시 예들에 따른 무질서 암염구조 기반의 양극 소재를 활용하여 고에너지밀도 구현이 가능한 전극을 제공하는 것이다.

[0005] 일 실시 예에 따라, 본 발명은 본 발명의 실시 예들에 따른 무질서 암염구조 기반의 양극 소재를 활용하여 고에너지밀도 구현이 가능한 이차전지를 제공하는 것이다.

[0006] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 실시 예들에 따른 양극 소재는 하기의 화학식 1로 표시되는 무질서 암염-양극 활물질; 탄소나노튜브

계(carbon nanotube) 도전재; 및 바인더;를 포함할 수 있다.

[0008] [화학식 1]

[0009] $Li_{0.4+x}M1_yM2_zO_{2-k}F_k$

[0010] (여기서, $0<x\leq1.6$, $0<y\leq1$, $0\leq z\leq1$, $0\leq k\leq0.66$,

[0011] M1 (redox center) = Mn, Ni, V, Co, Fe, Ir, Cr, Ru 또는 Mo

[0012] M2 (d^0 metal) = Ti, Zr, V, Nb, Sn 또는 Mo)

[0013] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재는 상기 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재는 1 나노미터(nm) 내지 20 나노미터(nm) 지름 및 1 마이크로미터(㎛) 내지 50 마이크로미터(㎛) 길이를 갖는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재는 종횡비(길이/직경)가 50 이하의 탄소나노튜브계 도전재(A), 종횡비 (길이/직경)가 50 내지 50,000인 탄소나노튜브계 도전재(B) 또는 이 둘 모두를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재(A) 대 탄소나노튜브계 도전재(B)의 질량비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것일 수 있다.

[0017] 일 실시 예에 따라, 상기 도전재의 벌크밀도(bulk volume)는 1 cm^3/g 내지 100 cm^3/g인 것일 수 있다.

[0018] 일 실시 예에 따라, 상기 바인더는 PVDF(poly(vinylidene fluoride)), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-트라이클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-테트라플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-트리플루오로클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trifluorochloroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-ethylene), ETFE(ethylene/tetrafluoroethylene copolymers), FEP(fluorinated ethylene/propylene copolymers), PFA(tetrafluoroethylene/perfluoroalkoxyvinyl copolymers), THV(tetrafluoroeth-ylene/hexafluoropropylene/vinylidene fluoride terpolymers), PFR(perfluoro rubbers), 유리질 비정질 불소수지(glassy amorphous fluoropolymers), PTFE(Polytetrafluoroethylene), SBR(styrene-butadiene rubber) 및 CMC(sodium salt of carboxymethyl cellulose), PAA(poly(acrylic acid) 및 PAI(poly(amide imide) 중 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시 예에 따라, 상기 무질서 암염-양극 활물질은 XRD 패턴(X-ray diffraction pattern)의 45도(2Θ) 부근에서 (400) 면의 피크를 갖는, cubic Fm-3m space group에 포함되는 구조를 갖는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시 예에 따라, 상기 무질서 암염-양극 활물질은 XRD 패턴(X-ray diffraction pattern)의 45도(2Θ) 부근에서 (400) 면의 피크를 갖는, "Fd-3m space group"에 해당되는 부분 스피넬 DRX 물질일 수 있다.

[0021] 일 실시 예에 따라, 상기 무질서 암염-양극 활물질은 $LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.07}O_2$, $Li_{1.68}Mn_{1.30}Ti_{0.3}O_{3.7}F_{0.3}$ 및 $Li_{1.68}Mn_{1.15}Ti_{0.45}O_{3.7}F_{0.3}$ 중 적어도 하나 이상 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시 예에 따라, 상기 활물질 : 상기 도전재 : 상기 바인더의 비율(질량비)은 70+x : 20-y : z(여기서, $0<x\leq26$, $0<y\leq18$, $2\leq z\leq10$)인 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 실시 예들에 따른 이차전지는 본 발명의 실시 예들에 따른 양극 소재를 포함하는 양극; 음극; 및 전해질;을 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시 예에 따라, 상기 이차전지의 에너지밀도는 에너지밀도는 400 $Wh/kg_{-양극}$ 내지 1000 $Wh/kg_{-양극}$인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0025] 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 탄소나노튜브계(예: 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)) 도전재를 적용하여, 무질서 암염구조-양극소재(DRX) 기반 고에너지밀도 배터리 전극 및 이차전지를 제공할 수 있다.

[0026] 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 탄소나노튜브(예: 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)) 도전재를 적용하여, 기존의 탄소계 도전재(예: CB 도전재) 보다 도전재 함량을 낮추면서 고에너지밀도를 구현할 수 있다.

[0027] 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 탄소나노튜브계(예: 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)) 도전재를 적용한 무질서 암염구조-양극소재 기반 전극 시스템과 이를 활용하여 성능이 향상된 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 일 실시 예에 따라, (a) 카본 블랙(Carbon black; CB) 도전재와 (b) 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 도전재의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는 일 실시 예에 따라, (a) 카본 블랙(Carbon black; CB) 도전재와 (b) 다중벽 탄소나노튜브 (MWCNT) 도전재 사용 전극의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 이미지를 나타낸 것이다. (여기서 (활물질(LMOF):도전재:바인더=80:10:10))

도 3은 일 실시 예에 따라, 카본 블랙(Caron black; CB) 도전재 사용시 활물질(LMOF):도전재(CB):바인더(PVDF) 비율에 따른 전압 곡선 및 수명 특성을 나타낸 것이다.

도 4는 일 실시 예에 따라, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 도전재 사용시 활물질:도전재:바인더 비율에 따른 전압 곡선 및 수명 특성을 나타낸 것이다. ((a) 부분스피넬 DRX LMOF 소재, (b) Full-DRX LLF 소재)

도 5는 일 실시 예에 따라, 활물질:도전재(MWCNT):바인더=92:04:04 기반 상용 Ni-rich NCM 소재 및 부분 스피넬 DRX 소재의 풀셀 자료를 나타낸 것이다.($LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.07}O_2$ 소재 (NCM82, a), 부분 스피넬 DRX 소재 $Li_{1.68}Mn_{1.30}Ti_{0.3}O_{3.7}F_{0.3}$ (T30, b), $Li_{1.68}Mn_{1.15}Ti_{0.45}O_{3.7}F_{0.3}$ (T45, c))

도 6은 일 실시 예에 따라, 무질서 암염구조-양극 소재의 활물질 함량 및 전극 에너지밀도를 상용 제품과 비교한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0030] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0031] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0032] 본 문서에서, "A 또는 B", "A 및 B 중 적어도 하나", "A 또는 B 중 적어도 하나", "A, B 또는 C", "A, B 및 C 중 적어도 하나", 및 "A, B, 또는 C 중 적어도 하나"와 같은 문구들 각각은 그 문구들 중 해당하는 문구에 함께 나열된 항목들 중 어느 하나, 또는 그들의 모든 가능한 조합을 포함할 수 있다. "제1", "제2", 또는 "첫째" 또는 "둘째"와 같은 용어들은 단순히 해당 구성요소를 다른 해당 구성요소와 구분하기 위해 사용될 수 있으며, 해당 구성요소들을 다른 측면(예: 중요성 또는 순서)에서 한정하지 않는다.

[0033] 이하, 본 발명의 양극 소재 및 이의 활용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 일 실시 예에 따라, 본 발명의 양극 소재는 하기의 화학식 1로 표시되는 무질서 암염-양극 활물질; 탄소나노튜브계 도전재; 및 바인더;를 포함하는 무질서 암염구조 기반의 양극 소재일 수 있다 일 실시 예에 따라, 탄소나노튜브계 도전재를 적용하여 무질서 암염-양극 활물질의 높은 에너지 밀도를 구현하고, 전극 내에서 유기적인

전자 네트워크를 유도하여 고에너지 밀도를 갖는 무질서 암염구조 기반의 양극 소재를 제공할 수 있다.

[0035] 일 실시 예에 따라, 무질서 암염-양극 활물질은 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다.

[0036] [화학식 1]

[0037] $Li_{0.4+x}M1_yM2_zO_{2-k}F_k$

[0038] 일 실시 예에 따라, 상기 화학식 1은 양이온 무질서 암염(cation-disordered rocksalt)-양극 활물질일 수 있다. 어떤 예에서 상기 화학식 1에서 $0<x\leq1.6$, $0<y\leq1$, $0\leq z\leq1$ 및 $0\leq k\leq0.66$일 수 있다. 어떤 예에서 $0<x\leq1.6$, $0<x\leq1.5$, $0<x\leq1.2$ 또는 $0<x\leq1$일 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 화학식 1에서 M1 (redox center)은 Mn, V, Cr, Mo, Ni, Co, Fe, Ru 및 Ir 중 적어도 하나 또는 둘 이상의 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 M1 (redox center)은 Mn, V, Cr, Mo, Ni 및 Co에서 선택될 수 있다. 어떤 예에서 M1 (redox center)은 Mn, Ni 및 Co에서 선택될 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 화학식 1에서 M2(d^0 metal)는 Ti, Zr, V, Nb, Sn 및 Mo 중 적어도 하나 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 M2(d^0 metal)는 Ti 및 Nb에서 선택될 수 있다.

[0039] 일 실시 예에 따라, 상기 무질서 암염-양극 활물질은 XRD pattern의 2Θ 약 약 44도(2Θ) 내지 약 46도(2Θ); 또는 약 45도(2Θ) 부근에서 (400) 면의 피크(peak)를 가지는 "cubic Fm-3m space group"에 포함되는 구조에 해당되는 구조적 특성을 갖는 물질일 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 무질서 암염-양극 활물질은 XRD pattern에서 45도(2Θ) 부근에서 (400) 면의 피크를 갖고 20도(2Θ) 부근의 (111) 면의 피크를 갖는, cubic Fd3m space group에 포함되는 구조를 갖는 것일 수 있다. 어떤 예에서 "Fd-3m space group"에 해당되는 부분 스피넬 DRX 물질일 수 있다.

[0040] 일 실시 예에 따라, 상기 무질서 암염-양극 활물질은 $LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.07}O_2$, $Li_{1.68}Mn_{1.30}Ti_{0.3}O_{3.7}F_{0.3}$ 및 $Li_{1.68}Mn_{1.15}Ti_{0.45}O_{3.7}F_{0.3}$에서 선택될 수 있다.

[0041] 일 실시 예에 따라, 상기 무질서 암염-양극 활물질의 크기는 50 nm 내지 500 nm일 수 있다. 어떤 예에서 고에너지 구현을 위해서는 50 nm 내지 200 nm의 나노크기일 수 있다. 여기서 크기는 입자의 형태에 따라 길이, 직경, 또는 두께를 의미할 수 있다. 상기 범위 내에 포함되면 탄소나노튜브계 도전재와 전자 전도 네트워크를 유기적으로 확보할 수 있고, 에너지밀도를 향상시킬 수 있다.

[0042] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계(Carbon Nanotube; CNT) 도전재는 무질서 암염-양극 활물질에 적용할 경우에 양극 소재 또는 양극 조성물(composite) 내에서 더 높은 밀도의 전극 구성을 가질 수 있게 할뿐만 아니라 전극 내에서 유기적인 전자 네트워크를 형성할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재는 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT) 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다.

[0043] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재는 기준 1 nm 내지 20 nm 지름 및 1 ㎛ 내지 50 ㎛ 길이를 갖는 것일 수 있다. 언급된 범위 내에 포함되면 무질서 암염구조 나노입자와 전자 전도 네트워크를 확보하여 고에너지 밀도의 구현이 가능할 수 있다.

[0044] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재는 종횡비 (길이/직경)가 50 이하; 또는 45 이하; 40 이하; 또는 30 이하의 탄소나노튜브계 도전재(A); 종횡비 (길이/직경)가 50 내지 50,000; 50 초과 내지 50,000; 100 내지 50,000; 300 내지 50,000; 500 내지 50,000; 1,000 내지 50,000; 3,000 내지 50,000; 5,000 내지 50,000; 10,000 내지 50,000; 20,000 내지 50,000; 또는 1000 내지 10,000인 탄소나노튜브계 도전재(B); 또는 이 둘을 포함하는 것일 수 있다. 어떤 예에서 언급된 수치에서 최소 및/또는 최대 값을 선택할 수 있다. 어떤 예에서 상기 탄소나노튜브계 도전재(A) 대 탄소나노튜브계 도전재(B)의 질량비는 1 : 1 내지 1 : 10인 것일 수 있다. 언급된 범위 내에 포함되면 무질서 암염구조 나노입자와 전자 전도 네트워크를 확보할 수 있고 유기적인 전자 교환을 위해 요구되는 도전재의 최소량을 낮출 수 있다.

[0045] 일 실시 예에 따라, 상기 탄소나노튜브계 도전재의 벌크밀도(bulk volume)는 1 cm^3/g 내지 100 cm^3/g; 5 cm^3/g 내지 100 cm^3/g; 10 cm^3/g 내지 100 cm^3/g; 20 cm^3/g 내지 100 cm^3/g; 40 cm^3/g 내지 100 cm^3/g; 50 cm^3/g 내지 100 cm^3/g; 또는 60 cm^3/g 내지 100 cm^3/g인 것일 수 있다. 언급된 수치에서 최대 또는 최소값을 선택할 수 있다. 이는 기존의 탄소계 도전재에 비하여 높은 벌크 밀도를 제공하므로, 도전재와 활물질 간의 네크워크가 잘

이루어지고, 도전재의 함량을 낮출 수 있으나, 낮은 함량의 도전재를 적용하여도 고에너질 밀도를 전극 수준에서 셀 수준까지 구현할 수 있다.

[0046] 일 실시 예에 따라, 상기 바인더는 불소계 바인더, 수계 바인더 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 불소계 바인더는 PVDF(Poly(vinylidene fluoride))계 바인더, VDF계 공중합체(vinylidene fluoride copolymer), SBR(styrene-butadiene rubber), CMC(sodium salt of carboxymethyl cellulose) PAA(poly(acrylic acid) 및 PAI(poly(amide imide) 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 바인더는 PVDF(Poly(vinylidene fluoride)), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-트라이클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-테트라플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trifluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-트리플루오로클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trifluorochloroethylene), 폴리비닐리덴 플루로라이드-코-에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-ethylene), ETFE (ethylene/tetrafluoroethylene copolymers), FEP(fluorinated ethylene/propylene copolymers), PFA(tetrafluoroethylene/perfluoroalkoxyvinyl copolymers), THV(tetrafluoroeth-ylene/hexafluoropropylene/vinylidene fluoride terpolymers), PFR(perfluoro rubbers), 유리질 비정질 불소수지(glassy amorphous fluoropolymers), PTFE(Polytetrafluoroethylene), SBR(styrene-butadiene rubber) 및 CMC(sodium salt of carboxymethyl cellulose) 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 어떤 예에서 SBR(styrene-butadiene rubber) 및 CMC(sodium salt of carboxymethyl cellulose)은 1: 99 내지 99 : 1; 10: 90 내지 70 : 30; 20 : 80 내지 60 : 40의 질량비로 포함될 수 있다. 어떤 예에서 PVDF(Poly(vinylidene fluoride))계 바인더 대 SBR(styrene-butadiene rubber) 바인더는 1: 99 내지 99 : 1; 10: 90 내지 70 : 30; 20 : 80 내지 60 : 40의 질량비로 포함될 수 있다. 어떤 예에서 PAA(poly(acrylic acid) 대 PAI(poly(amide imide)는 1: 99 내지 99 : 1; 10: 90 내지 70 : 30; 20 : 80 내지 60 : 40의 질량비로 포함될 수 있다. 언급된 범위 내에 포함되면 양극 소재 내에서 활물질 및 도전재 간의 네트워크 형성이 잘 이루어지고, 고에너지밀도의 전극 또는 전지를 제공할 수 있다.

[0047] 일 실시 예에 따라, 상기 양극 소재에서 상기 활물질 : 상기 도전재 : 상기 바인더의 비율(질량비)은 70+x : 20-y : z이고, 여기서 $0<x\leq26$, $0<y\leq18$, $2\leq z\leq10$일 수 있다. 어떤 예에서 x는 $0<x\leq26$; $0<x\leq23$; $0<x\leq22$; $0<x\leq20$; $0<x\leq18$; $0<x\leq15$; $0<x\leq12$; $0<x\leq10$; $0<x\leq8$; $0<x\leq5$; $0<x\leq3$ 또는 $0<x\leq2$일 수 있다. 어떤 예에서 y 는 $0<y\leq18$; $0<y\leq16$; $0<y\leq15$; $0<y\leq14$; $0<y\leq12$; $0<y\leq10$; $0<y\leq8$; $0<y\leq6$; $0<y\leq5$; $0<y\leq4$; 또는 $0<y\leq2$;일 수 있다. 어떤 예에서 z는 $2\leq z\leq10$; $2\leq z\leq9$; $2\leq z\leq8$; $2\leq z\leq7$; $2\leq z\leq6$; $2\leq z\leq5$; $2\leq z\leq4$; 또는 $2\leq z\leq3$;일 수 있다. 언급된 범위 내에 포함되면 무질서 암염구조 나노입자와 전자 전도 네트워크를 확보할 수 있고 유기적인 전자 교환을 위해 요구되는 도전재의 최소량을 낮출 수 있다.

[0048] 일 실시 예에 따라, 상기 양극 소재는 용매를 포함하지 않는 용매-프리(free)(예: 약 0%) 이거나 0 % 초과; 5 % 이상; 10 % 이상; 30% 이상; 35 % 이하; 25 % 이하; 15 % 이하; 또는 3 % 이하의 용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 유기용매 및 물에서 선택될 수 있으며, 예를 들어, 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylenechloride), 클로로포름(chloroform), 다이메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), 사이클로헥산(cyclohexane) 및 물 중 적어도 하나 이상 또는 둘 이상의 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 상기 양극 소재는 용매를 포함하지 않는 용매-프리(free)(예: 약 0%) 상태에서 혼합되거나 0 % 초과; 5 % 이상; 10 % 이상; 30% 이상; 35 % 이하; 25 % 이하; 15 % 이하; 또는 3 % 이하의 용매를 적용하여 혼합할 수 있다. 어떤 예에서 전극의 제조시 용매는 제거될 수 있다.

[0049] 일 실시 예에 따라, 본 개시의 이차전지는 본 개시의 실시 예들에 따른 양극 소재를 포함하는 양극; 음극; 및 전해질 또는 세퍼레이터를 포함할 수 있다.

[0050] 일 실시 예에 따라, 본 발명은, 무질서 암염구조-양극소재 기반 전극 시스템에서 탄소나노튜브계(예: 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)) 도전재를 활용하여 전극 에너지밀도를 획기적으로 향상시킬 수 있다.

[0051] 일 실시 예에 따라, 상기 이차전지의 에너지밀도는 400 $Wh/kg_{-양극}$ 내지 1000 $Wh/kg_{-양극}$; 500 $Wh/kg_{-양극}$ 내지 1000 $Wh/kg_{-양극;}$ 600 $Wh/kg_{-양극}$ 내지 1000 $Wh/kg_{-양극}$; 또는 700 $Wh/kg_{-양극}$ 내지 1000 $Wh/kg_{-양극}$ (질량밀도)인 것일 수 있다.

[0052] 일 실시 예에 따라, 상기 양극 소재는 기재 또는 집전체 상에 코팅 또는 도포된 시트 또는 필름일 수 있다. 일 실시 예에 따라, 상기 양극에서 활물질의 로딩량은 0.1 mAh/cm^2 내지 10 mAh/cm^2일 수 있다.

[0053] 일 실시 예에 따라, 상기 음극, 전해질 또는 세퍼레이터은 본 발명의 기술 분야에서 알려진 구성을 포함할 수 있으며, 본 문서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0054] 일 실시 예에 따라, 상기 세퍼레이터는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌 등의 합성 수지제의 다공질막 또는 세라믹제의 다공질막을 단층으로 한 것 또는 그것들을 복수로 적층한 것에 의해 구성될 수 있다. 또한, 부직포나 셀룰로오스의 다공질막 등을 포함할 수 있다.

[0055] 일 실시 예에 따라, 상기 음극은 음극은 구리 등의 금속 박 집전체의 표면에 음극합재 페이스트를 도포하여 건조 형성한 시트 모양의 부재일 수 있다. 음극 활물질은 예를 들어, 금속 리튬 및 리튬 합금 등의 리튬을 함유하는 물질; 천연 흑연, 인조 흑연, 페놀 수지 등 유기화합물 소성체 및 코크스 같은 탄소 물질의 분말체를 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0056] 일 실시 예에 따라, 상기 전해질은 전해질염; 및 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 트리플루오로프로필렌카보네이트 등의 환형 카보네이트; 또는, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디프로필카보네이트 등의 선형 카보네이트; 또는 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, 디메톡시에탄 등의 에테르 화합물; 에틸메틸술폰과 부탄술탄 등의 유황 화합물; 인산 트리에틸이나 인산 트리옥틸 등의 인 화합물 등을 포함하는 비수계 전해액일 수 있다. 언급된 구성외에 전지의 작동 또는 조립을 위해 필요시 구성을 더 추가할 수 있으나, 이는 본 발명의 기술 분야에서 알려진 구성을 이용할 수 있고, 본 문서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0057] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 실시예

[0059] (1) 양극 소재의 제조

[0060] 양극 소재의 제조는 기계화학적 합성 (mechanochmical synthesis) 및 고체상 합성 (solid-state synthesis)을 포함한다. 기계화학적 합성은 화학양론적 비율의 금속 산화물(M_xO_y) 혹은 금속 플로우린화물(M_xF_y) 기반의 전구체를 사용하여 비활성기체(Ar) 분위기의 불밀 용기 내 볼밀용 볼과 동봉되어 고에너지 볼밀로 장시간 에너지를 가해 합성한다. 볼밀 용 볼은 볼/전구체의 무게 비율 15 : 1 내지 30 : 1 일 수도 있다. 합성 시 에너지는 rpm으로 조절하여 400 rpm 내지 700 rpm 일 수도 있다. 합성 시간은 20 시간 내지 50 시간 일 수도 있다. 고체상 합성은 에탄올에 용해된 화학양론적 비율의 금속 산화물 (M_xO_y) 혹은 금속 플로우린화물 (M_xF_y) 기반의 전구체를 불밀 용기 내 볼밀용 볼과 동봉되어 고에너지 볼밀로 단시간 에너지를 가해 혼합하여 준다. 혼합 시 에너지는 rpm 으로 조절하여 200 rpm 내지 400 rpm 일 수도 있다. 볼밀 용 볼은 볼/전구체의 무게 비율 15 : 1 내지 30 : 1 일 수도 있다. 혼합 시간은 2 시간 내지 20 시간 일 수도 있다. 혼합 후 필터과정을 통해 에탄올을 걸러내고 퍼니스를 이용하여 고온 합성을 한다. 고온 합성 온도는 700 ℃ 내지 1200 ℃일 수도 있다. 합성 시간은 5 시간 내지 48 시간일 수도 있다. 고온 합성법으로 합성된 활물질은 나노 사이즈 화를 위해 SPEX 볼밀 장비를 이용하여 2시간동안 분쇄를 시켜준다.

[0061] (2) 전지의 제조

[0062] FRISTCH사의 Premium Line 7 장비에 실시예 1 의해 제조된 리튬 망간계 옥시할라이드 (활물질) 와 MWCNT (도전재)를 여러 중량비 (활물질:도전재=90 : 5, 92 : 4, 94 : 3, 96 : 2) 로 투입한 후 300rpm으로 30분 동안 혼합하여, 리튬 망간계 옥시할라이트 표면에 MWCNT를 고르게 혼합하여 양극 및 도전재 혼합물을 제조하였다.

[0063] 제조된 양극 활물질 및 도전재(MWCNT) 복합체를 바인더와 여러 중량비로 (활물질 및 도전재 복합체:바인더=95 : 5, 96 : 4, 97 : 3, 98 : 2) N-메틸피롤리돈(NMP) 중에서 혼합하여 양극 합재를 제조하고, 상기 양극 합재를 알루미늄 집전체 상에 도포한 후 건조시킨 후 압연하여 양극을 제조하였다.

[0064] 음극 활물질은 0.2mm 두께의 리튬 메탈 호일을 사용하였다.

[0065] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 전지캔에 삽입한 후 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 전해액으로는 에틸렌 카보네이트

(Ethylene Carbonate, EC): 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC)을 1 : 1의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 $LiPF_6$를 1M 농도로 용해시킨 전해질을 사용하였다.

[0066] 도 1 내지 도 4를 살펴보면,

[0067] 도 1에서 다중벽 탄소나노튜브의 높은 벌크부피(bulk volume) 특성으로 인해 도 2에서 나타낸 바와 같이, 전극 조성물(composite)에서 더 높은 밀도의 전극 구성을 가질 수 있게 할뿐만 아니라 전극 내에서 유기적인 전자 네트워크를 형성할 수 있다.

[0068] 도 2를 참조하면, MWCNT (~4.35cm^3/g)의 경우 벌크부피(bulk volume)가 CB (~0.55cm^3/g) 보다 약 8배 더 높을 뿐만 아니라 로드형(rod-type) 개형으로 인해 전극 내의 기공(pore)에 쉽게 침투할 수 있고, 이는 전자의 밀도 있는 3차원 네트워크를 구성하는데 유리할 수 있다.

[0069] 즉, 기존의 CB 도전재는 구형 형태의 ~100 nm 크기 입자이며 다중벽 탄소나노튜브 도전재(MWCNT)는 긴 로드형(rod-type) 나노 입자로 구성되어 있으며 CB보다 벌크밀도(bulk volume)이 더 크다. 이로써 다중벽 탄소나노튜브는 기존의 CB 도전재가 대신 벌크부피가 더 큰 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 사용함으로써 전극 내의 유기적인 전자 네트워크를 형성할 수 있다.

[0070] 이를 확인하기 위해 기존 CB 도전재(도 3)와 MWCNT 도전재 사용(도 4) 시의 고 활물질 비율에서의 전기화학 특성을 비교하였다. 도 4에서 무질서 암염구조 나노입자(50 nm ~ 200 nm)의 유기적인 전자 교환을 위해 요구되는 도전재의 최소량을 낮춤으로써 활물질 비율을 증가시켜 전극 에너지 밀도를 획기적으로 높일 수 있다.

[0071] 따라서, 본 발명의 양극 소재는 다중벽 탄소나노튜브 도전재를 적용하여 높은 활물질 전극 구성을 유도하고, 이는 실질적인 고에너지밀도 전극 또는 전지를 구현할 수 있다.

[0072] 고에너지밀도의 전극 디자인을 위해 기존의 CB 도전재와 비교하여 MWCNT 도전재를 사용하여 전기화학 평가를 진행하였다. 기존의 CB 도전재 사용시 활물질:도전재:바인더=70:20:10 조건 기준 도전재 양을 감소시키고 활물질 양을 증가시켰을 때 (활물질 : 도전재: 바인더=80 : 10 : 10 그리고 90 : 5 : 5) 부분 스피넬 $Li_{1.68}Mn_{1.30}Ti_{0.3}O_{3.7}F_{0.3}$(LMOF) 은 감소된 첫 사이클 용량 및 저하된 수명 특성을 보여준다.

[0073] 도 3에서 $Li_{1.68}Mn_{1.30}Ti_{0.3}O_{3.7}F_{0.3}$(LMOF) 은 감소된 첫 사이클 용량 및 저하된 수명 특성을 보여준다. 반면에, 도 4에서 CB 도전재 대신 MWCNT 도전재를 사용하였을 경우, 활물질 비율 96 % (도전재 2 %, 바인더 2 %) 조건에서도 활물질 비율 70 %의 경우와 유사한 높은 용량과 안정한 수명특성이 구현되는 것을 확인할 수 있다.

[0074] 또한, 도 5에서 작동 전압은 NCM 82 기준 2.0V-4.55V 그리고 부분스피넬 T30, 45 물질 기준 1.0V-4.55V로 충전 전압이 동일하게 설정된다. 해당 전압 구동 내에서 부분스피넬 T30 과 T45 물질은 상용 NCM82 양극 대비 높거나 비슷한 에너지밀도를 가졌으며 수명 특성에서는 더 좋은 경향을 보여준다.

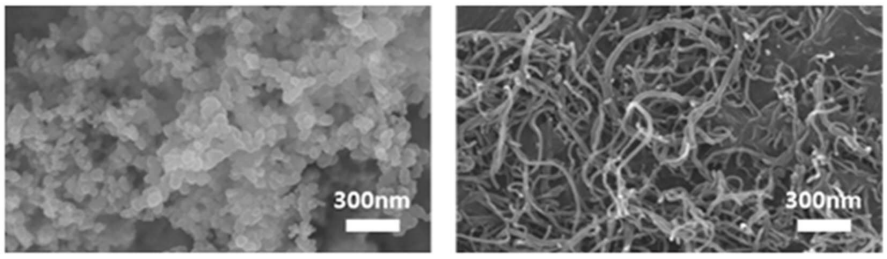
[0075] 활물질 92%의 고활물질 전극 조건에서 상용 양극 $LiNi_{0.82}Co_{0.11}Mn_{0.07}O_2$ (NCM82)와 부분 스피넬 $Li_{1.68}Mn_{1.30}Ti_{0.3}O_{3.7}F_{0.3}$ (T30) 과 $Li_{1.68}Mn_{1.15}Ti_{0.45}O_{3.7}F_{0.3}$ (T45) DRX 소재의 풀셀 성능을 평가하였다. 그 결과는 도 6에서 확인할 수 있다.

[0076] 도 6의 결과에서 본 발명에 의한 무질서 암염-양극 소재 기반 시스템은 에너지밀도를 상용화 수준으로 향상시키고, 차세대 양극 소재로써의 활용 가능성을 부여준다.

[0077] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

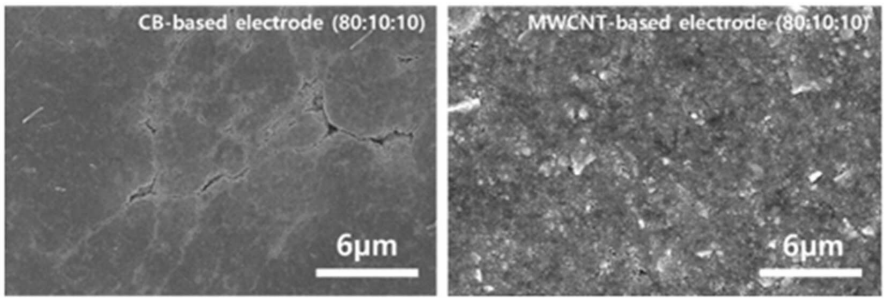
도면

도면1



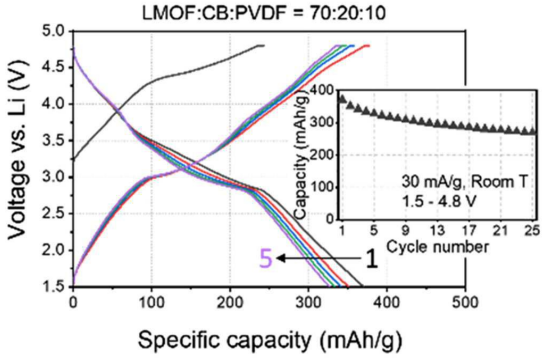
(a) (b)

도면2

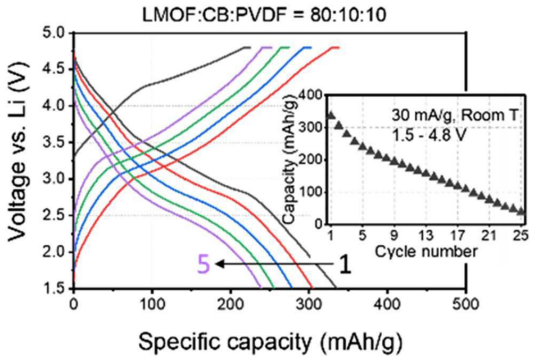


(a) (b)

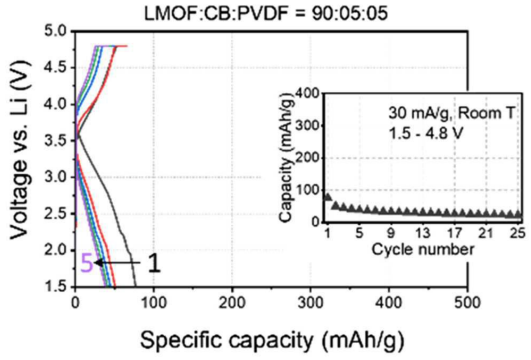
도면3


LMOF:CB:PVDF = 70:20:10
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g)
Capacity (mAh/g)
Cycle number
30 mA/g, Room T
1.5 - 4.8 V
5
1

(a)

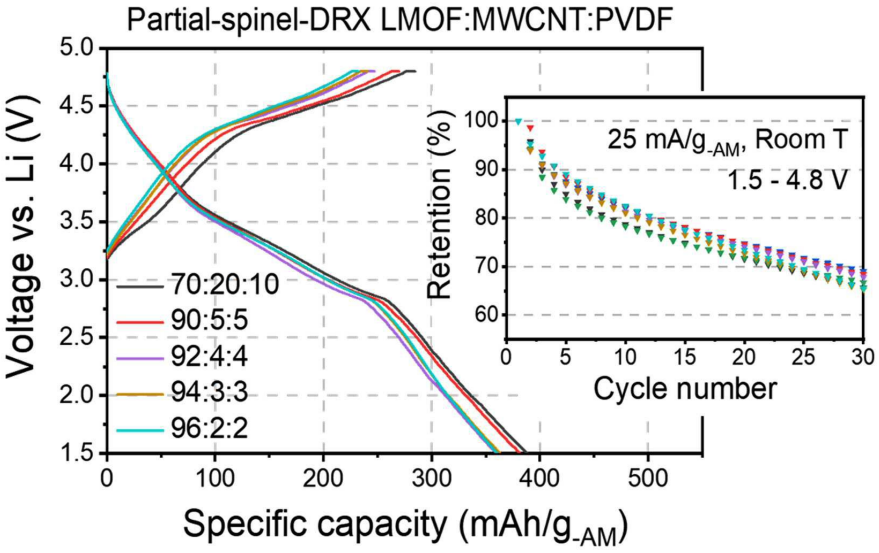

LMOF:CB:PVDF = 80:10:10
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g)
Capacity (mAh/g)
Cycle number
30 mA/g, Room T
1.5 - 4.8 V
5
1

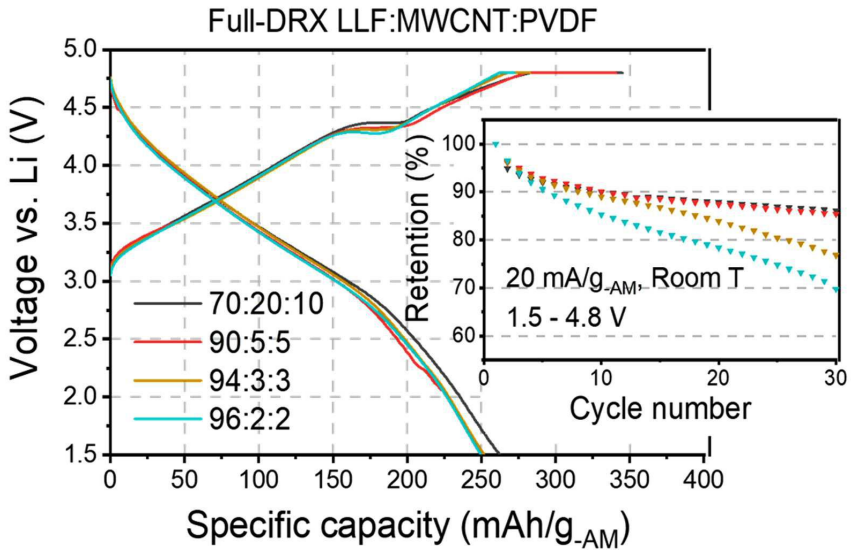
(b)


LMOF:CB:PVDF = 90:05:05
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g)
Capacity (mAh/g)
Cycle number
30 mA/g, Room T
1.5 - 4.8 V
5
1

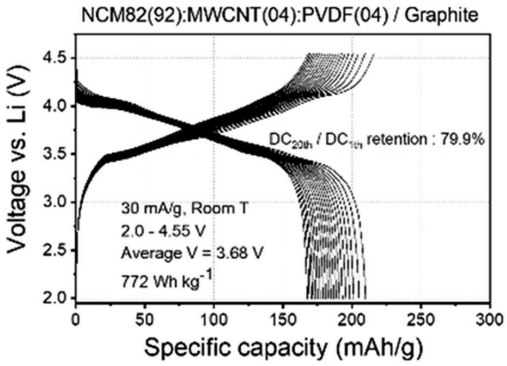
(c)

도면4

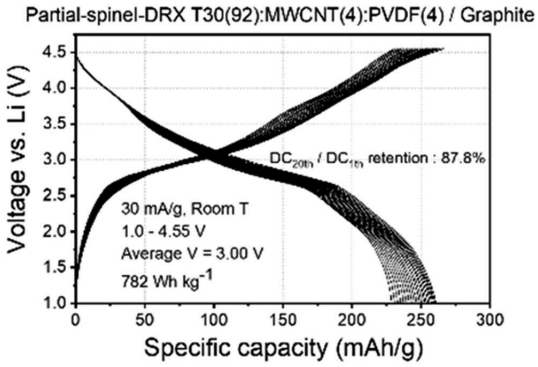

Partial-spinel-DRX LMOF:MWCNT:PVDF
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g-AM)
70:20:10
90:5:5
92:4:4
94:3:3
96:2:2
Retention (%)
Cycle number
25 mA/g-AM, Room T
1.5 - 4.8 V


Full-DRX LLF:MWCNT:PVDF
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g-AM)
70:20:10
90:5:5
94:3:3
96:2:2
Retention (%)
Cycle number
20 mA/g-AM, Room T
1.5 - 4.8 V

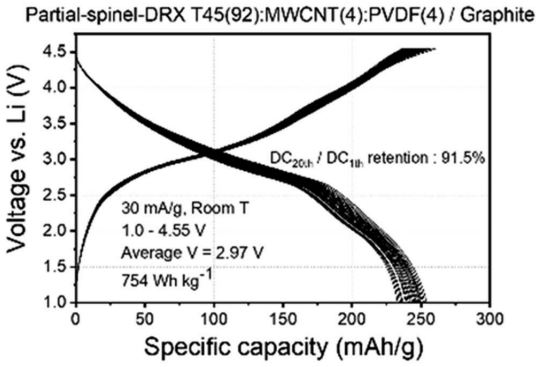
도면5


NCM82(92):MWCNT(04):PVDF(04) / Graphite
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g)
DC20th / DC1th retention : 79.9%
30 mA/g, Room T
2.0 - 4.55 V
Average V = 3.68 V
772 Wh kg-1

(a)

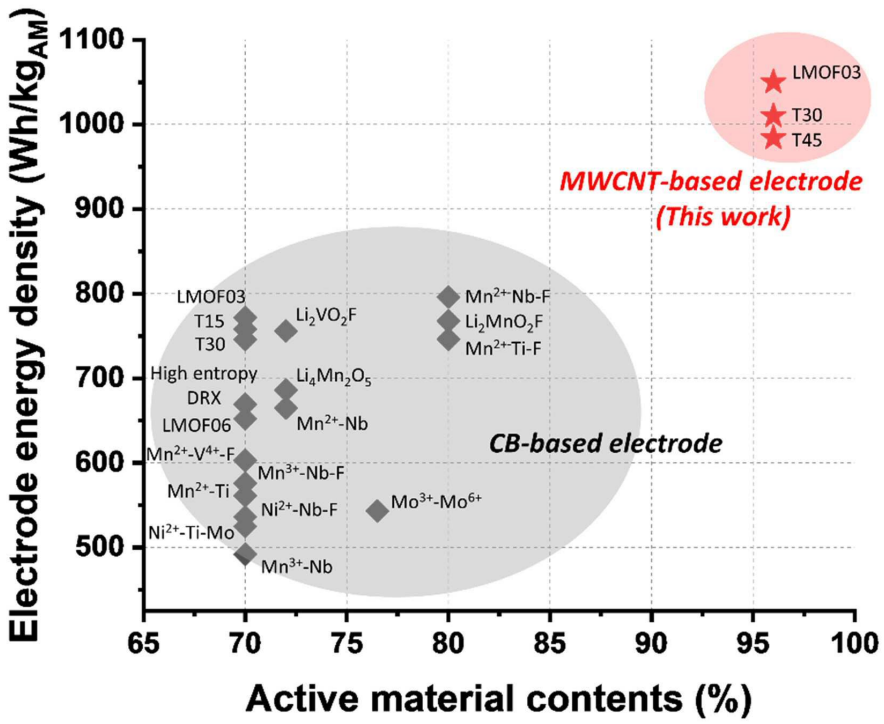

Partial-spinel-DRX T30(92):MWCNT(4):PVDF(4) / Graphite
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g)
DC20th / DC1th retention : 87.8%
30 mA/g, Room T
1.0 - 4.55 V
Average V = 3.00 V
782 Wh kg-1

(b)


Partial-spinel-DRX T45(92):MWCNT(4):PVDF(4) / Graphite
Voltage vs. Li (V)
Specific capacity (mAh/g)
DC20th / DC1th retention : 91.5%
30 mA/g, Room T
1.0 - 4.55 V
Average V = 2.97 V
754 Wh kg-1

(c)

도면6


Electrode energy density (Wh/kg$_{AM}$)
Active material contents (%)
1100
1000
900
800
700
600
500
65
70
75
80
85
90
95
100
LMOF03
T30
T45
MWCNT-based electrode
(This work)
LMOF03
T15
T30
Li$_2$VO$_2$F
Mn^{2+}Nb-F
Li$_2$MnO$_2$F
Mn^{2+}Ti-F
High entropy
DRX
LMOF06
Li$_4$Mn$_2$O$_5$
Mn^{2+}-Nb
CB-based electrode
Mn^{2+}-V^{4+}-F
Mn^{3+}-Nb-F
Mn^{2+}-Ti
Ni^{2+}-Nb-F
Mo^{3+}-Mo^{6+}
Ni^{2+}-Ti-Mo
Mn^{3+}-Nb