(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0054512
(43) 공개일자 2024년04월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
C01G 53/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0134568
(22) 출원일자 2022년10월19일
심사청구일자 2022년10월19일

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
남관우
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 113동 803-1호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
김은지
서울특별시 광진구 뚝섬로35길 32, 306동 203호 (자양동, 자양우성3차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

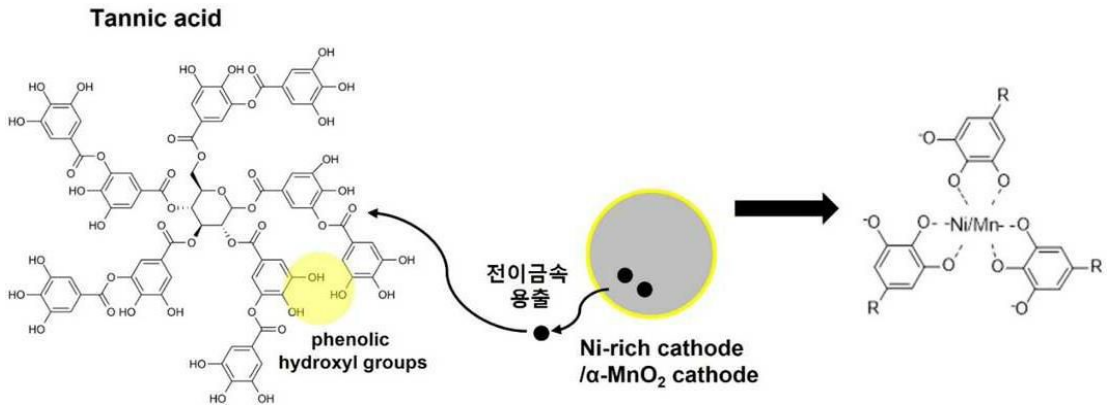
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **탄닌산 코팅층을 포함하는 양극 활물질 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본원은 탄닌산 코팅층을 포함하는 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 양극, 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
(72) 발명자
백상아
서울특별시 영등포구 영신로 191, 103동 201호 (당산동3가, 동부센트레빌)
이정민
경기도 고양시 덕양구 중앙로558번길 57, 1820동 604호 (행신동, 햇빛마을18단지아파트)
최인영
서울특별시 마포구 월드컵로34길 7, 514호 (성산동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711156430
과제번호	2022R1C1C1007133
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	고성능 수계 아연이차전지 시스템 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

입자 형태의 양극 활물질; 및

상기 양극 활물질 표면에 위치하는 탄닌산 코팅층

을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질로서,

상기 양극 활물질은 전이금속을 포함하는 것이며,

상기 탄닌산과 상기 전이금속은 배위결합하여 복합체를 형성하는 것인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 구리(Cu), 및 망간(Mn)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 또는 망간 산화물인 것인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬 코발트계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 코발트-니켈계 산화물, 리튬 코발트-망간계 산화물, 리튬 망간-니켈계 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간계 산화물, 리튬 니켈-코발트-망간-알루미늄계 산화물, 및 리튬 니켈-코발트-알루미늄계 산화물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 화합물은 $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.92}Co_{0.04}Mn_{0.04}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, 및 Li_2MnO_3에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 망간 산화물은 MnO_2, Mn_2O_4, 및 MnO_3에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 양극 활물질.

청구항 7

제 1 항에 따른 이차전지용 양극 활물질을 포함하는, 양극.

청구항 8

입자 형태의 양극 활물질 및 탄닌산을 혼합하는 것

을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법으로서,

상기 양극 활물질 및 상기 탄닌산의 중량비는 1:0.005 내지 1:0.3인 것인, 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원은 탄닌산 코팅층을 포함하는 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 양극, 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지(secondary battery)는 반복적인 충전 및 방전을 통하여 반영구적으로 사용 가능한 전지로서 충전식 전지로도 정의된다. 이차전지는 일반적으로 양극, 음극, 양극과 음극의 내부접촉을 방지하는 분리막, 및 전해질로 구성되어 있으며, 외부 전선을 통한 전자의 이동, 전극에서의 전기화학반응, 전해질에서의 이온 이동이 동시에 이루어지며 상기 일련의 과정을 통하여 전지의 충전 및 방전이 가능하다. 전지 충전 시 전자와 이온은 양극 활물질에서 해방되어, 전자는 외부 회로를 통하여 음극 활물질로 이동하며 이온은 전해질을 통하여 음극 활물질로 이동한다. 이러한 전기화학적 변환은 양극과 음극의 전위차를 일으켜 전기에너지를 화학에너지로 변환하여 저장할 수 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 양극 활물질로서 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 사용하는 것으로서, 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높고 충전 속도 및 경량화가 유리한 장점으로 인하여 연구 개발이 활발히 진행되고 있다. 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬코발트산화물($LiCoO_2$), 리튬니켈산화물($LiNiO_2$), 리튬망간산화물($LiMnO_2$ 및 $LiMn_2O_4$ 등), 및 리튬 인산철화합물($LiFePO_4$) 등이 사용되었으며, 이 중 리튬코발트산화물($LiCoO_2$)은 작동 전압이 높고 용량 특성이 우수한 장점으로 인하여, 상용화에 성공한 이후 현재까지도 많이 사용되는 양극 활물질이다. 코발트(Co)의 원가 상승으로 인하여, 니켈(Ni) 또는 망간(Mn) 등의 타 전이금속으로 대체하기 위한 연구가 진행되고 있으며, 이에, $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NMC), $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (NCA), 및 Li, Mn-rich oxides (LMROs) 등의 물질이 개발되어 왔다.

[0004] 또한, 전기자동차 보급과 시장이 확대됨에 따라 전기자동차용 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 가운데, 전기자동차의 주행거리를 늘리기 위하여 고용량의 전지 소재 개발에 대한 필요성이 증가하고 있다. 하이 니켈(high Ni) 양극 소재는 니켈-코발트-망간을 함유하고 있는 층상계 소재 중 가격이 비싼 코발트 사용을 최소화하면서, 용량을 극대화할 수 있는 차세대 양극소재로 주목받고 있다. 그러나, 하이 니켈 양극소재는 에너지 밀도도 높고 가격경쟁력도 우수하지만 소재의 안정성이 높지 않아 합성이 까다롭고, 수명 특성이 저조한 문제점이 있다. 특히, 전지 구동시 층상 구조의 양극재에서 니켈 및 망간의 전이금속이 용출되어 수명이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2274784호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본원은 탄닌산 코팅층을 포함하는 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 양극, 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하고자 한다.

[0007] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본원의 제 1 측면은, 입자 형태의 양극 활물질; 및 상기 양극 활물질 표면에 위치하는 탄닌산 코팅층을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질은 전이금속을 포함하는 것이며, 상기 탄닌산과 상기 전이금속은 배위결합하여 복합체를 형성하는 것인, 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0009] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 이차전지용 양극 활물질을 포함하는, 양극을 제공한다.

[0010] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 양극; 음극; 분리막; 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.

[0011] 본원의 제 4 측면은, 입자 형태의 양극 활물질 및 탄닌산을 혼합하는 것을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법으로서, 상기 양극 활물질 및 상기 탄닌산의 중량비는 약 1:0.005 내지 약 1:0.3인 것인, 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본원의 구현예들에 따른 이차전지용 양극 활물질은 탄닌산 코팅층을 포함함으로써 전이금속의 용출이 억제되는 것일 수 있다. 종래의 이차전지 양극의 활물질은 이차전지 작동 중에 전이금속이 전해질로 용출되어, 용출된 전이금속이 음극으로 이동하여 침전되고 이에 따라서 두꺼운 고체 전해질 계면 (solid electrolyte interphase; SEI)층을 형성하고 리튬 또는 징크 이온이 소모되는 문제점이 발생해 왔다. 본원의 구현예들에 따른 이차전지용 양극 활물질은 탄닌산 코팅층의 탄닌산과 전이금속이 배위결합함으로써 전이금속의 전해질로의 용출이 억제되는 효과가 있다. 따라서, 본원의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 이를 포함하는 이차전지는, 양극 용량 및 수명이 개선될 수 있다.

[0013] 본원의 구현예들에 따른 이차전지용 양극 활물질은 상기 전이금속의 용출이 억제되는 효과로 인하여, 이차전지의 양극재로서 사용되었을 때 이차전지의 열적 안정성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 탄닌산과 양극 활물질의 전이금속이 배위결합하여 복합체를 생성하는 것을 나타내는 모식도이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어 NCM811(bare NCM811)과 탄닌산 코팅된 NCM811의 X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD) 측정 결과이다.

도 3의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 베어 NCM811(bare NCM811)(a)과 탄닌산 코팅된 NCM811(b)의 주사전자현미경 (scanning electrone microscope; SEM) 사진이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어 α-MnO_2와 탄닌산 코팅된 α-MnO_2의 XRD 측정 결과이다.

도 5의 a 및 b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 베어 α-MnO_2(a)와 탄닌산 코팅된 α-MnO_2(b)의 SEM 사진이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어 NCM811과 탄닌산 코팅된 NCM811의 사이클 수에 따른 비 방전 용량(specific discharge capacity) 및 쿨롱 효율(coulombic efficiency)을 나타낸 것이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어 NCM811과 탄닌산 코팅된 NCM811의 시차주사열량법 (differential scanning calorimetry; DSC) 분석 결과이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어 $LiMn_2O_4$(LMO)와 탄닌산 코팅된 $LiMn_2O_4$의 사이클 수에 따른 비 방전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어 α-MnO_2와 탄닌산 코팅된 α-MnO_2의 사이클 수에 따른 비 방전 용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.

[0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0017] 본원 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.

[0018] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0019] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0020] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.

[0021] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0022] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.

[0024] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0026] 본원의 제 1 측면은, 입자 형태의 양극 활물질; 및 상기 양극 활물질 표면에 위치하는 탄닌산 코팅층을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질은 전이금속을 포함하는 것이며, 상기 탄닌산과 상기 전이금속은 배위결합하여 복합체를 형성하는 것인, 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 전이금속은 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al), 철(Fe), 바나듐(V), 티타늄(Ti), 크롬(Cr), 구리(Cu), 및 망간(Mn)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 또는 망간 산화물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은, 리튬 이차전지의 용량을 향상시키는 목적 또는 이외의 목적으로서 전이금속을 포함하는, 통상적으로 사용되는 리튬 이차전지 양극 활물질이라면 제한없이 사용될 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬 코발트계 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬

망간계 산화물, 리튬 코발트-니켈계 산화물, 리튬 코발트-망간계 산화물, 리튬 망간-니켈계 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간계 산화물, 리튬 니켈-코발트-망간-알루미늄계 산화물, 및 리튬 니켈-코발트-알루미늄계 산화물에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬 외에 Na, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, Ba, 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 금속을 추가 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물이 상기 리튬 코발트-니켈계 산화물 또는 상기 리튬 코발트-니켈-망간계 산화물인 경우 전이금속으로서 Al을 추가 포함할 수 있으며, 이때 상기 Al의 질량 비율은 전체 전이금속의 약 0 wt% 초과 내지 약 5 wt% 이하일 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1, 하기 화학식 2, 또는 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0033] [화학식 1]

[0034] $Li_xNi_yM_{1-y}O_{2+z}$;

[0035] [화학식 2]

[0036] $Li_xMn_yM_{1-y}O_{2+z}$;

[0037] [화학식 3]

[0038] $Li_xCo_yM_{1-y}O_{2+z}$;

[0039] 상기 화학식 1, 상기 화학식 2, 및 상기 화학식 3에서,

[0040] $0.9 \leq x \leq 1.2$, $y \geq 0.5$, 및 $-0.1 \leq z \leq 0.1$이고,

[0041] M은 Na, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, Ba 및 Zr에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 것임.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 4, 하기 화학식 5, 또는 하기 화학식 6으로서 표시되는 화합물일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0043] [화학식 4]

[0044] $LiNi_aCo_bMn_cO_2$;

[0045] [화학식 5]

[0046] $LiNi_aCo_bAl_cO_2$;

[0047] [화학식 6]

[0048] $Li_dMn_eO_f$;

[0049] 상기 화학식 4 내지 상기 화학식 6에서,

[0050] $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b < 1$, $0 \leq c < 1$, 및 $0 < a+b+c \leq 1$이고,

[0051] $0 < d \leq 2$, $0 < e \leq 3$, 및 $0 < f \leq 4$임.

[0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 전이금속 화합물은 $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$, $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$, $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$, $LiNi_{0.7}Co_{0.15}Mn_{0.15}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, $LiNi_{0.92}Co_{0.04}Mn_{0.04}O_2$, $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, 및 Li_2MnO_3에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 망간 산화물은 MnO_2, Mn_2O_4, 및 MnO_3에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0054] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지용 양극 활물질은 층상 구조일 수 있다.

[0055] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 탄닌산과 상기 전이금속은 배위결합함으로써, 상기 전이금속의 용출이 억제되는 것일 수 있다. 종래의 이차전지 양극의 활물질은 이차전지 작동 중에 전이금속이 전해질로 용출되어, 용출된 전이금속이 음극으로 이동하여 침전되고 이에 따라서 두꺼운 SEI 층을 형성하고 리튬 또는 징크 이온이 소모되는 문제점이 발생해 왔다. 본원의 구현예들에 따른 이차전지용 양극 활물질은 탄닌산 코팅층의 탄닌산과 전이금속이 배위결합함으로써 전이금속의 전해질로의 용출이 억제되는 효과가 있다. 따라서, 본원의 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 양극, 및 이를 포함하는 이차전지는, 양극 용량 및 수명이 개선될 수 있다.

[0056] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지 양극 활물질은 상기 전이금속의 용출이 억제되는 효과로 인하여, 이차전지의 양극재로서 사용되었을 때 이차전지의 열적 안정성이 향상될 수 있다.

[0058] 본원의 제 2 측면은, 제 1 측면에 따른 이차전지용 양극 활물질을 포함하는, 양극을 제공한다.

[0059] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지용 양극 활물질, 도전재, 및 결합제를 혼합하여 양극재를 수득한 후, 상기 양극재를 양극 집전체에 도포하여 상기 양극을 수득할 수 있다. 상기 도전재는 통상적으로 이차전지에 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 및 그래핀 등의 탄소 재료 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 결합제는 통상적으로 이차전지 전극 도전재에 사용되는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 열가소성 수지; 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 또는 육불화프로필렌 등의 불소 수지; 및/또는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지일 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 또는 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 상기 양극재를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 유기 용매를 사용하여 슬러리를 제조한 후, 수득한 슬러리를 집전체 상에 도포하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 유기 용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민 또는 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌옥시드 또는 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 또는 디메틸아세트아미드 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0062] 본원의 제 3 측면은, 제 2 측면에 따른 양극; 음극; 분리막; 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.

[0063] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 음극, 분리막 및 전해질은 통상적으로 이차전지에 사용되는 것이라면 제한없이 사용할 수 있다.

[0066] 본원의 제 4 측면은, 입자 형태의 양극 활물질 및 탄닌산을 혼합하는 것을 포함하는, 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법으로서, 상기 양극 활물질 및 상기 탄닌산의 중량비는 약 1:0.005 내지 약 1:0.3인 것인, 이차전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0067] 본원의 제 1 측면, 제 2 측면, 및 제 3 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면, 제 2 측면, 및 제 3 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 4 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0068] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질 및 상기 탄닌산의 중량비는 약 1:0.005 내지 약 1:0.3, 약 1:0.005 내지 약 1:0.2, 약 1:0.005 내지 약 1:0.1, 약 1:0.01 내지 약 1:0.3, 약 1:0.01 내지 약 1:0.2, 또는 약 1:0.01 내지 약 1:0.1일 수 있다.

[0069] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질 및 상기 탄닌산의 최적의 중량비는 상기 양극 활물질의 종류에 따라 달라지는 것일 수 있다.

[0070] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질이 리튬 전이금속 산화물인 경우, 상기 양극 활물질 및 상기 탄닌산의 중량비는 약 1:0.01인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0071] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질이 망간 산화물인 경우, 상기 양극 활물질 및 상기 탄닌산의 중량비는 약 1:0.1인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0072] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0074] **[실시예]**

[0075] **<실시예 1: 탄닌산 코팅 양극 활물질 제조>**

[0076] **(1) 탄닌산(tannic acid; TA) 코팅된 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811) 및 Li_2MnO_4의 제조**

[0077] N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidone; NMP) 용액에 양극 활물질인 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811) 및 탄닌산(tannic acid)을 99:1의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하고, 몰타에서 슬러리를 30분 동안 믹싱하는 방법을 사용하여 탄닌산 코팅을 수행하였다. 이후, 슬러리를 바이알에 담고 110℃에서 밤새 진공 건조하여 파우더 형태의, 탄닌산 코팅된 NCM811을 수득하였다. 또한, 상기와 동일한 방법으로 탄닌산 코팅된 Li_2MnO_4을 수득하였다.

[0078] 도 2는, 베어(bear) NCM811과 탄닌산 코팅된 NCM811의 X-선 회절 (X-ray diffraction; XRD) 측정 결과로서, 두 시료의 XRD 피크 위치를 비교했을 때 코팅 여부에 상관없이 동일한 것을 확인할 수 있다. 따라서, 탄닌산 코팅이 기존 양극재의 결정 구조에 영향을 끼치지 않고, 양극재의 구조가 잘 유지되는 것을 확인하였다. 도 3은, 베어 NCM811과 탄닌산 코팅된 NCM811의 SEM 측정 결과로서, 두 시료의 입자 형태가 차이가 없는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 탄닌산 코팅 후에도 양극재의 형태가 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0079] **(2) 탄닌산 코팅된 α-MnO_2의 제조**

[0080] 1.2 mol/L 황산 용액에 0.5 g의 α-MnO_2 파우더를 첨가하고 30 분 동안 초음파 처리한 후, 탄닌산 0.05 g을 첨가하고 1 시간 동안 추가로 초음파 처리하였다. 이후, α-MnO_2를 증류수를 사용하여 세정한 후, 60℃에서 32 시간 동안 건조하여 탄닌산 코팅된 α-MnO_2를 수득하였다.

[0081] 도 4는, 베어 α-MnO_2와 탄닌산 코팅된 α-MnO_2의 XRD 측정 결과로서, 피크의 위치 및 강도가 거의 비슷한 것으로부터 탄닌산 코팅된 α-MnO_2의 구조가 유지되는 것을 확인하였다. 또한, 도 5의 SEM 이미지에서 확인할 수 있는 바와 같이, 베어 α-MnO_2와 탄닌산 코팅된 α-MnO_2는 동일한 나노로드 (nanorod) 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0083] **<실험예 1: 전기화학적 특성 평가>**

[0084] **(1) 측정 방법**

[0085] **1) NCM811 및 Li_2MnO_4**

[0086] 전기화학적 평가를 위하여, 탄닌산 코팅된 NCM811 및 Li_2MnO_4 양극 활물질을 이용하여 양극을 제조하였다. N-메틸피롤리돈 용액에 NCM811 또는 Li_2MnO_4 양극 활물질; 카본 블랙; 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (poly(vinylidenefluoride); PVDF)를 7:2:1의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이후, 슬러리를 알루미늄(Al) 집전체에 캐스팅하고 진공에서 건조하여 NCM811 및 Li_2MnO_4 양극을 수득하였다.

[0087] 전기화학적 평가는 리튬 호일을 음극으로 하는 코인 셀과 EC(ethylene carbonate)/DEC(diethyl carbonate) (EC:DEC = 50:50 부피%) 용액에 1 M의 $LiPF_6$ 염을 용해한 전해액을 사용하여 수행하였다. 베어(bare) NCM811 양극과 탄닌산 코팅된 NCM811 양극에 대하여 2.7 V 내지 4.5 V의 전압 범위에서 사이클링 (cycling) 성능을 평가하였다. 또한, 베어 Li_2MnO_4 양극과 탄닌산 코팅된 Li_2MnO_4 양극에 대하여 3.4 V 내지 4.5 V의 전압 범위에서 사이클링 성능을 평가하였다. 모든 측정은 배터리 테스터(WBCS3000L32, 원테크, 한국)를 사용하여 수행하였다.

[0088] 2) α-MnO_2

[0089] N-메틸피롤리돈 용액에 α-MnO_2 파우더, 수퍼 P 카본 (super P carbon) 및 15 wt% PVDF-HFP (poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))를 7:2:1의 질량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이후, 슬러리를 SUS(stainless use steel) 호일에 일정한 두께로 올린 뒤 100℃, 진공에서 12 시간 동안 건조하여 α-MnO_2 양극을 수득하였다. 전극에 올라간 활물질의 양은 1 mg/cm^2 내지 2 mg/cm^2이다.

[0090] 전기화학적 평가는 CR2032 코인 타입 셀을 사용하여 수행하였다. 음극으로서 아연 금속을 사용하였다. 배터리 테스터(WBCS3000L32, 원테크, 한국)를 사용하여 0.7 V 내지 1.9 V의 전압 범위 및 100 mA/g의 전류밀도에서 성능을 평가하였다.

[0091] (2) 결과

[0092] 1) NCM811 및 Li_2MnO_4

[0093] NCM811 성능 데이터

[0094] 400 mA/g의 전류밀도에서 사이클링 테스트를 수행하여 베어 NCM811과 탄닌산 코팅된 NCM811의 사이클 성능을 평가하였다. 도 6을 참조하여 설명하면, 탄닌산 코팅된 NCM811의 초기 용량은 약 123.2 mAh/g로 베어 NCM811의 초기 용량인 189 mAh/g보다 낮았다. 그러나, 80 사이클 동안의 용량 유지율을 비교하였을 때, 탄닌산 코팅된 NCM811 양극에서 더 적은 용량 감소가 나타났으며, 따라서 탄닌산을 코팅함으로써 양극재의 사이클 성능이 개선된 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 7은 DSC 분석 결과로서, 베어 NCM811의 경우 발열 피크 온도 및 발열량은 각각 212.2℃, 287.6℃ 및 131.07 J/g, 133.43 J/g이다. 탄닌산이 코팅된 NCM811의 경우 발열 피크 온도 및 발열량은 183.5℃ 및 42.33 J/g으로 발열 반응이 일어나는 온도가 베어 NCM811보다 다소 낮지만 훨씬 적은 양의 열이 발생된 것을 확인할 수 있다. 따라서, 탄닌산을 코팅함으로써 양극재의 열적 안정성이 개선된 것을 확인할 수 있다.

[0095] $LiMn_2O_4$ 성능 데이터

[0096] 200 mA/g의 전류밀도에서 사이클링 테스트를 수행하여 베어 $LiMn_2O_4$와 탄닌산 코팅된 $LiMn_2O_4$의 사이클 성능을 평가하였다. 도 8을 참조하여 설명하면, 탄닌산 코팅된 Li_2MnO_4 (LMO)의 초기 용량은 약 95.4 mAh/g로, 베어 Li_2MnO_4의 초기 용량인 82.5 mAh/g보다 높았다. 또한, 사이클 초기에 용량이 유지되는 정도, 즉 사이클 성능은 탄닌산 코팅된 Li_2MnO_4에서 더 높게 나타났다.

[0097] 2) α-MnO_2

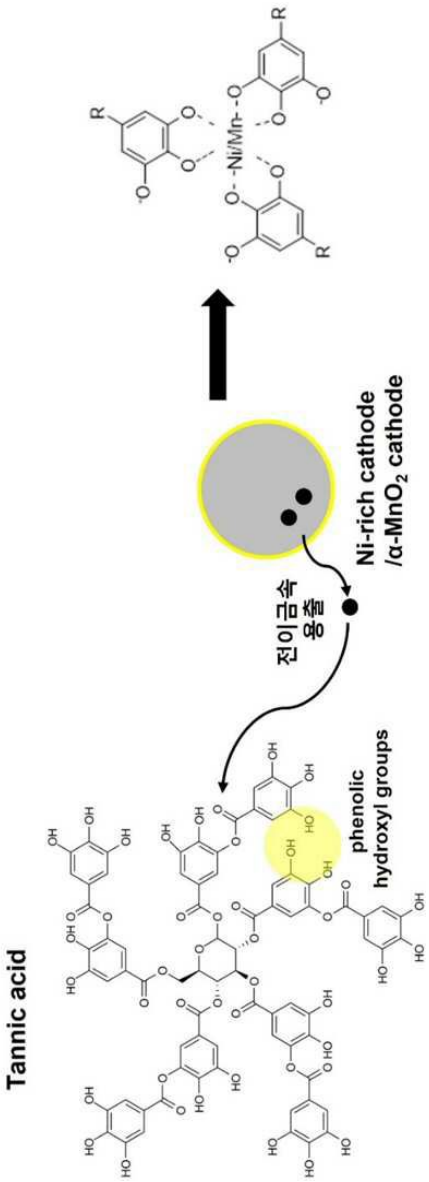
[0098] 도 9는 사이클 별 용량과 쿨롱효율을 나타낸 그래프로서, 쿨롱 효율은 α-MnO_2와 탄닌산 코팅된 α-MnO_2 모두 100% 가까이 유지되고 있으며, 용량 유지율은 α-MnO_2에 비해 탄닌산 코팅된 α-MnO_2가 현저히 높은 것을 확인할 수 있다.

[0100] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

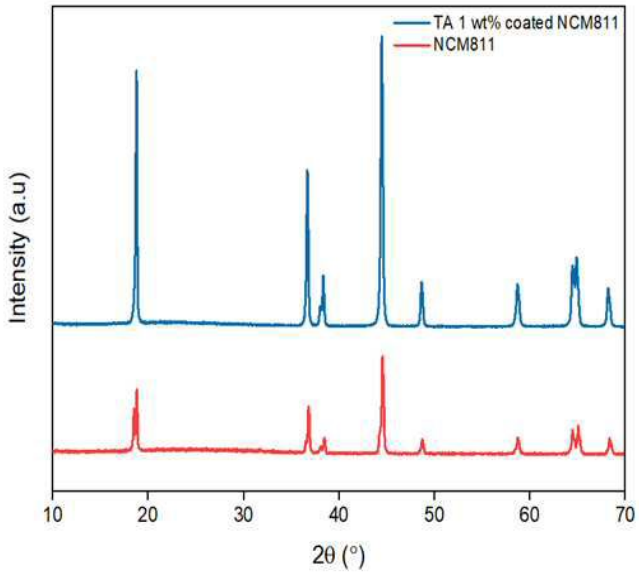
[0101] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

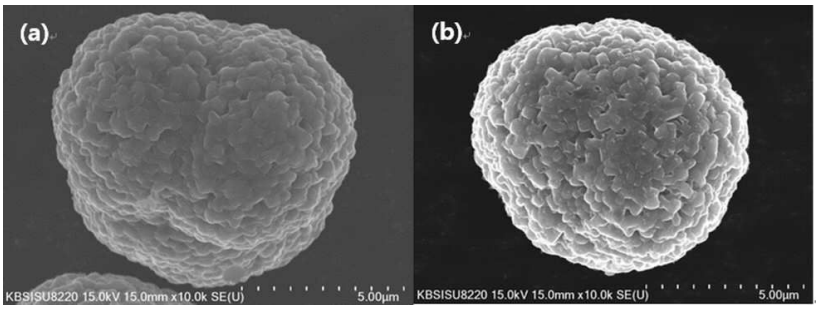
도면1


Ni/Mn
Ni-rich cathode
/α-MnO2 cathode
전이금속
용출
phenolic
hydroxyl groups
Tannic acid

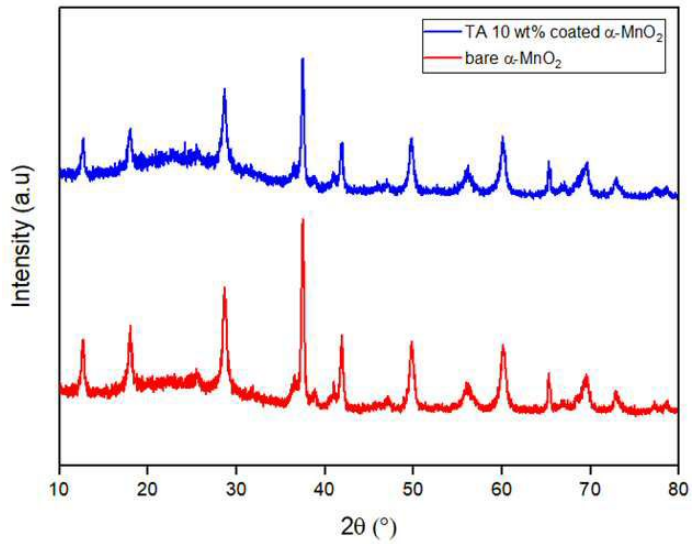
도면2


TA 1 wt% coated NCM811
NCM811
Intensity (a.u)
10
20
30
40
50
60
70
2θ (°)

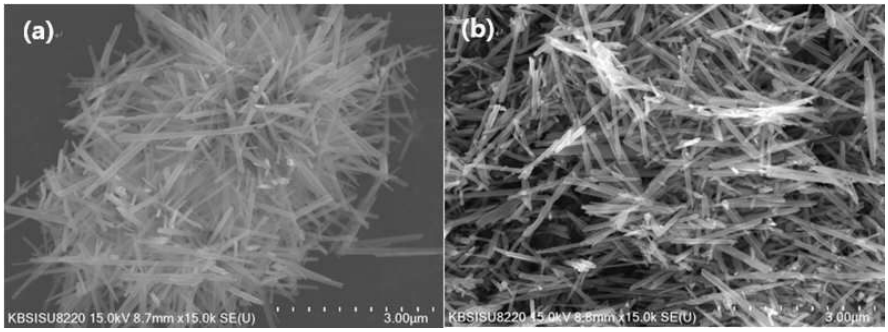
도면3


(a)
KBSISU8220 15.0kV 15.0mm x10.0k SE(U)
5.00μm
(b)
KBSISU8220 15.0kV 15.0mm x10.0k SE(U)
5.00μm

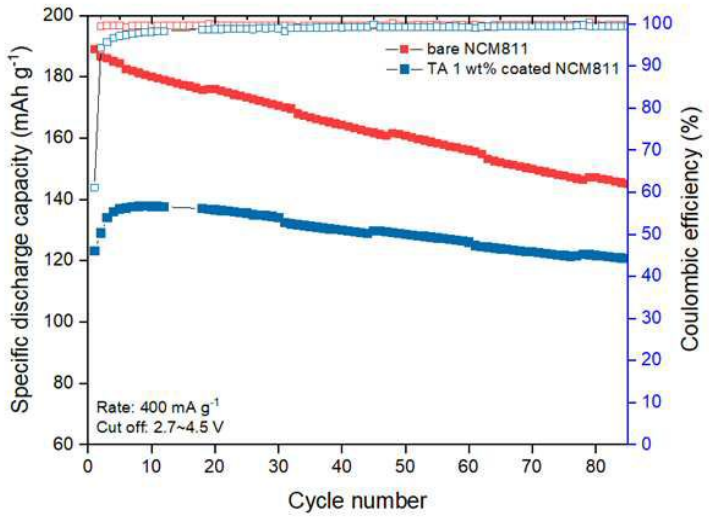
도면4


TA 10 wt% coated α-MnO2
bare α-MnO2
Intensity (a.u)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ (°)

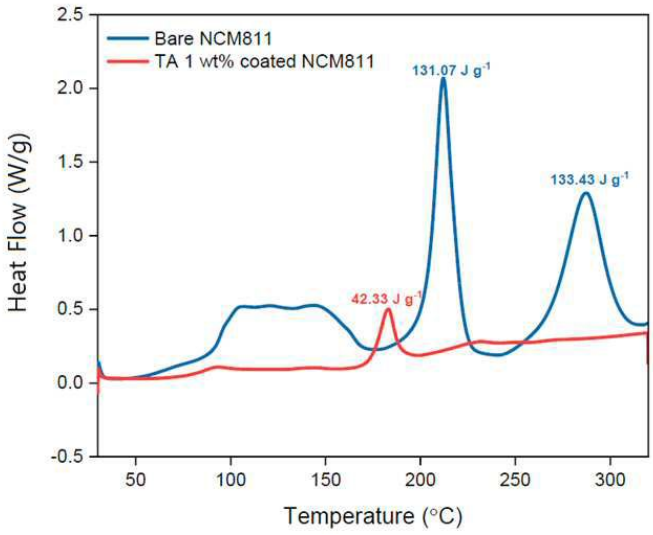
도면5


(a)
(b)
KBSISU8220 15.0kV 8.7mm x15.0k SE(U)
3.00μm

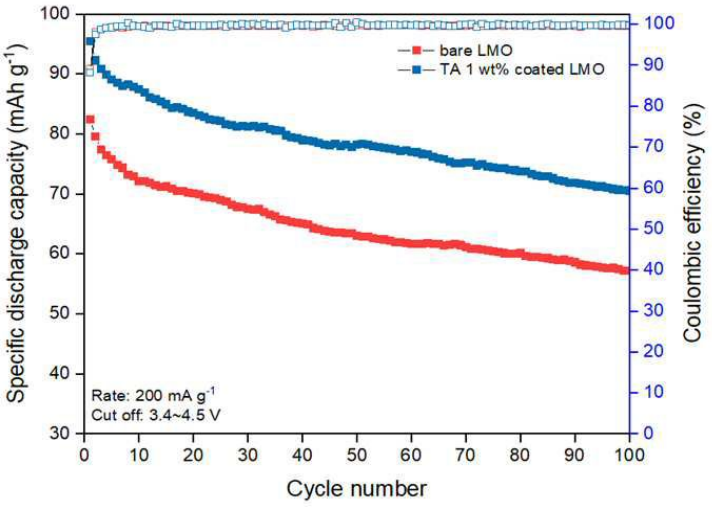
도면6


bare NCM811
TA 1 wt% coated NCM811
Specific discharge capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Cycle number
Rate: 400 mA g-1
Cut off: 2.7~4.5 V

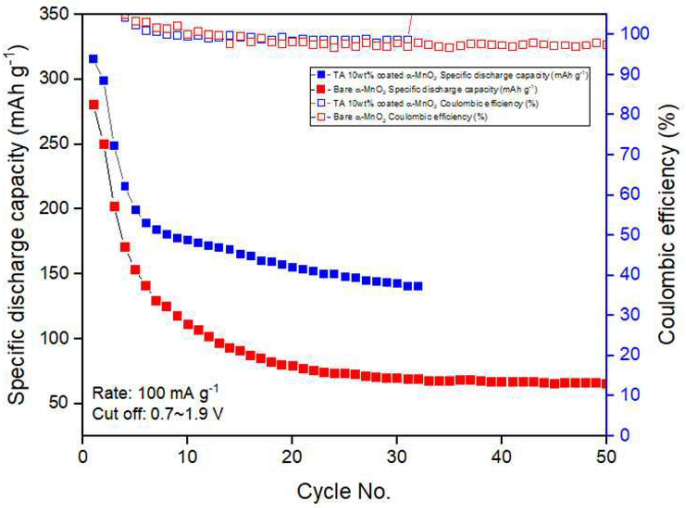
도면7


Bare NCM811
TA 1 wt% coated NCM811
131.07 J g-1
133.43 J g-1
42.33 J g-1
Heat Flow (W/g)
Temperature (°C)

도면8


bare LMO
TA 1 wt% coated LMO
Specific discharge capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Cycle number
Rate: 200 mA g-1
Cut off: 3.4~4.5 V

도면9


Specific discharge capacity (mAh g-1)
Coulombic efficiency (%)
Cycle No.
Rate: 100 mA g-1
Cut off: 0.7~1.9 V