(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0039197
(43) 공개일자 2025년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0122026
(22) 출원일자 2023년09월13일
심사청구일자 2023년09월13일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
강석주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
손민진
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인더웨이브

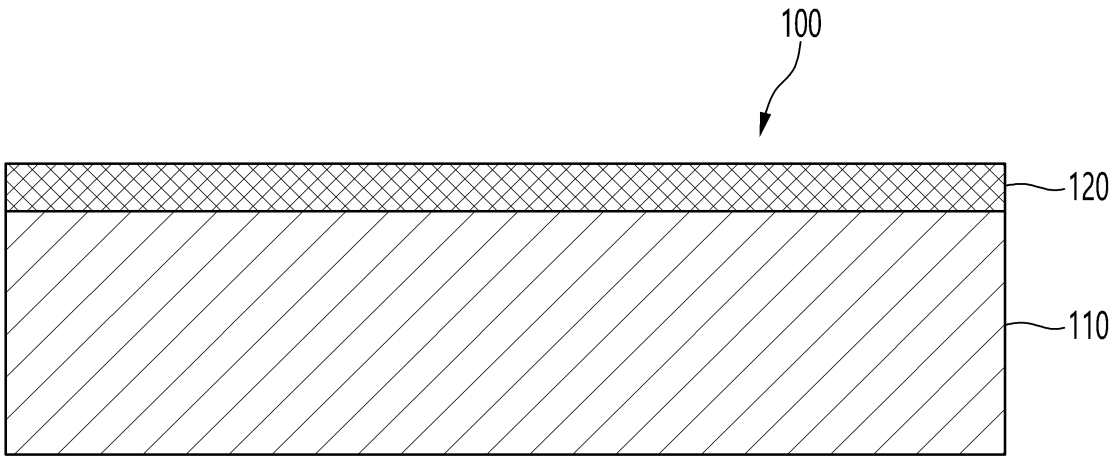
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 음극층 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 음극, 및 폴리메타아크릴릭산(PMAA; Poly(methacrylic acid)) 코팅층을 포함하는 이차전지용 음극층을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186656
과제번호 20215610100040
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국에너지기술평가원
연구사업명 해수이차전지대용량모듈화및MW급ESS기술개발
연구과제명 해수이차전지 20Wh 이상급 단위 셀 기술 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711185989
과제번호 2022R1A2C2006521
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 탄소열충격 기반 금속 고용체 하이브리드 촉매 및 포화염 수성 전해액을 이용한 고효율 N2RR 연구
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

음극; 및

폴리메타아크릴릭산(PMAA; Poly(methacrylic acid)) 코팅층을 포함하는, 이차전지용 음극층.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 음극은 구리 호일인, 이차전지용 음극층.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 코팅층은 스핀 코팅에 의해 형성되는, 이차전지용 음극층.

청구항 4

제1 항의 음극층;

전해질층; 및

양극층을 포함하는, 이차전지.

청구항 5

제4 항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬이온 전지인, 이차전지.

청구항 6

음극을 준비하는 단계;

상기 음극에 폴리메타아크릴릭산(PMAA; Poly(methacrylic acid))을 코팅하는 단계;

상기 코팅된 음극을 제1 열처리하는 단계; 및

상기 제1 열처리된 음극에 제2 열처리하는 단계를 포함하는, 이차전지용 음극층의 제조방법.

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 음극은 구리 호일, 이차전지용 음극층의 제조방법.

청구항 8

제6 항에 있어서,

상기 제1 열처리하는 단계에서 열처리하는 시간은 1분 내지 3시간인, 이차전지용 음극층의 제조방법.

청구항 9

제6 항에 있어서,

상기 제1 열처리하는 단계에서 열처리하는 온도는 100℃ 내지 150℃인, 이차전지용 음극층의 제조방법.

청구항 10

제6 항에 있어서,

상기 제2 열처리하는 단계에서 열처리하는 시간은 1분 내지 24시간인, 이차전지용 음극층의 제조방법.

청구항 11

제6 항에 있어서,

상기 제2 열처리하는 단계에서 열처리하는 온도는 150℃ 내지 200℃인, 이차전지용 음극층의 제조방법.

청구항 12

제6 항 내지 제11 항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된, 이차전지용 음극층.

청구항 13

제12 항의 이차전지용 음극층;

전해질층; 및

양극층을 포함하는, 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극층 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 현대 다양한 기기에서 리튬이온 전지가 에너지원으로 사용됨에 따라 전지에 대한 수요가 계속해서 증가하고 있다. 따라서 고에너지밀도를 확보하며 전지 가격을 낮추기 위한 많은 연구가 진행되어지고 있다.

[0004] 리튬이온 전지에서 고분자 기반 유기 음극은 기존 전극에 비해 가공하기 용이하며 제조하는데 비용효율이 뛰어나다는 장점이 있다. 하지만 종래에는 전극 제조 시 유독한 유기용매의 사용이 불가피했다. 유기용매를 사용하지 않을 경우 전극 제조 공정이 더욱 친환경적이며 제조 비용을 낮출 수 있다는 장점이 존재하기에 수계에서 이용 가능한 고분자를 유기음극으로 적용하는 방식에 대한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 간단한 스핀 코팅 기법을 적용하여 폴리메타아크릴릭산 고분자 유기 음극층 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예는 음극, 및 폴리메타아크릴릭산(PMAA; Poly(methacrylic acid)) 코팅층을 포함하는, 이차전지용 음극층을 제공한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예는, 상기 음극이 구리 호일일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예는, 상기 코팅층이 스핀 코팅에 의해 형성될 수 있다.

[0011] 본 발명의 다른 일 실시예는 상기 음극층, 전해질층, 및 양극층을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 실시예는, 상기 이차전지가 리튬이온 전지일 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 실시예는, 음극을 준비하는 단계, 상기 음극에 폴리메타아크릴릭산(PMAA; Poly(methacrylic acid))을 코팅하는 단계, 상기 코팅된 음극을 제1 열처리하는 단계, 및 상기 제1 열처리된 음극에 제2 열처리하는 단계를 포함하는 이차전지용 음극층의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 일 실시예는, 상기 음극이 구리 호일일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 열처리하는 단계에서 열처리하는 시간이 1분 내지 3시간일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제1 열처리하는 단계에서 열처리하는 온도가 100℃ 내지 150℃일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 열처리하는 단계에서 열처리하는 시간은 1분 내지 24시간일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예는, 상기 제2 열처리하는 단계에서 열처리하는 온도는 150℃ 내지 200℃일 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 일 실시예는, 상기 제조방법으로 제조된 이차전지용 음극층을 제공한다.

[0020] 본 발명의 또 다른 일 실시예는, 상기 제조방법으로 제조된 이차전지용 음극층, 전해질층, 및 양극층을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 고분자 유기 음극층은 열 처리 공정을 통해 고분자 유기 음극의 구조 및 결정성 변화가 유도되고, 이에 따라 높은 전기화학적 성능 발현을 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극층의 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극층의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극층의 구조 및 결정성 변화를 나타낸 도면이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 전기화학적 성능을 평가한 도면이다.

<부호의 설명>

100: 음극층 110: 음극

120: 코팅층 200: 전해질층

300: 양극층 10: 이차전지

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명의 일 실시예가 첨부 도면에 도시되었다. 그러나 본 창의적 사상은 많은 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 명세서에 설명된 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시가 철저하고 완전하게 이루어질 수 있도록 제공되며, 기술분야에서 통상의 지식을 가진 이들에게 본 창의적 사상의 범위를 충분히 전달할 것이다. 동일한 도면 부호는 동일한 구성 요소를 지칭한다.

[0026] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정한 실시예만을 설명하기 위한 것이며 본 창의적 사상을 제한하려는 것은 아니다. 본원에서 사용된 단수 형태는 내용이 명확하게 달리 지시하지 않는 한 "적어도 하나"를 포함하는 복수 형태를 포함하고자 한다. "적어도 하나"는 단수로 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, "및/또는"의 용어는 목록 항목 중 하나 이상의 임의의 모든 조합을 포함한다. 상세한 설명에서 사용된 "포함한다" 및/또는 "포함하는"의 용어는 명시된 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소 및/또는 성분의 존재를 특정하며, 하나 이상의 다른 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소, 성분 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[0027] 본 명세서에서 다른 물건의 "위(on)" 또는 "상(on)"으로 지칭되는 것은 다른 물건의 바로 위뿐 아니라 중간에 물건을 개재한 경우를 모두 포함한다.

[0028] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결(접속, 접촉, 결합)"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.

[0029] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학 용어 포함)는 본 개시가 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 이에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에서 정의된 바와 같은 용어는 관련 기술 및 본 개시 내용의 문맥 내의 그 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 이상화되거나 지나치게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 함이 또한 이해될 것이다.

[0030] 특정한 실시예가 기술되었지만, 현재 예상되지 않거나 예상할 수 없는 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적인 균등물이 출원인 또는 당업자에게 발생할 수 있다. 따라서 출원되고 수정될 수 있는 첨부된 청구범위는 그러한 모든 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.

[0031] 이하의 실시예에서, 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용되었다.

[0032] 이하의 실시예에서, 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0033] 도면에서는 설명의 편의를 위하여 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 예컨대, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.

[0034] 어떤 실시예가 달리 구현 가능한 경우에 특정한 공정 순서는 설명되는 순서와 다르게 수행될 수도 있다. 예를 들어, 연속하여 설명되는 두 공정이 실질적으로 동시에 수행될 수도 있고, 설명되는 순서와 반대의 순서로 진행될 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극층은 음극 및 코팅층을 포함할 수 있다.

[0037] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극층의 단면도를 나타낸 것이다. 도 1에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극층(100)은 음극(110) 및 코팅층(120)을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 음극(110)은 음극 활물질을 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질은 당해 기술분야에서 리튬 이온 전지의 음극 활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이

금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0040] 상기 음극(110)은 본 발명의 일 실시예에 따라 구리 호일일 수 있다.

[0041] 상기 코팅층(120)은 폴리메타아크릴릭산(PMAA; Poly(methacrylic acid))을 포함할 수 있다. PMAA는 수용성 고분자로, 단순한 열 처리 방식을 통해 고리 구조로의 변형이 가능하는 특징이 있다. 이와 유사한 특징을 가진 고분자라면 코팅층으로서 포함될 수 있다.

[0042] 상기 코팅층(120)은 스핀 코팅에 의해 형성될 수 있으나, 음극 상에 코팅층을 형성할 수 있는 방법이라면 제한없이 사용할 수 있다.

[0044] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차전지는 상기 음극층, 전해질층, 및 양극층을 포함할 수 있다.

[0045] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 단면도를 나타낸 것이다. 도2에 따르면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지(10)는 음극층(100), 전해질층(200), 및 양극층(300)을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 음극층(100)은 음극(110) 및 코팅층(120)을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 음극층(100), 음극(110), 및 코팅층(120)는 전술한 실시예와 동일하거나 필요에 따라 변형하여 적용할 수 있는 바, 더 구체적 설명은 생략한다.

[0048] 상기 전해질층(200)에서 전해질은 예를 들어, 유기 전해액일 수 있다. 유기 전해액은 유기 용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다. 상기 유기 용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[0049] 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글 리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0050] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단 x, y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0051] 또한, 상기 전해질은 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등의 고체 전해질일 수 있다. 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0052] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0053] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체 전해질로 사용될 수 있은 것이라면 모두 가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다. 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시예로서 상기 전해질층(200)은 카보네이트 및 리튬염을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는

다.

[0055] 상기 양극층(300)은 양극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬 함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0056] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0057] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0058] 상기 양극층(300)은 본 발명의 일 실시예에 따라 리튬 금속을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0059] 상기 이차전지(10)는 리튬이온 전지일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0061] 본 발명의 다른 일 실시예는 상기 이차전지용 음극층의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0062] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극층의 제조방법을 순서도로 나타낸 것이다.

[0063] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예는 음극을 준비하는 단계(S100), PMAA를 코팅하는 단계(S200), 상기 코팅된 음극을 제1 열처리하는 단계(S300), 및 제1 열처리된 음극에 제2 열처리하는 단계(S400)를 포함하는 이차전지용 음극층의 제조방법을 제공한다.

[0064] 상기 음극을 준비하는 단계(S100)에서 상기 음극은 전술한 바와 같으며, 본 발명의 일 실시예에 따라 구리 호일일 수 있다.

[0065] 상기 PMAA를 코팅하는 단계(S200)는 상기 음극에 PMAA를 코팅하는 단계이다. 상기 코팅은 본 발명의 일 실시예

에 따라 스핀 코팅 방법으로 이루어질 수 있다.

[0066] 상기 코팅된 음극을 제1 열처리하는 단계(S300)는 제1 열처리를 통해 수분을 건조시키는 과정이다.

[0067] 상기 제1 열처리하는 단계에서 열처리 시간은 1분 내지 3시간; 1분 내지 2시간; 30분 내지 3시간; 30분 내지 2시간; 1시간 내지 3시간; 또는 1시간 내지 2시간일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 열처리 시간은 2시간일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0068] 상기 제1 열처리하는 단계에서 열처리 온도는 100℃ 내지 150℃; 110℃ 내지 150℃; 120℃ 내지 150℃; 100℃ 내지 140℃; 100℃ 내지 130℃; 또는 100℃ 내지 120℃일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 열처리 온도는 120℃일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0069] 상기 제1 열처리된 음극에 제2 열처리하는 단계(S400)는 열처리 과정을 통해 PMAA의 구조 변화를 유도하는 과정이다. 상기 열처리 과정을 통해 고리 구조로 변형될 수 있다.

[0070] 상기 열처리하는 단계에서 열처리 시간은 1분 내지 24시간; 1분 내지 10 시간; 1분 내지 5시간; 1분 내지 1시간; 1분 내지 30분일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 열처리 시간은 1분 내지 30분일 수 있다.

[0071] 상기 열처리하는 단계에서 열처리 온도는 100℃ 내지 300℃; 100℃ 내지 250℃; 100℃ 내지 200℃; 150℃ 내지 300℃; 150℃ 내지 250℃; 또는 150℃ 내지 200℃일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 열처리 온도는 150℃ 내지 200℃일 수 있다.

[0072] 상기와 같이 음극에 열처리된 PMAA를 코팅하여 리튬 이온에 대한 친화력과 결정성이 증가하여 전기화학적 성능을 높일 수 있다.

[0073] 본 발명의 다른 일 실시예는 상기 제조방법으로 제조된 이차전지용 음극층, 및 상기 음극층, 전해질층, 양극층을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0074] 상기 음극층, 전해질층, 양극층, 및 이차전지는 전술한 실시예와 동일하거나 필요에 따라 변형하여 적용할 수 있는 바, 더 구체적 설명은 생략한다.

[0076] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.

[0077] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0079] **<실시예> 이차전지용 음극층 및 이차전지의 제조**

[0080] 이차전지용 음극층의 제조

[0081] 음극으로 구리 호일을 준비하였다. 구리 호일 위에 수용액 상태의 PMAA를 스핀 코팅하여 음극층을 코팅하였다. 120℃ 2시간 열처리하여, 용액 상태의 수분을 건조시켜 음극층을 형성하였다. 수분을 제거한 음극을 175℃에서 1분 내지 24시간 동안 열처리를 하여, PMAA의 고리형 결정이 형성되었다.

[0083] 이차전지의 제조

[0084] 음극층으로는 상기 이차전지용 음극층을 사용하였으며, 전해질로는 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트의 부피 비가 1:1:1인 유기용매와 1 M $LiPF_6$가 용해되어 있는 전해질을 준비하였다. 분리막은 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 14 pi의 음극과 19 pi 폴리에틸렌 분리막, 상기의 전해질을 주액한 뒤 리튬 금속을 양극층으로 사용하여 이차전지를 조립하였다.

[0086] **<실험예 1> 이차전지용 음극층의 구조 및 결정성 변화 평가**

[0087] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 음극층에 대하여 구조 및 결정성 변화를 평가하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0088] 도 4의 (a)는 상기 음극층에 대하여 푸리에 변환 적외선(FTIR; Fourier Transform Infrared) 분광법을 수행한 결과이며, (b) 및 (c)는 각각 포항 가속기 실험으로 X선 회절(XRD; X-ray Diffraction)을 측정한 결과를 2D와 1D로 나타낸 결과이다.

[0089] 도 4의 (a)를 보면, 1700cm^{-1}에서 강한 밴드를 나타냈으며 이는 PMAA 폴리머 사슬의 카르보닐기 피크를 나타낸다. PMAA를 175℃에서 10분 동안 열처리하면 1760cm^{-1}와 1800cm^{-1}에서 두 개의 피크로 이동하고 분할되어 PMAA 필름에 무수물 카르보닐이 형성되는 것을 알 수 있다. 추가적으로, 10분간 열처리 후 1022cm^{-1}에서 새로운 IR 흡광도 피크가 나타났는데, 이는 고리형 무수물에서 C-O-C 결합이 형성되었음을 나타낸다. 1760, 1800 및 1022cm^{-1}에서 나타나는 대표적인 고리형 무수물의 피크는 30분에서 12시간 동안 열처리를 하더라도 더 이상 증가하지 않았다. 이를 통해 30분 이내에 PMMA 필름에서 6원 고리형 무수물로 변형하다는 것을 알 수 있다.

[0090] 도 4의 (b)를 보면, 열처리 시간이 증가함에 따라 준비된 필름에서 q = 1.08A^{-1}의 회절은 감소했으며 이는 PMAA 박막에서 고리형 무수물이 형성되는 동안 d-간격의 증가를 나타낸다.

[0091] 도 4의 (c)를 보면, 열처리 시간이 증가함에 따라 결정성이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 PMAA의 열처리는 고리형 무수물을 생성할 뿐만 아니라 필름의 결정성을 개선하여 d-간격을 증가시킨다는 것을 확인할 수 있다.

[0093] **<실험예 2> 이차전지의 전기화학적 성능 평가**

[0094] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지에 대하여 전기화학적 성능을 평가하였다. 상기 이차전지에 정전류를 인가한 후 전압을 측정하였으며, 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0095] 도 5를 보면, 해당 전기화학적 성능 평가는 PMAA 코팅층의 결정도에 따른 비용량(Specific capacity)의 증가를 확인할 수 있다.

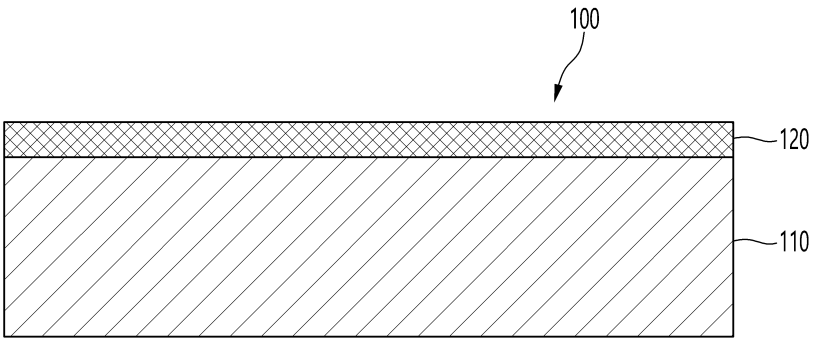
[0096] 175℃ 열처리를 진행하지 않은 도 5의 (a)인 AsP의 경우 두 번째와 세 번째 사이클의 약 240 mAh g^{-1}의 용량을 보였으나, 열처리 시간을 늘려 결정성을 향상시킨 도 5의 (b) 및 (c)의 두 번째와 세 번째 사이클의 비용량이 각각 약 260 mAh g^{-1}, 270 mAh g^{-1}으로 증가하였다. 도 5의 (d)인 12시간을 열처리를 진행하여 결정성이 최대로 도달하였을 때의 두 번째와 세 번째 사이클의 용량은 500 mAh g^{-1}으로, 열처리를 하지 않은 도 5의 (a)와 비교하여 2배 이상의 용량 증가를 확인할 수 있다.

[0098] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 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 수 있다.

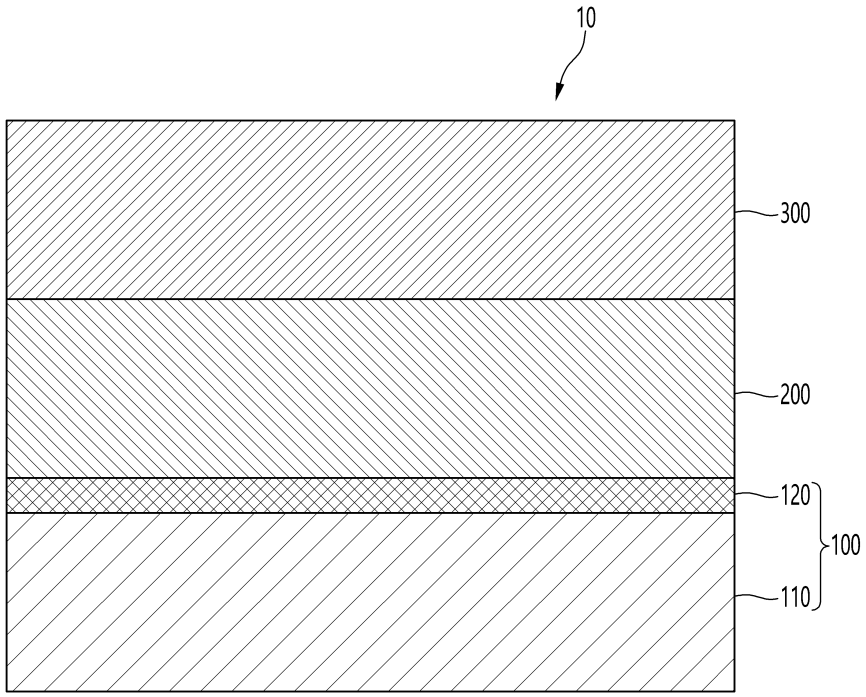
[0099] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

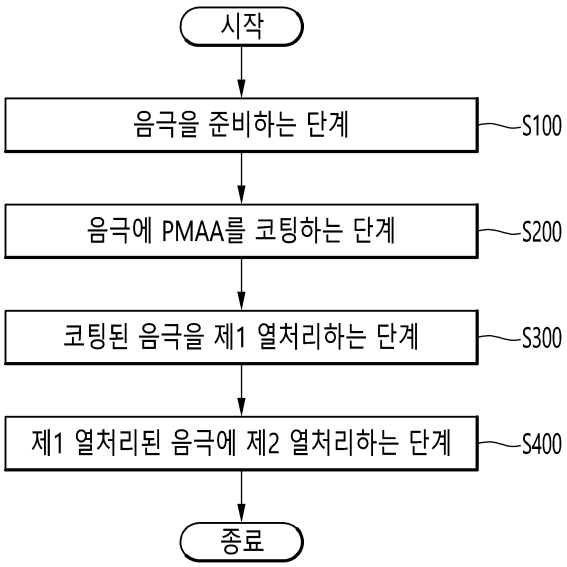
도면1



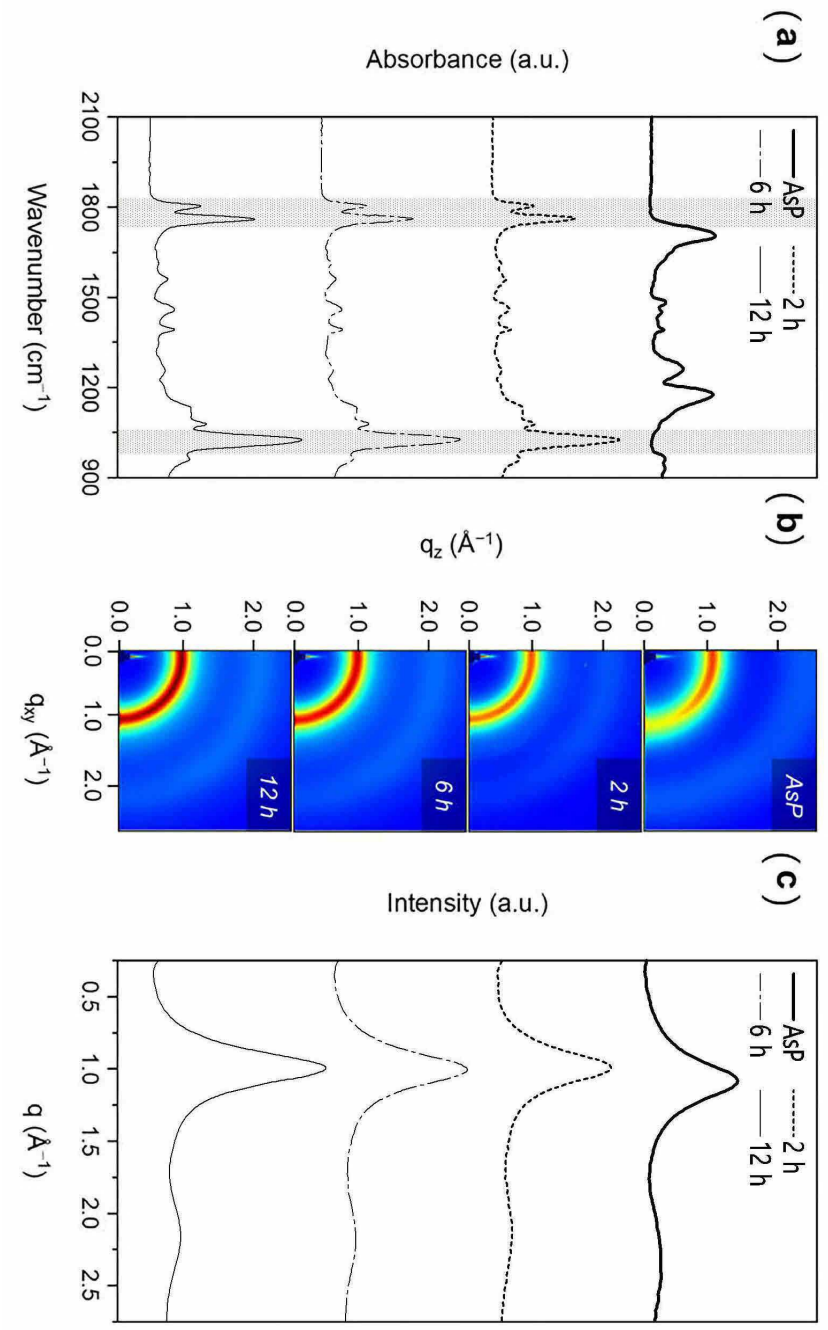
도면2



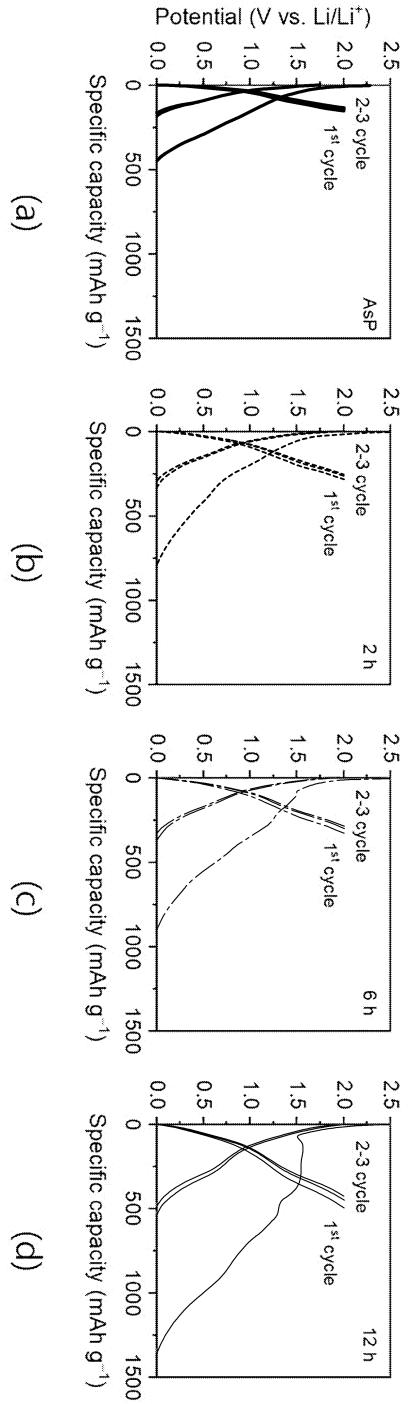
도면3


시작
음극을 준비하는 단계
S100
음극에 PMAA를 코팅하는 단계
S200
코팅된 음극을 제1 열처리하는 단계
S300
제1 열처리된 음극에 제2 열처리하는 단계
S400
종료

도면4


(a)
Absorbance (a.u.)
AsP
2 h
6 h
12 h
Wavenumber (cm⁻¹)
2100
1800
1500
1200
900
(b)
q_z (Å⁻¹)
q_xy (Å⁻¹)
AsP
2 h
6 h
12 h
0.0
1.0
2.0
(c)
Intensity (a.u.)
AsP
2 h
6 h
12 h
q (Å⁻¹)
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5

도면5


Potential (V vs. Li/Li+)
Specific capacity (mAh g−1)
1st cycle
2-3 cycle
AsP
2 h
6 h
12 h
(a)
(b)
(c)
(d)