



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2017-0067085  
(43) 공개일자 2017년06월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)  
H01M 4/58 (2015.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/366 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0173521  
(22) 출원일자 2015년12월07일  
심사청구일자 2017년04월13일

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
최지훈  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내  
전인국  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 양극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

**(57) 요약**

본 발명은 구조적 안정성이 높은  $Li_xM_yBO_3$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )을 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 코팅함으로써,  $Li_2O-2B_2O_3$ 을 표면 코팅한 양극 활물질 대비 고전압 특성이 개선되고, 전해질과의 부반응을 최소화시켜 전지 안정성 및 사이클 특성이 개선된 이차전지를 제공할 수 있다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/48* (2013.01)

*H01M 4/5825* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**조승범**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**채화석**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**윤여준**

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
내

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

리튬 전이금속 산화물 입자; 및

상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 붕소 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[화학식 1]

$Li_xM_yBO_3$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 붕소 화합물은 리튬 전이금속 산화물 입자의 총 중량 대비 1000 내지 3000 ppm인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 10 내지 100 nm 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 붕소 화합물은  $LiMnBO_3$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 리튬 전이금속 산화물 입자는  $Li_xCoO_2$ ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $Li_xNiO_2$ ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $Li_xMnO_2$ ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $Li_xMn_2O_4$ ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a+b+c=1$ ),  $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < y < 1$ ),  $Li_xCo_{1-y}Mn_yO_2$ ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2$ ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 2$ ,  $0 < b < 2$ ,  $0 < c < 2$ ,  $a+b+c=2$ ),  $Li_xMn_{2-z}Ni_zO_4$ ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < z < 2$ ),  $Li_xMn_{2-z}Co_zO_4$ ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < z < 2$ ),  $Li_xCoPO_4$ ( $0.5 < x < 1.3$ ) 및  $Li_xFePO_4$ ( $0.5 < x < 1.3$ )로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

**청구항 6**

a) 비수계 용매 하에 리튬 전구체, M 전구체(M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느

하나 이상의 원소.) 및 붕소 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계;

b) 상기 혼합 용액을 0.6 내지 1.5 atm 하에서 150 내지 250 °C의 온도에서 반응시켜 반응액을 준비하는 단계;

c) 상기 반응액을 냉각 및 세척하여 붕소 화합물의 결정핵을 제조하는 단계;

d) 상기 결정핵을 용매 하에 분산하여 코팅 용액을 준비하는 단계; 및

e) 상기 코팅 용액 및 리튬 전이금속 산화물 입자를 혼합 후 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 a) 단계의 비수계 용매는 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 네오펜틸글리콜, 펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,8-옥탄디올, 1,10-데칸디올, 4,4'-디히드록시페닐프로판, 4,4'-디히드록시메틸메탄, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 1,4-시클로헥산디올로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 a) 단계의 리튬 전구체는 리튬 클로라이드, 리튬 카보네이트, 리튬 하이드록사이드, 리튬 옥살레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 옥사이드, 리튬 설페이트, 리튬 포스페이트 및 리튬 나이트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

### 청구항 9

제6항에 있어서,

상기 a) 단계의 M 전구체는 망간 클로라이드, 망간 카보네이트, 망간 옥살레이트, 망간 아세테이트, 망간 옥사이드, 망간 설페이트, 망간 포스페이트 및 망간 나이트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

### 청구항 10

제6항에 있어서,

상기 a) 단계의 붕소 전구체는 붕산, 오르토 붕산, 메타 붕산, 2붕산, 3붕산 및 4붕산 등의 폴리 붕산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

### 청구항 11

제6항에 있어서,

상기 b) 단계의 반응 시간은 1 내지 24 시간인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

### 청구항 12

제6항에 있어서,

상기 e) 단계의 열처리는 300 내지 800 °C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극.

**청구항 14**

제13항에 따른 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것으로서, 구조적 안정성이 높은  $Li_xM_yBO_3$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )을 리튬 전이 금속 산화물 입자의 표면에 코팅함으로써, 고전압 특성이 개선되고, 전해질과의 부반응이 억제되어 전지 안정성 및 사이클 특성이 개선된 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 근래, 휴대전화, PDA, 랩탑 컴퓨터 등 휴대 전자기기를 비롯해 다방면에서 리튬 이차전지가 사용되고 있다. 특히 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요원인 중 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차의 구동원으로서 높은 에너지 밀도와 방전 전압을 갖는 리튬 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다. 한편 리튬 이차전지를 이러한 전기자동차의 구동원으로 사용하기 위해서는 높은 출력과 더불어 안정적으로 출력을 유지할 수 있어야 한다.

[0004] 따라서, 고속 충, 방전시 용량 저하를 방지하고 전지 특성을 개선할 수 있는 새로운 양극재 및 이러한 양극재를 효과적, 경제적으로 제조할 수 있는 방법에 대한 개발이 요구되고 있다.

[0005] 붕소(B, Boron) 코팅은  $LiMnO_2$ 에 처음 적용된 이후, 다양한 양극재에 적용되고 있다. 붕소는 녹는점이 낮고, 양극재 표면에서의 점도가 낮기 때문에 양극재 표면에 고르게 코팅되는 장점이 있다.

[0006] 양극재 표면에서의 붕소는 일반적으로 lithium borate glasses( $Li_2O-2B_2O_3$ ) 형태로 존재하는 것으로 알려져 있고, lithium borate glasses 형태는 리튬 전도성을 가지기 때문에, 양극재 표면에 붕소 코팅된 경우에 방전 용량 및 충방전 효율이 증가하는 특성을 보여준다.

[0007] 하지만 lithium borate glasses는 양극재 표면에 결정화되지 않은 glasses형태로 존재하기 때문에, 고전압에서 충방전을 반복하게 되면 Li의 Intercalation/Deintercalation에 따른 양극재 부피변화와 전해액 등과의 부반응으로 glasses형태가 불안정하게 되어, 양극재 표면 코팅 역할을 제대로 수행할 수 없는 문제가 있다.

[0008] 따라서, borate 기반의 코팅 물질을 고전압 양극재에 적용하기 위해서는, glasses형태가 아닌 구조적 안정성이 높은 구조를 가지는 물질의 적용이 필요하다.

[0009] 이에, 본 발명자들은 상기 문제를 해결하고자 연구한 결과 구조적 안정성이 높은  $LiMnBO_3$ (lithium manganese borate)를 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 코팅하는 경우 전지의 성능이 개선됨을 알게 되었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0011] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 구조적 안정성이 높은  $Li_xM_yBO_3$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )을 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 코팅함으로써,  $Li_2O-2B_2O_3$ 을 표면 코팅한 양극 활물질 대비 고전압 특성이 개선된 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 해결하고자 하는 다른 과제는 구조적 안정성이 높은 상기 코팅 물질을 사용함으로써, 전해질과의 부반응을 최소화시켜 전지 안정성 및 사이클 특성이 개선된 이차전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0014] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로서, 리튬 전이금속 산화물 입자; 및 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 붕소 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0015] [화학식 1]
- [0016]  $Li_xM_yBO_3$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )
- [0017] 또한, 본 발명은 a) 비수계 용매 하에 리튬 전구체, M 전구체(M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소.) 및 붕소 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계; b) 상기 혼합 용액을 0.6 내지 1.5 atm 하에서 150 내지 250 °C의 온도에서 반응시켜 반응액을 준비하는 단계; c) 상기 반응액을 냉각 및 세척하여 붕소 화합물의 결정핵을 제조하는 단계; d) 상기 결정핵을 용매 하에 분산하여 코팅 용액을 준비하는 단계; 및 e) 상기 코팅 용액 및 리튬 전이금속 산화물 입자를 혼합 후 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극, 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0020] 본 발명은 구조적 안정성이 높은  $Li_xM_yBO_3$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )을 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 코팅함으로써,  $Li_2O-2B_2O_3$ 을 표면 코팅한 양극 활물질 대비 고전압 특성이 개선되고, 전해질과의 부반응을 최소화시켜 전지 안정성 및 사이클 특성이 개선시킬 수 있는 이차전지를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따라  $LiMnBO_3$ 를 표면 코팅한 양극 활물질( $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ )을 촬영한 SEM 사진이다 (scale bar: 1.00  $\mu$ m).
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따라 제조한 리튬 이차전지의 초기 50 사이클에 대한 충방전 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 비교예에 따라 제조한 리튬 이차전지의 초기 50 사이클에 대한 충방전 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조한 리튬 이차전지를 3일 rest 한 다음 다시 50 사이클을 진행한 후 측정된 충방전 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 비교예에 따라 제조한 리튬 이차전지를 3일 rest 한 다음 다시 50 사이클을 진행한 후 측정된 충방전 그래프이다.

도 6은 실시예 및 제조예에 따른 리튬 이차전지의 초기 50 사이클에 대한 방전 용량 그래프이다.

도 7은 실시예 및 제조예에 따른 리튬 이차전지를 3일 rest한 다음 다시 50 사이클을 진행한 후 측정된 방전 용량 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0025] 본 발명은 리튬 전이금속 산화물 입자; 및 상기 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 하기 화학식 1로 표시되는 붕소 화합물을 포함하는 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027]  $Li_xM_yBO_3$  (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )
- [0028] 붕소(B, Boron)는 우수한 이온전도체로 알려져 있으며 4 V 급의 전위구간에서도 안정한 물질로 보고되고 있어 리튬 이차전지의 다양한 양극 활물질에 적용되고 있는 원소이다.
- [0029] 상기 붕소 화합물을 포함하는 코팅층은 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면적을 줄임으로써 전해질과의 반응성을 억제할 수 있으며 입자 표면의 결함(defect)을 채워주는 역할을 할 수 있다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의  $Li_xM_yBO_3$  에 있어서 M은 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 아연(Zn)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소일 수 있으며, 가장 바람직하게는 망간(Mn)일 수 있다.
- [0031] 상기 붕소 화합물을 포함하는 코팅층의 형태는 단일층 또는 복수층의 레이어 형태 또는 아일랜드(island) 형태 일 수 있다. 레이어 형태인 경우, 균일한 코팅으로 인해 상기 효과를 기대할 수 있으며 아일랜드 형태의 경우는 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면상의 특정 활성점과 선택적으로 반응하여 부반응 제어의 효과가 크게 나타나면서 전지 특성의 향상과 함께 열적 안정성이 개선되는 효과를 기대할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 붕소 화합물은 리튬 전이금속 산화물 입자의 총 중량 대비 500 내지 5000 ppm일 수 있고, 보다 바람직하게는 1000 내지 3000 ppm일 수 있다. 상기 붕소 화합물이 1000 ppm미만인 경우, 전해액 분해나 리튬 전이금속 산화물의 결정 구조의 붕괴 억제, 또는 이온 전도성이 저하될 수 있으며, 3000 ppm초과인 경우, 초기용량 감소 및 충방전 효율의 감소가 나타나는 문제가 있을 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 코팅층의 두께는 10 내지 100 nm일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 50 nm 일 수 있다. 상기 코팅층의 두께가 10 nm 미만인 경우, 상기 붕소 화합물의 코팅의 효과가 미미할 수 있으며, 100 nm 초과인 경우, 초기용량 감소 및 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에서의 전기 전도도 저하로 고율 특성 및 수명 특성의 저하가 나타나는 문제가 있을 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 붕소 화합물은  $LiMnBO_3$ 을 포함하는 것일 수 있다.
- [0035] 한편, Polyanion structure를 가지는 물질(예를 들어  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SiO_4^{4-}$  또는  $BO_3^{3-}$  등)은 안정한 구조를 가지기 때문에 고전압이나 열적 안정성이 우수하다는 특징이 있는데,  $BO_3^{3-}$  구조를 가지는  $Li_xM_yBO_3$ (M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )는  $PO_4^{3-}$  구조와 비슷하게 강한 B-O 결합력에 의해 안정된 구조를 가지고 있어,  $LiPF_6$ 를 기본으로 하는 전해질과도 부반응이 없다는 장점이 있다.
- [0036] 그 중에서 특히,  $LiMnBO_3$ (lithium manganese borate)는 고에너지 저장 용량이 우수한 효과가 있어 리튬 이차전

지 외에도 다양한 에너지 저장 매체에 적용될 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 전이금속 산화물 입자는  $\text{Li}_x\text{CoO}_2(0.5 < x < 1.3)$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2(0.5 < x < 1.3)$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2(0.5 < x < 1.3)$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4(0.5 < x < 1.3)$ ,  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a+b+c=1)$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 < y < 1)$ ,  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ ,  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2(0.5 < x < 1.3, 0 \leq y < 1)$ ,  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a+b+c=2)$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4(0.5 < x < 1.3, 0 < z < 2)$ ,  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4(0.5 < x < 1.3)$  및  $\text{Li}_x\text{FePO}_4(0.5 < x < 1.3)$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명은 a) 비수계 용매 하에 리튬 전구체, M 전구체(M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소.), 붕소 전구체를 혼합하여 혼합 용액을 준비하는 단계; b) 상기 혼합 용액을 0.6 내지 1.5 atm 하에서 150 내지 250 °C의 온도에서 반응시켜 반응액을 준비하는 단계; c) 상기 반응액을 냉각 및 세척하여 붕소 화합물의 결정핵을 제조하는 단계; d) 상기 결정핵을 용매 하에 분산하여 코팅 용액을 준비하는 단계; 및 e) 상기 코팅 용액 및 리튬 전이금속 산화물 입자를 혼합 후 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

[0040] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 a) 단계의 비수계 용매는 분자 중에 하이드록실기를 2개 이상 갖는 폴리올로서 에틸렌글리콜, 1,2-프로판다이올, 1,3-프로판다이올, 1,3-부탄다이올, 1,4-부탄다이올, 네올펜틸글리콜, 펜탄다이올, 1,6-헥산다이올, 1,8-옥탄다이올, 1,10-데칸다이올, 4,4'-디히드록시페닐프로판, 4,4'-디히드록시메틸메탄, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1,4-시클로헥산디메탄올 및 1,4-시클로헥산디올로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0041] 상기 폴리올로서는 분자 중에 하이드록실기를 2개 이상 갖는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 임의의 적절한 폴리올을 사용할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 a) 단계의 리튬 전구체는 리튬 클로라이드, 리튬 카보네이트, 리튬 하이드록사이드, 리튬 옥살레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 옥사이드, 리튬 설페이트, 리튬 포스페이트 및 리튬 나이트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0043] 또한, 상기 a) 단계의 M 전구체는 망간 클로라이드, 망간 카보네이트, 망간 옥살레이트, 망간 아세테이트, 망간 옥사이드, 망간 설페이트, 망간 포스페이트 및 망간 나이트레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 a) 단계의 붕소 전구체는 붕산, 오르토 붕산, 메타 붕산, 2붕산, 3붕산 및 4붕산 등의 폴리 붕산 및 이들의 염으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0045] 위와 같이, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법은 비수계 용매를 이용하여 상대적으로 저온에서 0.6 내지 1.5 atm 하에서 제조하는 바, 고온 고압이 필요하지 않아 공정이 간단하고 비용이 절약되는 공정상의 이점이 존재한다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 b) 단계의 반응은 1 내지 24시간 동안 수행될 수 있다. 반응 시간이 1 시간 미만인 경우, 전구체 간의 반응이 일어나기 어려우며, 반응 시간이 24 시간 초과인 경우, 전구체 간의 반응이 충분히 이루어졌기 때문에 공정 상의 이점이 없다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 c) 단계의 세척은 아세톤 또는 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 또는 부탄올 등의 알코올류; 아세트산에틸 등의 에스테르류 등에 의해 수행될 수 있다.

[0048] 한편, c) 및 d) 단계에서 붕소 화합물의 결정을 제조하기 전에 먼저 결정핵을 제조하여 이를 포함하는 코팅 용액을 준비하는 것은 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법의 총 공정 시간을 줄일 수 있기 때문이며, 결정핵 상태가 결정 상태보다 접착력이 우수하여 리튬 전이금속 산화물 입자의 표면에 보다 균일한 코팅이 가능하기 때문이다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, e) 단계의 열처리는 300 내지 800 °C에서 수행될 수 있다. 열처리 온도가 300 °C 미만인 경우에는, 구조적으로 안정한 코팅층이 형성되기 위한 결정화가 충분히 이루어지지 않을 수 있으며,

800 ℃ 초과인 경우에는 코팅 물질이 양극재 안으로 확산(diffusion)하여 들어가 코팅층의 역할을 못하게 되는 문제가 있을 수 있다.

- [0051] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공하며, 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0052] 본 발명의 리튬 이차전지는 당 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극과 음극 사이에 분리막을 넣고 리튬염이 용해되어 있는 전해액을 투입하여 제조할 수 있다.
- [0053] 리튬 이차전지의 전극 역시 당 분야에 알려진 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질 또는 음극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산재를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다.
- [0054] 특히 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 양극은 구조적 안정성이 높은  $Li_xM_yBO_3$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$  및  $Zn$  으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ )을 리튬 전이 금속 산화물 입자의 표면에 코팅함으로써, 고전압 특성이 개선되고, 전해질과의 부반응을 최소화시켜 전지 안정성 및 사이클 특성이 개선된 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 양극 활물질은 상술한 바와 같으며, 음극 활물질은 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (mesocarbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0056] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높고 상기 전극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로서, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0057] 도전재는 당업계에서 일반적으로 사용될 수 있는 것이라면 특별하게 제한되지 않으나, 예를 들면, 인조 흑연, 천연 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 씨멀 블랙, 채널 블랙, 탄소 섬유, 금속 섬유, 알루미늄, 주석, 비스무트, 실리콘, 안티몬, 니켈, 구리, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 은, 금, 란타넘, 루테튬, 백금, 이리듐, 산화티탄, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 또는 이들의 조합 등이 적용될 수 있으며, 일반적으로는 카본 블랙계 도전재가 자주 사용될 수 있다.
- [0058] 바인더는 당업계에서 일반적으로 사용될 수 있는 것이라면 특별하게 제한되지 않으나, 일반적으로, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체 (PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌프로필렌디엔모노머 (EPDM) 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0059] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 포함되는 전해액은 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(GBL), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC), 포름산 메틸, 포름산 에틸, 포름산 프로필, 초산 메틸, 초산 에틸, 초산 프로필, 초산 펜틸, 프로 피온산 메틸, 프로피온산 에틸, 프로피온산 에틸 및 프로피온산 부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 혼합 유기 용매일 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명에 따른 상기 전해액은 리튬염을 더 포함할 수 있으며, 상기 리튬염의 음이온은  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $F_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,

$(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 이차전지는 원통형, 각형, 파우치형 이차전지일 수 있으나, 충방전 디바이스에 해당하는 것이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0063] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공할 수 있다.

[0064] 상기 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 중대형 디바이스 전원으로 사용될 수 있다.

[0066] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0068] **실시예**

[0069] 1) 리튬 이차전지용 양극 제조

[0070] 500 ml의 1,4-부탄디올에 수산화 리튬(LiOH·H<sub>2</sub>O), 망간 아세테이트((CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn·4H<sub>2</sub>O), 붕산(HBO<sub>3</sub>)을 물 기준으로 1:1:1 비율로 순차적으로 투입하고 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합 용액을 상압 반응기에 투입한 다음, 190 내지 220 °C로 승온하면서 1 내지 24 시간 동안 반응시켰다. 반응 종결 후, 남아있는 반응액을 냉각하고, 이를 메탄올을 이용하여 세척하여 LiMnBO<sub>3</sub> 결정핵(seed)를 제조하였다. 합성된 결정핵을 에탄올에 적당한 농도로 분산하여 코팅 용액을 제조한 다음, 리튬 니켈망간코발트 산화물(LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>) 20 g과 혼합하여 리튬 니켈망간코발트 산화물 입자의 표면에 리튬 니켈망간코발트 산화물 입자의 총 중량 대비 2000 ppm의 농도로 코팅을 하였다. 이어서 air 분위기에서 400 °C 에서 열처리하였다.

[0071] 상기 LiMnBO<sub>3</sub>가 코팅된 양극 활물질(LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>), 바인더(KF1100), 도전재(Super-C)를 각각 93:4:3의 중량비로 용매(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다.

[0072] 상기 양극 슬러리를 두께 20 μm 의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막 일면에 도포하고 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 가공하였다.

[0073] 2) 리튬 이차전지의 제조

[0074] 음극은 리튬 금속을 사용하였으며, 전해액은 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate), 디에틸 카보네이트(Diethyl Carbonate) 및 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate)를 1:1:2의 부피 비율로 혼합한 용매에 비닐렌 카보네이트(Vinylene Carbonate)를 첨가한 용매에 1몰의 LiPF<sub>6</sub> 를 용해하여 제조하였다.

[0075] 이와 같이 제조된 양극 및 음극을 분리막과 함께 통상적인 방법으로 전지를 제작한 후, 상기 제조된 전해액을 주액하여 리튬 이차전지(코인셀)의 제조를 완성하였다.

[0077] **비교예**

[0078] 상기 실시예의 리튬 이차전지용 양극의 제조에서, LiMnBO<sub>3</sub>가 아닌 붕산(HBO<sub>3</sub>)을 리튬 전이금속 산화물 입자의 총 중량 대비 500 ppm 첨가하여, 300 °C에서 5 시간 동안 열처리하여 lithium borate glasses(Li<sub>2</sub>O-2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 실시예와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0080] **실험예 1: 전자현미경(SEM) 사진 촬영**

[0081] 상기 실시예에 따라 제조된  $\text{LiMnBO}_3$ 를 표면 코팅한 양극 활물질( $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ )에 대해 전자현미경(SEM) 사진을 촬영하였다(도 1)

[0083] **실험예 2: 충방전 특성 측정**

[0084] 상기 실시예 및 제조예에 따라 제조된 리튬 이차전지를 3.0 - 4.6 V 범위에서의 사이클에 따른 충방전 특성을 측정하였다. 충방전의 율속은 0.5 C로 측정하였다.

[0086] 4.6 V 에서 초기 50 사이클을 진행한 경우, 비교예(도 3)의 경우, 방전 용량의 감소폭이 실시예(도 2)보다 크게 나타났다.

[0088] 3일의 rest 이후에 추가로 50 사이클을 진행한 경우, 비교예(도 5)의 경우, 사이클이 진행됨에 따라 실시예(도 4)에 따른 리튬 이차전지에 비해 방전 초기의 전압이 지속적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 실시예의 경우에는 방전 초기 전압이 사이클이 진행되어도 일정 수준을 유지하였다.

[0089] 이는 비교예의 경우 lithium borate glasses( $\text{Li}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3$ ) 코팅층이 구조적으로 안정하지 않아, 전해액과의 부반응이 일어나고, 고전압에서 충방전을 반복하는 경우 사이클이 진행됨에 따라 양극 활물질의 전이금속이 용출되는 것에 따른 것이다.

[0090] 반면 실시예의 경우  $\text{LiMnBO}_3$ 는 구조적으로 안정하여, 고전압 특성이 개선되고, 전해질과의 부반응을 최소화시켜 전지 안정성 및 사이클 특성이 개선된 것에 따른 것이다.

[0092] **실험예 3: 방전 용량 측정**

[0093] 상기 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이차전지를 3.0 - 4.6 V 범위에서의 사이클에 따른 방전 용량을 측정하였다. 충방전의 율속은 0.5 C로 측정하였다.

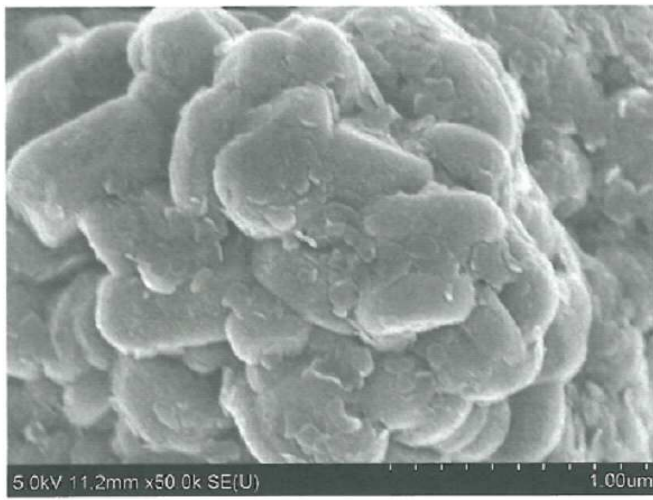
[0095] 4.6 V 에서 초기 50 사이클을 진행한 경우(도 6), 비교예의 경우, 사이클이 진행됨에 따라 지속적으로 용량이 감소하는 반면, 실시예는 사이클이 진행됨에 따라 용량은 다소 감소하지만 감소 폭이 비교예에 비하여 현저히 작은 것을 확인할 수 있었다.

[0097] 3일의 rest 이후에 추가로 50 사이클을 진행한 경우(도 7), 비교예의 경우 방전 용량이 실시예와 비슷한 수준으로 회복하였지만, 3일 rest 이후의 25 사이클 이후(총 75 사이클)에 방전 용량이 급속히 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 실시예의 방전 용량의 감소폭은 급속히 증가하지 않고, 일정 수준의 용량을 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

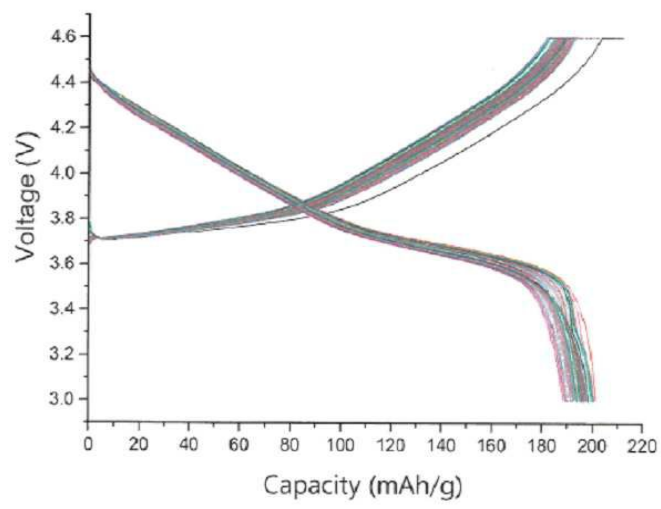
[0099] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

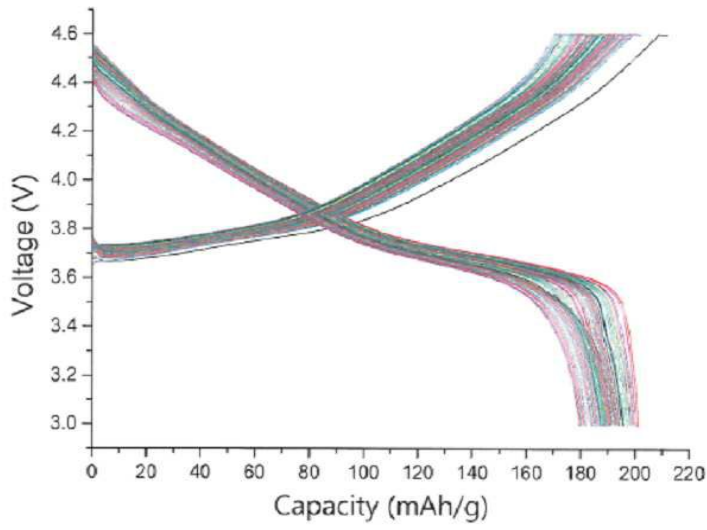
도면1



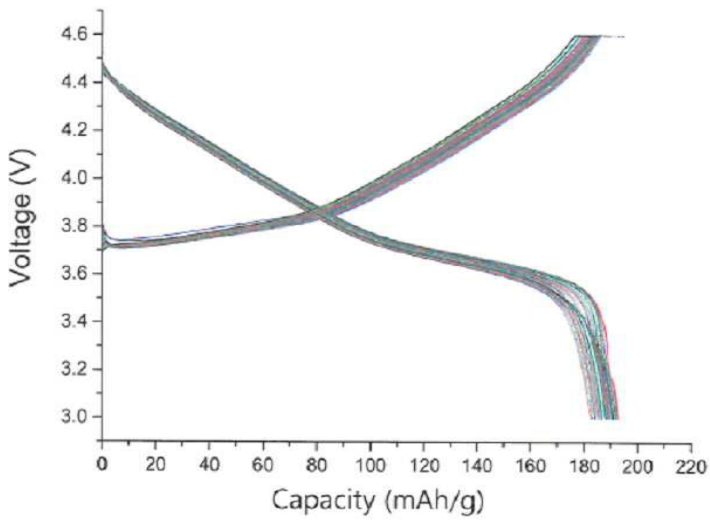
도면2



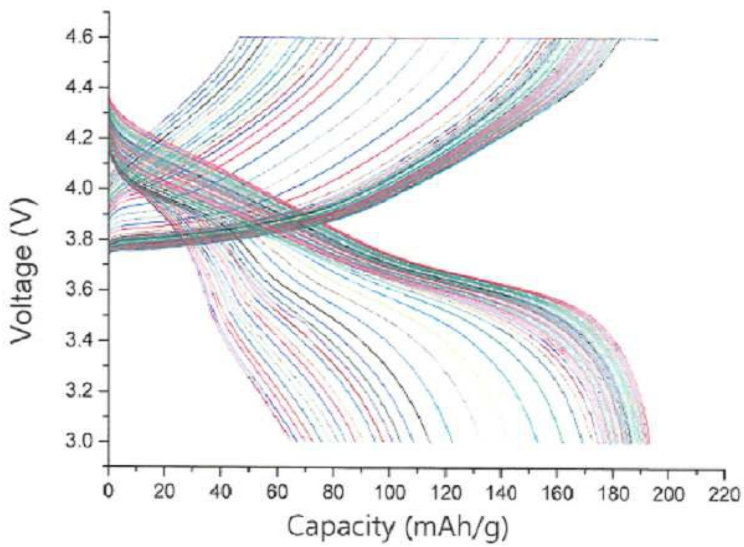
도면3



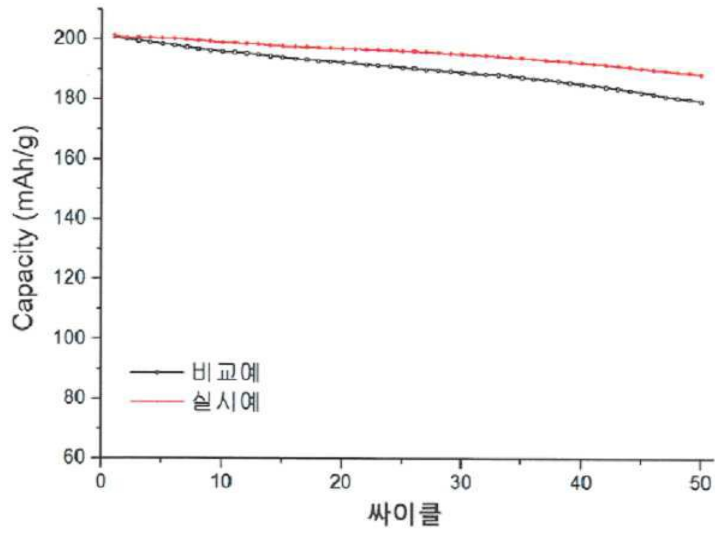
도면4



도면5



도면6



도면7

