



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년08월01일
(11) 등록번호 10-2006173
(24) 등록일자 2019년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0031927
(22) 출원일자 2018년03월20일
심사청구일자 2018년03월20일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150100406 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
(주)이엠티
충청북도 충주시 대소원면 첨단산업3로 85-1
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김용선
서울특별시 금천구 금하로 816 (시흥동, 벽산5단지아파트) 514동 1003호
최준화
충청북도 충주시 대소원면 첨단산업3로 85-1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
조경미, 특허법인 동천

전체 청구항 수 : 총 13 항

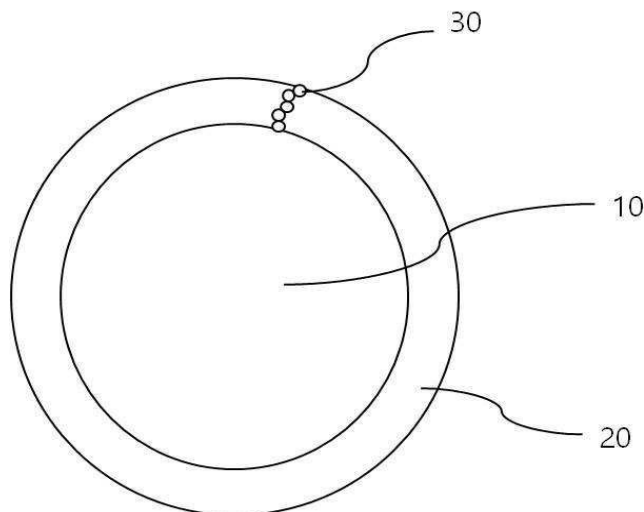
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 양극활물질, 이를 포함하는 양극, 이를 포함하는 리튬이온이차전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬이온이차전지에서의 스웰링(swelling) 발생을 억제하기 위하여 표면에 코팅층을 형성한 양극활물질, 이를 포함하는 양극, 이를 포함하는 리튬이온이차전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)이 표면에 연속적으로 형성된 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의하면, 양극활물질 표면에서 발생하는 전해질과의 부반응을 억제함으로써 가스 발생으로 인한 스웰링 현상을 방지하고, 용량, 율 특성, 사이클 수명 등 성능이 우수한 양극활물질, 양극 및 리튬이온이차전지를 구현할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

송민섭

충청북도 충주시 대소원면 첨단산업3로 85-1

이범옥

충청북도 충주시 대소원면 첨단산업3로 85-1

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425112903

부처명 중소벤처기업부

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학연협력기술개발

연구과제명 저가 및 친환경 공법을 이용한 고용량 high 니켈계 양극활물질 제조 기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 이앤티

연구기간 2017.09.01 ~ 2018.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)이 표면에 연속적으로 형성되고, 상기 안정화층(passivation layer)은 유기리튬화합물을 포함하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

리튬 이온이 통과할 수 있는 리튬 채널이, 상기 안정화층(passivation layer)을 관통하여 불연속적으로 섬(island) 형태로 더 형성된, 리튬이온이차전지용 양극활물질.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기리튬화합물은 리튬메틸카보네이트, 리튬에틸카보네이트, 리튬메톡사이드, 리튬에톡사이드, 메틸리튬 및 에틸리튬로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 리튬 채널은 불화리튬을 포함하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질.

청구항 6

(a) 리튬이온이차전지용 양극활물질 및 리튬이온이차전지용 전해질 용매를 혼합하는 단계; 및

(b) 혼합물을 가열함으로써, 상기 양극활물질의 표면에 존재하는 리튬 성분이 상기 전해질 용매와 반응하여 양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)을 상기 양극활물질의 표면에 연속적으로 형성하는 단계를 포함하되,

소성 공정을 거치지 않는, 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬이온이차전지용 양극활물질로는, 리튬코발트산화물 계열, 리튬니켈코발트산화물 계열, 리튬니켈코발트망간산화물 계열, 리튬망간산화물 계열, 리튬철인산화물 계열 및 리튬니켈코발트알루미늄산화물 계열로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 리튬이온이차전지용 전해질 용매로는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

(a) 단계에서, 리튬을 제공하는 리튬 소스를 더 혼합하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 리튬 소스로는 탄산리튬, 수산화리튬 및 리튬아세테이트로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 11

제6항에 있어서,

(b) 단계에서, 상기 혼합물의 가열은 25℃ 내지 150℃에서 이루어지는, 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 12

제6항에 있어서,

(a) 단계에서, 불소를 제공하는 불소 소스를 더 혼합하고,

(b) 단계에서, 리튬 이온이 통과할 수 있는 리튬 채널이 불연속적으로 섬(island) 형태로 상기 안정화층(passivation layer)을 관통하여 형성되는,

리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 불소 소스로는 불산, 불산암모늄 및 불산수소암모늄로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용하는, 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 14

제6항에 따라 제조된 리튬이온이차전지용 양극활물질.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온이차전지용 양극활물질, 이를 포함하는 양극, 이를 포함하는 리튬이온이차전지 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬이온이차전지에서의 스웰링(swelling) 발생을 억제하기 위하여 표면에 코팅층을 형성한 양극활물질, 이를 포함하는 양극, 이를 포함하는 리튬이온이차전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온이차전지는 모바일 기기용 에너지 저장 매체로서 뿐 아니라, 최근에는 전기자동차, 전력저장 등의 중대형 분야에도 활발히 응용되고 있다. 리튬이온이차전지의 주 구성요소는 양극재, 음극재, 분리막, 전해질로 구분할 수 있으며, 상용 리튬이온이차전지에는 층상구조계열의 양극재, 카본 음극재, 고분자 분리막 및 액체 성분의 전해질이 사용된다.

[0003] 리튬이온이차전지의 구동 시, 특히 충전 상태에서, 양극재의 표면과 액체 전해질이 전지 구동을 위한 리튬 이온의 이동 뿐 아니라 다양한 형태의 부반응을 일으키는 것으로 알려져 있다. 부반응은 전해질의 분해, 양극재의 금속 성분 용출, 피막(SEI층) 형성 등이 동반되며, 이 과정에서 부산물로 발생하는 가스에 의해 리튬이온이차전지가 부풀어 오르는 스웰링(swelling) 현상이 발생하는 문제가 있다.

[0004] 리튬이온이차전지의 전극 표면을 개질함으로써 상기 문제를 해결하고 성능을 향상시키는 시도는 매우 다양하게 이루어져 왔고 많은 논문 및 특허로 보고된 바 있다. 으며, 이러한 문제점 해결에 대한 요청이 매우 높다.

[0005] 이에 본 발명자는 연구를 거듭한 끝에 양극활물질 표면에서 발생하는 전해질과의 부반응을 억제함으로써 가스 발생을 막아 스웰링 현상을 방지하고, 용량, 율 특성, 사이클 수명 등 성능이 우수한 양극활물질, 양극 및 리튬이온이차전지를 발명하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 공개특허공보 제10-2013-0084361호(2013.07.25.)
(특허문헌 0002) 2. 공개특허공보 제10-2017-0078892호(2017.07.10.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 양극활물질 표면에서 발생하는 전해질과의 부반응을 억제함으로써 가스 발생으로 인한 스웰링 현상을 방지하고, 용량, 율 특성, 사이클 수명 등의 성능이 우수한 양극활물질, 양극 및 리튬이온이차전지를 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명은 제조 공정이 단순하여 낮은 비용으로 대량 생산이 가능한 리튬이온이차전지용 양극활물질을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 제1 측면은, 양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)이 표면에 연속적으로 형성된 리튬이온이차전지용 양극활물질일 수 있다.

- [0010] 본 측면에서, 리튬 이온이 통과할 수 있는 리튬 채널이 안정화층(passivation layer)을 관통하여 불연속적으로 섬(island) 형태로 더 형성될 수 있다.
- [0011] 본 측면에서, 안정화층(passivation layer)은 유기리튬화합물을 포함할 수 있으며, 구체적으로 유기리튬화합물은 리튬메틸카보네이트, 리튬에틸카보네이트, 리튬메톡사이드, 리튬에톡사이드, 메틸리튬 및 에틸리튬로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0012] 본 측면에서, 리튬 채널은 불화리튬을 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 제2 측면은, (a) 리튬이온이차전지용 양극활물질 및 리튬이온이차전지용 전해질 용매를 혼합하는 단계 및 (b) 혼합물을 가열함으로써, 양극활물질의 표면에 존재하는 리튬 성분이 전해질 용매와 반응하여 양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)을 양극활물질의 표면에 연속적으로 형성하는 단계를 포함하되 소성 공정을 거치지 않는 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법일 수 있다.
- [0014] 본 측면에서, 리튬이온이차전지용 양극활물질로는, 리튬코발트산화물 계열, 리튬니켈코발트산화물 계열, 리튬니켈코발트망간산화물 계열, 리튬망간산화물 계열, 리튬철인산화물 계열 및 리튬니켈코발트알루미늄산화물 계열로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0015] 본 측면에서, 리튬이온이차전지용 전해질 용매로는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0016] 본 측면에서, (a) 단계에서 리튬을 제공하는 리튬 소스를 더 혼합할 수 있으며, 리튬 소스로는 탄산리튬, 수산화리튬 및 리튬아세테이트로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0017] 본 측면에서, (b) 단계에서 혼합물의 가열은 25℃ 내지 150℃에서 이루어질 수 있다.
- [0018] 본 측면에서는, (a) 단계에서, 불소를 제공하는 불소 소스를 더 혼합하고, (b) 단계에서, 리튬 이온이 통과할 수 있는 리튬 채널이 불연속적으로 섬(island) 형태로 안정화층(passivation layer)을 관통하여 형성될 수 있다.
- [0019] 본 측면에서, 불소 소스로는 불산, 불산암모늄 및 불산수소암모늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 제3 측면은, 제2 측면의 방법에 따라 제조된 리튬이온이차전지용 양극활물질일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 제4 측면은, 제3 측면의 양극활물질을 포함하는 리튬이온이차전지용 양극일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 제5 측면은, 제4 측면의 양극을 포함하는 리튬이온이차전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명에 의하면, 양극활물질 표면에서 발생하는 전해질과의 부반응을 억제함으로써 가스 발생으로 인한 스웰링 현상을 방지하고, 용량, 율 특성, 사이클 수명 등 성능이 우수한 양극활물질, 양극 및 리튬이온이차전지를 구현할 수 있다.
- [0024] 또한, 본 발명에 의하면, 제조 공정이 단순하여 낮은 비용으로 대량 생산이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이온이차전지용 양극활물질의 단면을 개략적으로 도시한 모식도이다.
- 도 2는 실시예 1(p-SEI1) 및 실시예 2(p-SEI2)에 따라 제조된 양극재 표면에 대한 주사전자현미경 이미지이다 (좌: 실시예 1, 우: 실시예 2).
- 도 3은 실시예 1(p-SEI1) 및 실시예 2(p-SEI2)에 따라 제조된 양극재 표면에 대한 투과전자현미경 이미지이다 (좌: 실시예 1, 우: 실시예 2).
- 도 4는 실시예 2(p-SEI2)에 대한 EDS 성분 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 실시예 1(p-SEI1), 실시예 2(p-SEI2) 및 비교예(LNCA)에 따라 제조된 리튬이온전지 코인셀의 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예 1(p-SEI1), 실시예 2(p-SEI2) 및 비교예(LNCA)에 따라 제조된 리튬이온전지 코인셀의 율 특성을

나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1(p-SEI1), 실시예 2(p-SEI2) 및 비교예(LNCA)에 따라 제조된 리튬이온전지 코인셀의 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실시예 1(p-SEI1), 실시예 2(p-SEI2) 및 비교예(LNCA)에 따라 제조된 양극재에서 발생하는 가스량을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태들을 설명한다. 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시 형태는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0027] 본 발명은 리튬이온이차전지에서의 스웰링(swelling) 발생을 억제하기 위하여 표면에 코팅층을 형성한 양극활물질, 이를 포함하는 양극, 이를 포함하는 리튬이온이차전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다.
- [0028] 도 1에는 본 발명의 일 측면에 따른 리튬이온이차전지용 양극활물질의 단면도를 개략적으로 도시하였다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 제1 측면은 양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)이 표면에 연속적으로 형성된 리튬이온이차전지용 양극활물질일 수 있다. 본 측면은 양극활물질의 입자 표면이 안정화층(passivation layer)으로 코팅된 구조라고 할 수 있다.
- [0029] 리튬이온이차전지가 구동될 때 전해질과 양극활물질 표면이 접촉하여 화학적 반응이 일어나고 그 와중에 가스가 발생하는 등의 부반응이 일어나 스웰링의 원인이 될 수 있다. 이러한 양극활물질 표면에서의 부반응을 방지하고자 미리 전해질과 양극활물질의 표면을 화학적으로 반응시켜 안정화층(passivation layer)을 형성하고 양극활물질의 표면을 안정화 시킴으로써 추후 리튬이온이차전지를 사용하는 과정에서 양극활물질 표면에서의 화학적 반응을 억제하고 가스 발생으로 인한 스웰링 현상을 방지할 수 있다. 양극활물질 표면에 존재하는 리튬을 미리 전해질과 반응시켜 놓음으로써 양극활물질 표면의 상태를 안정적인 상태로 만들어 놓는 것이다.
- [0030] 충전 상태의 전지의 양극재 표면에서 발생하는 부반응의 메카니즘은, i) 양극재와 전해질 간 접촉 및 반응을 통한 전해질의 분해와 ii) 양극재 표면에 잔존하는 리튬화합물(탄산리튬 또는 수산화리튬)과 전해질 간 반응으로 구분할 수 있다. 본 발명에서는, 전자는 양극재 표면에 박막 형태의 코팅층을 형성함으로써 해결하고, 후자는 표면 개질 시 표면 잔류 리튬을 소모하거나 안정화시켜 해결하고자 한다.
- [0031] 안정화층(passivation layer)은 리튬이온이차전지의 전해질과 양극활물질 표면에 존재하는 리튬이 화학적으로 반응하여 형성될 수 있다. 양극활물질 표면에 존재하는 리튬의 양이 많을수록 안정화층(passivation layer)은 두껍게 형성될 수 있다. 안정화층(passivation layer)을 더 두껍게 형성하고자 하는 경우에는 양극활물질 자체의 표면에 존재하는 리튬 이외에 외부에서 리튬 소스를 더 조달할 수도 있다. 예를 들어, 탄산리튬, 수산화리튬, 리튬아세테이트 등을 추가하여 혼합한 후에 전해질과 반응시키면 안정화층(passivation layer)이 더 두껍게 형성될 수 있다.
- [0032] 안정화층(passivation layer)은 양극활물질 입자의 표면을 연속적으로 커버할 수 있다. 양극활물질 입자의 표면 전체가 안정화층(passivation layer)으로 덮여 있을 수 있다. 만약 양극활물질 입자의 표면 중 일부라도 안정화층(passivation layer)으로 덮여지지 않은 부분이 있다면 그 노출된 부분에서는 추후 리튬이온이차전지가 동작하는 과정에서 앞에서 설명한 것과 같은 화학적 부반응이 발생할 수 있다.
- [0033] 안정화층(passivation layer)의 두께는 수~수십 나노미터 일 수 있다. 안정화층(passivation layer)이 하한보다 얇으면 안정화층(passivation layer)의 기능을 제대로 수행할 수 없어 추후 전지의 동작 과정에서 스웰링이 발생할 수 있고, 안정화층(passivation layer)이 상한보다 두꺼우면 리튬 이온의 이동이 방해될 받아 전지의 유효 특성, 사이클 특성 등이 저하될 수 있다.
- [0034] 안정화층(passivation layer)은 리튬이온이차전지를 사용하는 중에 전해질과 양극활물질 간의 반응을 방지하기 위하여 전지를 조립하기 전에 양극활물질 표면에 미리 형성한 것이지, 리튬의 통과를 완전히 차단하는 것은 아니다.
- [0035] 안정화층(passivation layer)은 유기리튬화합물을 포함할 수 있으며, 구체적으로 유기리튬화합물은 리튬메틸카보네이트, 리튬에틸카보네이트, 리튬메톡사이드, 리튬에톡사이드, 메틸리튬 및 에틸리튬로 이루어진 그룹에서

선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 유기리튬화합물이 2종 이상을 포함하는 경우 복합체를 형성할 수 있다.

- [0036] 본 측면에서, 안정화층(passivation layer)에는 리튬 채널이 더 형성될 수 있다. 리튬 채널은 리튬 이온이 통과할 수 있는 채널을 말한다. 리튬 채널은 안정화층(passivation layer)을 관통하여 불연속적으로 섬(island) 형태로 형성될 수 있다. 리튬 채널이 안정화층(passivation layer)의 중간 중간에 관통하여 형성되어 있어, 섬(island) 형태를 가질 수 있다. 안정화층(passivation layer)은 연속상으로 형성될 수 있고, 리튬 채널은 섬(island) 형태로 불연속적으로 형성될 수 있다.
- [0037] 안정화층(passivation layer)은 전해질과 리튬이 반응하여 형성된 안정된 것으로 리튬 이온에 대한 이온전도도가 상대적으로 작을 수 있다. 양극활물질 표면을 안정화시킴으로써 전지 성능은 향상될 수 있다. 하지만, 안정화층(passivation layer)을 통한 리튬 이온의 이동은 제한적일 수 밖에 없다. 이러한 리튬 이온의 이동 제한을 보완하기 위하여 리튬 채널을 형성할 수 있다.
- [0038] 리튬 채널은 불화리튬을 포함할 수 있다. 특히 불화리튬은 리튬 이온에 대한 높은 이온전도도를 가지므로 리튬 채널은 리튬이온전지의 구동 시 리튬 이온의 원활한 이동 통로를 제공할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 제2 측면은, (a) 리튬이온이차전지용 양극활물질 및 리튬이온이차전지용 전해질 용매를 혼합하는 단계 및 (b) 혼합물을 가열함으로써, 양극활물질의 표면에 존재하는 리튬 성분이 전해질 용매와 반응하여 양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)을 양극활물질의 표면에 연속적으로 형성하는 단계를 포함하되 소성 공정을 거치지 않는 리튬이온이차전지용 양극활물질의 제조방법일 수 있다.
- [0040] 본 측면에서는 리튬이온이차전지 내에서 양극-전해질 간 발생하는 부반응을 통해 양극 표면에 피막(SEI layer)이 형성되는 과정을 모사하여 양극활물질의 표면을 처리하는 공정을 채용하였다. 하지만 소성 공정을 거치지 않는다는 점을 특징으로 한다.
- [0041] 먼저, 리튬이온이차전지용 양극활물질과 리튬이온이차전지용 전해질 용매를 혼합할 수 있다(a). 전지를 조립 후 사용할 때 양극활물질과 전해질이 접촉하여 양극활물질의 표면에서 화학반응이 발생하여 가스가 발생하는 등의 문제가 발생할 수 있는데, 전지를 조립하기 전에 추후 전지를 사용할 때 벌어질 수 있는 상황을 모사하여 양극활물질 입자 자체의 표면에 미리 전지 사용 중에 형성되는 물질로 코팅을 할 수 있다.
- [0042] 양극활물질로는 표면에 리튬이 존재하는 양극활물질을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 이에 제한되는 것은 아니나, 리튬코발트산화물 계열, 리튬니켈코발트산화물 계열, 리튬니켈코발트망간산화물 계열, 리튬망간산화물 계열, 리튬철산화물 계열 및 리튬니켈코발트알루미늄산화물 계열로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0043] 전해질 용매로는 리튬이온이차전지에 사용되는 전해질 용매를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 프로필렌카보네이트로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0044] (a) 단계에서는 리튬 소스를 더 혼합할 수 있다. 즉 (a) 단계에서 전해질, 양극활물질 및 리튬 소스를 동시에 혼합할 수 있다. 리튬 소스는 전해질에 용해되어 리튬을 제공할 수 있다. 리튬의 함량을 증가시킴으로써 안정화층(passivation layer)을 더 두껍게 형성할 수 있다. 리튬의 함량을 적절하게 조절하여 안정화층(passivation layer)의 두께를 제어할 수 있다. 리튬 소스로는 전해질 용액에 용해되어 리튬을 제공할 수 있는 물질을 사용할 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니지만, 탄산리튬, 수산화리튬 및 리튬아세테이트로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 리튬 소스로 사용할 수 있다.
- [0045] 다음으로, 양극활물질 및 전해질 용매의 혼합물을 교반하면서 가열할 수 있다(b). 이러한 공정을 거치면서 양극활물질의 표면에 존재하는 리튬 성분이 전해질 용매와 반응하여 양극활물질 표면의 잔류 리튬을 안정화 하여 형성된 안정화층(passivation layer)을 양극활물질의 표면에 연속적으로 형성될 수 있다.
- [0046] 단순한 습식 공정을 거치는 것만으로 양극활물질 표면에 안정화층(passivation layer)이라는 코팅막을 형성할 수 있다. 전지 사용 시 양극활물질 표면의 리튬과 전해질이 반응하여 양극활물질 표면에 형성될 것으로 예상되는 박막을 미리 양극활물질 입자의 표면에 형성하여 놓을 수 있다.
- [0047] 본 측면은 소성 공정을 거치지 않는 거치지 않는다는 점을 특징으로 한다. 즉 고온의 소성을 거치지 않고 낮은 온도에서 가열하더라도 안정화층(passivation layer)을 형성할 수 있다. 가열 온도는 25℃(상온) 내지 150℃일 수 있다. 바람직하게는 40℃ 내지 80℃일 수 있다. 25℃ 미만 온도에서는 반응이 너무 느려 공정 시간이 길어지거나 반응 자체가 활성화되지 못할 수 있고, 150℃ 초과 온도에서는 일부 용매의 경우 끓는점을 상회하여 반응

이 어렵고 공정 비용 측면에서 불리할 수 있다.

- [0048] 예를 들어, 적절한 온도의 가열을 통해 양극활물질 표면에 잔존하는 카보네이트 또는 수산화물 계통의 리튬 화합물이 다이메틸카보네이트와 반응하고, 이를 통해 양극활물질 표면에 수 나노미터의 유기리튬박막층이 형성될 수 있다.
- [0049] (a) 단계에서는 불소를 제공하는 불소 소스를 더 혼합할 수 있다. 이 경우 (b) 단계에서는 리튬 이온이 통과할 수 있는 리튬 채널이 불연속적으로 섬(island) 형태로 안정화층(passivation layer)을 관통하여 형성될 수 있다. 리튬 채널은 리튬 이온이 통과할 수 있는 채널을 말한다. 형성된 리튬 채널은 연속적인 안정화층(passivation layer) 상에 무작위로 분포될 수 있다. 리튬 채널은 안정화층(passivation layer)을 관통하여 형성될 수 있다. 예를 들어, (a) 단계에서 불소를 포함하는 원료를 추가로 투입함으로써, 안정화층(passivation layer)의 중간 중간에 불화리튬 나노입자가 복합된 형태의 구현도 가능하다.
- [0050] 불소 소스로는 불산, 불산암모늄 및 불산수소암모늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 공정상 위험성 및 저장 용이성을 고려하면, 불산암모늄 또는 불산수소암모늄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0051] 예를 들어, 본 공정을 거치면서, 양극활물질 표면의 잔류 리튬이 유기리튬화합물 박막 또는 유기리튬화합물 박막과 불화리튬이 복합된 형태의 코팅층으로 전환될 수 있다.
- [0052] 예를 들어, 비교적 저가의 용매인 다이메틸카보네이트를 소량 사용하고, 이를 양극활물질과 혼합한 후 1회의 습식 공정을 통해 반응시키는 단순한 저가 공정의 구현이 가능하고, 추가적 열처리 공정이 필요치 않고 비교적 낮은 온도에서의 가열 및 교반을 통해 이루어지므로 대량 생산에 적합하다.
- [0053] 본 발명의 제3 측면은, 제2 측면의 방법에 따라 제조된 리튬이온이차전지용 양극활물질일 수 있다. 본 측면에 따른 양극활물질의 표면에는 안정화층(passivation layer) (및 리튬 채널)이 형성될 수 있다(도 1 참조). 본 발명에 따른 양극활물질에 관한 사항은 제1 측면에서 설명한 바와 동일하다.
- [0054] 본 발명의 제4 측면은 제3 측면의 양극활물질을 포함하는 리튬이온이차전지용 양극일 수 있다. 양극은 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0055] 양극합제에는 제3 측면의 양극활물질 이외에, 선택적으로 도전재, 바인더, 충진제 등이 포함될 수 있다.
- [0056] 도전재는 통상적으로 양극활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0057] 바인더는 양극활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0058] 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용될 수 있다.
- [0059] 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들 수 있다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0060] 본 발명의 제5 측면은, 제4 측면의 양극을 포함하는 리튬이온이차전지일 수 있다. 본 측면은 상기 양극과, 음극, 분리막, 및 리튬염 함유 비수 전해액으로 구성될 수 있다.

- [0061] 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하고 있는 음극 합체를 도포한 후 건조하여 제조되며, 상기 음극 합체에는, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 포함될 수 있다. 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0062] 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0063] 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.
- [0064] 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0065] 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI, Li_5Nl_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0067] 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0068] 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이름(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FPC(Fluoro-Propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0069] 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명에 대하여 보다 상세하게 설명한다.
- [0071] <실시예 1>
- [0072] 1. 연속박막 형태의 유기리튬화합물 코팅층을 가지는 양극활물질 제조(p-SEI1)
- [0073] 먼저, 리튬이온이차전지용 양극활물질로 상용의 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (LNCA)을 구입하여 준비하였다.
- [0074] 다음으로, 에틸알콜(Ethyl Alcohol) 10g과 디메틸카보네이트(DiMethyl Carbonate) 1g를 혼합하여 혼합용액(코팅용액)을 준비하였다.
- [0075] 다음으로, 혼합용액에 LNCA 10g을 투입하고, 60℃로 유지하면서 2시간 동안 교반하였다.

- [0076] 다음으로, 에탄올로 세정하고 원심분리를 통해 양극활물질 분말을 용액으로부터 분리하였다.
- [0077] 다음으로, 분리된 양극활물질 분말을 컨벡션 오븐(convection oven)을 이용하여 80℃에서 건조하여 유기리튬화합물 박막이 표면에 형성된 LNCA 양극활물질(p-SEI1)을 얻었다.
- [0079] <실시예 2>
- [0080] 연속박막 형태의 유기리튬화합물과 불연속적으로 존재하는 불화리튬 나노입자가 복합적으로 존재하는 코팅층을 갖는 양극활물질을 제조하였다(p-SEI2).
- [0081] 혼합용액(코팅용액)에 불소를 제공할 수 있는 NH_4FHF 0.04g을 더 첨가한 점을 제외하고는 실시예 1의 경우와 동일한 공정에 의하여 양극활물질을 제조하였다.
- [0083] <비교예>
- [0084] 비교예로는 아무런 처리가 되지 않은 상용의 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (LNCA) 양극활물질을 사용하였다(LNCA).
- [0086] <평가>
- [0087] 1. 표면 관찰 및 성분 분석
- [0088] 주사전자현미경과 투과전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하고, EDS를 통하여 성분을 분석하였으며, 그 결과로도 2 내지 도 4에 나타내었다.
- [0089] 실시예 1(p-SEI1) 및 실시예 2(p-SEI2)에 따라 제조된 양극활물질의 표면에 대하여, 도 2에는 주사전자현미경 이미지(좌: 실시예 1, 우: 실시예 2)를, 도 3에는 단면에 대한 투과전자현미경 이미지(좌: 실시예 1, 우: 실시예 2)를 나타내었다. 도 4에는 실시예 2(p-SEI2)의 타원 부분에 대한 EDS 성분 분석 결과를 나타내었다.
- [0090] 도 2를 참조하면, 실시예 1의 경우 표면에 거친 질감의 코팅층이 형성되었음을 확인할 수 있으며, 실시예 2에 대한 이미지로부터는 입자 형상의 LiF가 표면처리층에 추가된 것을 확인할 수 있다.
- [0091] 도 3을 참조하면, 실시예 1을 통해 표면에 연속 박막 형태의 안정화층이 형성된 것을 볼 수 있으며, 실시예 2를 통해서는 박막 형태의 안정화층 중간에 LiF 입자가 복합되어 있음을 볼 수 있다.
- [0092] 도 4를 참조하면, EDS 분석 결과 F 성분이 검출됨으로써, 이 입자들이 LiF임을 확인할 수 있다.
- [0094] 2. 양극 및 코인셀 제작
- [0095] 특성을 평가하기 위하여 실시예 및 비교예의 양극활물질을 이용하여 양극과 코인셀을 제작하였다.
- [0096] 먼저, 위에서 제조한 양극활물질 90wt%, 아세틸렌블랙(Acetylene Black) 5wt%, PVDF(Polyvinylidene Fluoride) 5wt% 로 이루어진 슬러리를 Al 집전체에 도포하여 건조하고, 이를 roll press 하여 양극판을 제작하였다.
- [0097] 다음으로, 아르곤 기체가 채워진 글로브박스(glove box)에서 코인타입(coin-type)의 CR2032 코인셀을 조립하여 제작하였다. 제조한 양극판은 셀 조립 전에 110℃ 진공건조기에서 하루 동안 건조하였다. 음극으로는 리튬-금속 칩(Li-metal chip)을 사용하였다. 분리막으로 PP(Polypropylene) 분리막을 사용하였다. 전해액으로는 1.3M LiPF_6 염이 EC(Ethyl Carbonate), EMC(Ethyl Methyl Carbonate), DEC(Diethyl Carbonate)가 3 : 4 : 3 (volumetric ratio)인 혼합 용매에 용해된 용액을 사용하였다.
- [0099] 3. 용량 평가
- [0100] 제작된 전지의 전기화학적 성능을 galvanostatic 충전 및 방전을 통해 평가하였다. 충전 및 방전은 3.0V ~ 4.3V vs. Li^+/Li 의 전압 범위에서 수행하였다. 충전 시에는 정전류/정전압 방식을, 방전 시에는 정전류 방식을 사용하였다.
- [0101] 시험결과를 도 5 내지 도 7에 나타내었다. 실시예 1(p-SEI1), 실시예 2(p-SEI2) 및 비교예(LNCA)에 따라 제조된 리튬이온전지 코인셀에 대하여, 도 5에는 용량을, 도 6에는 율 특성을, 도 7에는 사이클 수명 특성을 나타내었다.
- [0102] 도 5를 참조하면, 충방전 시험 결과, 실시예 1 및 실시예 2에서 제시한 처리가 양극재의 충전 방전 용량을 저하시키지 않음을 확인할 수 있다.

[0103] 도 6을 참조하면, 율 특성 시험 결과, 실시예 2의 처리가 양극재의 율 특성을 저하시키지 않음을 확인할 수 있다.

[0104] 도 7을 참조하면, 사이클 시험 결과, 실시예 2를 통한 처리가 사이클 수명 개선에 효과적임을 확인할 수 있다. 실시예 1의 경우는 소폭의 개선 효과가 있음을 확인할 수 있다.

[0106] 4. 가스발생량 평가

[0107] 양극활물질-전해질 간 부반응에 의한 가스 방출량의 측정을 위해서, 충전 상태에서 실시예 및 비교예에 따라 제작된 각 코인셀을 해체하여 양극을 분리하고, 분리된 양극과 전해질을 폴리프로필렌 파우치에 넣고 밀봉하였다. 셀의 조립 및 해체, 파우치 제조 등 공정은 아르곤 기체가 채워진 글로브 박스에서 진행하였다. 60℃에서 시간 경과에 따라 파우치의 부피 변화를 측정하고, 부반응에 의한 가스발생량으로 환산하였다.

[0108] 시험결과를 도 8에 나타내었다. 도 8을 참조하면, 실시예의 경우 비교예보다 가스 발생량이 크게 감소하였음을 확인할 수 있다. 이로부터 전지 구동 시 스웰링 현상을 크게 개선될 것임을 예측할 수 있다.

[0110] 본 발명에서 사용하는 용어는 특정한 실시형태를 설명하기 위한 것으로 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하지 않는 한, 복수의 의미를 포함한다고 보아야 할 것이다. “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재한다는 것을 의미하는 것이지, 이를 배제하기 위한 것이 아니다. 본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부한 도면에 의하여 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 보아야 할 것이다.

부호의 설명

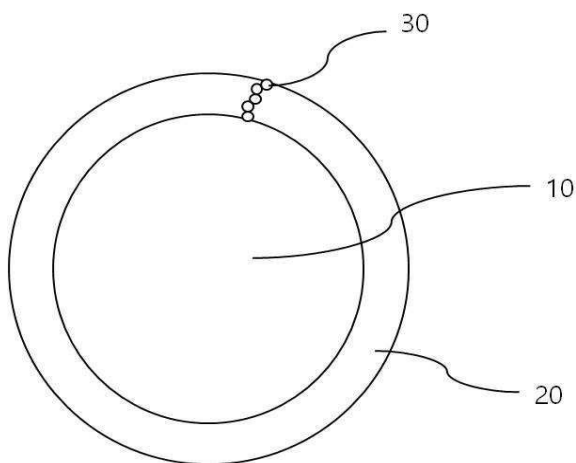
[0111] 10: 양극활물질

20: 안정화층(passivation layer)

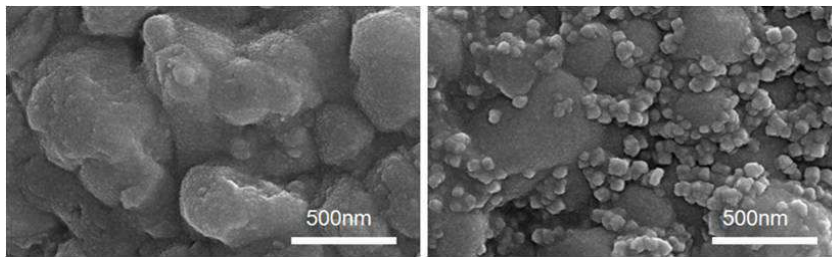
30: 리튬 채널

도면

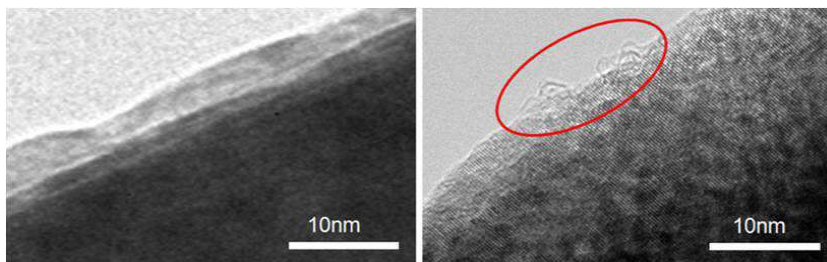
도면1



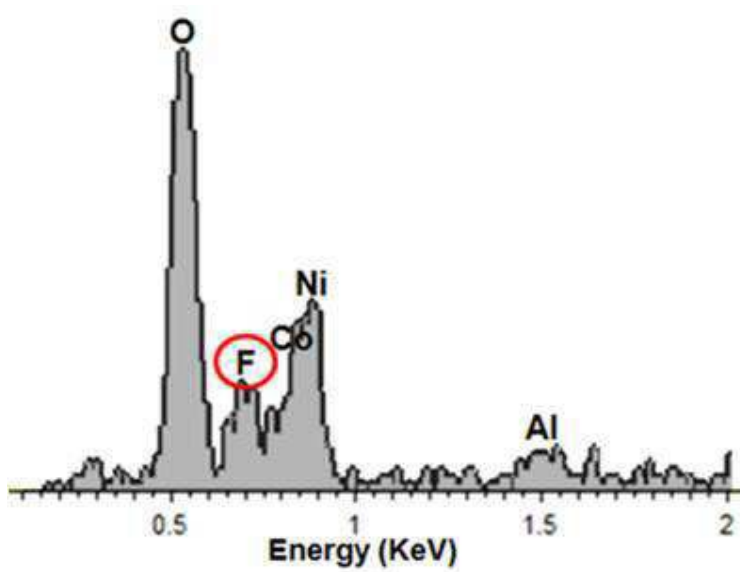
도면2



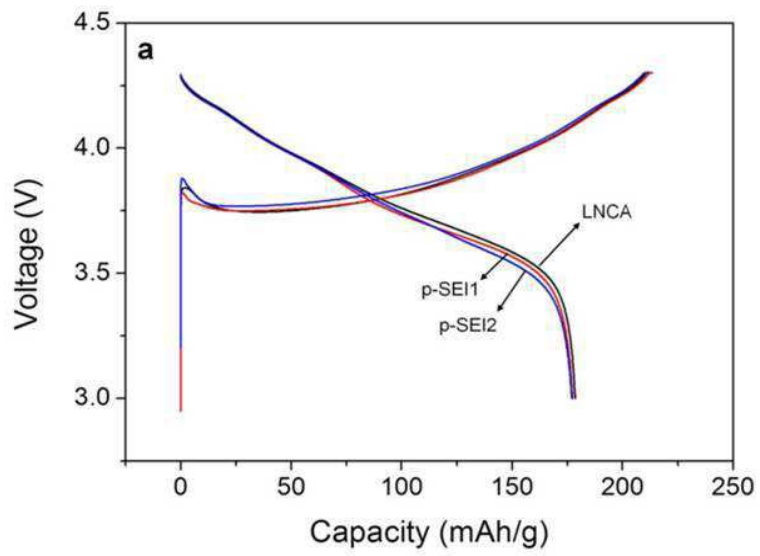
도면3



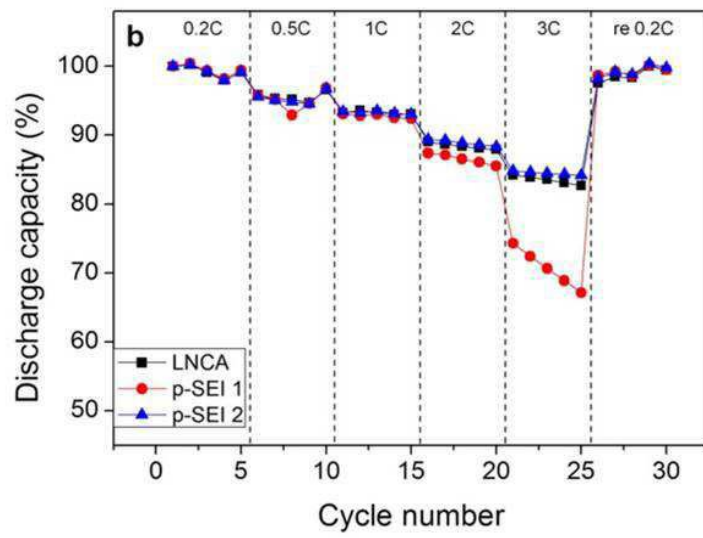
도면4



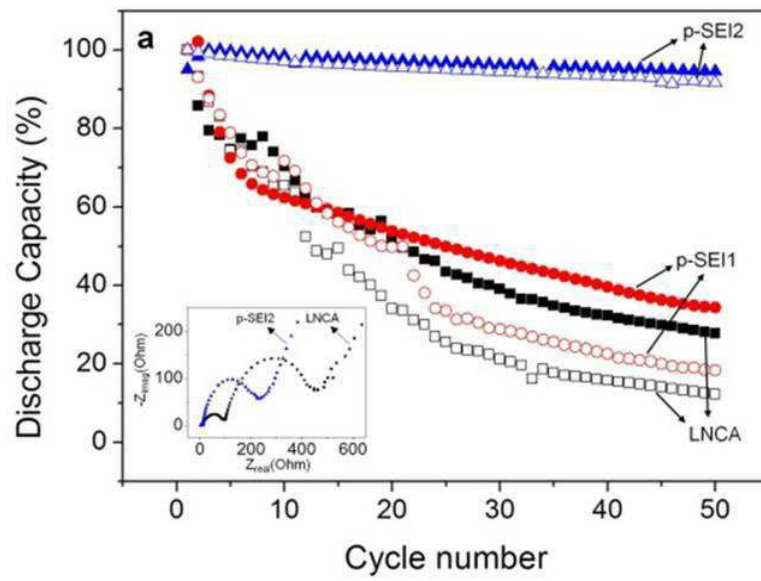
도면5



도면6



도면7



도면8

