



등록특허 10-2835250



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월17일

(11) 등록번호 10-2835250

(24) 등록일자 2025년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1395 (2010.01) C01B 33/26 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
C01B 33/2807 (2020.05)

(21) 출원번호 10-2023-0134231

(22) 출원일자 2023년10월10일

심사청구일자 2023년10월10일

(65) 공개번호 10-2025-0051296

(43) 공개일자 2025년04월17일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140083181 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

(73) 특허권자

국립한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

유선율

대전광역시 서구 계룡로 583번길 55, 위즈아파트 502호

이슈어네수 피리

대전광역시 유성구 동서대로 125, 게스트하우스 D6-405호

김정태

대전광역시 대덕구 우암로 394(비래동, 현대아파트) 5동 1302호

(74) 대리인

특허법인 플러스

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 비키타이트 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 개시는 비키타이트 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로, 실리카, 알루미나, 수산화리튬을 포함하는 전구체 용액을 수열합성하여 상기 비키타이트 구조의 리튬 제올라이트를 제조한 뒤, 열처리하고 이를 포함하는 코팅액으로 리튬 전극을 코팅하여 리튬 이차전지용 음극을 제조한다. 이와 같이 제조된 리튬 이차전지용 음극은 종래보다 우수한 성능 및 안정성을 가질 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/628 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(56) 선행기술조사문헌

JIAGANG XU ET AL, ACS APPL. ENERGY MATER. 2018, 1, 7237?7243

PRIYANKA ROY ET AL, ULTRASONICS SONOCHEMISTRY VOLUME 36, MAY 2017, PAGES 466473

VERA AFUMAA AFRIFAH ET AL, JOURNAL OF INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY VOLUME 128, 25 DECEMBER 2023, PAGES 412419

YUTING XIA ET AL, JOURNAL OF POWER SOURCES VOLUME 540, 30 AUGUST 2022, 231659

KR1020190142965 A

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345351228
과제번호	2021R1I1A3059728
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단(교육부)
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	패턴화된 대면적 초박막 리튬금속전극에 기반한 고에너지밀도 리튬 전고체 전지 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29
공지예외적용 : 있음	

명세서

청구범위

청구항 1

실리카, 알루미늄, 수산화리튬을 포함하는 전구체 용액을 수열합성하여 비키테이트(Bikitaite) 구조의 리튬 제올라이트를 제조하는 단계;

상기 제조된 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 열처리하는 단계;

상기 열처리된 리튬 제올라이트를 포함하는 코팅액으로 리튬 전극을 코팅하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트 입자 크기는 0.1nm 내지 1 μ m인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코팅액은 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 50 내지 95 중량%로 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 전구체 용액은 수산화리튬, 실리카, 알루미늄을 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.01 내지 0.1의 몰비로 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수열합성은 100 내지 250℃의 온도 조건에서 48시간 내지 96시간 동안 수행되는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 열처리는 400 내지 800℃의 온도 조건에서 수행되는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 코팅액은 바인더를 0.1 내지 3 중량%로 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드코헥사플루오프로필렌(PVDF-HFP), 스타디엔부타디엔러버(SBR), 카르복실메틸셀룰로스(CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메타크릴산(PMMA), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴산(PAA), 폴리에틸렌글리콜(PEG)에서 선택되는 하나 이상의 것을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

리튬 이차전지용 음극으로,

비키테이트(Bikitaite) 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 코팅층이 리튬 전극 상에 위치하고, 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트는 실리카, 알루미늄, 수산화리튬을 포함하는 전구체 용액을 수열합성하여 제조한 후 열처리한 것인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트의 입자 크기는 0.1nm 내지 1 μ m인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 코팅층은 바인더를 0.1 내지 3 중량%로 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드코헥사플루오프로필렌(PVDF-HFP), 스타디엔부타디엔러버(SBR), 카르복실메틸셀룰로스(CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메타크릴산(PMMA), 폴리아미드(PI), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴산(PAA), 폴리에틸렌글리콜(PEG)에서 선택되는 하나 이상의 것을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 코팅층은 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 50 내지 95 중량%로 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 1 내지 25 μ m인, 리튬 이차전지용 음극.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 전구체 용액은 수산화리튬, 실리카, 알루미늄을 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.01 내지 0.1의 몰비로 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트가 리튬 전극에 코팅되어 리튬 이차전지용 음극에 포함된다.

배경 기술

[0002] 전자 산업의 발달과 함께 전자기기의 사용이 증가하며 높은 에너지 밀도를 갖는 이차전지에 대한 수요가 커지게 되었고, 이에 따라 리튬이차전지에 대한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다. 고에너지 밀도를 갖는 이차전지의 개발에 있어서, 특히 리튬 금속은 이론 용량이 매우 높고 표준 전극 전위가 낮아 리튬 이차전지의 음극으로 바람직한 재료이다.

[0003] 다만, 전지의 안정성 또는 전지의 수명에 있어서, 수상돌기(덴드라이트) 성장 및 리튬 금속의 전해질 또는 활물질과의 부반응 등의 문제점으로 인해 리튬 이차전지의 음극 소재로 리튬 금속이 활발하게 활용되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 덴드라이트 성장 및 부반응으로 인한 종래 문제점을 해결하여, 리튬 금속을 리튬 이차전지의 음극으로 상용화하기 위한 연구 개발이 필수적이다.

[0004] 제올라이트는 알루미늄 산화물과 규산 산화물의 결합으로 생겨난 음이온이 알칼리 금속 및 알칼리 토금속과 결합되어 있는 광물을 총칭하는 말이다. 제올라이트의 화학식은 일반적으로 $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ 로 표현될 수 있으며, n는 금속 양이온의 전하를 z는 수화 된 물분자의 수를 나타낸다. 제올라이트는 내구성, 내산성, 내열성 및 흡착성이 강하다는 장점을 가지며, 이러한 제올라이트를 리튬 이차전지의 소재에 적용하여 종래의 문제점을 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0005] 제올라이트 중 비키테이트(bikitaite)는 자연 상태로는 짐바브웨의 비키테, 미국 북 캘리포니아에서 채취되는 희귀 리튬 제올라이트로 화학식은 $Li_2(Al_2Si_4O_{12}) \cdot 2H_2O$ 로 표현될 수 있다. 이러한 비키테이트는 리튬 고유의 전도 특성을 보유하고 있으며, 종래의 리튬 금속 부반응의 문제를 해결하기 위해 사용되는 석류석인 LLZO(Lithium lanthanum Zirconium Oxide), LLTO (Lithium lanthanum titanium Oxide) 등에 비해 합성 비용 적고 가공성이 뛰어나다는 장점을 가져 리튬 이차전지의 소재로 적용하기에 적합하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시는 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한 본 개시는 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 개시의 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 실리카, 알루미늄, 수산화리튬을 포함하는 전구체 용액을 수열합성하여 비키테이트(Bikitaite) 구조의 리튬 제올라이트를 제조하는 단계; 상기 제조된 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 열처리하는 단계; 상기 열처리 된 리튬 제올라이트를 포함하는 코팅액으로 리튬 전극을 코팅하는 단계;를 포함한다.

[0009] 본 개시의 리튬 이차전지용 음극은 비키테이트(Bikitaite) 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 코팅층이 리튬 전극 상에 위치하고, 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트는 실리카, 알루미늄, 수산화리튬을 포함하는 전구체 용액을 수열합성하여 제조한 후 열처리한 것이다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트 입자 크기는 0.1nm 내지 1 μ m일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅액 또는 상기 코팅층은 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 50 내지 95 중량%로 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 전구체 용액은 수산화리튬, 실리카, 알루미늄을 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.01 내지 0.1의 몰비로 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 수열합성은 100 내지 250℃의 온도 조건에서 48시간 내지 96시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 열처리는 400 내지 800℃의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅액 또는 상기 코팅층은 바인더를 0.1 내지 3 중량%로 포함하는 것 일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드코헥사플루오프로필렌(PVDF-HFP), 스타디엔부타디엔리버(SBR), 카르복실메틸셀룰로스(CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메타크릴산(PMMA), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴산(PAA), 폴리에틸렌글리콜(PEG)에서 선택되는 하나 이상의 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 1 내지 25 μ m일 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 본 개시의 일 측면에 있어서, 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0019] 본 개시의 또 다른 측면에 있어서, 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0020] 본 개시의 또 다른 측면에 있어서, 리튬 음극 및 고체전해질과 같은 리튬 이차전지용 소재에 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 포함함으로써, 우수한 성능을 나타내는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 일 실시예에 있어서, 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 제조하는 방법의 모식도이다.
- 도 2는 실시예 및 비교예들로 제조된 코인셀의 Rate Capability를 평가한 결과 그래프이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예들로 제조된 코인셀의 cycle performance를 평가한 결과 그래프이다.
- 도 4는 실시예 및 비교예들로 제조된 코인셀의 Impendence를 평가한 결과 그래프이다.
- 도 5는 덴드라이트 성장을 평가하기 위하여 실시예 및 비교예들의 표면 및 단면을 FE-SEM으로 촬영한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 본 개시의 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 이는 예시적인 것에 불과하고 본 개시가 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.
- [0023] 본 개시에서 사용되는 용어는 본 개시의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택 하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 본 개시가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가질 수 있다.
- [0024] 본 개시 및 특허청구범위에서 “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 배제하는 것은 아니다.
- [0025] 본 개시 및 특허청구범위에서 사용하는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.
- [0026] 또한, 본 개시에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 개시에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0027] 본 개시 및 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.
- [0028] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 실리카, 알루미늄, 수산화리튬을 포함하는 전구체 용액을 수열합성하여 비키테이트(Bikitaite) 구조의 리튬 제올라이트를 제조하는 단계; 상기 제조된 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 열처리하는 단계; 상기 열처리 된 리튬 제올라이트를 포함하는 코팅액으로 리튬 전극을 코팅하는 단계;를 포함한다.
- [0029] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 음극은 비키테이트(Bikitaite) 구조의 리튬 제올라이트를 포함하는 코팅층이 리튬 전극 상에 위치하고, 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트는 실리카, 알루미늄, 수산화리튬을 포함하는 전구체 용액을 수열합성하여 제조한 후 열처리한 것이다.
- [0030] 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트(BKT)는 리튬 고유의 전도 특성을 가져 우수한 이온 전도도를 나타내기 때문에, 리튬 금속의 부반응을 억제하기 위한 재료로 쓰이는 LLZO, LLTO 등의 석류석을 경제적이고 효율적으로 대체

할 수 있다. 또한 일반적인 제올라이트의 경우 Na^+ 를 Li^+ 로 변경하기 위한 이온 교환 공정을 필요로 하지만, 본 개시의 제조방법을 따라 제조되는 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트는 리튬을 이미 함유하며 합성이 완료되기 때문에 추가적인 이온 교환 공정이 필요하지 않아 다른 제올라이트와 비교하여 공정 상의 이점 및 경제적 이점을 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명자는 상기와 같은 이점을 인지하여 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트(BKT)를 제조한 뒤 리튬 이차전지 음극의 코팅층으로 적용하였고, 그 결과 덴드라이트와 상기 BKT에 포함된 리튬 사이에 3D 네트워크가 형성됨으로써, BKT 코팅층이 저항층이 되는 것이 방지되며 BKT 코팅층이 덴드라이트의 성장을 물리적으로 억제하고 덴드라이트가 분리되어 전해질에 떠다니는 데드 리튬이 감소하는 것을 확인하여 본 개시의 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법을 완성할 수 있었다.

[0032] 이러한 결과로부터 본 개시에 따라 제조된 음극을 포함하는 리튬 이차전지는 종래의 리튬 금속의 보호층으로 활용되는 세라믹 또는 고분자 소재가 전지의 내부 저항을 상승시키던 것과 달리, 저항의 증가 없이 전기화학적 성능이 개선되고 안정성 및 수명이 효과적으로 향상된다는 것을 확인할 수 있었다.

[0033] 또한 본 개시에 따른 제조방법은 실리카, 알루미늄 및 수산화리튬 이외에 추가적인 원료를 포함하지 않으며, 종래보다 제조시간이 단축되어 효율적인 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트 제조 단계를 포함한다는 이점을 가질 수 있다. 더불어 상기와 같은 장점으로부터, 본 개시의 리튬 음극을 코팅하기 위해 제조되는 BKT 제조방법을 고체전해질로 적용할 경우, 종래의 고체전해질로 활용되는 세라믹 및 고분자 소재와 대비하여 이온 전도성에 대한 제한이 개선된 우수한 성능의 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0034] 일 실시예에 있어서, 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트 입자 크기는 0.1nm 내지 1 μm 일 수 있다. 또한 상세하게는 하한으로 0.1nm 이상, 1nm 이상, 10nm 이상, 50nm 이상 또는 0.1 μm 이상, 하한으로 1 μm 이하, 0.8 μm 이하, 0.5 μm 이하, 0.3 μm 이하 또는 0.1 μm 이하의 입자 크기일 수 있다. 상기 범위와 같은 입자 크기를 가질 때, 리튬 전극에 코팅되어 넓은 접촉면을 가질 수 있고 이로부터 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지의 안정성과 성능을 향상시킬 수 있다.

[0035] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅액은 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 50 내지 95 중량%로 포함하는 것일 수 있으며, 다른 일 실시예로는 상기 코팅층은 상기 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 50 내지 95 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 또한 상세하게는 하한으로는 50 중량% 이상, 60 중량% 이상 또는 70 중량% 이상, 상한으로는 95 중량% 이하, 90 중량% 이하, 85 중량% 이하 또는 80 중량% 이하로 코팅액 또는 코팅층에 포함하는 것일 수 있다. 상기와 같이 충분한 함량의 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트가 리튬 전극에 코팅됨으로써 코팅층의 리튬 이온과 덴드라이트가 3D 구조를 안정적으로 형성하여 덴드라이트의 성장 및 데드 리튬을 방지하여 배터리의 성능 및 안정성을 높일 수 있다.

[0036] 일 실시예에 있어서, 상기 전구체 용액은 수산화리튬, 실리카, 알루미늄을 1 : 0.1 내지 0.5 : 0.01 내지 0.1의 몰비로 포함할 수 있다. 또한 상세하게는 수산화리튬에 대해 실리카는 1 : 0.1 내지 0.5, 1 : 0.1 내지 0.4, 1 : 0.1 내지 0.3, 1 : 0.2 내지 0.5, 1 : 0.2 내지 0.4, 1 : 0.3 내지 0.5의 몰비로 전구체 용액에 포함될 수 있으며, 수산화리튬에 대해 알루미늄은 1 : 0.01 내지 0.1, 1 : 0.01 내지 0.08, 1 : 0.01 내지 0.05, 1 : 0.03 내지 0.1, 1 : 0.03 내지 0.08 또는 1 : 0.05 내지 0.1의 몰비로 전구체 용액에 포함될 수 있다.

[0037] 일 실시예에 있어서, 상기 수열합성은 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 조건에서 48시간 내지 96시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 및 시간 범위에서 수열합성을 진행하는 것이 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 제조하기에 가장 바람직할 수 있다. 상기 수열합성으로 형성된 비키테이트 구조의 리튬제올라이트 합성물은 수산화리튬으로 인하여 염기성을 나타낼 수 있기 때문에, 합성물을 탈이온수에 재분산시킨 후 원심분리를 수회 반복 수행하여 pH를 7로 조절하는 과정을 포함할 수 있다. 상기 pH를 조절한 합성물을 최종적으로 원심분리하여, 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트를 분리 및 수득할 수 있다.

[0038] 일 실시예에 있어서, 상기 열처리 400 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있다. 또한 상세하게는 상기 열처리는 하한으로는 400 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 500 $^{\circ}\text{C}$ 이상 또는 550 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 상한으로는 800 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 750 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 700 $^{\circ}\text{C}$ 이하 또는 650 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도 조건에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 열처리 단계는 어닐링 공정으로 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트에 존재하던 수화물 및 불순물이 제거되고, 안정된 구조를 가질 수 있다.

[0039] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅액 또는 코팅층은 바인더를 0.1 내지 3 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 또한 상세하게는 바인더를 0.1 내지 3 중량%, 0.5 내지 3 중량%, 1 내지 3 중량%, 0.1 내지 2.5 중량%, 0.1 내지 2 중량% 또는 0.1 내지 1.5 중량%로 포함하는 것일 수 있다. 이와 같이 바인더를 포함함으로써, 코팅액이 리튬 전극

에 균일하게 코팅될 수 있으며 전극과 코팅층의 접착력이 증가하여 전극 성능이 향상될 수 있다.

[0040] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드코헥사플루오프로필렌(PVDF-HFP), 스타디엔부타디엔리버(SBR), 카르복실메틸셀룰로스(CMC), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리메틸메타크릴산(PMMA), 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴산(PAA), 폴리에틸렌글리콜(PEG)에서 선택되는 하나 이상의 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 또한 상기 코팅액은 상기 리튬 제올라이트 및 바인더를 균일하게 분산시키기 위해 용매를 추가로 포함할 수 있다. 용매는 일례로, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMA), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸카보네이트(DMC), 에탄올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸에테르(DME), 메탄올, 트리클로로에틸렌(TCE), 디올솔란(DOL)에서 선택되는 하나 이상의 것이 사용될 수 있다.

[0042] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 1 내지 25 μm 일 수 있다. 또한 상세하게는 상기 코팅층은 하한으로는 1 μm , 5 μm 이상 또는 10 μm 이상의 두께일 수 있으며, 상한으로는 25 μm 이하, 20 μm 이하 또는 15 μm 이하의 두께일 수 있다. 이와 같은 범위의 코팅층을 가질 때, 덴드라이트의 성장 및 데드 리튬의 발생이 효과적으로 억제되어, 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지의 활성 및 성능이 우수할 수 있다. 이에 제한하는 것은 아니지만 상기 코팅은 일례로 닥터 블레이드 코팅기를 이용해서 이루어질 수 있으며, 당업자에 의해 통상적으로 사용되는 다른 기기 또는 방법으로 코팅될 수 있다.

[0043] 이하에서는, 구체적인 실험예들을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 추가적으로 설명한다. 실험예에 포함된 실시예 및 비교예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0044] [물성 평가 방법]

[0045] 물성 평가에 앞서, 하기에 제조된 실시예 및 비교예들을 2032 형태의 코인셀로 제조하였다. 상기 코인셀은 하기의 실시예 및 비교예들을 리튬 음극으로 하여 LMO(리튬 양극)과의 사이에 PE 분리막(다공도=40%, 두께= 20 μm , ND 420, Asahi Kasei E-Materials)를 삽입하였으며, 300 μL 의 전해질(1.15M, LiPF_6 in EC(에틸카보네이트)/EMC(에틸메틸카보네이트)=3/7 v/v, Enchem Co.)을 포함하여 제조하였다.

[0046] 상기 LMO는 90wt%의 LiMn_2O_4 (Iljin Materials), 5wt%의 Super P(Imerys), 5wt% PVDF(KF-1300M, Kureha)를 포함하는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP, 덕산) 기반 슬러리를 Al Foil(15 μm , Sam-A) 위에 닥터 블레이드를 사용하여 코팅하였다. 그 후, 오븐에서 80°C로 6시간 동안 건조하고 롤 프레스(CLP-2025, CIS)하였다. 생성된 전극을 디스크 형태(직경=15mm)로 절단하고 진공 오븐에서 60°C에서 12시간 동안 건조시켰다.

[0047] a battery cycler (PNE solution)를 이용하여 제조된 코인셀들의 사전사이클을 먼저 수행한 뒤, 전기화학적 평가 및 덴드라이트 성장 평가를 진행하였다. 사전사이클은 0.1C (CC mode)로 충·방전을 진행한 뒤, 0.2C (CC/CV mode)로 충전한 뒤 0.2 C (CC mode)로 방전을 3번의 사이클 동안 3.0V 내지 4.3V 범위에서 수행하였다. C-rate는 $1\text{C} = 110\text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 LMO의 이론 용량으로부터 계산되었다.

[0048] 1) 전기화학적 평가

[0049] 사전사이클을 수행한 코인셀들의 Rate Capability, Cycle Performance, Impedance의 세 가지 전기화학적 평가를 진행하였다. Rate Capability의 경우 1C (CC/CV mode)로 충전한 뒤 0.3, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 0.3 C (CC mode)로 변경하여 방전하면서 평가하였다. 각 C-rate 마다 5번의 사이클을 진행하였다. 다음으로 Cycle Performance는 충전(CC/CV mode) 및 방전(CC mode)을 0.5C 로 고정한 상태로 몇 cycle동안 유지될 수 있는지를 평가하였다. Impedance의 경우 임피던스 분석기(VSP, BioLogic SAS)를 사용하여, cell 내부에 1MHz 내지 50kHz에 해당하는 주파수를 흘려 넣어 저항을 비교함으로써 내부 저항의 차이를 확인하였다. 평가 결과를 도 2 내지 도 4에 나타냈다.

[0050] 2) 덴드라이트 성장 평가

[0051] 사전 사이클을 수행한 코인셀들을 1C 및 1.2 $\text{mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 100cycle을 진행한 후, 실시예와 비교예들의 음극을 분리하였다. 분리된 음극을 디에틸카보네이트로 세척한 후 25°C로 24시간 건조하였다. 그 후, FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 실시예와 비교예들의 덴드라이트 성장을 확인하였다. 평가 결과

를 도 5에 나타냈다.

[0052] 이하 실시예 및 비교예들은 하기와 같이 제조되었다.

[0053] **[비키테이트 구조의 리튬 제올라이트(BKT) 제조]**

[0054] 증류수 1080ml와 23.95g의 LiOH를 혼합한 용액을 제조하고 절반으로 나누어, 절반의 LiOH 수용액과 0.5mol의 Al_2O_3 (입자 크기 450nm)를 혼합한 제1전구체 용액 및 남은 절반의 LiOH 수용액과 2.5mol의 SiO_2 (AEROSIL 200, EVONIK) 혼합한 제2전구체 용액을 각각 60° C에서 1시간씩 교반하여 제조하였다. 제조된 제1전구체 용액 및 제2전구체 용액을 냉각한 후, 혼합하였다.

[0055] Teflon-lined 열수합성 오토클레이브에 상기 혼합물을 옮겨서 170℃에서 72시간 동안 교반하면서 열수합성을 진행하였다. 25℃로 상기 오토클레이브를 냉각하고, 혼합물의 pH가 7이 될 때까지 탈이온수에 재분산하여 원심분리하였다. 그 후 제올라이트 분말을 오븐에서 100℃로 2시간 동안 건조 후, 머플로에서 600℃로 2시간 동안 어닐링하였다.

[0056] **[실시예: BKT 코팅된 리튬 금속]**

[0057] N-메틸-2-피롤리돈(NMP)를 용매로 제조한 5wt%의 PVdF-HFP(Kynar 2801, Kureha)를 상기에서 제조된 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트(BKT)와 1:4의 중량비로 볼믹싱하여 슬러리를 제조하였다.

[0058] Li 금속(두께 100 μm) 상에 닥터블레이드 장치를 사용하여 제조한 슬러리를 코팅한 뒤, 대기 온도로 진공 챔버에서 건조하고 디스크 형태(직경=15mm)로 절단하였다.

[0059] **[비교예 1: 리튬 금속]**

[0060] 실시예 1에서의 코팅하지 않은 Li 금속 자체를 사용하였다.

[0061] **[비교예 2: Al_2O_3 코팅된 리튬 금속]**

[0062] 실시예1에서 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트(BKT) 대신 Al_2O_3 (입자 크기 450 nm)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0063] **[비교예 3: LLZO(Lithium lanthanum Zirconium Oxide) 코팅된 리튬 금속]**

[0064] 실시예1에서 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트(BKT) 대신 리튬 란타넘 지르코늄 산화물($Li_7La_3Zr_2O_{12}$)을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0065] 상기의 실시예 및 비교예들을 앞서 서술된 방법으로 코인셀로 제작한 뒤, 전기화학적 평가 및 텐드라이트 성장 평가를 통하여 물성을 평가하였다.

[0066] 먼저, 도 2 내지 도 4에 해당하는 전기화학적 평가 결과, BKT가 코팅된 실시예의 경우가 비교예들보다 더 안정적이고 우수한 성능을 갖는 것을 알 수 있었다. 구체적으로 도 2에서 실시예가 비교예들보다 더 높은 Rate Capability를 가졌으며, 도 3에서 실시예는 비교예들과 달리 200 사이클 넘게 안정적으로 작동하였으며, 도 4에서는 Z'(실수부)로부터 실시예가 가장 작은 저항 값을 나타내는 결과를 보였다.

[0067] 다음으로, 도 5에 해당하는 EFE-SEM 이미지를 바탕으로 텐드라이트의 성장을 평가 결과, BKT가 코팅된 실시예의 경우가 비교예들보다 텐드라이트의 성장이 억제되어 우수한 안정성을 갖는 것을 알 수 있었다. 구체적으로는 비교예들의 표면 및 단면 이미지에서 확인되는 텐드라이트와 달리, 실시예에서는 표면 및 단면 이미지에서 텐드라이트가 거의 없거나 아주 적게 관찰되어 100사이클 동안 텐드라이트의 성장이 이루어지지 않는 결과를 보였다.

[0068] 상기 평가 결과로부터 실시예는 BKT가 코팅됨으로써 비교예들보다 우수한 성능과 안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 본 개시에 따라 제조된 리튬 이차전지용 음극은, 비키테이트 구조의 리튬 제올라이트가 리튬 전극에 코팅됨으로써 종래에 비하여 우수한 성능과 안정성을 가지는 리튬 이차전지용 음극을 제공할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

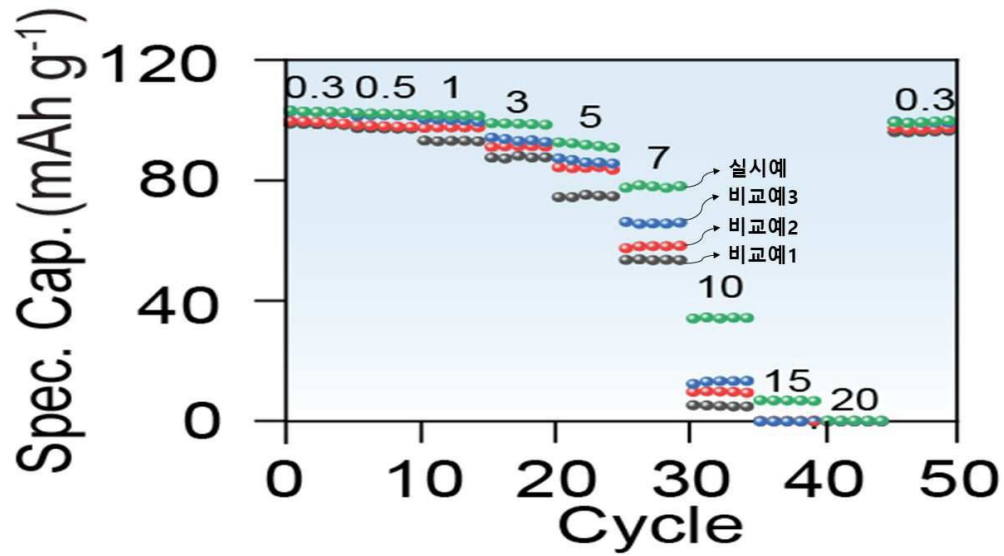
[0069] 이상 본 개시의 실시예들을 설명하였으나, 본 개시는 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 실시될 수 있으며, 본 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

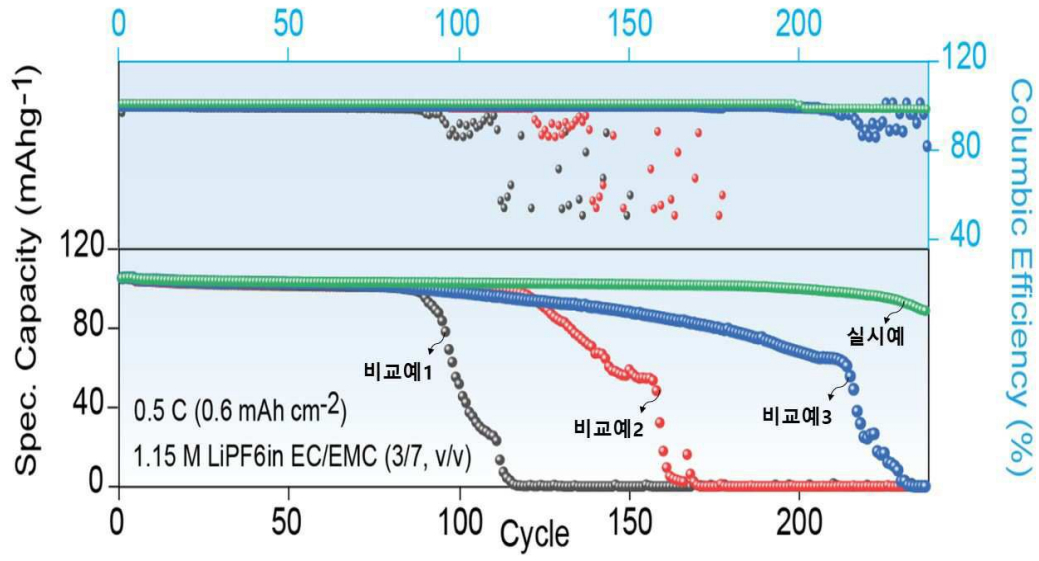
도면1



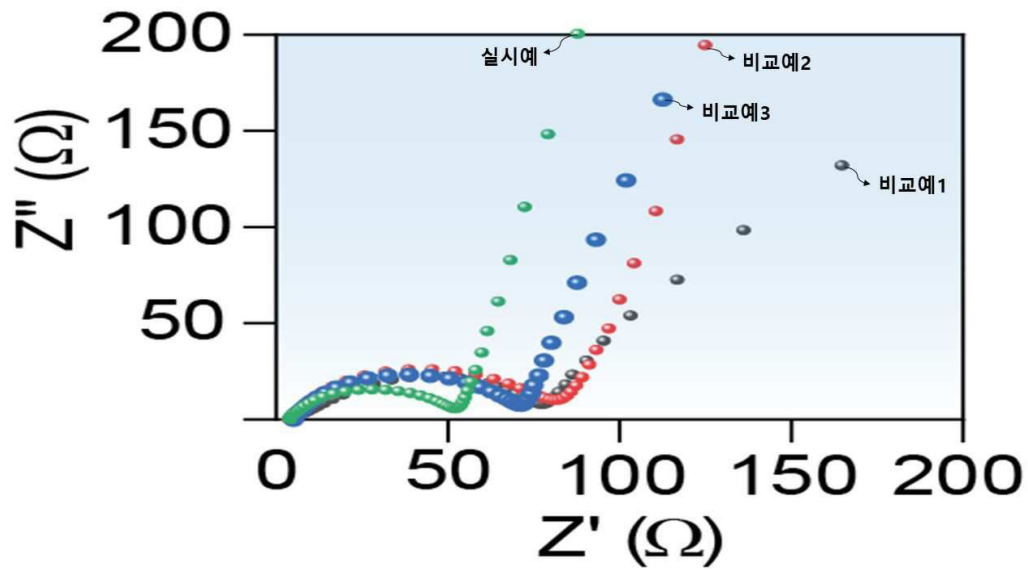
도면2



도면3



도면4



도면5

