



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0109285
(43) 공개일자 2017년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0033193
(22) 출원일자 2016년03월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
장욱
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

조승범
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **표면 코팅된 양극 활물질 입자 및 이를 포함하는 이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 표면 코팅된 양극 활물질 입자 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 구체적으로는 양극 활물질 입자, 및 상기 양극 활물질 입자의 표면에 코팅된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 이미드를 포함하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자를 제공한다.

본 발명에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자는 폴리 이미드 및 금속 이온을 포함하는 코팅층을 포함하기 때문에, 양극 활물질 입자와 전해액 간의 직접적인 접촉을 방지함으로써 양극 활물질과 전해액간의 부반응을 억제시킬 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 이온 이동도 및 전자 전도도가 모두 우수하게 나타날 수 있다. 이로 인해, 고온 및 고전압 조건에서의 이차 전지의 수명 특성 및 사이클 특성이 향상될 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/1072 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/5825 (2013.01)

H01M 2220/10 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

박진영

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김경준

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

안준성

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

청구항 1

양극 활물질 입자, 및 상기 양극 활물질 입자의 표면에 코팅된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 이미드를 포함하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 금속 이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 폴리 이미드는 아닐린을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 코팅층의 폴리 이미드 및 금속 이온은, 폴리 이미드의 아닐린의 질소 상에 존재하는 비공유 전자에 금속 이온이 캡핑된 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아닐린의 질소 상에 존재하는 비공유 전자는, NH의 H가 H⁺로 해리되면서 생성된 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

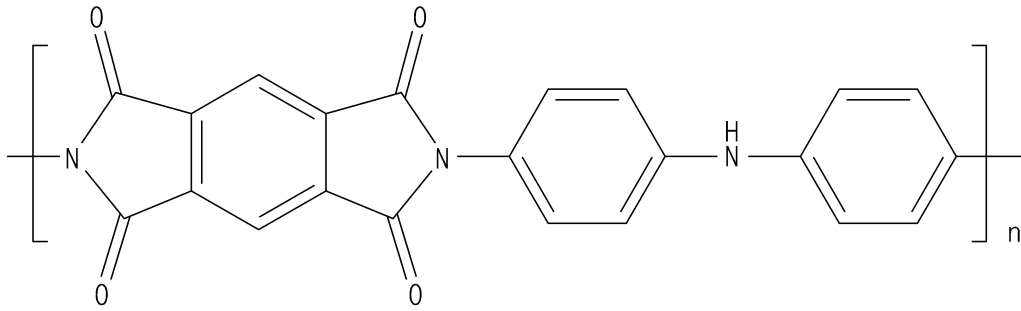
청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리 이미드는 하기 화학식 4로 표현되며,

상기 폴리 이미드는 피로멜리틱 디안하이드라이드(PMDA)와 4,4'-이미노다이아닐린(IDA)이 축합 중합된 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

[화학식 4]



청구항 7

제2항에 있어서,

상기 금속 이온은 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄, 리튬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 이온인 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 1 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 금속 이온은 폴리 이미드에 대해 3 중량% 이하로 포함되는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 10

제1항에 있어서,

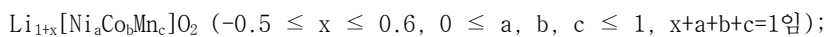
상기 폴리 이미드는 상기 양극 활물질 입자에 대해 0.05 중량% 내지 5 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 11

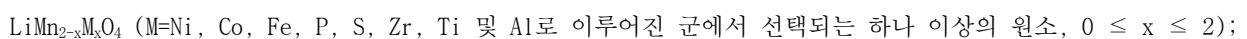
제1항에 있어서

상기 양극 활물질 입자는 하기 화학식 1 내지 화학식 3의 산화물, 및 V₂O₅, TiS, MoS로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자:

<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>

$Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4+b})X_b$ ($M=Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn$ 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X 는 F, S 및 N 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5, 0 \leq x \leq 0.5, 0 \leq b \leq 0.1$ 임).

청구항 12

제1항에 있어서

상기 양극 활물질 입자는 $LiCoO_2, LiNiO_2, LiMnO_2, LiMn_2O_4, Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$ ($0 < a, b, c \leq 1, a+b+c=1$ 이고) 및 $LiFePO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자.

청구항 13

피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 아미산이 유기 용매에 혼합된 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 혼합 용액에 양극 활물질 입자를 분산시켜 양극 활물질 입자 표면에 상기 폴리 아미산을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 코팅층을 포함하는 양극 활물질 입자를 이미드화 반응시키는 단계(단계 3);를 포함하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 단계 1의 유기 용매에 폴리 아미산과 함께 금속 이온을 더욱 첨가하여, 상기 단계 2에서 상기 폴리 아미산 및 금속 이온을 포함하는 코팅층을 형성하는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 금속 이온은, 금속 이온의 전구체로부터 발생할 수 있으며, 금속 이온의 전구체는 금속 이온의 무기산염, 유기산염, 금속 착제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 금속 이온의 무기산염은 질산 마그네슘, 황산 지르코늄 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 폴리 아미산은 방향족 무수물과 다이아민을 동일 당량으로 반응시켜 제조된 것을 특징으로 하는 표면 코팅

된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 방향족 무수물과 다이아민 중 1 이상은 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 다이아민은 4,4'-이미노다이아닐린인 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 20

제13항에 있어서,

상기 폴리 아믹산은 유기 용매 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 1 중량부의 양으로 혼합되는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 21

제13항에 있어서,

상기 유기 용매는 시클로헥산, 사염화탄소, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드 및 N-메틸피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법.

청구항 22

제1항의 표면 코팅된 양극 활물질 입자를 포함하는 양극 합체가 도포되어 있는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 이차 전지.

청구항 23

제22항의 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈.

청구항 24

제23항의 전지 모듈을 포함하며, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 전지 팩.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 중대형 디바이스가 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 전지 팩.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 표면 코팅된 양극 활물질 입자 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 소형, 경량, 대용량 전지로서 1991년에 등장한 이래, 휴대기기의 전원으로 널리 사용되었다. 최근 들어 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등이 출현하여 눈부신 발전을 거듭하고 있으며, 이들 휴대용 전자정보통신기기들을 구동할 동력원으로서 리튬 이차전지에 대한 수요가 나날이 증가하고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있다.

[0004] 이러한 수명 특성 저하는 양극과 전해액과의 부반응에 기인하며, 이러한 현상은 고전압 및 고온의 상태에서 더욱 심각해질 수 있다.

[0005] 따라서, 고전압용 이차전지의 개발이 필요하며, 이를 위해서는 양극 활물질과 전해액과의 부반응 또는 전극 계면 반응을 제어하는 기술이 매우 중요하다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위해 양극 활물질의 표면에 Mg, Al, Co, K, Na, 또는 Ca 등을 포함하는 금속 산화물을 코팅하는 기술이 개발되었다.

[0007] 특히, 이들 양극 활물질 표면을 Al₂O₃, ZrO₂, 및 AlPO₄ 등의 산화물을 양극 활물질 표면에 코팅시킬 수 있다는 것은 일반적으로 알려져 있다. 상기 코팅층이 양극 활물질의 안전성 특성을 향상시킨다는 것 역시 정설이다.

[0008] 그러나, 상기 산화물 코팅층을 이용한 표면 코팅의 경우, 상기 산화물 코팅층이 양극 활물질 표면을 전체적으로 덮고 있기 보다는 나노 크기의 입자 형태로 잘게 분산되어 있는 형태를 취하고 있다.

[0009] 이로 인해, 산화물 코팅층에 의한 양극 활물질의 표면 개질 효과가 제한적일 수 밖에 없는 한계를 보였다. 또한, 상기 산화물 코팅층은 리튬 이온 이동이 어려운 일종의 이온 절연층으로서, 이온 전도도의 저하를 초래할 수 있다.

[0010] 한편, 양극재 표면을 폴리 이미드로 코팅하여, 산화물 코팅층 대비 이온 전도도를 향상시키고 양극재 표면을 균일하게 둘러싸으로써 전해액과의 직접적인 접촉을 방지하여 전해액과의 부반응을 감소시킬 수 있는 코팅 기술에 대한 특허가 개시된 바 있다.

[0011] 그러나, 폴리 이미드로만 구성된 코팅층은 전자 전도성을 갖기 어렵기 때문에, 이에 대한 보완책으로 카본 블랙과 같은 전도성이 있는 물질을 포함시킬 수 있으나, 분자 관점에서 보았을 때 카본 블랙은 10 nm 이상으로 그 크기가 크고, 응집되어 2차 입자를 형성하고 있는 카본 블랙은 폴리 이미드 코팅층에 균일하게 분산되기 어려울 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1105342호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명은 위와 같은 문제들을 해결하기 위해 안출된 것이다.

[0014] 본 발명의 해결하고자 하는 기술적 과제는 양극 활물질 입자의 표면에 코팅층을 형성하여, 양극 활물질과 전해액과의 부반응을 방지할 뿐만 아니라 리튬 이온 및 전자 이동도가 우수한 표면 코팅된 양극 활물질 입자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 양극 활물질 입자, 및 상기 양극 활물질 입자의 표면에 코팅된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 이미드를 포함하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자를 제공한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자를 포함하는 양극 합제가 도포되어 있는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 이차 전지를 포함하는 전지 모듈 및 전지 팩을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자는 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 이미드를 포함하는 코팅층을 포함한다.
- [0018] 상기 구조들 내의 NH의 H가 H⁺로 해리되면서 생성된 비공유 전자에, 리튬 이차 전지의 충방전으로 인해 이동하는 리튬 이온이 캡핑되기 때문에, 상기 폴리 이미드 코팅층은 균일한 전도성을 나타낼 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 폴리 이미드 코팅층이 양극 활물질 입자와 전해액 간의 직접적인 접촉을 방지함으로써 양극 활물질 입자와 전해액간의 부반응을 억제시킬 수 있어, 고온 및 고전압 조건에서의 이차 전지의 수명 특성 및 사이클 특성이 향상될 수 있다.
- [0020] 나아가, 상기 폴리 이미드 코팅층은 금속 이온을 더욱 첨가하여 제조됨으로써, 리튬 이온 이동도 및 전자 전도도를 더욱 높일 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0022] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [0023] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0024] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자는, 양극 활물질 입자, 및 상기 양극 활물질 입자의 표면에 코팅된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 이미드를 포함할 수 있다.
- [0027] 기존에 일반적으로 양극 활물질의 표면에 코팅되었던 무기 산화물 코팅층은 이온 절연층이기 때문에 전도성이 떨어지는 문제점이 있었고, 이를 보완하기 위해 도전재로 활용될 수 있는 물질과 폴리 이미드를 함께 코팅층으로 사용한 경우에는 폴리 이미드 내에 도전재가 고르게 분산되지 못하여 균일한 도전성을 나타내지 못하는 문제점이 있었다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자에 포함된 코팅층은, 리튬 이온의 이동 및 전자의 이동이 가능한 전도성이 있는 폴리 이미드를 포함할 수 있다. 나아가, 상기 코팅층이 양극 활물질 입자의 표면에 코팅됨으로써, 양극 활물질과 전해액 간의 부반응을 방지하여 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있다.
- [0030] 구체적으로, 상기 코팅층은 박막 형태로 양극 활물질 입자 표면 전체를 덮어 코팅된 것일 수 있다. 이로 인해, 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자는 일반 전압 조건뿐만 아니라, 특히, 고온 및 고전압 조건에서의 수명 특성 및 도전성을 더욱 향상시킬 수 있다.

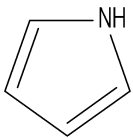
[0032] 구체적으로 살펴보면, 상기 코팅층에 포함되는 폴리 이미드는, 양극 활물질이 전해액과 직접 접촉하는 것을 방지하는 보호막 역할을 함과 동시에 전기 전도도 및 리튬 이온의 전도성이 매우 우수하여, 코팅층이 전자가 통과할 수 있는 경로(path)의 역할을 또한 수행할 수 있으므로, 충방전 사이클 동안, 전극 내의 전류 및 전압 분포를 균일하게 유지시키므로 사이클 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0033] 더욱 구체적으로, 폴리 이미드 자체에 포함된 NH의 H가 H⁺로 해리되면서 생성된 비공유 전자에 리튬 이차 전지의 충방전으로 인해 이동하는 리튬 이온이 캡핑되기 때문에, 상기 폴리 이미드 코팅층은 균일한 전도성을 나타낼 수 있다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따르는 상기 폴리 이미드는, 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함할 수 있다.

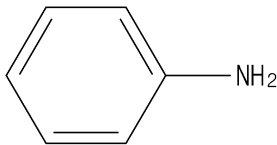
[0036] 하기 화학식 6에 피롤, 화학식 7에 아닐린, 화학식 8에 카르바졸의 구조식을 나타내었다.

[0037] [화학식 6]



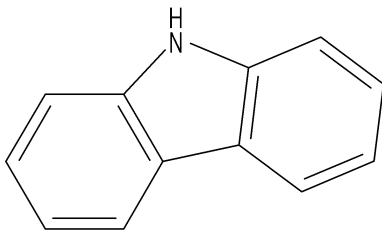
[0038]

[0039] [화학식 7]



[0040]

[0041] [화학식 8]



[0042]

[0043] 상기 피롤, 아닐린 및 카르바졸은 공통적으로 NH기를 포함하고 있다. 상기 NH기는 H가 H⁺로 해리되면서 생성된 비공유 전자를 가질 수 있으며, 예를 들어 상기 해리는 전해액 내에서 진행될 수 있다.

[0045] 이와 같이, 상기 구조를 포함하는 폴리 이미드는, 상기 구조에 포함된 질소 상의 비공유 전자에, 충방전 과정에서 이동하는 이차 전지 내의 리튬 이온이 캡핑됨으로써 전도성을 가질 수 있으며, 이로 인해 폴리 이미드 코팅층이 전도성을 나타내기 때문에 리튬 이온 및 전자가 원활하게 이동할 수 있다.

[0046] 이와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 코팅층은 금속 이온을 포함할 수 있으며, 이때 금속 이온은 이차 전지 내에서 충방전 과정 동안 이동하는 리튬 이온일 수 있다.

[0047] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 코팅층은 충방전 과정에서 이동하는 이차 전지 내의 리튬 이온 이외의 금속 이온을 더욱 포함할 수 있다. 상기 금속 이온은, 폴리 이미드 코팅층 내에서 전자가 더욱 활발하게 이동할

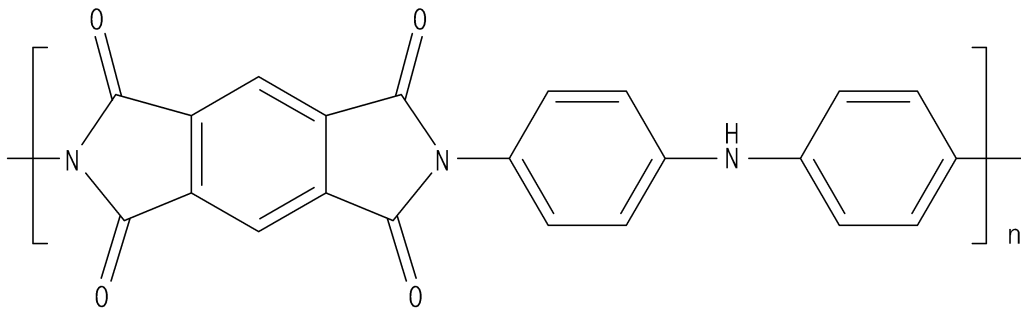
수 있도록 하므로, 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 금속 이온은, 충방전 과정에서 이동하는 이차 전지 내의 리튬 이온과는 달리, 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조 시 첨가된 것일 수 있다.

[0048] 상기 금속 이온은 마그네슘, 알루미늄, 지르코늄, 아연, 루테튬, 세슘, 구리, 철, 크롬, 티타늄, 란타늄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속의 이온일 수 있고, 구체적으로 마그네슘 이온, 알루미늄 이온 및 지르코늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 사용하는 경우 더욱 전자의 이동을 원활하게 해주는 효과가 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0050] 구체적으로, 상기 코팅층 내에 상기 폴리 이미드와 금속 이온은 하기와 같이 존재할 수 있다.

[0051] 일례로, 상기 폴리 이미드는 피로멜리틱 디엔하이드라이드(PMDA)와 4,4'-이미노다이아닐린(IDA)이 축합 중합된 것으로서, 하기 화학식 4로 표현될 수 있다. 상기 폴리 이미드는 아닐린을 포함하여 상기 아닐린의 질소 상에 비공유 전자를 포함할 수 있다. 상기 비공유 전자는 NH의 H가 H⁺로 해리되면서 생성된 것일 수 있다. 상기 질소 상의 비공유 전자에, 충방전 과정에서 이동하는 이차 전지 내의 리튬 이온이나, 코팅층 제조 시에 첨가해준 금속 이온이 캡핑된 형태로 존재함으로써, 상기 코팅층이 전도성을 나타낼 수 있다.

[0052] [화학식 4]



[0053]

[0054] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 금속 이온은 폴리 이미드 전체 중량에 대해 3 중량% 이하로 첨가될 수 있다. 만약, 상기 금속 이온이 폴리 이미드에 대하여 3 중량% 초과로 포함되는 경우에는 상기 금속 이온이 전해액에 용출될 수 있고, 전해액에 용출된 금속 이온이 음극에서 환원되어 금속염을 형성함으로써, 이차 전지의 내부 저항을 증가시키는 문제점이 발생할 수 있다.

[0055] 상기 금속 이온은 상기 양극 활물질 입자 전체 중량에 대해 0.15 중량% 이하로 첨가될 수 있다.

[0056] 이때, 상기 금속 이온은 이차 전지 내의 충방전 과정에서 이동하는 리튬 이온과는 달리, 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조 시 첨가된 금속 이온을 의미할 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 폴리 이미드는 상기 양극 활물질 입자 전체 중량에 대해 0.05 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 만약, 상기 폴리 이미드가 양극 활물질 입자에 대해 0.05 중량% 미만으로 포함되는 경우에는 양극 활물질 입자의 표면을 전부 덮지 못하여 전해액과의 부반응 방지가 어려운 문제점이 있고, 5 중량% 초과로 포함되는 경우에는 리튬 이온 이동의 저항이 증가하는 문제점이 있다.

[0059] 상기 금속 이온은 상기 양극 활물질 입자 전체 중량에 대해 0.15 중량% 이하로 첨가될 수 있다.

[0060] 상기 금속 이온이 폴리 이미드 내에 포함된 함량은 ICP(inductively coupled plasma) 측정기기를 통해 측정할 수 있고, 양극 활물질에 대한 폴리 이미드의 형상은 주사 전자 현미경(SEM)으로 측정할 수 있다.

[0062] 상기 코팅층의 두께는 1 내지 200 nm, 구체적으로는 5 nm 내지 50 nm일 수 있다. 만약, 상기 코팅층의 두께가 1 nm 미만인 경우에는 상기 코팅층으로 인한 양극 활물질과 전해액과의 부반응 방지 효과가 미미할 수 있다. 또한, 상기 코팅층의 두께가 200 nm를 초과하는 경우, 리튬 이온의 이동성에 장애가 되어 저항이 증가할 수 있다.

다.

- [0064] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질 입자는 일반 전압 또는 고 전압에 적용할 수 있고, 리튬을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 화합물이면 제한되지 않고 사용할 수 있다.
- [0065] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자는 고용량 특성을 갖는 육방정계 층상 암염 구조, 올리빈 구조, 큐빅 구조를 갖는 스피넬의 리튬 전이금속 산화물, 그 외에 V_2O_5 , TiS, MoS로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 복합 산화물을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 하기 화학식 1 내지 화학식 3의 산화물, 및 V_2O_5 , TiS, MoS로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다;
- [0066] <화학식 1>
- [0067] $Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_c]O_2$ ($-0.5 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq a, b, c \leq 1$, $x+a+b+c=1$ 임);
- [0068] <화학식 2>
- [0069] $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M=Ni, Co, Fe, P, S, Zr, Ti 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소, $0 \leq x \leq 2$);
- [0070] <화학식 3>
- [0071] $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$ (M=Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, $-0.5 \leq a \leq +0.5$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 임).
- [0072] 더욱 구체적으로, 상기 양극 활물질 입자는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$ ($0 < a, b, c \leq 1$, $a+b+c=1$ 이고) 및 $LiFePO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0074] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법을 제공할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질 입자의 제조방법은, 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 아미산이 유기 용매에 혼합된 혼합 용액을 제조하는 단계(단계 1); 상기 혼합 용액에 양극 활물질 입자를 분산시켜 양극 활물질 입자 표면에 상기 폴리 아미산을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계(단계 2); 및 상기 코팅층을 포함하는 양극 활물질 입자를 이미드화 반응시키는 단계(단계 3);를 포함할 수 있다.
- [0077] 구체적으로 살펴보면, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 폴리 아미산이 유기 용매에 혼합된 혼합 용액을 제조하는 단계이다.
- [0079] 상기 폴리 아미산은 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 폴리 아미산은 당 분야에서 사용되는 통상적인 방법으로 방향족 무수물과 다이아민을 이용하여 제조될 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 폴리 아미산은 방향족 무수물과 다이아민을 동일 당량으로 반응시켜 제조될 수 있다.
- [0082] 이때, 상기 방향족 무수물 및 다이아민 중 1종 이상은, 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함할 수 있다.
- [0083] 일례로, 방향족 무수물이나 다이아민 중 어느 하나가 상기 구조를 포함함으로써, 이를 축합 중합시켜 형성된 폴리 아미산의 사슬 내부에는 상기 구조가 포함될 수 있고, 상기 폴리 아미산으로부터 제조된 폴리 이미드의 내부

에도 상기 구조가 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 다이아민으로는 4,4'-이미노다이아닐린이 있다. 다만, 상기 구조를 포함하는 다이아민이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0085] 만약, 상기 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 다이아민을 사용하는 경우, 방향족 무수물로서는 예를 들어 프탈릭 언하이드라이드, 피로멜리틱 디언하이드라이드, 3,3',4,4'-바이페닐테트라카복실릭 디언하이드라이드, 4',4'-옥시디프탈릭 언하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실릭 디언하이드라이드, 트리멜리틱 에틸렌 글리콜, 4,4'-(4',4'-이소프로필바이페녹시)바이프탈릭 언하이드라이드 및 트리멜리틱 언하이드라이드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

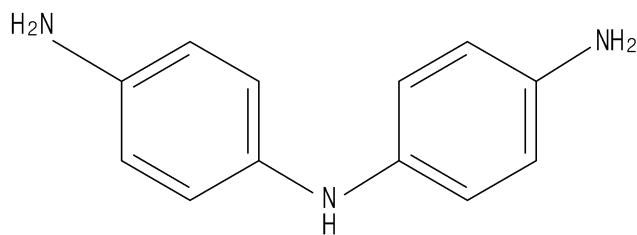
[0086] 만약, 상기 피롤, 아닐린 및 카르바졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 구조를 포함하는 방향족 무수물을 사용하는 경우에는, 다이아민으로서의 예를 들어, 4,4'-옥시다이아닐린(4,4'-oxydianiline), p-페닐 다이아민, 2,2-비스(4-(4-아미노페녹시)-페닐)프로판, p-메틸렌다이아닐린, 프로필테트라메틸다이실록산, 폴리아로매틱 아민, 4,4'-다이아미노다이페닐 설편, 2,2'-비스(트리플루오로메틸)-4,4'-다이아미노바이페닐 및 3,5-다이아미노-1,2,4-트리아졸로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 폴리 아믹산은 상기 방향족 무수물로 PMDA(피로멜리틱 디언하이드리드)와 다이아민으로 IDA(4,4'-이미노다이아닐린)가 축합 중합된 것일 수 있다.

[0089] 이때, 하기 화학식 5로 표현되는 IDA에 있는 아닐린의 NH기는, NH의 H가 H⁺로 해리되면서 비공유 전자를 포함하며, 상기 IDA를 사용하여 중합된 폴리 이미드도 아닐린 상에 비공유 전자를 포함할 수 있다. 상기 비공유 전자에 이차 전지 내의 충방전에 따라 이동하는 리튬 이온이 캡핑될 수 있고, 이에 따라 폴리 이미드가 전도성을 나타낼 수 있다. 따라서, 표면 코팅된 양극 활물질은 전도성을 나타내는 코팅층을 가짐으로써 리튬 이온과 전자의 이동성이 우수하게 나타날 수 있다.

[0090] 나아가, 이차 전지 내에 존재하는 리튬 이온 이외에 별도로 금속 이온이 코팅층에 더욱 첨가되는 경우, 상기 비공유 전자에 금속 이온이 더 많은 양으로 캡핑됨으로써 전도성을 더욱 높일 수 있다.

[0091] [화학식 5]



[0092]

[0093] 상기 폴리 아믹산은 유기 용매 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 1 중량부의 양으로 혼합될 수 있다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1의 유기 용매에 폴리 아믹산과 함께 금속 이온을 더욱 첨가하여, 상기 단계 2에서 상기 폴리 아믹산 및 금속 이온을 포함하는 코팅층을 형성할 수 있다.

[0096] 상기 금속 이온은, 금속 이온의 전구체로부터 발생할 수 있으며, 금속 이온의 전구체는 금속 이온의 무기산염, 유기산염, 금속 착체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 특히 금속 이온의 무기산염을 사용할 수 있다.

[0097] 일례로, 상기 금속 이온이 마그네슘 이온인 경우, 금속 이온 전구체는 금속 이온의 무기산염인 질산 마그네슘일 수 있고, 상기 금속 이온이 지르코늄인 경우, 금속 이온 전구체는 금속 이온의 무기산염인 황산 지르코늄일 수

있다.

- [0099] 상기 유기 용매는 상기 폴리 아믹산을 용해할 수 있는 용매라면 특별히 한정되지는 않지만, 시클로헥산, 사염화탄소, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드 및 N-메틸피롤리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0101] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 혼합 용액에 양극 활물질 입자를 분산시켜 양극 활물질 입자 표면에 상기 폴리 아믹산을 포함하는 코팅층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 만약, 상기 단계 1에서 금속 이온을 더 첨가하는 경우, 상기 코팅층에는 폴리 아믹산 및 금속 이온이 포함될 수 있다.
- [0102] 상기 양극 활물질 입자의 분산은, 상기 혼합 용액에 균일한 분산을 위해 양극 활물질 입자를 투입한 후 고속 교반기를 이용하여 1시간 이상 분산시키는 것이 바람직하다. 상기 양극 활물질 입자의 균일한 분산을 확인한 후, 가열, 농축함으로써 용매를 제거하였을 때 폴리 아믹산, 또는 폴리 아믹산 및 금속 이온을 포함하는 코팅층이 표면에 코팅된 양극 활물질 입자를 얻을 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면 코팅된 양극 활물질 입자의 제조방법에 있어서, 상기 단계 3은 상기 단계 2에서 얻은 양극 활물질 입자 표면에 코팅층을 형성한 폴리 아믹산을 이미드화 반응을 통하여 폴리 이미드로 변환시키는 단계이다.
- [0105] 만약, 금속 이온이 더욱 첨가된 경우에는, 상기 단계 3에서 폴리 아믹산이 폴리 이미드로 변환된 후, 상기 폴리 이미드 사슬 내에 존재하는 NH의 H가 H⁺로 해리되면서 생성된 비공유 전자와 첨가된 금속 이온이 캡핑된 형태로 존재하여 전자 전도성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0107] 상기 이미드화 반응은 상기 단계 2에서 얻은 상기 코팅층을 포함하는 양극 활물질 입자를 약 300 °C 내지 400 °C까지 50 내지 100 °C 간격으로 3 °C/분의 속도로 승온시키고, 300 °C 내지 400 °C의 범위에서 10분 내지 120분 동안 유지함으로써 이루어질 수 있다. 또한, 50 내지 100 °C 간격으로 승온 후, 예를 들어 10분 내지 120분 동안 유지시킨 후, 다시 승온시킬 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 피막을 포함하는 양극 활물질 입자를 60 °C, 120 °C, 200 °C, 300 °C, 400 °C로 각각 3 °C/분의 속도로 승온시키고, 60 °C에서 30분, 120 °C에서 30분, 200 °C에서 60분, 300 °C에서 60분, 400 °C에서 10분 동안 유지시켜, 이미드화 반응을 진행시킬 수 있다.
- [0108] 상기 단계 2에서 얻은 양극 활물질 입자 표면은 단계 3에 의해 양극 활물질 입자 표면에 폴리 이미드, 또는 폴리 이미드 및 금속 이온을 포함하는 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0110] 본 발명의 일 실시예에 따라, 양극 활물질 입자; 및 상기 양극 활물질 입자 표면에 폴리 이미드 및 금속 이온을 포함하는 코팅층을 포함하는 표면 코팅된 양극 활물질 입자는 양극 활물질 입자의 직접적인 전해액과의 반응을 억제함으로써, 일반 전압 및 고전압 영역 모두에서 수명 특성을 향상시킬 수 있으며, 특히 고온 및 고전압 조건에서의 수명 특성의 개선 효과가 더 커질 수 있다.
- [0112] 본 명세서에서 사용되는 용어 "일반전압"은 리튬 이차 전지의 충전 전압이 3.0V 내지 4.2V 미만 범위의 영역인 경우를 의미하고, 용어 "고전압"은 충전 전압이 4.2V 내지 5.0V 범위의 영역인 경우를 의미할 수 있으며, 용어 "고온"은 45 °C 내지 65 °C의 범위를 의미할 수 있다.
- [0114] 또한, 본 발명은 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자를 포함하는 양극을 제공한다.
- [0115] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 다음의 방법으로 제조될 수 있다. 상기 표면 코팅된 양극 활물질 입자에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 양극 합제 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의

집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극 합제가 도포된 양극을 제조할 수 있다. 그러나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0116] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0117] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [0118] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 노모머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0119] 상기 도전제는 당해 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, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 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.
- [0120] 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.
- [0122] 또한, 본 발명은 상기 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0123] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극에 사용되는 음극 활물질로는 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 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0124] 또한, 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0125] 음극에 사용되는 바인더 및 도전제는 양극과 마찬가지로 당 분야에 통상적으로 사용될 수 있는 것을 사용할 수 있다. 음극은 음극 활물질 및 상기 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.
- [0126] 또한, 분리막로는 종래에 분리막로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염과 관련하여, 상기 리튬염의 음이온으로는, 예를 들어,

F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0128] 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조 시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0130] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[0131] 본 발명의 리튬 이차전지는 이를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈에 사용될 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지 셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지 모듈에 단위 전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[0132] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.

[0134] 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.

[0136] <제조예> 폴리 아믹산의 제조

[0137] 교반기, 질소주입장치가 부착된 250 mL의 반응기에 질소가스를 서서히 통과시키면서 IDA(4,4'-이미노다이아닐린) 4.704 g(23.606 mol)을 반응 용매인 디메틸아세트아마이드(DMAC) 40 g에 용해시킨 후, 질소 가스를 통과시키면서 피로멜리트산이무수물(PMDA) 4.737 g(21.717 mole)과 엔드캡핑인 프탈릭산무수물(PA) 0.559g(3.777 mol)을 넣고 나머지 용매 50 g을 추가해서 넣어준다. 12시간 동안 - 0 °C에서 중합하여 폴리 아믹산(PMDA+IDA)를 수득하였다. 30°C의 디메틸아세트아마이드 용액에서 0.5 dL/g 농도로 고유점도를 측정한 결과 폴리 아믹산(PMDA+IDA)의 고유점도는 1.87 dL/g 이었다. 또한, 중량 평균 분자량(M_w)는 55,000 g/mol 이었다.

[0139] <실시예 1>

[0140] **단계 1: 폴리 아믹산과 금속 이온이 분산된 혼합 용액을 제조하는 단계**

[0141] 유기 용매로서 디메틸아세트아마이드에 피로멜리틱 디엔하이드리드(PMDA)와 IDA(4,4'-이미노다이아닐린)이 축중합된 폴리 아믹산을 0.5 중량%의 농도가 되도록 희석한 용액 20 g에, 질산마그네슘 6수화물($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, FW256.41, 광진이화학)이 20 중량% 녹아 있는 디메틸아세트아마이드(디메틸아세트아마이드 내 Mg^{2+} 2중량%)를 1 g 첨가하여 혼합 용액을 제조하였다.

[0142] **단계 2: 양극 활물질 입자 표면에 피막을 형성하는 단계**

[0143] 상기 단계 1에서 얻은 혼합 용액에 양극 활물질로 $LiCoO_2$ 입자 20 g을 투입한 후, 1시간 동안 고속 교반기를 이용하여 교반하였다. 교반을 지속하면서 용매의 끓는 점까지 온도를 상승시켜 용매를 증발시킴으로써 폴리 아믹산과 마그네슘 이온을 포함하는 피막이 표면에 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[0144] **단계 3: 이미드화 반응시켜 폴리 이미드와 마그네슘 이온을 포함하는 코팅층을 포함하는 표면 코팅된 양극 활물질을 제조하는 단계**

[0145] 상기 단계 2에서 얻은 표면 폴리 아믹산과 금속 이온을 포함하는 코팅층이 표면에 코팅된 양극 활물질을 60 ℃, 120 ℃, 200 ℃, 300 ℃, 400 ℃로 각각 3 ℃/분의 속도로 승온시키고, 60 ℃에서 30분, 120 ℃에서 30분, 200 ℃에서 60분, 300 ℃에서 60분, 400 ℃에서 10분 동안 유지시켜, 이미드화 반응을 진행시켰다. 상기 이미드화 반응이 완료되면서 폴리 이미드와 마그네슘 이온을 포함하는 코팅층을 포함하는 표면 코팅된 LiCoO₂ 양극 활물질을 제조하였다.

표 1

[0146]	폴리 아믹산의 종류 및 양극 활물질 100 중량부 대비 첨가량	금속 이온의 종류 및 양극 활물질 100 중량부 대비 첨가량
실시예 1	PMDA/IDA, 0.5 중량부	Mg ²⁺ , 0.1 중량부
실시예 2	PMDA/IDA, 0.5 중량부	Mg ²⁺ , 0.05 중량부
실시예 3	PMDA/IDA, 0.5 중량부	Zr ⁴⁺ , 0.02 중량부
실시예 4	PMDA/IDA, 0.5 중량부	-
비교예 1	-	-
비교예 2	PMDA/PDA, 0.5 중량부	-
비교예 3	PMDA/PDA, 0.5 중량부	카본 블랙 1 중량부

[0147] <실시예 2>

[0148] 상기 실시예 1의 단계 1에서 질산마그네슘 6수화물(Mg(NO₃)₂·6H₂O, FW256.41, 광진이화학)이 20 중량% 녹아 있는 디메틸아세트아마이드(디메틸아세트아마이드 내 Mg²⁺ 2중량%)를 0.5 g 첨가하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 표면 코팅된 LiCoO₂ 양극 활물질 입자를 제조하였다.

[0150] <실시예 3>

[0151] 상기 실시예 1의 단계 1에서 황산 지르코늄(Zr(SO₄)₂)이 20 중량% 녹아 있는 디메틸아세트아마이드(디메틸아세트아마이드 내 Zr⁴⁺ 6.4 중량%)를 1 g 첨가하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 표면 코팅된 LiCoO₂ 양극 활물질 입자를 제조하였다.

[0153] <실시예 4>

[0154] 상기 실시예 1의 단계 1에서 질산 마그네슘을 첨가하지 않은 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 수행하여 표면 코팅된 LiCoO₂ 양극 활물질 입자를 제조하였다.

[0156] <비교예 1>

[0157] 양극 활물질 입자로 표면 코팅되지 않은 LiCoO₂을 사용하였다.

[0159] <비교예 2>

[0160] 상기 실시예 1에서 IDA(4,4'-이미노다이아닐린) 대신 p-페닐 다이아민(PDA)를 사용하여 축중합한 폴리 아믹산을 사용하고, 질산마그네슘 6수화물을 첨가하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 표면 코팅된 LiCoO₂ 양극 활물질 입자를 제조하였다.

[0161]

[0162] <비교예 3>

[0163] 상기 실시예 1에서 IDA(4,4'-이미노다이아닐린) 대신 p-페닐 다이아민(PDA)를 사용하여 축중합한 폴리 아믹산을

사용하고, 질산마그네슘 6수화물 대신 카본 블랙 0.2 g을 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 표면 코팅된 LiCoO₂ 양극 활물질 입자를 제조하였다.

[0165] <리튬 이차전지의 제조>

[0166] **양극 제조**

[0167] 상기 실시예 1에서 제조된 표면 코팅된 LiCoO₂ 양극 활물질 입자를 사용하였다.

[0168] 상기 양극 활물질 입자, 도전제로 카본 블랙(carbon black), 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 95:3:2의 중량비로 혼합하고, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μ m 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 130 °C에서 2시간 동안 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0169] **음극 제조**

[0170] 음극으로 리튬 금속 호일(foil)을 사용하였다.

[0171] **전해액 제조**

[0172] 전해질로서 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 부피비로 혼합하여 제조된 비수전해액 용매에 LiPF₆를 첨가하여 1M의 LiPF₆ 비수성 전해액을 제조하였다.

[0173] **리튬 이차전지 제조**

[0174] 이와 같이 제조된 양극과 음극을 폴리에틸렌 분리막(도넨사, F20BHE, 두께 =20 μ m)을 이용하고, 전해액과 폴리프로필렌의 혼합 분리막을 개재시킨 후 통상적인 방법으로 폴리머형 전지 제작 후, 제조된 상기 비수성 전해액을 주액하여 코인셀 형태의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0176] <실험예 1> 충방전 용량 및 효율 특성 평가

[0177] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 양극 활물질 입자를 포함하는 리튬 이차전지(전지용량 4.3 mAh)를 45 °C에서 3 내지 4.5 V의 전압 구간에서 0.5 C로 충전하고, 1 C로 방전하여 충방전을 수행하였다. C-rate는 하기 수학적 식 1과 같이 0.5 C로 충전된 전지를 0.1 C로 방전했을 때의 용량과 2 C로 방전했을 때의 용량의 비이다:

[0178] [수학적 식 1]

$$C\text{-rate} = \frac{2C\text{로 방전했을 때의 용량값}}{0.1C\text{로 방전했을 때의 용량값}}$$

[0179]

표 2

[0180]

	1회재 충전용량 (mAh/g)	1회재 방전용량 (mAh/g)	1회재 효율(%)	C-rate(%)	50 회재 용량 보유 율(%)
실시예 1	198	195	98.5	98.5	97
실시예 2	198	195	98.5	98.6	97.1
실시예 3	199	195.5	98.2	98.4	97
실시예 4	198	195.3	98.6	98.2	97
비교예 1	200	196	98.0	96	90
비교예 2	198	195	98.5	97	95
비교예 3	199	195	98.2	97.5	95.5

[0182] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 리튬 이차전지는 비교예 1 내지 3의 리튬 이차전지와

비교하여 초기 충방전 용량은 유사한 수준 이고, 율속 특성(C-rate)은 실시예 1 내지 4가 최대 0.6 %, 50 회째 용량 보유율은 실시예 1 내지 4가 최대 7.8 % 우수함을 확인할 수 있다.

[0183] 구체적으로, 전도성 폴리 이미드만을 포함하는 실시예 4의 경우에는, 비전도성 폴리 이미드만을 포함하는 비교예 2의 경우보다 율속 특성이 1.2 %, 용량 보유율 2.1 %만큼 우수하게 나타났다.

[0184] 한편, 비전도성 폴리 이미드에 전도성을 부여하기 위해 카본 블랙을 첨가한 비교예 3의 경우보다 전도성 폴리 이미드만을 포함하는 실시예 4의 경우 1회째 효율 측면에서 0.4 %, 율속 특성은 0.7 %, 용량 보유율은 1.6 % 높은 것을 확인할 수 있다.

[0186] 따라서, 실시예 4와 같이 전도성 폴리 이미드를 포함하는 경우, 폴리 이미드에 전도성을 부여하기 위해 다른 물질을 첨가한 비교예 3의 경우보다 높은 리튬 이온 이동도 및 전자 이동도와 균일한 전도성을 나타낼 수 있다.

[0187] 결국, 전도성 폴리 이미드를 사용하는 경우가, 비전도성 폴리 이미드에 전도성 부여를 위해 도전재를 첨가한 경우보다 1회째 효율, 율속 및 용량 보유율이 모두 우수하게 나타남을 알 수 있다.

[0189] 또한, 실시예 4에 금속 이온을 더욱 부가한 실시예 1 내지 3의 경우 전도성 폴리 이미드에, 이차 전지 내에 존재하는 리튬 이온 외의 금속 이온이 더욱 캡핑되기 때문에, 리튬 이온 이동도 및 전자 이동도가 더욱 우수하게 나타나 율속 특성 및 용량 보유율이 우수함을 알 수 있다.

[0191] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니며, 이하의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.