

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 7월 2일 (02.07.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/099243 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/002183
- (22) 국제출원일: 2014년 3월 14일 (14.03.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0162815 2013년 12월 24일 (24.12.2013) KR
- (71) 출원인: 경북대학교 산학협력단 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 702-701 대구시 북구 대학로 80, Daegu (KR).
- (72) 발명자: 정연욱 (JEONG, Yeon Uk); 137-838 서울시 서초구 방배천로 118 502 호, Seoul (KR). 이동훈 (LEE, Dong Hun); 711-783 대구시 달성군 다사읍 대실역북로 1길 6 105 동 103 호, Daegu (KR). 박동규 (PARK, Dong Gyu); 767-834 경상북도 울진군 후포면 청구천길 4-8 1001 호, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-855 서울시 강남구 양재천로 163, STX R&D 센터 6층 (한얼국제특허사무소), Seoul (KR).

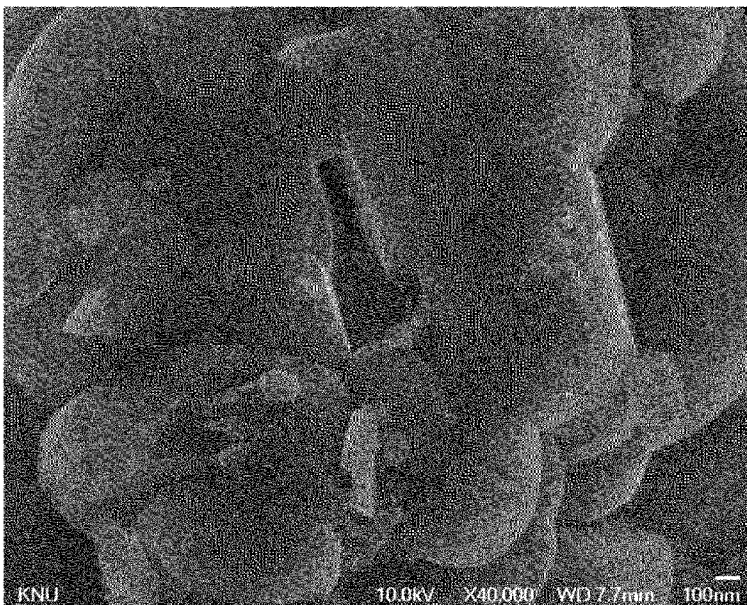
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ELECTRODE ACTIVE MATERIAL CONTAINING BORON COMPOUND AND ELECTROCHEMICAL DEVICE USING SAME

(54) 발명의 명칭 : 붕소 화합물 함유 전극 활물질 및 이를 이용한 전기화학소자



(57) Abstract: The present invention provides an electrode active material, containing a boron compound and a lithium composite oxide capable of intercalation and deintercalation of lithium. The electrode active material is used as a cathode active material for a lithium secondary battery, thereby providing the lithium secondary battery with improved output and an excellent cycle characteristic.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 삽입·방출 가능한 리튬 복합 산화물 및 붕소 화합물을 함유하는 전극 활물질을 제공한다. 상기 전극활물질을 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 사용하면, 리튬 이차 전지에 향상된 출력과 우수한 사이클 특성을 부여할 수 있다.

WO 2015/099243 A1

명세서

발명의 명칭: 붕소 화합물 함유 전극 활물질 및 이를 이용한 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 삽입·방출 가능한 리튬 복합 산화물 및 붕소 화합물을 함유하는 전극 활물질; 상기 전극 활물질을 함유하는 전극; 및 양극에 상기 전극 활물질을 함유하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 휴대 전화, 노트북 등 휴대기기의 소형화 및 박형화 추세에 따라, 이들 휴대기기의 에너지원으로 사용되고 있는 리튬 이차 전지의 고용량화가 요구되고 있다.
- [3]
- [4] 현재 상용화되고 있는 일반적인 리튬 이차 전지는 양극 활물질로 리튬-코발트계 금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로 탄소가 사용되고 있다. 상기 리튬-코발트계 금속 산화물은 합성이 비교적 용이하고, 안정성 및 사이클 특성이 우수하지만, 전지의 고용량화 기술에 적용되기에는 한계가 있다.
- [5]
- [6] 이러한 문제점으로 인해, 최근에는 양극 활물질로서 리튬-망간계 금속 산화물이나 리튬-니켈계 금속 산화물 등이 주목을 받고 있다. 이중, 층상 구조를 갖는 리튬-망간계 금속 산화물은 용량 면에서는 리튬-코발트계 금속 산화물보다 우수한 장점이 있으나 구조가 불안정하여 사이클 특성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다. 그리고, 스핀넬 리튬-망간계 금속 산화물은 열안정성이 우수하지만, 용량 면에서 리튬-코발트계 금속 산화물보다 낮다는 단점이 있다. 또한, 리튬-니켈계 금속 산화물은 고용량을 나타낼 수 있지만 사이클 특성이 좋지 않고, 제조 방법이 복잡한 문제점이 있다.
- [7]
- [8] 이에, 양극 활물질에 이중 금속을 일부 치환하거나, 양극 활물질의 표면에 이중 금속 산화물 등을 코팅함으로써 열 안정성, 용량, 사이클 특성들을 개선하려는 많은 시도들이 이루어지고 있으나, 아직 그 개선의 정도가 미흡한 실정이다.
- [9]
- [10] 한편, 다른 재료들은 LiCoO_2 에 비해 낮은 전자전도도로 인해 고용특성과 저온특성이 열악하며, 낮은 탭밀도로 인해 용량이 높음에도 불구하고 전지의 에너지 밀도가 향상되지 않는다. 특히, $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ 의 경우 전자전도도가 아주 낮아 실용화하기에는 어려움이 있다. 특히, 이 재료들을 전기자동차용 하이브리드(hybrid) 전원으로 사용하기에는 고출력 특성이 LiCoO_2 나 LiMn_2O_4 에 비해 떨어진다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 일본 특개2003-59491호에는

도전성 카본블랙을 표면에 처리하는 방법이 제안되었으나, 아직 많은 개선이 보고되어 있지는 않다.

[11]

[12] 이에 본 발명자들은 양극 활물질의 성능을 개선하기 위하여 예의 노력한 결과, 붕소 화합물을 첨가 또는 코팅할 경우 양극 활물질의 성능이 개선됨을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명의 목적은 리튬 이차 전지와 같은 전기화학소자의 전극활물질의 전자전도도를 높여 출력 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있는 전극활물질의 개질 방법을 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 제1양태는 리튬 삽입·방출 가능한 리튬 복합 산화물 및 붕소 화합물을 함유하는 전극 활물질을 제공한다.

[15] 본 발명의 제2양태는 본 발명의 제1양태에 따른 전극 활물질, 도전제 및 결합제를 함유하는 전극을 제공한다.

[16] 본 발명의 제3양태는 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 양극은 본 발명의 제1양태에 따른 전극 활물질을 함유하는 것인 전기화학소자를 제공한다.

[17]

[18] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[19]

[20] 리튬 이차 전지는, 이온 상태로 존재하는 리튬 이온이 방전 시에는 양극에서 음극으로 이동하고, 충전시에는 음극에서 양극으로 이동하면서 전기를 생성하는 전지이다. 리튬 이차 전지의 성능은 양극 재료의 리튬 이온 활성화 능력 및 음극 재료에서 리튬 이온을 삽입할 수 있는 충분한 공간의 존재에 의해 좌우된다. 특히, 리튬은 양극 활물질에 포함되어 있기 때문에, 양극 활물질이 리튬 이차 전지의 성능을 실질적으로 좌우한다.

[21]

[22] 양극 활물질은 일반적으로 전이금속산화물로 구성되는데, 이는 리튬 탈삽입시 전하 중성상태를 만족하기 위한 산화수의 변화가 필수적이기 때문이다. 양극 활물질로 요구되는 특성은 높은 작동전압, 충전 및 방전 중 작은 분극, 높은 용량 및 효율, 수명 특성, 전해액과의 안정성이 고려되어야 한다.

[23]

[24] 본 발명에 따른 전극 활물질은 리튬 삽입·방출 가능한 리튬 복합 산화물 및 붕소 화합물을 혼합한 후 건조 및 열처리하여 제조될 수 있다.

[25] 이때, 열처리 온도는 100°C 내지 500°C인 것이 바람직하다.

- [26] 이후 열처리의 효율을 위하여 수분을 미리 제거하기 위해, 혼합 후 건조하는 것이 바람직하다.
- [27]
- [28] 또한, 상기 붕소 화합물은 상기 리튬 복합 산화물과 균질하게 혼합된 형태일 수도 있으나, 리튬 복합 산화물 입자를 피복한 형태일 수도 있다.
- [29] 상기 리튬 복합 산화물은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), Li_2CuO_2 , LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga이고; $0.01 \leq x \leq 0.3$), $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta이고; $0.01 \leq x \leq 0.1$), $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (M은 Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn), $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y)\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.33$, $0 \leq y \leq 0.33$, M은 Mn, Al, Mg 또는 Fe) 또는 이의 혼합물일 수 있다.
- [30]
- [31] 바람직하게는, 상기 붕소 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:
- [32] [화학식 1]
- [33] MB_2
- [34] 상기 M은 Ti, Cr, Zn, 또는 V이다.
- [35]
- [36] 보다 바람직하게는, 상기 붕소 화합물은 TiB_2 이다.
- [37]
- [38] 상기 붕소 화합물은 전극 활물질 100 중량부에 대해 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 1 ~ 10 중량부로 함유되어 있는 것이 좋다. 0.1 중량% 미만에서는 붕소 화합물에 의한 효과가 미비하고, 10 중량% 초과시에는 리튬 복합 산화물을 과도하게 코팅하는 문제점이 있다.
- [39] 붕소 화합물 입자의 크기는 $1\mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다.
- [40]
- [41] 본 발명에 따른 전극은 본 발명에 따른 전극 활물질, 도전재 및 결합제를 함유한다.
- [42] 상기 도전재의 비제한적인 예로는 아세틸렌 블랙 또는 카본블랙류가 있다. 이때, 전극에서 사용하는 도전재의 함량은 양극의 경우 0.5 내지 10 중량%, 음극인 경우 10중량% 이하인 것이 바람직하다.
- [43] 본 발명에 사용되는 결합제의 비제한적인 예로는 폴리테트라 플루오르 에틸렌, 폴리 불화 비닐리덴, 폴리불화비닐, 폴리 아크릴로니트릴, 니트릴고무, 폴리부타디엔, 폴리스틸렌, 스티렌 부타디엔 고무, 다황화 고무, 부틸고무, 수첨 스티렌 부타디엔 고무, 니트로 셀룰로오스, 및 카복시메틸 셀룰로오스로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 것이 바람직하다. 상기 결합제의 함량은 0.1 내지 15 중량%인 것이 바람직하다.
- [44]
- [45] 본 발명에 따른 전기화학소자는 본 발명에 따른 전극 활물질을 함유하는 양극, 음극 및 전해질을 포함한다.

- [46] 상기 본 발명에 따른 전극활물질은, 전기화학소자 중 리튬 이차 전지에서 그 효과를 잘 발휘한다.
- [47] 일반적으로 리튬 이차 전지는 리튬 이온을 흡착 및 방출 가능한 양극, 리튬 이온을 흡착 및 방출 가능한 음극, 비수전해질, 및 분리막을 포함한다.
- [48] 본 발명에 따른 양극 활물질을 양극 집전체, 즉 알루미늄, 니켈, 또는 이들의 조합에 의해서 제조되는 호일(foil)에 결합시킨 형태로 양극을 구성할 수 있다. 상기 양극 활물질의 함량은 80 내지 99 중량%인 것이 바람직하다.
- [49] 상기 음극을 구성하기 위한 음극 활물질은 리튬금속, 또는 리튬합금과 카본(carbon), 석유코크(petroleum coke), 활성화 카본(activated carbon), 흑연(graphite), 또는 기타 여러 가지 카본류 등과 같은 리튬흡착물질을 주성분으로 사용할 수 있다. 그리고, 상기 음극 활물질을 음극 집전체, 즉 구리, 금, 니켈 혹은 구리 합금 혹은 이들의 조합에 의해서 제조되는 호일과 결합시킨 형태로 음극을 구성한다. 상기 음극활물질의 함량은 80 내지 99 중량%인 것이 바람직하다.
- [50] 상기 분리막은 미세 다공 구조를 가지는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 또는 이들 필름의 조합에 의해서 제조되는 다층 필름 등이나, 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile) 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드 hexafluoropropylene) 공중합체와 같은 고체 고분자 전해질용 또는 겔형 고분자 전해질용 고분자 필름 등을 사용한다.
- [51] 상기 전해질은 A+B와 같은 구조의 염을 사용할 수 있으며, A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속 양이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, ASF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻와 같은 음이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염을 의미한다. 구체적인 예를 들면, 리튬염이 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 디메틸설프옥사이드(dimethyl sulfoxide), 아세토니트릴(acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디에톡시에탄(diethoxyethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 감마 부티로락톤(γ -butyrolactone) 혹은 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해, 해리되어 있는 것을 말한다.
- [52]
- [53] 본 발명에 따른 전기화학소자를 제조하는 방법의 비제한적인 예는 a)i) 전극 활물질 입자; ii) 도전제 입자; 및 iii) 결합제가 용매에 분산된 슬러리를 제조하는

단계; b) 상기 슬러리를 집전체에 코팅하고 건조 및 압착하여 전극을 제조하는 단계; 및 c) 상기 전극을 구비한 전기화학소자를 조립하고 비수 전해질을 주입하는 단계를 포함한다.

[54] 상기 슬러리에 사용되는 용매는 특별히 제한되지 아니하며, 일반적으로 양극, 음극 모두 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)가 사용될 수 있으며, 수계 음극의 경우는 증류수가 사용될 수 있다.

[55] 전극 제조시 mixing에 의해 분산이 잘 되어 있으면 전극 코팅 후에 이격된 전극 활물질 입자들을 연결하도록 도전제 입자들이 배열된다.

[56] 필요한 경우, 전극 제조 시 용매를 증발시키기 위해 열처리할 수 있다.

발명의 효과

[57] 본 발명에 따른 전극활물질을 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 사용하면, 리튬 이차 전지에 향상된 출력과 우수한 사이클 특성을 부여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[58] 도 1 내지 도 3은, 본 발명의 일실시예에 따른 양극 활물질의 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다.

[59] 도 4는, 본 발명의 일실시예에 따른 양극 활물질의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

[60] 도 5는, 본 발명의 일실시예를 포함하는 전지의 출력 특성 평가 결과를 나타낸 것이다.

[61] 도 6은, 본 발명의 일실시예를 포함하는 전지의 사이클 특성 평가를 나타낸 것이다.

[62]

발명의 실시를 위한 형태

[63] 이하, 실시예 및 실험예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[64]

[65] 실시예 1

[66] 0.09 g의 TiB_2 에 2.91 g의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 첨가하고 6시간 동안 교반하였다. 교반을 종료한 후, 회수된 분말을 80°C 에서 3시간 동안 건조한 후, 300°C 의 불활성 분위기 하에서 3시간 동안 열처리하여, 표면에 3 중량%의 TiB_2 가 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[67]

[68] 실시예 2

[69] 0.24 g의 TiB_2 에 2.76 g의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 첨가하고 6시간 동안 교반하였다. 교반을 종료한 후, 회수된 분말을 80°C 에서 3시간 동안 건조한 후, 300°C 의 불활성 분위기 하에서 3시간 동안 열처리하여, 표면에 8 중량%의 TiB_2 가 코팅된

양극 활물질을 제조하였다.

[70]

[71] 실시예 3

[72] 0.03g의 TiB_2 에 2.97g의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 첨가하고 6시간 동안 교반하였다. 교반을 종료한 후, 회수된 분말을 80°C 에서 3시간 동안 건조한 후, 300°C 의 불활성 분위기 하에서 3시간 동안 열처리하여, 표면에 1 중량%의 TiB_2 가 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[73]

[74] 실시예 4

[75] 0.015g의 TiB_2 에 2.985g의 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 첨가하고 6시간 동안 교반하였다. 교반을 종료한 후, 회수된 분말을 80°C 에서 3시간 동안 건조한 후, 300°C 의 불활성 분위기 하에서 3시간 동안 열처리하여, 표면에 0.5 중량%의 TiB_2 가 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[76]

[77] 비교예 1

[78] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 조성의 코팅되지 않은 복합산화물 입자를 비교예로 사용하였다.

[79]

[80] 제조예 1

[81] 실시예 1에서 제조한 양극 활물질을 포함하는 코인 셀을 제조하였다.

[82]

[83] 구체적으로, 실시예 1에 제조한 양극 활물질, 바인더인 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 및 도전제인 카본블랙(제조사: Timcal)을 95:2:3의 중량비로 혼합하여, 이를 알루미늄 집전체에 코팅한 후, 이를 건조시키고 롤 프레스하여 양극을 제조하였다. 상기과 같이 제조된 양극과 음극으로 리튬금속과 전해질(1M LiPF_6 EC/DMC)을 포함하는 코인 셀을 제조하였다.

[84]

[85] 제조예 2 내지 제조예 5

[86] 실시예 1에 따른 양극 활물질 대신, 실시예 2(제조예 2), 실시예 3(제조예 3), 실시예 4(제조예 4), 비교예 1(제조예 5)에 따른 각각의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 제조예 2 내지 제조예 5의 코인 셀을 각각 제조하였다.

[87]

[88] 실험예 1: 주사 전자 현미경을 이용한 입자 표면 관찰

[89] 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 각각의 양극 활물질에 대하여, 주사 전자 현미경(제조사: JEOL)을 이용하여 입자 표면을 관찰하였고, 그 결과를 도 1 내지 도 3에 각각 나타내었다.

[90]

[91] **실험예 2: X-선 회절 분석**

[92] 실시에 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에 따른 각각의 양극 활물질에 대하여 XRD 분석(제조사: PANalytical, 모델명: X'Pert pro MPD)을 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 이때, X-선 회절 분석 시험은 2θ 값이 10° 내지 80° 범위에서 샘플링 폭이 0.01° , 스캔 속도 $4^\circ/\text{분}$ 인 조건 하에서 Cu-K α 선을 이용하여 수행하였다.

[93]

[94] **실험예 3: 전지의 출력 특성 평가**

[95] 제조예 1(실시에 1의 양극 활물질 포함), 제조예 2(실시에 2의 양극 활물질 포함), 제조예 3(실시에 3의 양극 활물질 포함), 제조예 4(실시에 4의 양극 활물질 포함) 및 제조예 5(비교예 1의 양극 활물질 포함)의 코인 셀에 대하여 3.0 V 내지 4.5 V 범위에서 C/5의 속도로 1회 충전 및 방전을 실시한 후, 각각 C/2, 1C, 2C의 속도로 방전을 각각 실시하였다. 상기 실험의 결과를 도 5에 나타내었다.

[96]

[97] 도 5에 나타난 바와 같이, 제조예 1(표면에 3 중량%의 TiB_2 가 코팅된 양극 활물질 포함) 및 제조예 3(표면에 1 중량%의 TiB_2 가 코팅된 양극 활물질 포함)의 코인 셀은 제조예 5(표면에 TiB_2 가 코팅되지 않은 양극 활물질 포함)의 코인 셀에 비하여, 출력 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

[98]

[99] **실험예 4: 전지의 사이클 특성 평가**

[100] 제조예 1 내지 제조예 5에서 제조한 코인 셀에 대하여, 각각 3.0 V 내지 4.5 V 범위에서 C/5의 속도로 1회 충전 및 방전을 실시한 후, 1C의 속도로 충전 및 방전을 하여 사이클 특성을 평가하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

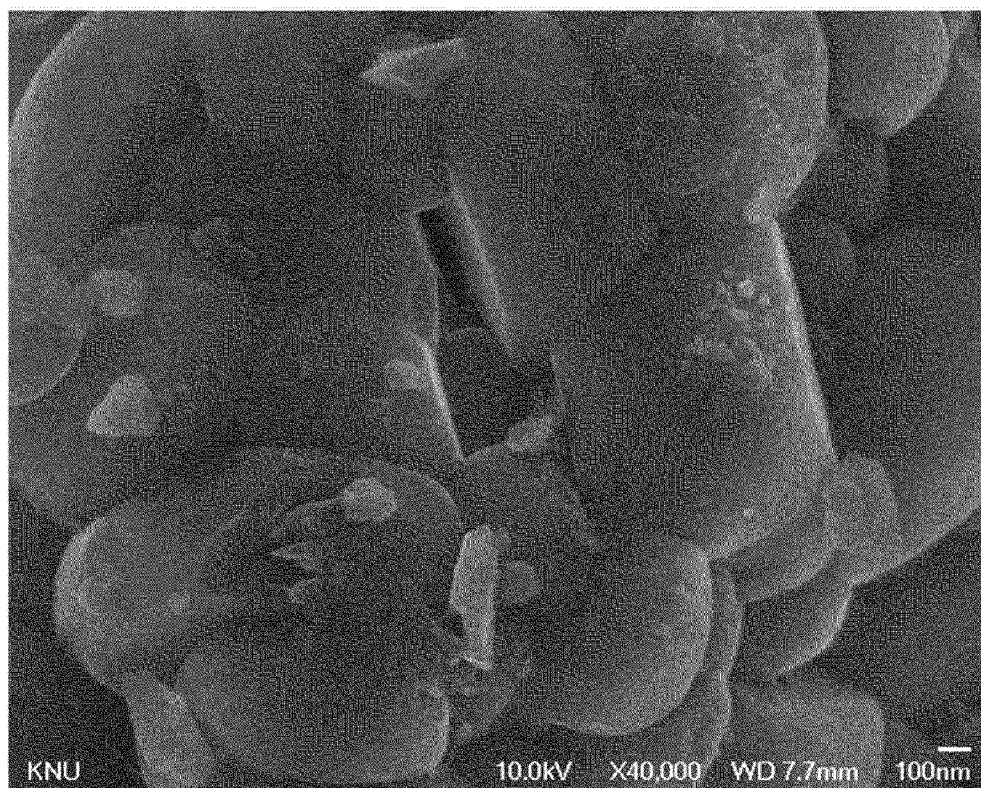
[101]

[102] 도 6에 나타난 바와 같이, 제조예 1(표면에 3 중량%의 TiB_2 가 코팅된 양극 활물질 포함)의 코인 셀은 제조예 4(표면에 0.5 중량%의 TiB_2 가 코팅된 양극 활물질 포함) 및 제조예 5(표면에 TiB_2 가 코팅되지 않은 양극 활물질 포함)의 코인 셀에 비하여, 수명 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

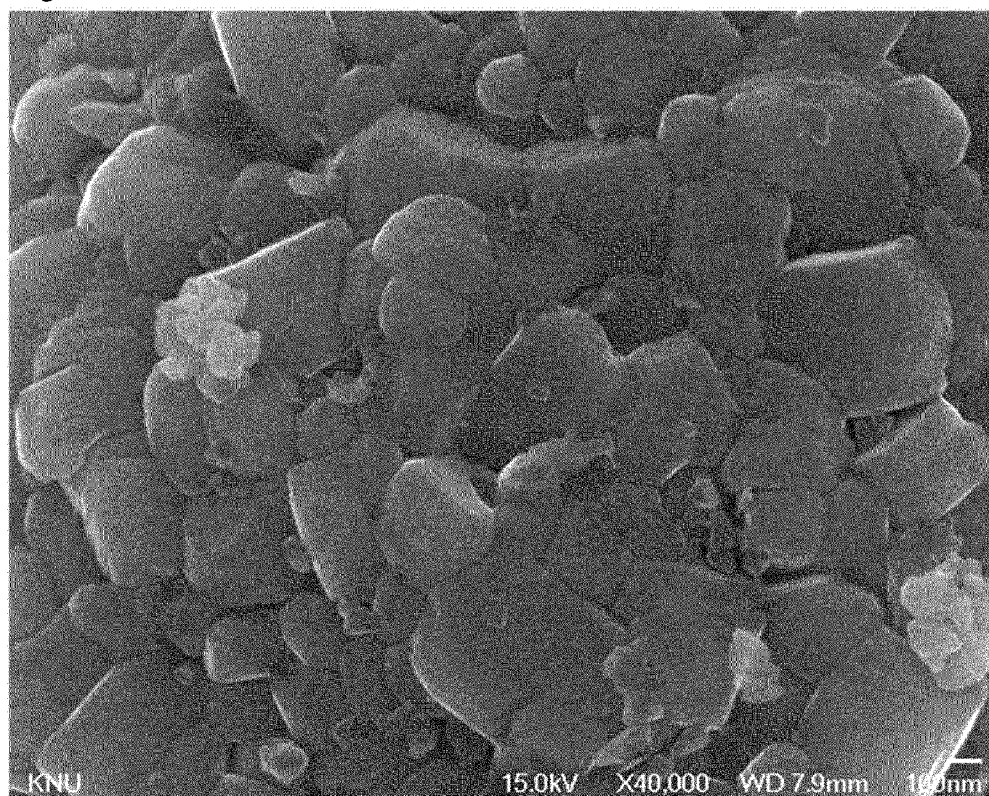
청구범위

- [청구항 1] 리튬 삽입·방출 가능한 리튬 복합 산화물 및 붕소 화합물을 함유하는 전극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 붕소 화합물은 리튬이온 탈삽입 가능한 리튬 복합 산화물 입자를 코팅하는 것이 특징인 전극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 붕소 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징인 전극 활물질:
[화학식 1]
 MB_2
상기 M은 Ti, Cr, Zn, 또는 V이다.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 붕소 화합물은 전극 활물질 100 중량부에 대해 1 ~ 10 중량부로 함유되어 있는 것이 특징인 전극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 리튬 복합 산화물은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), Li_2CuO_2 , LiV_3O_8 , $LiFe_3O_4$, $LiNi_{1-x}MxO_2$ (M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga이고; $0.01 \leq x \leq 0.3$), $LiMn_{2-x}MxO_2$ (M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta이고; $0.01 \leq x \leq 0.1$), $Li_2Mn_3MO_8$ (M은 Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn), 및 $Li(Ni_{1-x-y}Co_xM_y)O_2$ ($0 \leq x \leq 0.33$, $0 \leq y \leq 0.33$, M은 Mn, Al, Mg 또는 Fe)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 전극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 붕소 화합물은 입자의 크기가 $1\mu m$ 이하인 것이 특징인 전극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 리튬 삽입·방출 가능한 리튬 복합 산화물 및 붕소 화합물을 혼합한 후 건조 및 열처리하여 제조된 것이 특징인 전극 활물질.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 열처리 온도는 $100^\circ C$ 내지 $500^\circ C$ 인 것이 특징인 전극 활물질.
- [청구항 9] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 전극 활물질은 리튬 이차전지용 양극 활물질인 것이 특징인 전극 활물질.
- [청구항 10] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 전극 활물질, 도전제 및 결합제를 함유하는 전극.
- [청구항 11] 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
상기 양극은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재된 전극 활물질을 함유하는 것인 전기화학소자.
- [청구항 12] 제11항에 있어서, 전기화학소자는 리튬 이차 전지인 것이 특징인 전기화학소자.

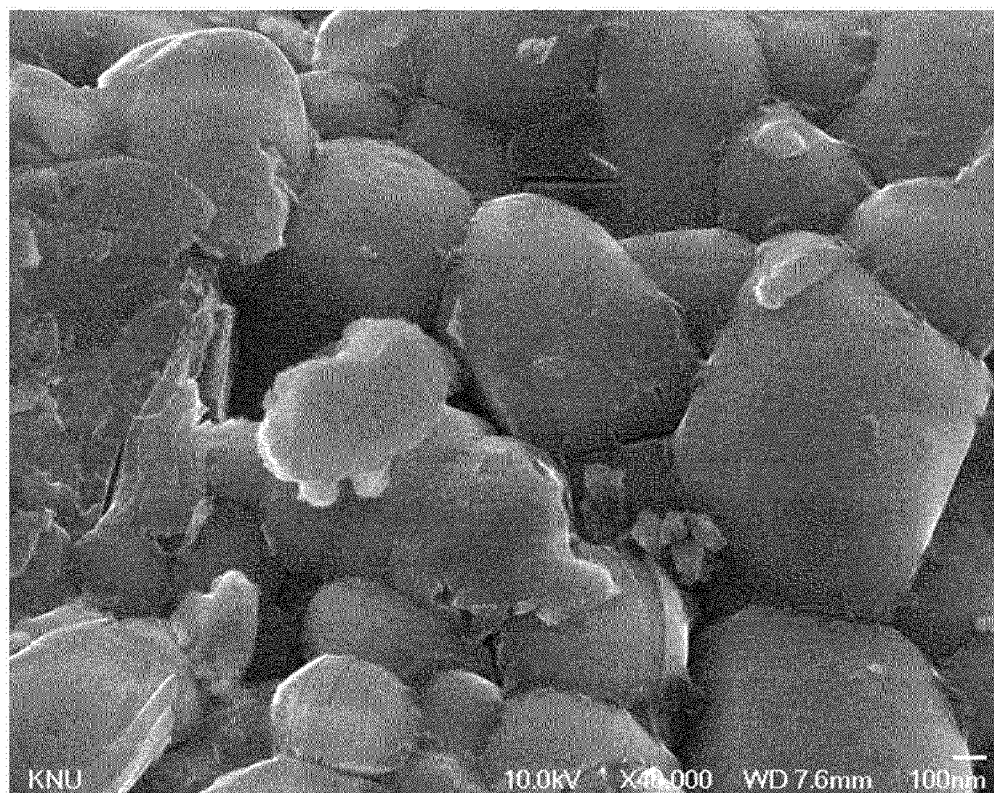
[Fig. 1]



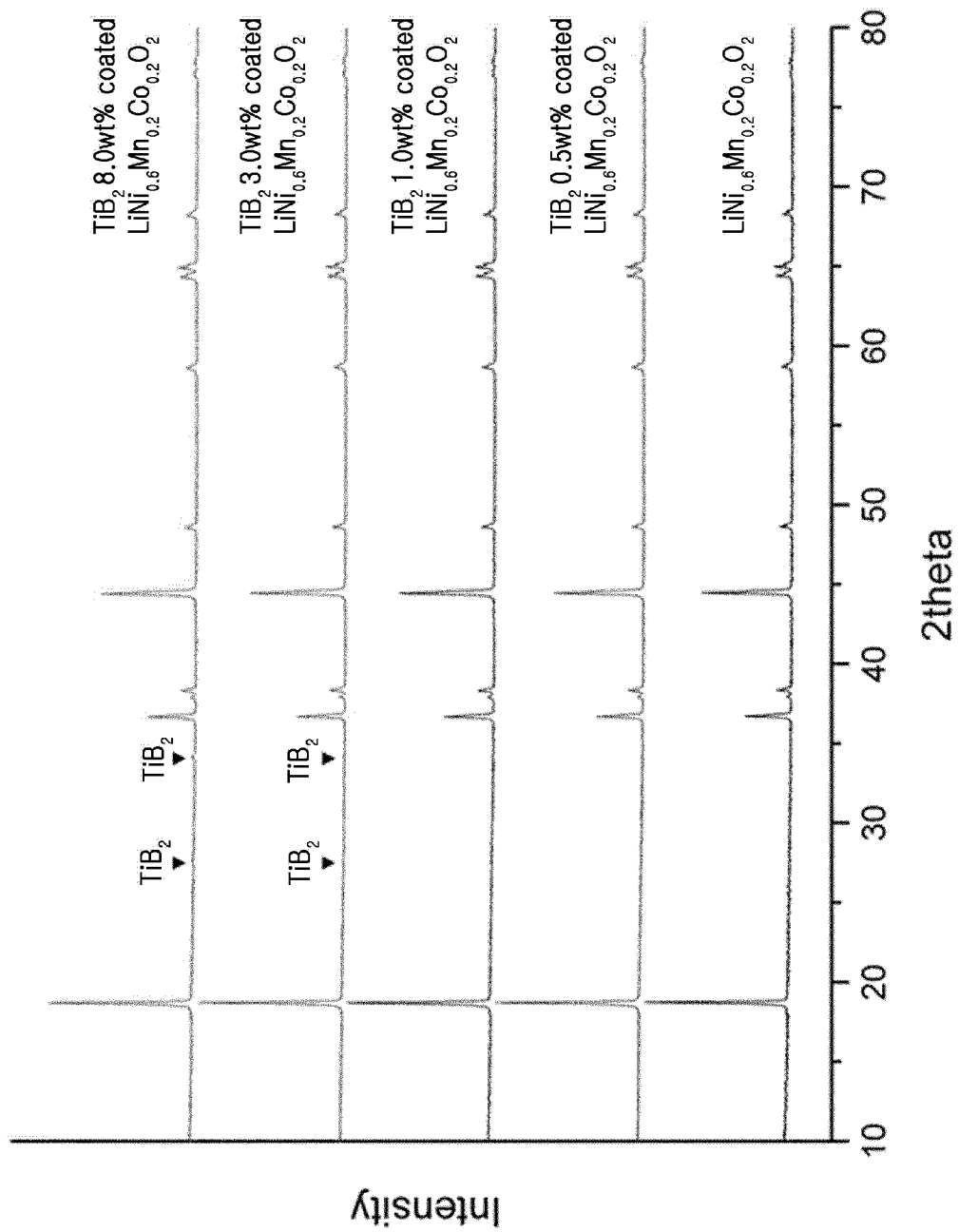
[Fig. 2]



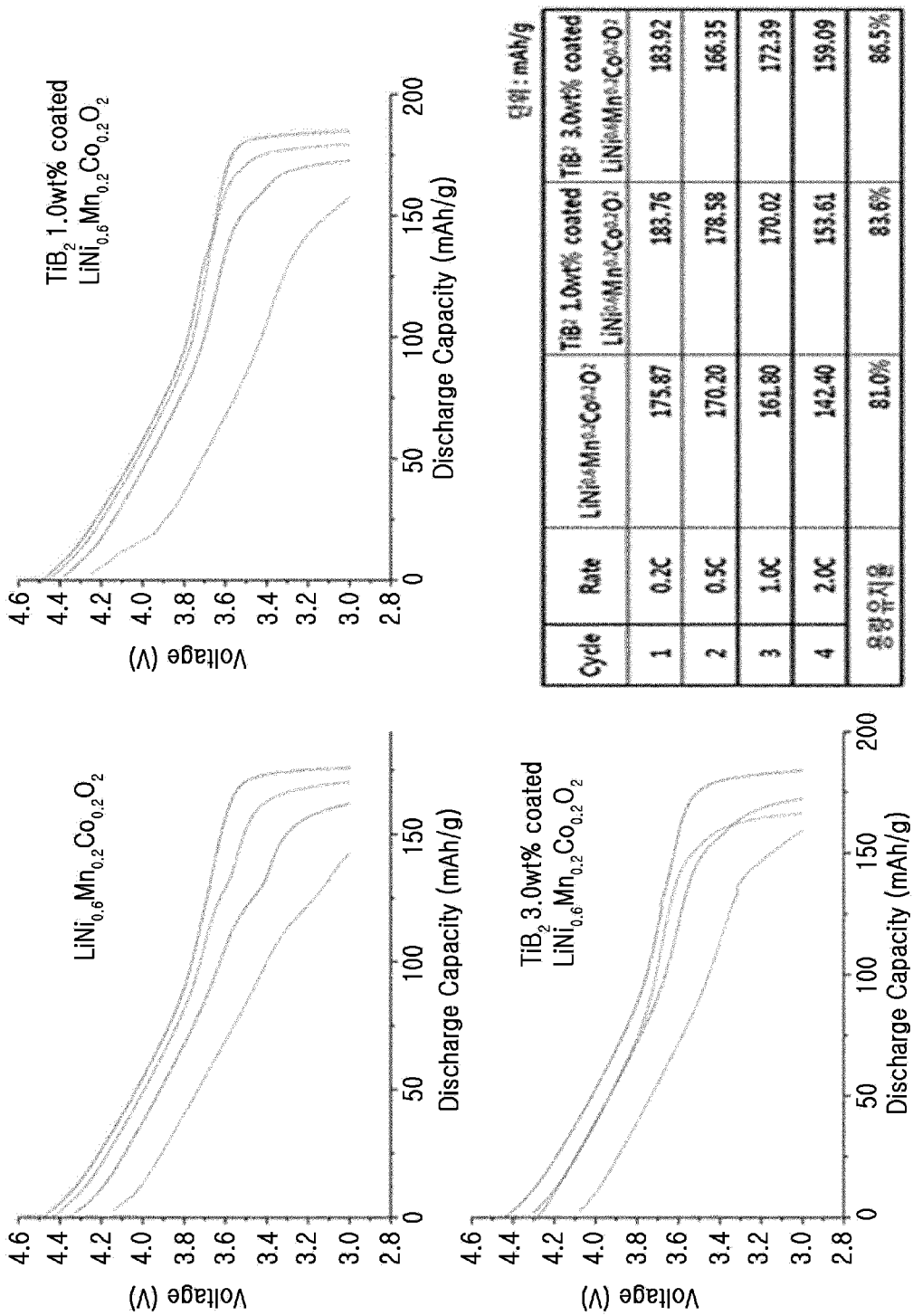
[Fig. 3]



[Fig. 4]

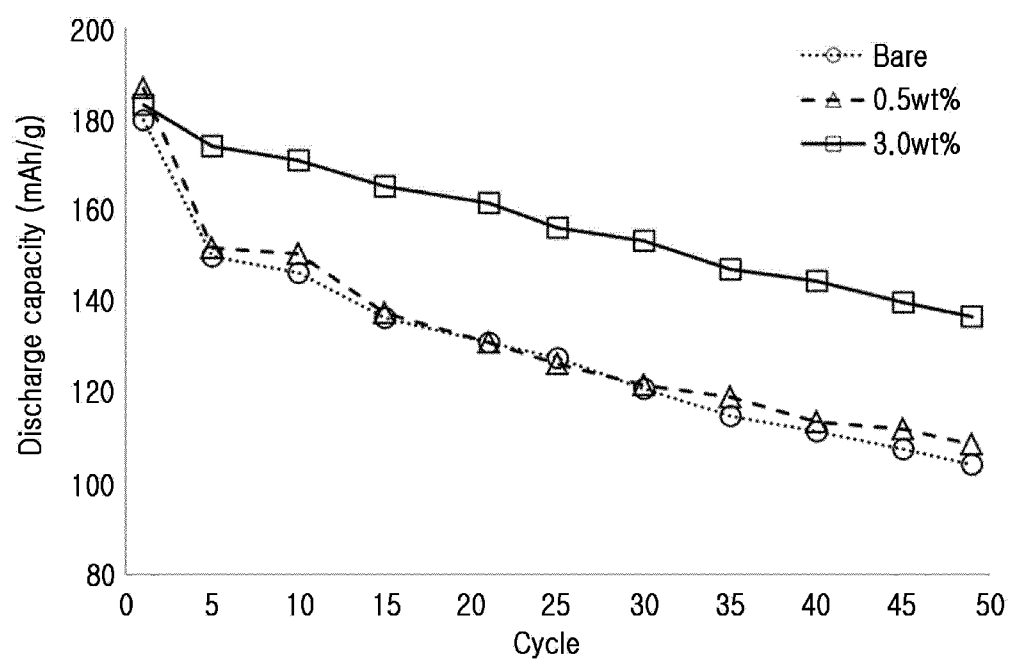


[Fig. 5]



단위 : mAh/g

[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/002183**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 10/0567; H01M 10/0569; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/485

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrode active material, lithium, boron, electrode, conducting agent, coupling agent, cathode, anode, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0063868 A (MITSUI MINING & SMELTING CO.) 14 June 2011 See abstract; paragraphs [0014], [0027], [0028], [0050]-[0053], [0055], [0088], [0103]-[0115]; claims 1, 4.	1-12
A	KR 10-2012-0081808 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 July 2012 See abstract; paragraphs [0021], [0030]-[0040], [0063]; claims 1, 7-13.	1-12
A	KR 10-2011-0063335 A (L&F MATERIAL CO., LTD.) 10 June 2011 See abstract; paragraphs [0039], [0040]; claims 1, 3, 4, 10.	1-12
A	KR 10-2013-0086805 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 August 2013 See abstract; paragraphs [0029], [0035], [0036], [0046]; claims 1-6, 11, 12.	1-12
A	KR 10-2012-0077416 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 10 July 2012 See abstract; paragraphs [0133]-[0135]; claim 13.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 SEPTEMBER 2014 (23.09.2014)

Date of mailing of the international search report

24 SEPTEMBER 2014 (24.09.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/002183

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0063868 A	14/06/2011	EP 2416409 A1	08/02/2012
		JP 04694655 B2	08/06/2011
		JP 2011-082188 A	21/04/2011
		KR 10-1129368 B1	26/03/2012
		US 2012-0012776 A1	19/01/2012
		WO 2010-114015 A1	07/10/2010
KR 10-2012-0081808 A	20/07/2012	CN 102593456 A	18/07/2012
		EP 2477258 A1	18/07/2012
		JP 2012-146662 A	02/08/2012
		KR 10-1264333 B1	14/05/2013
		US 2012-0177994 A1	12/07/2012
KR 10-2011-0063335 A	10/06/2011	KR 10-1264364 B1	14/05/2013
KR 10-2013-0086805 A	05/08/2013	CN 103227329 A	31/07/2013
		EP 2621001 A1	31/07/2013
		JP 2013-157318 A	15/08/2013
		US 2013-0196227 A1	01/08/2013
KR 10-2012-0077416 A	10/07/2012	US 2012-0171577 A1	05/07/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/525; H01M 10/0567; H01M 10/0569; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 4/485

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전극 활물질, 리튬, 붕소, 전극, 도전제, 결합제, 양극, 음극, 전해질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0063868 A (MITSUI MINING & SMELTING CO.) 2011.06.14 요약; 문단 [0014], [0027], [0028], [0050]-[0053], [0055], [0088], [0103]-[0115]; 청구항 1, 4 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0081808 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.07.20 요약; 문단 [0021], [0030]-[0040], [0063]; 청구항 1, 7-13 참조.	1-12
A	KR 10-2011-0063335 A (주식회사 엘엔에프신소재) 2011.06.10 요약; 문단 [0039], [0040]; 청구항 1, 3, 4, 10 참조.	1-12
A	KR 10-2013-0086805 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.08.05 요약; 문단 [0029], [0035], [0036], [0046]; 청구항 1-6, 11, 12 참조.	1-12
A	KR 10-2012-0077416 A (삼성전자 주식회사) 2012.07.10 요약; 문단 [0133]-[0135]; 청구항 13 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 09월 23일 (23.09.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 09월 24일 (24.09.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0063868 A	2011/06/14	EP 2416409 A1 JP 04694655 B2 JP 2011-082188 A KR 10-1129368 B1 US 2012-0012776 A1 WO 2010-114015 A1	2012/02/08 2011/06/08 2011/04/21 2012/03/26 2012/01/19 2010/10/07
KR 10-2012-0081808 A	2012/07/20	CN 102593456 A EP 2477258 A1 JP 2012-146662 A KR 10-1264333 B1 US 2012-0177994 A1	2012/07/18 2012/07/18 2012/08/02 2013/05/14 2012/07/12
KR 10-2011-0063335 A	2011/06/10	KR 10-1264364 B1	2013/05/14
KR 10-2013-0086805 A	2013/08/05	CN 103227329 A EP 2621001 A1 JP 2013-157318 A US 2013-0196227 A1	2013/07/31 2013/07/31 2013/08/15 2013/08/01
KR 10-2012-0077416 A	2012/07/10	US 2012-0171577 A1	2012/07/05