



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년06월12일
(11) 등록번호 10-1866544
(24) 등록일자 2018년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0176527
(22) 출원일자 2016년12월22일
심사청구일자 2016년12월22일
(56) 선행기술조사문헌
CN105206798 A*
KR101465436 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세방전지(주)
서울특별시 강남구 선릉로 433 (역삼동)
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
강태주
광주광역시 광산구 사암로340번길 30 1005동 130
2호 (월곡동, 영천마을주공10단지아파트)
김태신
광주광역시 광산구 풍영로170번길 39-26 506동
403호 (장덕동, 성덕마을대방노블랜드5차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 프렌즈

전체 청구항 수 : 총 2 항

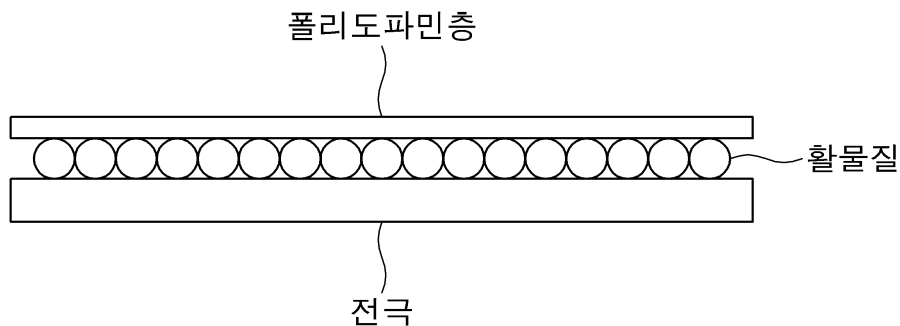
심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리도파민이 코팅된 전극의 제조방법에 관한 것으로 구체적으로는 기 제조된 전극의 표면에 폴리도파민을 직접 코팅하여 활물질간의 전기전도도를 유지하면서 젖음성 및 고온 안정성을 확보할 수 있는 폴리도파민이 코팅된 전극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 의하면, 완충용액에 도파민을 용해시켜 도파민 용액을 제조하는 단계; 상기 도파민 용액이 전극 표면에 공급되는 공급 단계; 및 공급되는 상기 도파민 용액이 대기 중에서 산화되는 중합반응(polymerization)으로 인하여, 상기 전극 표면에 폴리도파민이 형성되는 단계를 포함하고, 상기 전극내 복수의 활물질(active materials)이 서로 접촉가능하게 제공된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/0419 (2013.01)

H01M 2200/00 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

김희중

경상남도 창원시 성산구 동산로 115 114동 1601호
(상남동, 대동아파트)

이용민

대전광역시 유성구 계룡로 38번길 96

유명현

대전광역시 유성구 농대로 55 대동빌리지 G동 3호

이후길

대전광역시 중구 부용로 41번길 50, 102동 306호

박주남

대전광역시 대덕구 홍도로 123

진다희

대전광역시 중구 태평로 89 삼부아파트 53동 113호

명세서

청구범위

청구항 1

완충용액에 도파민을 용해시켜 도파민 용액을 제조하는 단계;

전극 중 음극(anode)의 표면에서 서로 접촉된 복수의 음극활물질(anode active materials)의 표면에 상기 도파민 용액이 스프레이 방식으로 분사되어 공급되는 공급 단계; 및

공급되는 상기 도파민 용액이 대기 중에서 산화되는 중합반응(polymerization)으로 인하여, 상기 음극활물질의 표면에 폴리도파민 층이 형성되어, 상기 음극활물질의 표면이 상기 폴리도파민으로 코팅되는 단계;를 포함하되,

상기 폴리도파민은 서로 접촉되어 있는 상기 음극활물질 간의 접촉 지점보다 상측 영역에만 코팅되어,

상기 음극, 상기 음극의 표면에서 서로 접촉되어 있는 복수의 상기 음극활물질, 그리고 상기 음극활물질 표면에 코팅되는 상기 폴리도파민 층이 순차적으로 층을 이루고,

상기 도파민 용액이 코팅된 후에 상기 전극 표면에 잔류하는 상기 완충용액은 50도 ~ 60도 사이의 온도에서 건조되는 것을 특징으로 하는 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 도파민 용액의 pH는 8.5에서 상기 음극(anode)에 코팅되는 것을 특징으로 하는 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법에 관한 것으로 구체적으로는 기 제조된 전극의 표면에 폴리도파민을 직접 코팅하여 활물질간의 전기전도도를 유지하면서 젖음성 및 고온 안정성을 확보할 수 있는 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 리튬 이차전지에 사용하는 탄소와 같은 음극의 경우 친유성 또는 소수성(hydrophobic property)이 강하므로, 친수성(hydrophilic property)인 전해액의 젖음성이 좋지 못하다. 이렇게 전극에 전해액이 충분히 젖지 않은 상태에서 전지의 활성화 작업이 진행될 경우, 음극의 SEI 층(고체 전해질 계면층, solid electrolyte interface layer)이 제대로 형성되지 않아 전지의 수명 특성이 저하되는 문제점이 있었다.

[0003] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 도 1를 참조하면, 종래에는 음극의 주재료인 활물질을 폴리도파민으로 직접 코팅함으로써, 음극의 젖음성을 확보하였다. 하지만, 폴리도파민은 전도성이 낮은 고분자로서, 이를 활물질에 직

접 코팅시 활물질간 접촉부분에서 전기전도도가 떨어지는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0004] 본 발명은 전지 제조 공정의 효율 및 전지 성능을 향상 시키면서, 동시에 전극의 고온 안정성을 확보할 수 있는 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0005] 또한, 복수의 활물질이 서로 접촉가능하게 제공됨으로써 전지의 출력 저하를 방지하는 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.
- [0006] 본 발명의 목적은 여기에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 목적들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명은 도파민계 중합체가 코팅된 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 완충용액에 도파민을 용해시켜 도파민 용액을 제조하는 단계; 상기 도파민 용액이 전극 표면에 공급되는 공급 단계; 및 공급되는 상기 도파민 용액이 대기 중에서 산화되는 중합반응(polymerization)으로 인하여, 상기 전극 표면에 폴리도파민이 형성되는 단계;를 포함하고, 상기 전극 표면상의 복수의 활물질(active materials)이 서로 접촉가능하게 제공된다.
- [0009] 일 실시예에 의하면, 상기 도파민 용액은 상기 전극 중 음극(anode)에 코팅되는 것을 특징으로 한다.
- [0010] 일 실시예에 의하면, 상기 도파민 용액의 pH는 8.5에서 상기 음극(anode)에 코팅되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 일 실시예에 의하면, 상기 도파민 용액은 상기 전극 표면에 스프레이 방식으로 분사되어 상기 전극 표면에 공급되어, 상기 전극 표면에는 상기 폴리도파민 층이 형성되어, 상기 전극 표면은 상기 폴리도파민으로 코팅되는 것을 특징으로 한다.
- [0012] 일 실시예에 의하면, 상기 도파민 용액이 코팅된 후에 상기 전극 표면에 잔류하는 상기 완충용액은 50도 ~ 60도 사이의 온도에서 건조되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 전지 제조 공정의 효율 및 전지 성능을 향상 시키면서, 동시에 전극의 고온 안정성을 확보할 수 있다.
- [0014] 또한, 복수의 활물질이 서로 접촉가능하게 제공됨으로써 전지의 출력 저하를 방지할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 효과가 상술한 효과들로 한정되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 종래의 폴리도파민이 코팅된 전극을 보여주는 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 스프레이 분사 방식을 이용하여 도파민 용액을 전극 표면에 공급하는 것을 보여주는 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 전극, 활물질 및 폴리도파민을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 폴리도파민이 전극 표면에 코팅된 것을 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 음극(anode) 표면에 폴리도파민이 코팅된 경우와 그렇지 않은 경우의 젖음성을 비교한 테스트 이미지이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 양극(cathode) 및 음극(anode) 표면에 폴리도파민이 코팅된 경우와 그렇지 않은 경우의 전기전도도를 비교한 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 양극(cathode) 및 음극(anode)에 폴리도파민을 코팅한 경우와 그렇지 않은 경우를 25도

와 55도의 온도에서 수명을 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

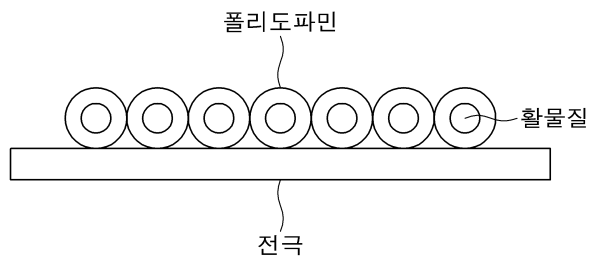
- [0017] 이하, 본 발명의 실시예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장된 것이다.
- [0018] 도 2는 본 발명에 따른 스프레이 분사 방식을 이용하여 도파민 용액을 전극 표면에 공급하는 것을 보여주는 도면이고, 도 3은 본 발명에 따른 전극, 활물질 및 폴리로파민을 나타내는 도면이다.
- [0019] 본 발명에 따른 도파민계 중합체는 폴리로파민이 사용될 수 있다.
- [0020] 도 2 내지 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 폴리로파민이 코팅된 전극의 제조방법은 완충용액에 도파민을 용해시켜 도파민 용액을 제조하는 단계와, 도파민 용액이 전극 표면에 공급되는 공급 단계와, 공급되는 도파민 용액이 대기 중에서 산화되는 중합반응(polymerization)으로 인하여, 전극 표면에 폴리로파민이 형성되는 단계를 포함하여 구성되는바 이하 각 공정에 대해 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0021] 먼저, 완충용액은 도파민을 용해시킬 수 있다. 완충용액은 pH가 8.5일 수 있다. 완충용액은 증류수와, 트리즈마 HCl(trizma HCl) 및 트리즈마 염기(trizma base)를 포함하여 제조될 수 있다. 이러한 완충용액에 도파민을 첨가하여 도파민 용액으로 제조될 수 있다.
- [0022] 다음으로, 제조된 도파민 용액은 스프레이기 및 분무기와 같은 스프레이 방식으로 분사되어 전극 표면에 공급될 수 있다. 이때, 전극은 도파민 용액으로 코팅될 수 있다. 이 경우, 도파민 용액이 공급되는 전극 표면은 기 제조된 전극으로써, 별도의 제조 공정 없이 스프레이 코팅 방식을 이용하여 제작이 간편하다.
- [0023] 다음으로, 전극 표면에 공급된 도파민 용액은 대기 중에서 산소와 만나 산화됨으로써, 전극 표면에 폴리로파민이 형성될 수 있다.
- [0024] 마지막으로, 도파민 용액이 코팅된 후에 전극 표면에 잔류하는 완충용액은 50도 ~ 60도 사이의 온도에서 건조될 수 있다.
- [0025] 즉, 도 3을 참조하면, 전극 표면에는 폴리로파민 층(polydopamine layer)이 형성되어, 전극 표면은 폴리로파민으로 코팅될 수 있다. 이러한, 전극 표면과 폴리로파민 층 사이에는 복수의 활물질(active materials)이 서로 접촉가능하게 제공됨으로써, 복수의 활물질 간의 전기전도도가 유지될 수 있다.
- [0027] 도 4는 본 발명에 따른 폴리로파민이 전극 표면에 코팅된 것을 나타내는 도면이다.
- [0028] 폴리로파민은 홍합(mussel)이 바위와 같이 이물질이 많고 불규칙한 곳에 쉽게 부착할 수 있는 특성을 연구하는 과정에서 밝혀진 물질이다. 이처럼 홍합이 어떤 곳에도 쉽고 단단하게 부착할 수 있는 것은 홍합에서 나오는 유기물(4-dihydroxy-L-phenylalanine (DOPA) and lysine peptides in Mytilus edulis foot protein 5 (Mefp-5))에 의한 것으로 이는 도파민의 중합과정(polymerization)과 유사한 것으로 알려져 있다.
- [0029] 따라서, 도 4를 참조하면, 전극 표면에 코팅된 폴리로파민은 열적 안정성이 뛰어나며, 카테콜기(catechol) 및 히드록시기(hydroxyl group)로 인해 접착 특성을 갖는 바인더(binder) 역할을 할 수 있다. 따라서, 전지의 젖음성(wetting)을 확보할 수 있도록 폴리로파민 층(polydopamine layer)으로의 역할을 할 수 있다.
- [0031] 도 5는 본 발명에 따른 음극(anode) 표면에 폴리로파민이 코팅된 경우와 그렇지 않은 경우의 젖음성을 비교한 테스트 이미지이다.
- [0032] 젖음성이 낮은 전극의 경우 전해질이 국부적으로 함침되어 열화 현상이 집중될 수 있다. 또한, 전지 구동시 전극과 전해질 계면에서 전해질의 분해가 연속적으로 발생할 경우, 대체할 수 있는 전해질의 공급 속도가 저하될 수 있다. 이와 같은 현상은 전지를 장시간 사용될 경우 고장의 원인이 될 수 있다.
- [0033] 전지에 적용되는 전극은 기공구조로 구성되어 있으며, 원활한 전기화학적 반응 위해서는 기공구조내로 전해질이 함침 되어야만 한다. 폴리로파민의 경우 카테콜기를 포함하여 친수성이 향상된다. 이러한 폴리로파민을 전극 표면에 코팅시 전해질의 함침성이 향상될 수 있다. 이에 따라, 전지의 에이징(aging) 시간을 단축하여 제조 공정 시간이 단축되는 효과가 있다.

- [0034] 도 5를 참조하면, 음극(anode) 표면에 폴리도파민이 코팅된 경우 전해질의 접촉각(contact angle)이 45도로 함침성이 높은 것을 확인할 수 있다. 반대로 음극(anode) 표면에 폴리도파민이 코팅되지 않은 경우 전해질의 접촉각은 115도로 함침성은 낮은 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 표면에 폴리도파민이 코팅된 음극(anode)은 젖음성이 향상될 수 있다. 이러한 음극(anode)은 열화 현상으로 인해 전해질의 분해가 연속적으로 발생할 경우 대체할 수 있는 전해질을 빠르게 공급받을 수 있다. 또한, 전해질의 함침성이 향상됨으로, 전지의 에이징(aging) 시간이 단축되어 제조 공정 시간을 단축할 수 있다.
- [0036] 도 6은 본 발명에 따른 양극(cathode) 및 음극(anode) 표면에 폴리도파민이 코팅된 경우와 그렇지 않은 경우의 전기전도도를 비교한 그래프이다.
- [0037] 폴리도파민은 전기전도성이 낮은 유기물이다. 폴리도파민이 코팅된 활물질의 경우 활물질 간 접촉부에서 전기전도도가 떨어질 수 있다.
- [0038] 도 6을 참조하면, 폴리도파민이 코팅되지 않은 음극(anode)의 전기전도성은 약 0.9 S cm^{-1} 이다. 폴리도파민이 음극활물질(anode active materials)을 감싸는 종래의 음극(anode)의 전기전도성은 약 0.6 S cm^{-1} 이다. 폴리도파민이 음극(anode)의 표면에 코팅되는 음극(anode)의 전기전도성은 약 0.8 S cm^{-1} 이다. 따라서, 음극(anode)의 표면에 폴리도파민을 코팅하는 방식이 음극활물질(anode active materials)을 감싸게 폴리도파민을 코팅하는 방식보다 상대적으로 전기전도도의 감소를 낮출 수 있다.
- [0039] 또한, 폴리도파민이 코팅되지 않은 양극(cathode) 간의 전기전도성은 약 0.6 S cm^{-1} 이다. 폴리도파민이 양극활물질(cathode active materials)을 감싸는 종래의 양극(cathode)의 전기전도성은 약 0.3 S cm^{-1} 이다. 폴리도파민이 양극(cathode)의 표면에 코팅되는 양극(cathode)의 전기전도성은 약 0.5 S cm^{-1} 이다. 따라서, 양극(cathode)의 표면에 폴리도파민을 코팅하는 방식이 양극활물질(cathode active materials)을 감싸게 폴리도파민을 코팅하는 방식보다 상대적으로 전기전도도의 감소를 낮출 수 있다. 또한, 전기전도도의 수치를 비교했을 때, 양극(cathode)보다는 음극(anode)이 전기전도성이 높은 것을 알 수 있다.
- [0041] 도 7은 본 발명에 따른 양극(cathode) 및 음극(anode)에 폴리도파민을 코팅한 경우와 그렇지 않은 경우를 25도와 55도의 온도에서 수명을 비교한 그래프이다. 이와 같은 전지는 사용됨에 따라 활성화되면 고온으로 상승할 수 있다. 일 예로, 활성화된 전지의 온도는 55도까지 상승할 수 있다.
- [0042] 7을 참조하면, 폴리도파민을 양극(cathode) 및 음극(anode)에 각각 코팅한다. 그리고, 폴리도파민 코팅을 하지 않은 경우와 비교해봤을 때, 온도를 상온, 예를 들어 25도에서 수명 특성 평가를 실시한다. 이때, 위 세가지 경우의 전지 수명은 미세한 차이를 보였다.
- [0043] 하지만, 온도를 55도에서 수명 특성 평가를 실시하는 경우 수명 차이는 확실하게 구별된다. 특히, 사이클(Cycles)의 숫자가 폴리도파민을 음극(anode)에 코팅한 경우, 폴리도파민을 양극(cathode)에 코팅한 경우 및 코팅하지 않은 경우 순으로 높은 것으로 나타난다. 따라서, 양극(cathode) 보다 음극(anode)에 폴리도파민을 코팅한 경우가 수명 성능이 뛰어난 것을 확인할 수 있다. 이는 음극(anode)이 양극(cathode)에 비해 상대적으로 많은 전해질 분해가 발생되는 것을 의미하며, 이 때, 음극(anode)에 코팅되어 형성된 폴리도파민 층(polydopamine layer)의 영향력이 더 크게 작용한 것을 의미한다.
- [0045] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 진술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

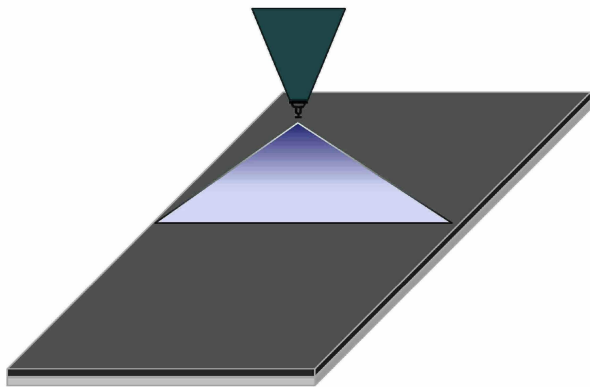
부호의 설명

도면

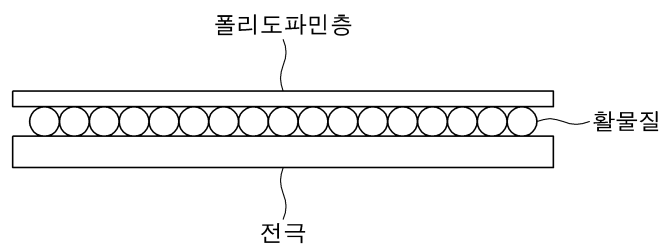
도면1



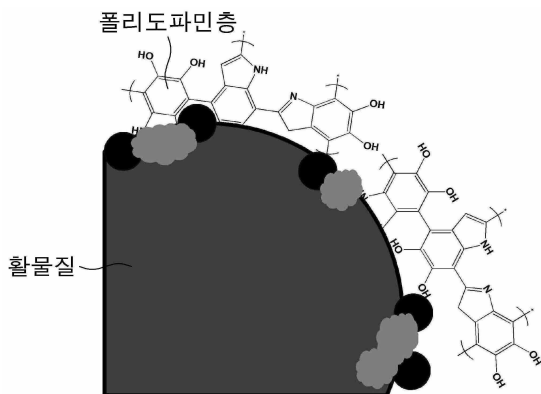
도면2



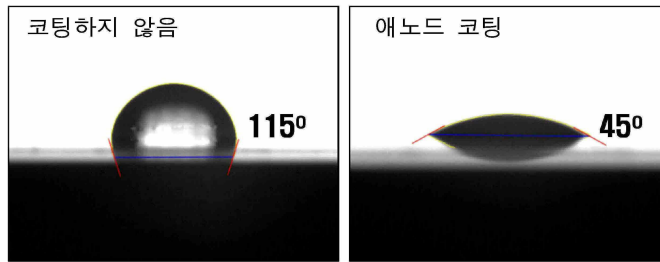
도면3



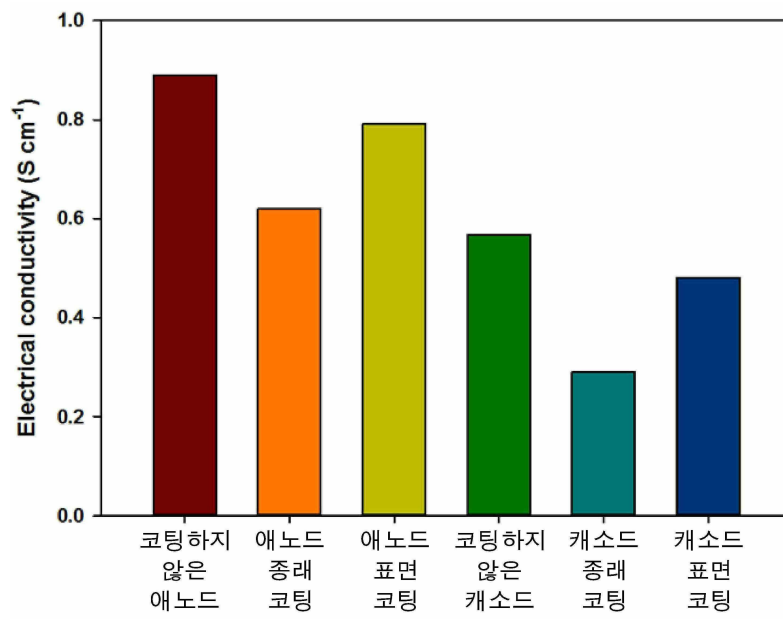
도면4



도면5



도면6



도면7

