



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월19일
(11) 등록번호 10-2279366
(24) 등록일자 2021년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0024144

(22) 출원일자 2020년02월27일

심사청구일자 2020년02월27일

(56) 선행기술조사문헌

JP2015028955 A*

KR1020150129216 A*

KR1020170078945 A

KR1020190073777 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

임지선

대전광역시 유성구 가정로 141

김지홍

대전광역시 유성구 가정로 141

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 석유계 저급원료를 이용한 리튬이차전지용 고전도성/고출력 바인더를 활용한 리튬이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

음극활물질; 바인더; 및 유기용매;를 포함하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리이며, 상기 바인더는 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리가 개시된다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

이승은

대전광역시 유성구 가정로 141

최윤정

대전광역시 유성구 가정로 141

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SI2011-30
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국화학연구원
연구사업명	정부출연 일반사업
연구과제명	저활용 탄소원 활용 수소 생산·저장 통합 원천기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

음극활물질; 바인더로서 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치; 및 유기용매;를 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계;

상기 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체에 도포한 후, 건조하여 음극활물질층을 형성하는 단계; 및 상기 음극활물질층을 탄화하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바인더는 석유계 저급원료를 350℃ 내지 450℃의 온도에서 합성하여 형성된 피치인 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 음극 형성용 슬러리에서 음극활물질 및 바인더의 혼합비율은 7.5-9.5 : 2.5-0.5의 중량비인 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 탄소섬유 및 코크스로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 탄소계 음극활물질인 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 석유계 저급원료는 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO), 중질류(heavy crude), 초중질유(extra heavy crude), 감압잔사유(Vaccum residue) 및 상압잔사유로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 비점이 150℃ 이하인 유기용매인 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 건조는 진공 조건 및 100℃ 내지 150℃의 온도에서 6시간 내지 24시간 동안 수행되는 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 탄화는 700℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 리튬이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 석유계 저급원료를 이용한 리튬이차전지용 음극 제조방법, 리튬이차전지 음극 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 휴대용의 소형 전기 전자기기의 보급이 확산됨에 따라 니켈수소전지나 리튬이차전지라고 하는 신형의 이차전지 개발이 활발하게 진행되고 있다. 이 중 리튬이차전지는 금속 리튬을 음극활물질로 하며 비수용매를 전해액으로 사용하는 전지이다. 리튬은 이온화 경향이 매우 큰 금속이기 때문에 고전압 발현이 가능하여 에너지 밀도가 높은 전지 개발에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0004] 그러나 금속 리튬이 음극활물질로 적용된 리튬이차전지는 충방전이 반복됨에 따라 음극으로부터 리튬이 덴드라이트(dendrite)로 성장하여 절연체인 분리막을 관통해 양극과 단락이 일어나 전지가 동작 불능이 되어 사이클 수명이 짧은 단점이 있었다. 이러한 음극의 열화에 의해 사이클 수명이 짧아지는 리튬이차전지의 문제점을 해결하는 수단으로서 음극활물질로서 금속 리튬이 아니라 리튬 이온을 삽입/탈리할 수 있는 탄소계 재료를 음극활물질로 이용하는 것이 제안되어 널리 사용되고 있다.

[0005] 탄소계 재료를 이용해 음극을 구성한 리튬이차전지에서는 충방전 시 음극에서의 반응으로 리튬이온이 탄소의 층간으로 삽입/탈삽입하는데, 충전 시에는 음극의 탄소계 재료에 전자가 이송되어 탄소는 음전하를 띠게됨으로써, 양극에 삽입되어 있던 리튬이온이 탈리하여 음극의 탄소계 재료에 삽입되며, 반대로 방전 시 음극의 탄소계 재

료에 삽입되어 있던 리튬이온이 탈리되어 다시 양극에 삽입된다. 이러한 기구를 이용하는 것으로 음극에서의 금속 리튬의 석출을 막을 수 있어 사이클 수명이 양호한 리튬이차전지를 실현할 수 있었다.

[0006] 이러한 탄소계 재료를 음극활물질로 이용한 리튬이차전지가 실용화되어 이를 리튬이온이차전지라 하며, 현재는 휴대용의 전자 및 통신기기 등의 전원용으로 보급되어 사용되고 있다. 앞으로는 리튬이차전지는 전기자동차, 예컨대 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle; PHEV), 전기자동차(electric vehicle; EV)용 전원공급장치로 사용하기 위해 많은 연구가 진행 중이다. 전기자동차의 출력 특성과 주행거리 확보를 위해 고출력, 고용량 특성이 우수한 리튬이차전지가 필요하며 이런 특성을 만족시키는 음극재료의 개발이 필요하다.

[0008] 일반적으로 리튬이차전지 음극의 제조는 음극활물질(인조흑연, 천연흑연 등의 탄소계 재료), 바인더(PVDF, SBR/CMC 등), 도전재(Super P, Acetylene black 등) 등을 포함하는 슬러리를 이용하여 집전체(구리호일 등)에 도포 및 건조하는 방식으로 수행되고 있다. 리튬이온을 저장하는 매체인 음극활물질을 집전체인 구리호일과의 접착을 위해 바인더가 사용된다. 바인더의 경우 주로 고분자 재료가 쓰이며 전기전도성이 매우 낮아 이를 보완하기 위해, 도전재를 추가로 첨가하는 것이 일반적이다.

[0009] 또한, 리튬이차전지의 음극을 제조하는 방법에 따라 음극활물질과 바인더, 도전재의 첨가 비율이 상이하기 때문에, 각 공정에 적합한 비율 선정이 요구된다. 일반적으로는 전체 음극소재 중 음극활물질의 비율이 높을수록 전지의 특성은 향상되나, 바인더 함량이 너무 소량 첨가되는 경우 집전체와 음극활물질간의 박리현상 등의 문제가 발생하게 되어 어느정도의 함량 이상으로 바인더는 필수적으로 포함될 수 밖에 없다.

[0010] 상기 리튬이차전지의 음극은 음극활물질 슬러리 제조(음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매의 혼합물 제조), 집전체에 음극활물질 슬러리 도포, 건조, 압연, 제단, 셀 조립의 순으로 제조될 수 있으며, 바인더는 주로 고분자계 물질을 사용하고, 리튬 화학 반응에 비활성이라는 장점이 있다.

[0011] 하지만, 이러한 일반적인 바인더는 비활성이기 때문에 비전도성을 띄게 되고 그로 인해 리튬이차전지의 내부저항이 증가하는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 주로 높은 전기전도성을 띄는 도전재와 혼합하여 복합소재 형태로 사용하나, 도전재로 쓰이는 카본블랙(acetylene black, super-P)의 경우 단가가 높고, 슬러리 내 분산 등의 문제로 공정 단가가 증가하는 등의 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 대한민국 공개특허 제10-2019-0073777호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 리튬이차전지용 고전도성/고출력 바인더로서 석유계 저급원료 기반으로 한 피치를 제시하고자 한다.

[0015] 본 발명의 다른 측면에서의 목적은 석유계 저급원료를 기반으로 한 피치를 바인더로서 포함하는 리튬이차전지용 음극 형성용 슬러리 및 이를 이용하여 제조되는 리튬이차전지 음극을 제공하고자 한다.

[0017] 본 발명의 또 다른 측면에서의 목적은 석유계 저급원료를 기반으로 한 피치를 바인더로서 포함하는 리튬이차전지용 음극 형성용 슬러리를 이용하여 리튬이차전지 음극을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에서

[0020] 음극활물질; 바인더; 및 유기용매;를 포함하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리며,

[0021] 상기 바인더는 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리가 제공된다.

- [0023] 또한, 본 발명의 다른 측면에서
- [0024] 석유계 저급원료를 350℃ 내지 450℃의 온도에서 합성하여 피치를 준비하는 단계; 및
- [0025] 음극활물질; 바인더로서 상기에서 준비된 피치; 및 유기용매;를 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리의 제조방법이 제공된다.
- [0027] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0028] 집전체; 및
- [0029] 상기 집전체에 형성된 음극활물질층을 포함하며,
- [0030] 상기 음극활물질층은 상기의 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리로 형성된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.
- [0032] 또한, 본 발명의 또 다른 측면에서
- [0033] 음극활물질; 바인더로서 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치; 및 유기용매;를 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계;
- [0034] 상기 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체에 도포한 후, 건조하여 음극활물질층을 형성하는 단계; 및
- [0035] 상기 음극활물질층을 탄화하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 음극의 제조방법이 제공된다.
- [0037] 나아가, 본 발명의 또 다른 일 측면에서
- [0038] 상기의 음극; 양극; 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따르면, 석유화학 부산물(석유계 저급원료)을 기반으로 하는 피치를 이용하여 리튬이차전지 음극 형성용 바인더로 적용할 수 있다.
- [0041] 본 발명에서는 바인더 물질로 기존에 사용되지 않았던 저가의 석유계 저급원료 기반의 피치를 리튬이차전지 음극 형성용 바인더로 적용하여 종래 바인더로 적용하는 SBR/CMC 또는 PVDF를 대체할 수 있어 활용가능한 슬러리 제조용 유기용매의 범위가 넓어지며, 특히 THF와 같은 낮은 비점을 가진 유기용매를 적용하여 음극 제조 과정 중 건조 단계에서 공정단가의 감축 효과를 기대할 수 있고, 기존 고분자계 바인더에 비해 전도성이 매우 높아 고출력 특성의 이차전지를 제조할 수 있으며, 나아가, 도전재를 사용하지 않아 단가절감 및 공정단계 감축 등의 효과를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 본 발명의 일 측면에서
- [0044] 음극활물질; 바인더; 및 유기용매;를 포함하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리며,
- [0045] 상기 바인더는 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리가 제공된다.
- [0047] 이하, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리에 대해 상세히 설명한다.
- [0049] 본 발명에서는 바인더 물질로 기존에 사용되지 않았던 저가의 석유계 저급원료 기반의 피치를 사용한다. 종래에 사용하고 있는 일반적인 바인더 물질 중 하나인 PVDF의 경우 슬러리 제조를 위해 NMP와 같은 유기계 용매를 사용하고 있다. 이를 피치계 바인더로 대체하는 경우, 활용가능한 슬러리 제조용 유기용매의 범위가 넓어지며, 특히 THF와 같은 유기용매의 경우 NMP에 비해 현저히 낮은 비점을 가지고 있어, 이차전지 음극 제조 과정 중 건조 단계에서 공정단가의 감축의 효과를 기대할 수 있다(BP - NMP : 202℃, THF : 66℃). 또한, 피치계 바인더의 경우 기존 고분자계 바인더에 비해 전도성이 매우 높아 고출력 특성의 이차전지를 제조할 수 있으며, 도전재를 사용하지 않아, 단가절감 및 공정단계 감축 등의 효과를 얻을 수 있다.
- [0051] 상기 바인더는 석유계 저급원료를 350℃ 내지 450℃의 온도에서 합성하여 형성된 피치인 것이 바람직하다. 석유계 저급원료에서 반응에 참여하지 않는 저비점(저분자량, 주로 지방족 화합물) 성분을 추출하고 방향족 성분들

의 중합을 유도할 수 있도록 열처리가 수행되어 합성된 피치를 사용할 수 있다.

- [0052] 상기 석유계 저급원료는 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO), 중질류(heavy crude), 초중질유(extra heavy crude), 감압잔사유(Vaccum residue) 및 상압잔사유 등을 사용할 수 있다.
- [0053] 상기 바인더는 석유계 저급원료를 350℃ 내지 450℃의 온도에서 합성된 것을 사용하는 것이 바람직하고, 350℃ 내지 420℃의 온도에서 합성된 것을 사용할 수 있고, 380℃ 내지 420℃의 온도에서 합성된 것을 사용할 수 있고, 350℃ 내지 380℃의 온도에서 합성된 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 합성 시간은 0.5시간 내지 6시간 일 수 있고, 1시간 내지 5시간일 수 있으며, 2시간 내지 3시간일 수 있다.
- [0054] 만약, 상기 바인더가 석유계 저급원료를 350℃의 온도 미만에서 합성된 것을 사용하는 경우에는 최종적으로 제조되는 바인더 피치가 상온에서 50℃ 이하의 연화점을 갖는 고형화 되지 않는 피치이기 때문에 이를 바인더로 적용하기 어려운 문제가 있으며, 450℃를 초과하는 온도에서 합성된 것을 사용하는 경우에는 코크스 등과 같은 불용분이 형성되어 피치가 아닌 다른 물질인 문제가 있다.
- [0055] 상기 바인더로서 적용되는 석유계 저급원료 기반의 피치는 70℃ 내지 300℃의 연화점을 갖는 것이 바람직하고, 80℃ 내지 250℃의 연화점을 가질 수 있고, 150℃ 내지 250℃의 연화점을 가질 수 있다.
- [0057] 또한, 상기 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 탄소섬유 및 코크스 등의 탄소계 재료를 사용할 수 있다. 또는 종래 탄소계 재료를 다양한 방법으로 개선한 복합재료를 음극활물질로 적용할 수 있다.
- [0058] 상기 음극활물질 슬러리에서 음극활물질 및 바인더의 혼합비율은 7.5-9.5 : 2.5-0.5의 중량비인 것이 바람직하고, 8.0-9.0 : 2.0-1.0의 중량비인 것이 더욱 바람직하고, 8.5-9.0 : 1.5-1.0의 중량비인 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 음극활물질 슬러리에서 음극활물질 및 바인더의 혼합비율이 7.5 : 2.5 미만으로 음극활물질 함량이 적어지는 경우 제조되는 리튬이차전지의 방전용량이 부족한 문제가 있으며, 9.5 : 0.5를 초과하여 바인더의 함량이 부족한 경우 전극 형성시 집전체와 음극활물질 간의 박리현상 등의 문제가 발생하여 전극을 형성하기 어려운 문제가 있다.
- [0060] 또한, 상기 유기용매는 일반적으로 피치를 용해시킬 수 있는 다양한 유기용매를 사용할 수 있으며, 일례로 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔(Toluene), 피리딘(Pyridine), 다이클로로메테인(DCM), 메틸피롤리돈(NMP), 퀴놀린(Quinoline) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 피치를 바인더로서 사용하기 때문에 적용가능한 비점이 150℃ 이하인 유기용매를 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 비점이 100℃ 이하인 유기용매를 사용할 수 있다. 종래 음극활물질을 포함하는 슬러리 제조에 사용된 유기용매와 비교하여 현저히 비점이 낮은 유기용매를 적용할 수 있어 음극 제조 과정 중 건조공정에서 공정단가의 감축 효과가 있다.
- [0062] 또한, 본 발명의 다른 측면에서
- [0063] 석유계 저급원료를 350℃ 내지 450℃의 온도에서 합성하여 피치를 준비하는 단계; 및
- [0064] 음극활물질; 바인더로서 상기에서 준비된 피치; 및 유기용매;를 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리의 제조방법이 제공된다.
- [0066] 이하, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0068] 먼저, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리의 제조방법은 석유계 저급원료를 350℃ 내지 450℃의 온도에서 합성하여 피치를 준비하는 단계를 포함한다.
- [0069] 진술한 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 통해 상세히 설명한 바와 같이, 본 발명에서 제시하는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리의 제조방법에서는 석유계 저급원료를 기반으로 제조된 피치를 바인더로 적용하고자 하며, 이에 석유계 저급원료를 사용하여 피치를 준비하는 단계를 포함한다.
- [0070] 상기 피치는 석유계 저급원료 기반으로 하여 준비되는 것으로, 석유계 저급원료에서 반응에 참여하지 않는 저비점(저분자량, 주로 지방족 화합물) 성분을 추출하고 방향족 성분들의 중합을 유도할 수 있도록 열처리를 수행하여 피치를 준비한다.
- [0071] 상기 석유계 저급원료는 열분해 연료유(pyrolized fuel oil, PFO), 중질류(heavy crude), 초중질유(extra heavy crude), 감압잔사유(Vaccum residue) 및 상압잔사유 등을 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 피치를 준비하는 단계는 석유계 저급원료를 350℃ 내지 450℃의 온도에서 합성하는 것이 바람직하며, 350

℃ 내지 420℃의 온도에서 합성할 수 있고, 380℃ 내지 420℃의 온도에서 합성할 수 있으며, 350℃ 내지 380℃의 온도에서 합성할 수 있다. 또한, 상기 합성 시간은 0.5시간 내지 6시간일 수 있고, 1시간 내지 5시간일 수 있으며, 2시간 내지 3시간일 수 있다.

- [0073] 만약, 상기 피치를 준비하는 단계에서 석유계 저급원료를 350℃의 온도 미만에서 합성하는 경우에는 최종적으로 제조되는 바인더 피치가 상온에서 50℃ 이하의 연화점을 갖는 고형화 되지 않는 피치이기 때문에 이를 바인더로 적용하기 어려운 문제가 있으며, 450℃를 초과하는 온도에서 합성하는 경우에는 코크스 등과 같은 불용분이 형성되어 피치 제조가 불가능한 문제가 있다.
- [0074] 상기 피치는 리튬이차전지 음극 형성용 바인더로서 적용되는 것으로 70℃ 내지 300℃의 연화점을 갖는 것이 바람직하고, 80℃ 내지 250℃의 연화점을 가질 수 있고, 150℃ 내지 250℃의 연화점을 가질 수 있다.
- [0076] 다음으로, 본 발명의 다른 측면에서 제공되는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리의 제조방법은 음극활물질; 바인더로서 상기에서 준비된 피치; 및 유기용매;를 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0077] 상기 단계에서는 음극활물질, 바인더 및 유기용매를 혼합하여 슬러리를 제조하는 것으로, 바인더로 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치를 적용한다.
- [0078] 상기 음극활물질은 인조흑연, 천연흑연, 탄소섬유 및 코크스 등의 탄소계 재료를 사용할 수 있다. 또는 종래 탄소계 재료를 다양한 방법으로 개선한 복합재료를 음극활물질로 적용할 수 있다.
- [0079] 상기 음극활물질 및 바인더의 혼합비율은 7.5-9.5 : 2.5-0.5의 중량비인 것이 바람직하고, 8.0-9.0 : 2.0-1.0의 중량비인 것이 더욱 바람직하고, 8.5-9.0 : 1.5-1.0의 중량비인 것이 가장 바람직하다. 만약, 상기 음극활물질 및 바인더의 혼합비율이 7.5 : 2.5 미만으로 음극활물질 함량이 적어지는 경우 제조되는 리튬이차전지의 방전용량이 부족한 문제가 있으며, 9.5 : 0.5를 초과하여 바인더의 함량이 부족한 경우 전극 형성시 집전체와 음극활물질 간의 박리현상 등의 문제가 발생하여 전극을 형성하기 어려운 문제가 있다.
- [0080] 또한, 상기 유기용매는 일반적으로 피치를 용해시킬 수 있는 다양한 유기용매를 사용할 수 있으며, 일례로 테트라하이드로퓨란(THF), 톨루엔(Toluene), 피리딘(Pyridine), 다이클로로메테인(DCM), 메틸피롤리돈(NMP), 퀴놀린(Quinoline) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 피치를 바인더로서 사용하기 때문에 적용가능한 비점이 150℃ 이하인 유기용매를 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 비점이 100℃ 이하인 유기용매를 사용할 수 있다. 종래 음극활물질을 포함하는 슬러리 제조에 사용된 유기용매와 비교하여 현저히 비점이 낮은 유기용매를 적용할 수 있어 음극 제조 과정 중 건조공정에서 공정단가의 감축 효과가 있다.
- [0082] 나아가, 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0083] 집전체; 및
- [0084] 상기 집전체에 형성된 음극활물질층을 포함하며,
- [0085] 상기 음극활물질층은 상기의 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리로 형성된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 음극이 제공된다.
- [0087] 이하, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 리튬이차전지용 음극에 대해 상세히 설명한다.
- [0089] 일반적으로, 리튬이차전지용 음극은 음극활물질, 바인더, 도전제, 유기용매 등을 포함하여 형성되는 슬러리를 이용하여 제조되는데, 본 발명에서는 바인더 물질로 기존에 사용되지 않았던 저가의 석유계 저급원료 기반의 피치를 적용하여 종래 바인더로 적용하는 SBR/CMC 또는 PVDF를 대체할 수 있어 활용가능한 슬러리 제조용 유기용매의 범위가 넓어지며, 특히 THF와 같은 낮은 비점을 가진 유기용매를 적용하여 음극 제조 과정 중 건조 단계에서 공정단가의 감축 효과를 기대할 수 있고, 기존 고분자계 바인더에 비해 전도성이 매우 높아 고출력 특성의 이차전지를 제조할 수 있으며, 나아가, 도전제를 사용하지 않아 단가절감 및 공정단계 감축을 시킬 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 리튬이차전지용 음극은 탄화처리된 것이 바람직하다. 상기 리튬이차전지용 음극은 집전체 및 집전체에 형성된 음극활물질 및 바인더로서 적용된 석유계 저급원료 기반의 피치가 도포 및 건조되어 형성된 것일 수 있는데, 이를 최종 탄화처리하는 경우, 용량, 초기효율, 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0092] 이때, 상기 리튬이차전지용 음극은 5C 방전 용량이 200 mAh/g 이상인 것이 바람직하고, 210 mAh/g 이상인 것이 더욱 바람직하며, 215 mAh/g 이상인 것이 가장 바람직하다. 종래 일반적인 바인더(PVDF,

SBR/CMC(바인더/증점제))를 적용하는 경우 고출력 특성을 보면 방전용량이 현저히 감소하는 데, 이에 반해 본 발명에서 제시하는 리튬이차전지용 음극은 고출력 특성이 우수하다.

- [0093] 또한, 상기 리튬이차전지용 음극은 0.1C/5C 율속 대비 용량 유지율이 70% 이상인 것이 바람직하고, 71% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 72% 이상인 것이 가장 바람직하다. 종래 일반적인 바인더를 적용하는 경우 고출력 조건에서 율속 대비 용량 유지율이 현저히 감소하는 데 반해 본 발명에서 제시하는 리튬이차전지용 음극은 고출력 특성이 우수하다.
- [0095] 나아가, 본 발명의 또 다른 일 측면에서
- [0096] 음극활물질; 바인더로서 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치; 및 유기용매;를 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계;
- [0097] 상기 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체에 도포한 후, 건조하여 음극활물질층을 형성하는 단계; 및
- [0098] 상기 음극활물질층을 탄화하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 음극의 제조방법이 제공된다.
- [0100] 이하, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 리튬이차전지용 음극의 제조방법에 대하여 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0102] 먼저, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 리튬이차전지용 음극의 제조방법은 음극활물질; 바인더로서 석유계 저급원료를 기반으로 형성된 피치; 및 유기용매;를 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0103] 상기 단계는 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하는 단계로, 전술한 바와 같이 바인더로서 피치를 적용하고자 하며 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리의 제조방법을 통해 상세히 설명하였으므로 이하에서 상세한 설명은 생략한다.
- [0105] 다음으로, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 리튬이차전지용 음극의 제조방법은 상기 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체에 도포한 후, 건조하여 음극활물질층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0106] 상기 단계에서는 준비된 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 사용하여 집전체에 도포 및 건조하여 음극활물질층을 형성한다.
- [0107] 상기 건조는 진공 조건 및 100℃ 내지 150℃의 온도에서 6시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있고, 110℃ 내지 140℃의 온도에서 8시간 내지 18시간 동안 수행될 수 있으며, 120℃ 내지 130℃의 온도에서 10시간 내지 14시간 동안 수행될 수 있다.
- [0109] 다음으로, 본 발명의 또 다른 일 측면에서 제공되는 리튬이차전지용 음극의 제조방법은 상기 음극활물질층을 탄화하는 단계를 포함한다.
- [0110] 본 발명에서는 음극활물질층을 최종적으로 탄화시켜 리튬이차전지 음극 또는 상기 음극을 포함하는 리튬이차전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0111] 상기 탄화는 700℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하고, 800℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것이 더욱 바람직하며, 850℃ 내지 900℃의 온도에서 수행되는 것이 가장 바람직하다. 상기 온도 범위에서 탄화를 수행함으로써 바인더로 적용된 피치의 흑연화를 통해 전기전도도가 향상하여 전지 특성이 향상될 수 있다.
- [0113] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서
- [0114] 상기의 음극; 양극; 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.
- [0116] 이하, 본 발명의 다른 일 측면에서 제공되는 리튬이차전지에 대해 상세히 설명한다.
- [0118] 상기 음극은 전술한 바와 같으므로 이하에서 상세한 설명은 생략한다.
- [0120] 상기 양극은 양극활물질, 바인더, 도전제 및 유기용매를 포함하는 슬러리를 통해 제조된 것일 수 있다.
- [0121] 상기 양극활물질로는 리튬 함유 금속 산화물로서, 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 것이면 모두 사용 가능하다.
- [0122] 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0<x<1$) 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0\leq x\leq 0.5, 0\leq y\leq 0.5$) 등이다.

구체적으로 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS 또는 MoS 등의 리튬의 흡장/방출이 가능한 화합물이다.

- [0123] 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으며, 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자가 사용될 수 있으며, 유기용매로는 메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있다. 상기 양극활물질, 바인더, 도전재 및 유기용매의 함량은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용되는 수준일 수 있다.
- [0124] 상기 음극 및 양극 사이에 분리막을 포함할 수 있다.
- [0125] 상기 분리막은 리튬이차전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어서도 무방하다. 구체적으로, 리튬이차전지 중 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 분리막이 사용되며, 리튬폴리머전지의 경우에는 유기 전해질 함침 능력이 우수한 분리막이 사용되는데, 이러한 분리막은 하기 방법에 따라 제조될 수 있다. 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물이 준비된 다음, 상기 분리막 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 분리막이 형성되거나, 상기 분리막 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 분리막이 전극 상부에 라미네이션하여 형성될 수 있다.
- [0126] 상기 고분자 수지는 특별히 한정되지는 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용 가능하다. 예를 들어 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0127] 또한, 상기 음극 및 양극 사이에 전해질을 포함할 수 있다.
- [0128] 상기 전해질은 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등의 용매에 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등의 리튬 염이 용해되어 사용될 수 있다.
- [0129] 상기 음극, 양극, 음극 및 양극 사이에 위치한 분리막을 포함하는 리튬이차전지 구조체가 와인딩되거나 접혀서 원통형 전지 케이스나 또는 각형 전지 케이스에 수용된 다음, 상기 전해질이 주입되면 리튬이차전지가 완성될 수 있다.
- [0131] 이하, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 본 발명의 범위는 특정 실시예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.
- [0133] <제조예 1> 석유계 저급원료를 이용한 피치 제조
- [0134] 1 L급 중합 반응기에 납사분해공정잔사유(PFO, Pyrolysis Fuel Oil) 600 g을 장입한 후, 질소 분위기에서 50 rpm의 교반속도로 mixing 하면서 5°C/min의 승온속도로 420°C 까지 가열하고, 목표온도 도달 후 3시간 간 유지하여 증류 및 고분자화를 통해 피치를 제조하였다.
- [0136] <실시예 1> 리튬이차전지용 음극 제조
- [0137] 단계 1: 음극활물질인 인조흑연 1.8 g, 바인더로서 상기 제조예 1에서 제조된 피치 0.2 g 및 NMP 2 g을 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하였다.
- [0139] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체인 구리판에 도포한 후 진공 건조하였다(120°C의 온도에서 12시간).

[0141] 단계 3: 상기 단계 2에서 진공 건조되어 형성된 전극을 900℃의 온도에서 탄화처리하여 리튬이차전지 음극을 제조하였다.

[0143] <비교예 1>

[0144] 단계 1: 음극활물질인 인조흑연 1.9 g, 바인더로서 PVDF 0.2 g 및 NMP 2 g을 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0145] PVDF 0.2 g의 경우 NMP 2 g에 30℃의 온도에서 24시간 동안 교반하여 용해시킨 후 사용하였다.

[0147] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체인 구리판에 도포한 후 진공 건조(120℃의 온도에서 12시간)하여 리튬이차전지 음극을 제조하였다.

[0149] <비교예 2>

[0150] 단계 1: 음극활물질인 인조흑연 1.8 g, 바인더로서 PVDF 0.1 g, 바인더로서 상기 제조예 1에서 제조된 피치 0.1 g 및 NMP 2 g을 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0151] PVDF 0.1 g의 경우 NMP 2 g에 30℃의 온도에서 24시간 동안 교반하여 용해시킨 후 사용하였다.

[0152] 피치의 경우 흑연과 동일한 방법으로 파우더 상태에서 정량하여 첨가하였다.

[0154] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체인 구리판에 도포한 후 진공 건조하였다(120℃의 온도에서 12시간).

[0156] 단계 3: 상기 단계 2에서 진공 건조되어 형성된 전극을 900℃의 온도에서 탄화처리하여 리튬이차전지 음극을 제조하였다.

[0158] <비교예 3>

[0159] 단계 1: 음극활물질인 인조흑연 1.8 g, 바인더로서 PVDF 0.06 g, 바인더로서 상기 제조예 1에서 제조된 피치 0.14 g 및 NMP 2 g을 Thinky Mixer(MDbros Co)에서 10분 혼합하여 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0160] PVDF 0.06 g의 경우 NMP 2 g에 30℃의 온도에서 24시간 동안 교반하여 용해시킨 후 사용하였다.

[0161] 피치의 경우 흑연과 동일한 방법으로 파우더 상태에서 정량하여 첨가하였다.

[0163] 단계 2: 상기 단계 1에서 제조된 리튬이차전지 음극 형성용 슬러리를 집전체인 구리판에 200um의 두께로 일정하게 도포한 뒤 도포한 후 진공 건조하였다(120℃의 온도에서 12시간).

[0165] 단계 3: 상기 단계 2에서 진공 건조되어 형성된 전극을 900℃의 온도에서 탄화처리하여 리튬이차전지 음극을 제조하였다.

[0167] <실험예 1> 리튬이차전지 고출력특성 분석

[0168] 본 발명에 따른 리튬이차전지 음극의 성능을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 음극을 사용하여 방전 용량 및 율속 대비 용량 유지율을 분석하였고, 그 결과를 하기 표 1 및 2에 나타내었다.

[0169] 각각의 음극을 사용하여 코인셀(CR2032)을 제조하였다. 여기서 사용된 전해질은 1M LiPF₆ in EC (ethylene carbonate) : DEC (dimethyl ethyl carbonate) = 1 : 1 (Panax etec)을 사용하였다.

[0170] 고출력특성 분석은 충방전 테스트기인 WBCS 3000 BatteryCycler(Won A Tech)를 이용하여 최소 12시간의 전해액 함침 시간을 주어 전기화학적 평형에 이르게 한 다음 테스트를 진행하였다. cut-off voltage는 0.01 V ~ 2.5 V의 전압 범위에서 시행되었다.

[0171] 온도는 25℃로 유지시켜 초기용량, (방전)율속특성 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C mA를 각 3cycle씩 측정하였다.(1C-rate는 372 mAh/g의 흑연 이론용량을 사용하였다.) 50 Cycle 후의 용량을 측정하였다.

표 1

	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C
비교예 1	324	320	315	309	290	153
비교예 2	325	319	315	278	226	155

비교예 3	347	338	336	324	243	195
실시예 1	298	294	296	277	249	218

표 2

	0.2C/0.1C	0.5C/0.2C	1C/0.5C	2C/0.1C	5C/2C	5C/0.1C
비교예 1	99%	99%	98%	94%	53%	47%
비교예 2	98%	99%	88%	81%	69%	48%
비교예 3	97%	99%	96%	75%	80%	56%
실시예 1	99%	100%	94%	90%	88%	73%

[0175]

[0177]

[0179]

상기 표 1 및 표 2에서 나타낸 바와 같이, 피치 바인더를 적용하여 제조된 리튬이차전지 음극은 고출력특성(5C에서 방전용량 및 0.1C/5C에서 율속 대비 용량 유지율이 PVDF 바인더 대비 1.4 배 이상인 것을 확인할 수 있다.

이와 같이, 본 발명에 따른 리튬이차전지 음극은 고출력특성이 우수한 것을 확인할 수 있으며, 더욱이 바인더 물질로 기존에 사용되지 않았던 저가의 석유계 저급원료 기반의 피치를 리튬이차전지 음극 형성용 바인더로 적용하여 종래 바인더로 적용하는 SBR/CMC 또는 PVDF를 대체할 수 있어 활용가능한 슬러리 제조용 유기용매의 범위가 넓어지며, 특히 THF와 같은 낮은 비점을 가진 유기용매를 적용하여 음극 제조 과정 중 건조 단계에서 공정 단가의 감축 효과를 기대할 수 있고, 기존 고분자계 바인더에 비해 전도성이 매우 높아 고출력 특성의 이차전지를 제조할 수 있으며, 나아가, 도전재를 사용하지 않아 단가절감 및 공정단계 감축 등의 효과를 얻을 수 있다.