



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003088
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 22일 (22.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0034164 2016년 3월 22일 (22.03.2016) KR
10-2017-0036235 2017년 3월 22일 (22.03.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박성빈 (PARK, Sung Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
이동훈 (LEE, Dong Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
전혜림 (JEON, Hye Lim); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
정왕모 (JUNG,

Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 강성훈 (KANG, Seong Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

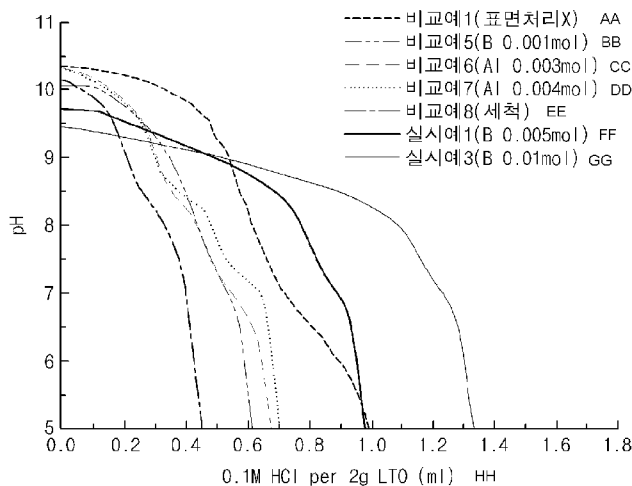
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR SECONDARY BATTERY, AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 이차전지



AA ... Comparative example 1 (surface treatment X)
BB ... Comparative example 5 (B 0.001 mol)
CC ... Comparative example 6 (Al 0.003 mol)
DD ... Comparative example 7 (Al 0.004 mol)
EE ... Comparative example 8 (washing)
FF ... Example 1 (B 0.005 mol)
GG ... Example 3 (B 0.01 mol)
HH ... 0.1 M HCl per 2 g LTO (ml)

(57) Abstract: The present invention provides an anode active material for a secondary battery, and a secondary battery comprising the same, the anode active material comprising: a core containing lithium titanium oxide; and a surface treatment layer located on the surface of the core, wherein the surface treatment layer comprises boron-containing lithium oxide in an amount such that a boron content becomes a molar ratio of 0.002 to 0.02 per 1 mole of lithium titanium oxide, and upon titrating 2 g of the anode active material with 0.1 M HCl at a pH of 5 or less, a titration amount is 0.9 to 1.5 ml. The anode active material may exhibit an excellent capacity recovery rate and output characteristics when applied to a battery, and can prevent the decomposition of an electrolyte, thereby reducing gas generation.

(57) 요약서: 본 발명에서는 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면 상에 위치하는 표면처리층을 포함하는 음극활물질에 있어서, 상기 표면처리층은 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 포함하며, 음극활물질 2g을 0.1M HCl을 이용하여 pH 5 이하로 적정시 적정량이 0.9 내지 1.5ml 인 것인 이차전지용 음극활물질, 및 이를 포함하는 이차전지가 제공된다. 상기 음극활물질은 전지에 적용시 우수한 용량 회복율과 함께 출력 특성을 나타내며, 전해액 분해를 방지하여 가스 발생을 저감시킬 수 있다.



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

- [2] 본 출원은 2016년 3월 22일자 한국특허출원 제2016-0034164호 및 2017년 3월 22일자 제2017-0036235호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

- [4] 본 발명은 전지에 적용시 우수한 용량 회복율과 함께 출력 특성을 나타내며, 전해액 분해를 방지하여 가스 발생을 저감시킬 수 있는 이차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 특히 최근 휴대기기에 사용하는 소형 리튬 이차전지부터 자동차에 사용되는 대형 이차전지까지 시장이 확대됨에 따라 음극활물질의 고용량 및 고출력화 기술이 요구되고 있다.
- [6] 종래의 리튬 이차전지의 음극은 음극 활물질로 구조적, 전기적 성질을 유지하면서 가역적인 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능한 탄소계 물질, 특히 흑연이 주로 사용되었으나, 최근에는 고용량화 전지에 대한 요구가 증가함에 따라 흑연에 비해 이론적 용량이 큰 실리콘(Si), 주석(Sn)을 이용한 Li 합금계(alloy) 음극재 및 리튬 티타늄 산화물 등의 리튬 산화물계 음극재에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [7] 이중에서도 리튬 티타늄 산화물은 충방전 동안 구조적 변화가 극히 낮은 제로 변형률(zero-strain) 물질로, 수명특성이 매우 우수하고, 상대적으로 높은 전압대를 형성하며, 수지상 결정(dendrite)의 발생이 없어, 안전성(safety) 및 안정성(stability)이 매우 우수하다.
- [8] 그러나, 리튬 티타늄 산화물은 작동 전압이 전해액 분해 전압보다 높기 때문에 고체 전해질 계면층(Solid Electrolyte Interface(SEI) layer)이 형성되지 않는다. 따라서, 리튬 티타늄 산화물을 적용한 리튬 이차전지의 경우, 충방전이 진행됨에 따라 전해액 분해 현상이 계속해서 발생하고, 이로 인해 전해액이 고갈되어 수명 특성이 악화되는 문제가 있다. 또, 리튬 티타늄 산화물을 적용한 리튬 이차전지의 경우, 고온 방치 시 다량의 가스가 발생하는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명이 해결하고자 하는 제1기술적 과제는, 전지에 적용시 우수한 용량 회복율과 함께 출력 특성을 나타내며, 전해액 분해를 방지하여 가스 발생을 저감시킬 수 있는 이차전지용 음극활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [10] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제2기술적 과제는, 상기 음극활물질을 포함하는 이차전지용 음극, 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면 상에 위치하는 표면처리층을 포함하는 음극활물질에 있어서, 상기 표면처리층은 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 포함하고, 음극활물질 2g을 0.1M HCl을 이용하여 pH 5 이하로 적정시 적정량이 0.9 내지 1.5ml인 것인 이차전지용 음극활물질이 제공된다.
- [12] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어에 대해 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체를 표면처리한 후, 350°C 내지 450°C에서 열처리하여, 코어의 표면 상에 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계를 포함하는, 상기한 이차전지용 음극활물질의 제조방법이 제공된다.
- [13] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 음극활물질을 포함하는 이차전지용 음극 및 리튬 이차전지가 제공된다.
- [14] 기타 본 발명의 실시예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따른 이차전지용 음극활물질은 우수한 용량 회복율(capacity recovery)을 나타낼 수 있다. 또 상기 음극활물질은 코어의 제조 과정에서 생성된 리튬 부산물에 의한 저항 감소를 방지하여 출력 특성을 향상시킬 수 있으며, 또 표면처리층이 전해액 분해를 방지함으로써 가스 발생을 감소시킬 수 있고, 특히 낮은 SOC(state of charge)에서 티타늄 이온(Ti^{4+})의 용출에 따른 전해액 분해 및 가스 발생을 감소시킬 수 있다.
- [16]

도면의 간단한 설명

- [17] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [18] 도 1은 리튬 이온 이동 에너지 장벽의 발생 메커니즘을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

- [19] 도 2는 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 결정 구조 내에서의 리튬 이온의 이동 경로를 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [20] 도 3은 Al_2O_3 의 결정 구조 내에서의 리튬 이온의 이동 경로를 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [21] 도 4는 실시예 1에서 제조한 음극활물질을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이다.
- [22] 도 5는 비교예 2에서 제조한 음극활물질을 주사전자 현미경으로 관찰한 사진이다.
- [23] 도 6은 실시예 1, 3 및 비교예 1, 5-8의 음극활물질에서의 리튬 불순물의 감소량을 비교한 그래프이다.
- [24] 도 7은 실시예 1 및 비교예 1의 음극활물질에 대한 0.2C에서의 초기방전용량을 측정한 그래프이다.
- [25] 도 8은 실시예 1 및 비교예 1의 음극활물질에 대한 10C에서의 방전용량을 측정한 그래프이다.
- [26] 도 9는 실시예 1 및 비교예 1의 음극활물질을 각각 포함하는 리튬 이차전지에서의 가스발생량을 측정한 그래프이다.
- [27] 도 10은 실시예 4, 비교예 9 및 10의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지에서의 가스발생량을 측정한 그래프이다.
- [28] 도 11은 실시예 1 및 비교예 11의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 정상 용량을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [30] 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.
- [31] 표면처리층을 갖는 음극활물질에 있어서, 표면처리층에서의 전기전도성은 음극활물질의 표면저항 및 전해액과의 부반응성과 관련된다. 구체적으로 표면처리층에서의 전기전도성이 낮으면 표면저항이 증가하게 되는 반면 전해액과의 부반응은 감소될 수 있다. 통상 봉소(B)는 절연체(insulator)로서 낮은 전기전도성을 갖는다. 이에 따라 음극활물질의 표면 저항 감소 및 이에 따른 출력 특성 개선과 함께 전해액과의 부반응 방지를 위해서는 표면처리층 내 포함되는 봉소의 함량을 적절히 제어하는 것이 바람직하다.
- [32] 이에 대해, 본 발명에서는 음극활물질의 제조시 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어 표면 상에, 봉소 함유 리튬 산화물의 표면처리층을 형성하되 표면처리층 내 전기전도성 및 전해액과의 부반응 억제 효과를 함께 고려하여 그

함량을 코어를 이루는 리튬 티타늄 복합 산화물의 총 중량을 기준으로 하여 제어함으로써, 표면처리층 내 리튬 이온 전도성 및 전기 전도성을 발란스 좋게 개선할 수 있다.

- [33] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질은, 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면 상에 위치하는 표면처리층을 포함하고, 상기 표면처리층은 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 포함하며, 음극활물질 2g을 0.1M HCl을 이용하여 pH 5 이하로 적정시 적정량이 0.9 내지 1.5ml이다.
- [34] 상기 붕소 함유 리튬 산화물을 포함하는 표면처리층은, 붕산 등과 같은 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체가 코어 표면에 존재하는 리튬 불순물, 및 제조과정에서 추가적으로 첨가되는 리튬 원료물질과의 반응을 통해 형성되는 것으로, 상기 표면처리층의 형성에 의해 코어 내 리튬 불순물의 함량을 감소시킬 수 있는 동시에 붕소 함량의 최적화로 표면처리층 내 리튬 이온 전도성 및 전기 전도성을 발란스 좋게 향상시킬 수 있다. 또, 상기한 구성을 갖는 표면처리층의 형성으로 인해 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어 표면에서의 전해액 분해가 방지되어 우수한 용량 회복율(capacity recovery)을 나타낼 수 있다. 또 상기 표면처리층에 의해 전해액 분해가 방지되어 가스 발생량이 감소할 수 있으며, 특히 낮은 SOC(state of charge)에서 티타늄 이온(Ti^{4+})의 용출에 따른 전해액 분해 및 가스 발생이 감소될 수 있다. 또, 상기 표면처리층이 재결정 발생 없이 코어 표면 전체를 균일하게 커버함으로써, 코어의 제조 과정에서 생성된 리튬 부산물에 의한 저항 감소를 방지하여 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [35] 본 발명에 있어서 용량 회복율은 만충전 후 80°C에서 1주일 동안 저장하고, 방전하고, 다시 동일 충방전 조건으로 충방전할 경우 초기 방전 용량을 제외하고 2회 및 3회 사이클시 평균 방전 용량을 의미한다.
- [36] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질에 있어서, 붕소 함유 리튬 산화물을 포함하는 표면처리층은 코어를 구성하는 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 상기한 붕소 함유 리튬 산화물을 포함할 수 있다. 리튬 티타늄 산화물 대비 붕소의 함량이 0.002몰비 미만이면, 표면처리층 형성에 따른 개선효과가 미미하고, 붕소 함량이 0.02몰비를 초과하면 표면처리층 내 전기전도성의 저하로 표면저항 증가 및 전지의 출력 특성 저하를 초래할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 표면처리층은 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 총 중량에 대하여 5000 내지 7000ppm이 되도록 하는 양으로 포함할 수 있다.
- [37] 본 발명에 있어서 표면처리층 내 포함되는 붕소의 함량은 유도결합플라즈마 분광분석기(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer, ICP)를 이용하여 분석할 수 있다.
- [38] 또, 표면처리층을 형성하는 물질에서의 리튬 이온의 확산 경로로부터 리튬

이온 이동 에너지 장벽(lithium ion migration energy barrier, E_{barrier})을 예측할 수 있다.

- [39] 도 1은 리튬 이온 이동 에너지 장벽의 발생 메커니즘을 개략적으로 나타낸 모식도이고, 도 2 및 3은 각각 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 및 Al_2O_3 의 결정 구조를 개략적으로 나타낸 모식도이다. 도 1 내지 도 3은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [40] 도 1에 나타난 바와 같이, 리튬 이온 이동 에너지 장벽 값이 낮을수록 리튬 이온의 이동이 수월하며, 리튬 이온 전도성이 우수함을 의미한다. 한편, 붕소와 알루미늄은 모두 절연체로서 전기 전도성이 낮으며, 그 결과 전해액과의 부반응을 억제할 수 있고, 또 음극 계면에서의 저항을 증가시켜 활물질의 안전성을 향상시킬 수 있어 활물질에 대한 표면처리제로서 주로 사용된다. 그러나, 도 2 및 3에 나타난 바와 같이, 붕소 함유 리튬 산화물의 대표적인 예로서 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 는, 통상 표면처리층 형성에 사용되는 Al_2O_3 에 비해 결정 구조 내 리튬 이온의 이동 경로가 길다. 이에 따라 상대적으로 결정간 리튬 이온이 많은 Al_2O_3 에 비해 리튬 이온의 이동이 수월하며, 그 결과 더 낮은 리튬 이온 이동 에너지 장벽 값 및 더 우수한 리튬 이온 전도성을 나타낼 수 있다.
- [41] 또, 통상 붕소 함유 리튬 산화물의 E_{barrier} 값은 0.05eV 내지 0.45eV 정도이다. 이 같은 붕소 함유 리튬 산화물의 E_{barrier} 값은 결정구조 내 리튬 이온 이동 경로의 차이로 인한 것으로, 이는 제조시 열처리 온도에 따라 제어될 수 있다. 이때 열처리 온도가 지나치게 높아 E_{barrier} 값이 지나치게 클 경우, 붕소 함유 리튬 산화물의 재결정으로 인한 표면 커버율 감소로 인해 가스 저감 효과 및 출력 특성 개선 효과가 저하될 수 있다. 특히 표면처리층 형성시 고온에서의 열처리를 수행할수록 E_{barrier} 값이 증가되게 되는데, 이때 재결정이 일어나고 그 결과 표면 커버율이 저하됨으로써 출력 특성의 저하 및 가스 발생 저감 효과의 감소가 증가될 수 있다.
- [42] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질에 있어서 상기 표면처리층은 단일한 붕소 함유 리튬 산화물로 이루어질 수도 있고, 또는 2종 이상의 붕소 함유 리튬 산화물의 혼합물로 이루어질 수도 있다. 본 발명에서는 상기한 표면처리층 내 붕소의 함량 범위를 충족하는 조건 하에서, 상기 표면처리층을 형성하는 붕소 함유 리튬 산화물의 종류 또는 혼합비를 제어함으로써, 표면처리층 내 리튬 이온 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [43] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질에 있어서, 상기 표면처리층은 E_{barrier} 값이 0.05eV 내지 0.3eV일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.05eV 내지 0.2eV일 수 있다. 표면처리층 내 E_{barrier} 값이 0.05eV 미만인 경우는 제조 자체가 어렵고, 또 0.3eV를 초과할 경우 붕소 함유 리튬 산화물의 재결정으로 인한 표면 커버율 감소로 인해 가스 저감 효과 및 출력 특성 개선 효과가 저하될 수 있다.
- [44] 본 발명에 있어서, E_{barrier} 값은 The vienna Ab initio simulation package (VASP)

- 프로그램을 이용하여 제1계산(first principle calculation)을 통해 구할 수 있다.
- [45] 구체적으로 상기 표면처리층을 구성하는 붕소 함유 리튬 산화물은 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다:
- [46] [화학식 1]
- [47] $\text{Li}_a\text{B}_b\text{O}_{(a+3b)/2}$
- [48] 상기 화학식 1에서, $1 \leq a \leq 4$, $1 \leq b \leq 8$ 이다.
- [49] 구체적인 예로는 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , $\text{LiB}_8\text{O}_{13}$, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$, Li_3BO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 또는 $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [50] 보다 구체적으로, 상기 붕소 함유 리튬 산화물은 E_{barrier} 값이 0.05eV 내지 0.3eV인 것일 수 있고, 보다 더 구체적으로는 상기한 E_{barrier} 값을 충족하는 동시에 밴드 갭이 8.5eV 내지 10.5eV인 것일 수 있다. 이와 같이 E_{barrier} 값과 밴드 갭 값의 조건을 동시에 충족함으로써 이온전도성과 전기전도성의 발란스가 우수한 표면처리층을 보다 높은 커버율로 형성할 수 있다. 보다 구체적으로는 밴드 갭이 8.9eV 내지 10.1eV인 것일 수 있다.
- [51] 본 발명에 있어서, 붕소 함유 리튬 산화물의 밴드 갭은 전압전류계(Cyclic voltammetry)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [52] 또, 상기 표면처리층은 음극활물질의 용량을 결정하는 코어의 입경을 고려하여 적절한 두께로 형성되는 것이 바람직하다. 구체적으로는 상기한 붕소 함량을 충족하는 조건 하에서 코어의 반지름에 대해 0.01 내지 0.1의 평균 두께비로 형성될 수 있다. 표면처리층의 두께비가 0.01 미만이면 표면처리층의 두께가 지나치게 얇아 충방전시 음극활물질과 전해액과의 부반응 억제 효과가 미미할 수 있고, 또 표면처리층의 두께비가 0.1을 초과하면 지나치게 두꺼운 표면처리층으로 인해 저항 증가에 따른 출력특성 저하의 우려가 있다.
- [53] 본 발명에 있어서, 코어의 입경 및 표면처리층의 두께는 집속 이온빔(forced ion beam, fib)를 이용한 입자 단면 분석을 통해 측정할 수 있다.
- [54] 또, 상기 표면처리층은 코어의 표면 전체에 형성될 수도 있고, 부분적으로 형성될 수도 있다. 보다 구체적으로, 상기 표면처리층은 상기한 붕소 함량 범위를 충족하는 조건하에서 코어 전체 표면적 중 80% 이상 형성될 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 코어 표면에서의 전해액 분해 방지 효과를 고려할 때 상기 표면처리층은 코어 전체 표면적 100%, 즉 코어 표면 전체에 걸쳐 형성될 수 있다.
- [55] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극활물질에 있어서 코어는 리튬 티타늄 산화물을 포함한다.
- [56] 구체적으로 상기 리튬 티타늄 산화물은 하기 화학식 2의 화합물일 수 있다:
- [57] [화학식 2]
- [58] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_w\text{O}_{12-z}\text{A}_z$
- [59] 상기 화학식 2에서,
- [60] $0.5 \leq x \leq 4$, $1 \leq y \leq 5$, $0 \leq w \leq 0.17$, $0 \leq z \leq 0.17$ 이고,
- [61] M은 주기율표 상의 2족 내지 13족의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종

- 이상의 원소를 포함하며, 구체적으로는 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있고,
- [62] A는 -1가의 산화수를 가지는 비금속 원소이며, 구체적으로는 F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [63] 상기 화학식 2의 리튬 티타늄 산화물의 조성은 코어 전체의 평균 조성이다.
- [64] 보다 구체적으로 상기 리튬 티타늄 산화물은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 또는 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [65] 또, 상기 리튬 티타늄 산화물은 평균 입경(D_{50})이 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 단일 입자일 수도 있고, 또는 평균입자 직경 200nm 내지 1000nm 의 미세한 1차 입자가 응집되어 이루어지며, 평균 입경(D_{50})이 $3\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 2차 입자일 수도 있다. 상기 리튬 티타늄 산화물이 단일 입자인 경우, 그 평균 입경이 $0.1\mu\text{m}$ 미만이면 구조 안정성 저하 및 용량 특성 저하의 우려가 있고, 평균 입경이 $5\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우에는 이차전지의 출력 특성이 저하될 수 있다.
- [66] 본 발명에 있어서, 코어 입자의 평균 입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 상기 코어 입자의 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 보다 구체적으로 레이저 회절법에 의해 측정시, 코어 입자를 용매에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.
- [67] 또, 상기 코어는 입자의 표면 측, 구체적으로 표면처리층과 접하는 계면, 및 계면에서부터 코어 입자 중심 방향으로 코어 입자 반지름에 대해 0% 초과 100% 미만, 보다 구체적으로는 표면처리층과 접하는 계면에서부터 0% 내지 30%의 거리에 해당하는 영역 내에 붕소 함유 리튬 산화물의 일부 붕소(B) 원소가 도핑될 수도 있다. 또, 상기 B 원소의 함량은 코어의 표면에서부터 코어 중심으로 갈수록 감소하는 농도 구배를 가질 수 있다.
- [68] 상기한 바와 같은 구조 및 구성을 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극활물질은, 활물질 표면에서의 탄산리튬, 리튬 수산화물 등의 리튬 불순물 함량의 감소 및 붕소 함량의 증가로 인해 종래에 비해 훨씬 낮은 초기 pH값을 나타낸다. 그 결과, 음극활물질과 전해액간의 부반응이 억제되고, 동시에 표면처리층 내 리튬 이온 전도성 및 전기 전도성을 발란스 좋게 개선할 수 있다.
- [69] 구체적으로 상기 음극활물질은 9 내지 10, 보다 구체적으로는 9.3 내지 9.7의 초기 pH 값을 나타내며, 상기 음극활물질 2g을 0.1M HCl을 이용하여 pH 5 이하, 구체적으로는 pH 5로 적정시 적정량이 0.9 내지 1.5ml, 보다 더 구체적으로는 0.9 내지 1.4ml인 것일 수 있다. 상기 적정량이 적을수록 음극활물질과 전해액간의 부반응이 억제되고, 동시에 표면처리층 내 리튬 이온 전도성 및 전기 전도성을 발란스 좋게 개선할 수 있는 효과를 달성할 수 있다.

- [70] 본 발명에 있어서 상기 음극활물질의 pH는 음극활물질 2g을 100ml 증류수에 혼합한 후, 5 내지 10분간 교반하고 여과한 후 HCl 등과 같은 산으로 pH 5 이하로 적정함으로써 측정할 수 있다. 이때 활물질 내 포함된 탄산리튬, 리튬 수산화물 등의 부산물이 증류수에 포함될 수 있도록 반복적인 소킹(soaking)과 디켄팅(decanting)을 수행할 수 있다. 이때 음극활물질을 증류수에 넣는 시간 등과 같은 변수들에는 특별히 크게 영향을 받지 않는다.
- [71] 또, 상기 음극활물질은 BET 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다.
- [72] 음극활물질의 BET 비표면적이 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 를 초과하면 음극활물질간 응집으로 인한 활물질층 내 음극활물질의 분산성 저하 및 전극 내 저항 증가의 우려가 있고, 또 BET 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 미만일 경우, 음극활물질 자체의 분산성 저하 및 용량 저하의 우려가 있다. 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극활물질은 상기한 BET 비표면적 조건을 충족함으로써 우수한 용량 및 충방전 특성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 음극활물질은 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $6.0\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 가질 수 있다.
- [73] 본 발명에 있어서, 음극활물질의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan 사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출할 수 있다.
- [74]
- [75] 상기와 같은 구조를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극활물질은, 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어에 대해, 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체를 표면처리한 후, 350°C 내지 450°C 에서 열처리 하여, 코어의 표면 상에 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기한 음극활물질의 제조방법이 제공된다.
- [76] 구체적으로, 상기 제조방법에 있어서 상기 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어는 앞서 설명한 바와 동일하며, 통상의 제조방법에 따라 제조될 수 있다.
- [77] 또, 상기 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체로는 붕소 함유 리튬 산화물 또는 후속의 열처리 공정에 의해 반응하여 붕소 함유 리튬 산화물을 형성할 수 있는 물질일 수 있다.
- [78] 구체적으로, 상기 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체로는 H_3BO_3 의 붕산; B_2O_3 또는 B_2O_5 와 같은 산화붕소; LiBO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , $\text{LiB}_8\text{O}_{13}$, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$, Li_3BO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 또는 $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 와 같은 붕산리튬염 등의 붕소 함유 리튬 산화물을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [79] 또, 상기 제조방법에 있어서 상기 리튬 티타늄 산화물에 대한 표면처리 공정은 상기 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어와 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체를 건식 혼합하거나, 또는 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어에 대해 붕소 함유

리튬 산화물의 전구체를 포함하는 표면처리층 형성용 조성물을 분무, 도포, 또는 침지 등 통상의 표면처리 공정에 따라 수행될 수 있다.

- [80] 일례로 분무 공정에 의해 표면처리를 수행하는 경우, 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 표면처리층 형성용 조성물을 제조한 후, 통상의 분사 장치를 이용하여 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어에 대해 분사함으로써 수행될 수 있다. 이때 용매로는 극성 용매가 사용될 수 있으며, 구체적으로는 물 또는 탄소수 1 내지 8의 알코올(예를 들면, 메탄올, 에탄올 또는 이소프로필 알코올 등), 또는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 등의 극성 유기 용매를 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 상기한 용매는 상기 조성물의 표면처리시 적절한 도포성을 나타낼 수 있고, 또 이후 열처리시 용이하게 제거될 수 있는 양으로 포함될 수 있다.
- [81] 또, 상기 표면처리 공정시, 상기 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어와 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체와의 혼합비, 및 표면처리 공정의 수행 시간 등은 최종 제조되는 음극활물질에서의 붕소의 함량이 상기한 함량 범위를 충족하도록 하는 범위 내에서 적절히 상호 조절될 수 있다.
- [82] 또, 상기 표면처리 공정시 상기 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체와 반응하여 붕소 함유 리튬 산화물을 형성할 수 있는 리튬 원료물질이 선택적으로 더 사용될 수 있다.
- [83] 상기 리튬 원료물질은 구체적으로 LiOH와 같은 리튬 수산화물; Li_2CO_3 와 같은 탄산염 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또 상기 리튬 원료물질은 표면처리층 내 붕소 함유 리튬 산화물이 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 형성되도록 사용될 수 있다.
- [84] 또, 상기 표면처리 공정에 의해 표면처리된 코어에 대해 350°C 내지 450°C에서 열처리 공정을 수행한다.
- [85] 표면처리층을 형성하는 붕소 함유 리튬 산화물의 E_{barrier} 값은 표면처리된 코어에 대한 열처리 온도에 의해 조절될 수 있다. 상기한 온도 범위 내에서 열처리가 수행될 경우, 상기한 E_{barrier} 값 조건을 충족하는 붕소 함유 리튬 산화물이 형성되는 동시에 코어 표면에 대한 커버율이 향상될 수 있다. 만약 열처리시 온도가 350°C 미만일 경우, 상기한 E_{barrier} 값 조건을 충족하는 붕소 함유 리튬 산화물의 형성 및 E_{barrier} 값 제어가 용이하지 않고, 또 미반응 전구체 물질 및 잔류 용매 성분으로 인해 부반응 발생 및 이로 인한 활물질의 특성 및 전지 특성 저하의 우려가 있다. 또, 열처리시 온도가 450°C를 초과할 경우 생성된 붕소 함유 리튬 산화물의 재결정화로 코어 입자에 대한 표면처리층의 커버율이 감소하여 전해액 분해 방지 효과가 저하될 우려가 있고, 또 고온의 열에 의한 부반응 발생의 우려가 있다. 보다 구체적으로, 상기 열처리 공정은 400°C 내지 450°C에서 수행될 수 있다.

- [86] 또, 상기 열처리 공정은 상기한 온도 범위 내에서 다단계로 수행될 수도 있으며, 이때 각 단계 진행에 따라 온도를 상승시키며 수행될 수 있다.
- [87] 또, 상기 열처리 공정은 공기 분위기 또는 산소 분위기(예를 들면, O_2 등)에서 가능하며, 보다 구체적으로는 산소 분압 20부피% 이상의 산소 분위기 하에서 수행될 수 있다. 또, 상기 열처리 공정은 상기한 조건에서 5시간 내지 48시간, 혹은 10시간 내지 20시간 실시될 수 있다.
- [88] 상기 열처리 공정에 의해 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어 상에, 상기한 E_{barrier} 값 범위를 충족하는 붕소 함유 리튬 산화물을 최적 함량으로 포함하는 표면처리층이 형성되게 된다. 제조된 음극활물질은 그 특유의 구조 및 구성적 특징으로 인하여 우수한 용량 회복율(capacity recovery)을 나타낼 수 있다. 또 상기 음극활물질은 코어의 제조 과정에서 생성된 리튬 부산물에 의한 저항 감소를 방지하여 출력 특성을 향상시킬 수 있으며, 또 표면처리층에 의해 전해액 분해를 방지함으로써 가스 발생을 감소시킬 수 있고, 특히 낮은 SOC(state of charge)에서 티타늄 이온(Ti^{4+})의 용출에 따른 전해액 분해 및 가스 발생을 감소시킬 수 있다.
- [89]
- [90] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면 상기한 음극활물질을 포함하는 음극 및 리튬 이차전지를 제공한다.
- [91] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.
- [92] 상기 음극에 있어서, 음극집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 $500\mu m$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [93] 또, 상기 음극에 있어서, 음극활물질층은 상기한 음극활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있으며, 상기한 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 음극 제조방법에 따라 제조될 수 있다.
- [94] 구체적으로, 상기 음극은 음극집전체 상에 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [95] 이때, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의

흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 음극활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

- [96] 또, 상기 바인더는 음극활물질 입자들 간의 부착, 및 음극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는

폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),

비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP),

폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생

셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,

폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌

부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수

있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기

바인더는 음극활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

- [97] 또, 상기 음극 형성용 조성물의 제조시 사용가능한 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매를 들 수 있으며,

디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl

alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들

중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은

슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 음극활물질, 도전재 및

바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 음극 제조를 위한 도포시 우수한 두께

균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

- [98] 또, 상기 음극집전체에 대한 음극 형성용 조성물의 도포는 통상의 슬러리 코팅법에 의해 수행될 수 있다. 구체적으로 상기 슬러리 코팅법로는 바 코팅, 스펀코팅, 롤 코팅, 슬롯다이 코팅, 또는 스프레이 코팅 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 방법이 혼합 실시될 수 있다. 또, 상기 음극 형성용 조성물의 도포시, 최종 제조되는 음극활물질층에서의 활물질의 로딩량 및 두께를 고려하여 적절한 두께로 음극 형성용 조성물을 도포하는 것이 바람직할 수 있다.

- [99] 상기 도포 공정 후 수행되는 음극집전체 상에 형성된 음극 형성용 조성물의 도막에 대한 건조 공정은, 음극 형성용 조성물 중의 용매증발과 함께 음극 내 포함된 수분을 최대한 제거하고, 동시에 바인더의 결합력을 높일 수 있는 온도에서의 가열처리, 열풍 주입 등의 방법으로 수행될 수 있다. 구체적으로 상기 건조공정은 용매의 비점 이상 바인더의 융점 이하의 온도에서 실시될 수 있으며, 보다 구체적으로는 100°C 내지 150°C에서 실시될 수 있다. 보다

바람직하게는 100°C 내지 120°C의 온도 및 10torr 이하의 압력 하에서 1 내지 50시간 동안 실시될 수 있다.

- [100] 그리고 상기 건조공정 후 수행되는 압연공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.
- [101] 상기와 같은 음극은, 음극활물질층 내 상기한 음극활물질을 포함함으로써, 우수한 출력 특성을 나타낼 수 있으며, 전해액 분해의 방지로 가스 발생이 감소될 수 있다.
- [102] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 음극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [103] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 음극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [104] 구체적으로, 상기 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 위에 형성되며, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함한다.
- [105] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 펄름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [106] 또, 상기 양극활물질층에 있어서, 상기 양극활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)이 사용될 수 있다.
- [107] 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 산화물일 수 있다. 또 상기 리튬전이금속 산화물은 구체적으로 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < P < 1$, $0 < Q < 1$, $0 < R < 1$, $P+Q+R=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R)\text{O}_4$ (여기에서,

$0 < P < 2, 0 < Q < 2, 0 < R < 2, P+Q+R=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R\text{M}_S)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, P, Q, R 및 S는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < P < 1, 0 < Q < 1, 0 < R < 1, 0 < S < 1, P+Q+R+S=1$ 이다) 등일 수 있으며, 이들 리튬전이금속 산화물은 텅스텐(W) 또는 니오븀(Nb)에 의해 도핑될 수도 있다. 보다 구체적으로 상기 리튬전이금속 산화물은 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 등), 또는 리튬니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등)일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[108] 상기와 같은 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극활물질과 함께 도전재 및 바인더를 용매에 용해시켜 제조한 양극 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다.

[109] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 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 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[110] 또, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 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.

[111] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[112] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매;

시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

- [113] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [114] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [115] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [116] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위

셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

- [117] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[118]

발명의 실시를 위한 형태

- [119] 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.

[120] [실시예 1: 음극활물질의 제조]

- [121] 2차 입자상의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1차 입자 평균 입경(D_{50}): 500nm, 2차 입자의 평균 입경(D_{50}): 8 μm)에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 이소프로필 알코올 중에 혼합하여 제조한 조성물을 이용하여 표면처리하고, 대기 분위기 하에서 400°C에서 5시간 동안 열처리를 수행하였다(이때, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 B의 몰비가 0.005가 되도록 하는 함량으로 사용됨). 상기 방법에 의해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 LiBO_2 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.

[122] [실시예 2: 음극활물질의 제조]

- [123] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 대신에 LiB_3O_5 를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 LiBO_2 및 LiB_3O_5 를 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.

[124] [실시예 3: 음극활물질의 제조]

- [125] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 B의 몰비가 0.01가 되도록 하는 함량으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 LiBO_2 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.

[126] [실시예 4: 음극활물질의 제조]

- [127] 2차 입자상의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1차 입자 평균 입경(D_{50}): 500nm, 2차 입자의 평균 입경(D_{50}): 8 μm)에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 5000 ppm을 이소프로필 알코올 중에 혼합하여 제조한 조성물을 이용하여 표면처리하고, 대기 분위기 하에서 400°C에서 5시간 동안 열처리를 수행하였다. 상기 방법에 의해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 총 중량에 대하여 5,000 ppm의 B를 포함하는 음극활물질을 제조하였다.

[128] [비교예 1: 음극활물질의 제조]

- [129] 표면처리하지 않은 2차 입자상의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1차 입자 평균 입경(D_{50}): 500nm, 2차 입자의 평균 입경(D_{50}): 8 μm)를 음극활물질로 사용하였다.

[130] [비교예 2: 음극활물질의 제조]

- [131] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 대신에 Al_2O_3 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 Al의 몰비가 0.005가 되도록 하는 함량으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 Al_2O_3 를 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.
- [132] [비교예 3: 음극활물질의 제조]
- [133] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 대신에 AlF_3 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 Al의 몰비가 0.005가 되도록 하는 함량으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 AlF_3 를 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.
- [134] [비교예 4: 음극활물질의 제조]
- [135] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 대신에 LiBO_2 를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 LiBO_2 를 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.
- [136] [비교예 5: 음극활물질의 제조]
- [137] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 B의 몰비가 0.001가 되도록 하는 함량으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 LiBO_2 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.
- [138] [비교예 6: 음극활물질의 제조]
- [139] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 대신에 Al_2O_3 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 Al의 몰비가 0.003가 되도록 하는 함량으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 Al_2O_3 를 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.
- [140] [비교예 7: 음극활물질의 제조]
- [141] $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 대신에 Al_2O_3 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 Al의 몰비가 0.004가 되도록 하는 함량으로 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 Al_2O_3 를 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.
- [142] [비교예 8: 음극활물질의 제조]
- [143] 상기 비교예 1에서 제조한 음극활물질을 물 100ml에 넣고 5분간 교반하여 세척하여 음극활물질로 사용하였다.
- [144] [비교예 9: 음극활물질의 제조]
- [145] 2차 입자상의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1차 입자 평균 입경(D_{50}): 500nm, 2차 입자의 평균 입경(D_{50}): 8 μm)에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 300 ppm을 이소프로필 알코올 중에 혼합하여 제조한 조성물을 이용하여 표면처리하고, 대기 분위기 하에서 400°C에서 5 시간 동안 열처리를 수행하였다. 상기 방법에 의해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 LiBO_2 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 총 중량에 대하여 300 ppm의 B를 포함하는 음극활물질을 제조하였다.

- [146] [비교예 10: 음극활물질의 제조]
- [147] 2차 입자상의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1차 입자 평균 입경(D_{50}): 500nm, 2차 입자의 평균 입경(D_{50}): 8 μm)에 대해, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 500 ppm 첨가하여 이소프로필 알코올 중에 혼합하여 제조한 조성물을 이용하여 표면처리하고, 대기 분위기 하에서 400°C에서 5 시간 동안 열처리를 수행하였다. 상기 방법에 의해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 LiBO_2 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 총 중량에 대하여 500 ppm의 B를 포함하는 음극활물질을 제조하였다.
- [148] [비교예 11: 음극활물질의 제조]
- [149] 500°C에서 5 시간 동안 열처리를 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 의 표면에 LiBO_2 및 LiB_4O_7 을 포함하는 표면처리층이 형성된 음극활물질을 제조하였다.
- [150] [제조예: 리튬 이차전지의 제조]
- [151] 상기 실시예 1~4에서 제조한 음극활물질을 각각 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [152] 상세하게는, 상기 실시예 1~4에서 제조한 각각의 음극활물질, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하여 음극 형성용 조성물(점도: 5000mPa·s)을 제조하고, 2.6mAh/cm³의 로딩량으로 Cu 포일에 코팅한 후 120°C에서의 열처리로 건조하고, 압연하여 음극을 제조하였다.
- [153] 또, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ 양극활물질, 카본블랙 도전제 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 90:5:5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: 5000cps)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조 압연하여 양극을 제조하였다.
- [154] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)를 용해시켜 제조하였다.
- [155] 비교예 1~11의 음극활물질에 대해서도 상기와 동일한 방법으로 실시하여 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [156] [실험예 1: 음극활물질 분석]
- [157] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 2~5, 11에서 제조한 음극활물질에 대해 표면처리층 형성 물질의 E_{barrier} 값 및 밴드 갭(band gap), 그리고 표면처리층의 E_{barrier} 및 형성 금속 원소(B 또는 Al)의 함량을 각각 측정하였다.
- [158] 상세하게는 E_{barrier} 값은 The vienna Ab initio simulation package (VASP)

프로그램을 이용하여 제1계산(first principle calculation)을 통해 구하였다.

[159] 밴드 갭은 전압전류계(Cyclic voltammetry)를 이용하여 측정하였다.

[160] 음극활물질의 표면처리층에 포함되는 원소 B의 함량은 ICP-AES법(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy)으로 분석하였다.

[161] 구체적으로, 측정하고자 하는 음극활물질 0.1g을 취하고 여기에 증류수 2ml와 진한 질산 3ml를 첨가하여 뚜껑을 닫고 시료를 용해시켰다. 그 후, 시료가 완전히 용해되면, 초순수 50 ml를 첨가하여 희석하였다. 그 후, 상기 희석된 용액을 다시 10배 희석한 다음에 ICPAES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer)로 분석하였다. 이때 ICP-AES(ICP 5300DV, Perkinelmer)은 다음과 같은 조건으로 운전하였다:

[162] 순방향 전력(Forward Power) 1300 W; 토치 높이(Torch Height) 15mm; 플라즈마 가스 흐름 15.00 L/min; 시료 가스 흐름 0.8 L/min; 보조가스 흐름 0.20 L/min 및 펌프 속도 1.5 ml/min.

[163] 하기 표 1 및 2에 그 결과를 나타내었다.

[164] [표1]

	E_{barrier} 값(eV)	밴드 갭(eV)
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.15	8.9~10.1
LiB_3O_5	0.05	-
Al_2O_3	5.44	~8.8
AlF_3	0.34	~10.8
LiBO_2	0.45	-
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.15	8.9~10.1

[165] [표2]

	표면처리층 형성 물질	E_{barrier} 값(eV)	B 함량(LTO 1몰 대비 몰비)
실시예1	LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.30	0.005
실시예2	LiBO_2 , LiB_3O_5	0.25	0.005
비교예2	Al_2O_3	5.44	0.005
비교예3	AlF_3	0.34	0.005
비교예4	LiBO_2	0.45	0.005
비교예5	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.15	0.001
비교예 11	LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	0.40	0.005

[166] 실험결과, 실시예 1 및 2의 음극활물질에서의 표면처리층은 비교예 2 내지 5,

11의 표면처리층에 비해 현저히 낮은 E_{barrier} 값을 가졌으며, 이로부터 보다 우수한 리튬 이온 전도도를 가짐을 확인할 수 있다.

[167] [실험예 2: 음극활물질의 구조 관찰]

[168] 상기 실시예 1 및 비교예 2에서 제조한 음극활물질에 대하여 이온 밀링(ion milling)을 이용하여 가공한 후, 주사 전자 현미경(SEM)으로 관찰하였다. 그 결과를 도 4 및 도 5에 각각 나타내었다.

[169] 실험결과, 실시예 1에서 제조한 음극활물질의 경우, B 포함 표면처리층이 코어 표면 상에 균일하게 형성되어 있는 반면, 비교예 2에서 제조한 음극활물질의 경우 Al 포함 코팅층이 코어 표면상에 부분적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[170] [실험예 3: pH 적정 실험]

[171] 본 발명에 따른 표면처리층을 포함하는 음극활물질의 제조시, 표면처리층 내 포함되는 B의 함량에 따른 리튬 불순물 양의 변화를 알아보기 위해 pH 적정을 수행하였다.

[172] 상세하게는, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 1몰에 대해 표면처리층 내 포함되는 B의 몰비가 각각 0.005 및 0.01로 다양한 상기 실시예 1 및 3의 음극활물질 2g에 대해, pH meter(metrohm 794)를 이용하여 0.1M의 HCl을 0.02ml씩 적정하며 pH 변화를 기록하였다. 이때, 비교를 위하여 비교예 1, 5-8의 음극활물질에 대해서도 동일한 방법으로 수행하여 pH를 기록하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[173] 도 6은 실시예 1, 3 및 비교예 1, 5-8의 음극활물질 각각에 대해 리튬 불순물의 감소량을 비교한 그래프이다.

[174] 실험결과, 실시예 1, 3의 음극활물질은 pH가 9 내지 10으로 비교예 1, 5-8 대비 초기 pH가 작고, 또 종래 부산물에 의한 개형이 나타나지 않음을 확인할 수 있다.

[175] [실험예 4: 음극활물질의 전기화학적 특성 평가]

[176] 상기 실시예 1에서 제조한 음극활물질을 이용하여 제조한 코인 셀(Li 금속의 음극 사용)을 25°C에서 0.2C의 정전류(CC) 4.25V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.25V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전 전류가 0.05mAh가 될 때까지 1회째 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.2C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하여 1사이클째의 초기방전용량을 측정하였다. 이후 10C로 방전 조건을 달리하여 충/방전 용량, 충방전 효율 및 율 특성을 각각 평가하였다. 그 결과를 하기 표 3 및 도 7, 8에 나타내었다.

[177] [표3]

	제1충방전	제2충방전	
	초기방전용량 (mAh/g, 0.2C)	효율 (%)	10C/0.2C (%)
실시예 1	174	98.5	87.9
비교예 1	168	98.5	76.3

- [178] 실험결과, 붕소 함유 리튬 산화물의 표면처리층을 갖는 실시예 1의 음극활물질은, 표면처리층을 갖지 않는 리튬 티타늄 산화물의 음극활물질인 비교예 1에 비해 초기방전용량, 및 율특성 면에서 보다 우수한 효과를 나타내었다.
- [179] [실험예 5: 리튬 이차전지의 가스 발생량 측정]
- [180] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서의 음극활물질을 전해액에 함침 후, 80°C에서 1주일간 보관하여 발생한 가스 종류 및 가스량을 각각 측정하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC)의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다. 그 결과를 하기 도 9에 나타내었다.
- [181] 실험결과, 실시예 1의 음극활물질은 표면처리층을 갖지 않는 비교예 1의 음극활물질과 비교하여, H₂, CH₄의 경우 동등 수준의 가스발생량을 나타낸 반면, CO, CO₂ 및 C₂H₄의 경우 가스발생량이 현저히 감소되었다.
- [182] 한편, 상기 실시예 4 및 비교예 9, 10의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지 또한 상기와 동일한 방법으로 전해액에 함침 후, 80°C에서 1주일간 보관하여 발생한 가스 종류 및 가스량을 각각 측정하였다. 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [183] 실험결과, 실시예 4의 음극활물질은 붕소의 함량이 10배 내지 20배 적은 비교예 9, 10의 음극활물질과 비교하여, CH₄ 및 C₂H₄의 경우 동등 수준의 가스발생량을 나타낸 반면, H₂, CO, 및 CO₂의 경우 가스발생량이 현저히 감소되었다.
- [184] 이는 상기 비교예 9 및 10의 경우, 음극활물질 총 중량에 대하여 각각 B를 300 ppm 및 500 ppm 포함함으로써 음극활물질의 총 중량 대비 B의 함량이 적어, B를 포함하는 표면처리층의 형성에 따른 리튬 티타늄 산화물의 표면에서의 전해액 분해 방지 효과를 달성하지 못한 것으로 생각된다.
- [185] [실험예 6: 리튬 이차전지의 용량 회복을 평가]
- [186] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서의 음극활물질을 각각 포함하는 리튬 이차전지를 정전류 0.1C로 2.5V까지 충전한 후, 80°C에서 21일간 보관하고, 초기 방전 용량을 제외한 2회 및 3회 사이클제의 평균 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

[표4]

	용량 회복율(%)
실시예 1	95
비교예 1	88

- [188] 실험결과, 붕소 포함 리튬 산화물의 표면처리층을 갖는 실시예 1의 음극활물질은 비교예 1에 비해 현저히 우수한 용량 회복율을 나타내었다.

- [189] [실험예 7: 리튬 이차전지의 정상 용량 평가]
- [190] 상기 실시예 1 및 비교예 11에서의 음극활물질의 C-rate에 따른 정상 용량을 관찰하였고, 그 결과를 도 11에 나타내었다.
- [191] 도 11의 C-rate는 1C 조건에서 1시간 동안 충방전시킬 때 필요한 전류량을 나타내는 것으로, 전류량이 높아짐에 따라 저항 또한 높아져 결과적으로 정상 용량 또한 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.
- [192] 도 11을 참조하면, 실시예 1 및 비교예 11에서 제조된 리튬 이차전지의 0.2C에서 충방전시 용량을 기준으로, C-rate를 증가시킬수록 용량이 적어지며, 그 격차가 벌어져 20C에서 충방전시 실시예 1에서 제조한 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 경우 85% 이상의 용량을 나타내었고, 비교예 11에서 제조한 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 80% 미만의 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [193] 이는, 실시예 1의 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 경우, 보론 소스가 Li_2CO_3 , LiOH 등의 리튬 부산물과 400°C에서 반응하여 생성된 LiBO_2 및 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 을 포함하는 표면처리층의 E_{barrier} 값이 0.3 eV 정도로 조절되어, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 표면에서 Li 이온에 대한 전도도가 향상되어 출력 특성이 향상된 것이다. 반면, 비교예 11의 경우, 500°C에서 열처리하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 표면에 형성된 LiBO_2 및 LiB_4O_7 표면처리층의 Li 이온 이동에 대한 E_{barrier} 값이 높아짐으로써 Li 이온 전도도가 낮아져, 저항이 높아지기 때문에 높은 C-rate에서 용량 구현이 용이하지 않음을 확인할 수 있었다. 또한, 고온에서 열처리되기 때문에 붕소 함유 리튬 산화물의 재결정으로 인해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면 전체를 커버하기 어려워지며, 이에 따라 가스 발생량 또한 증가할 수 있다.

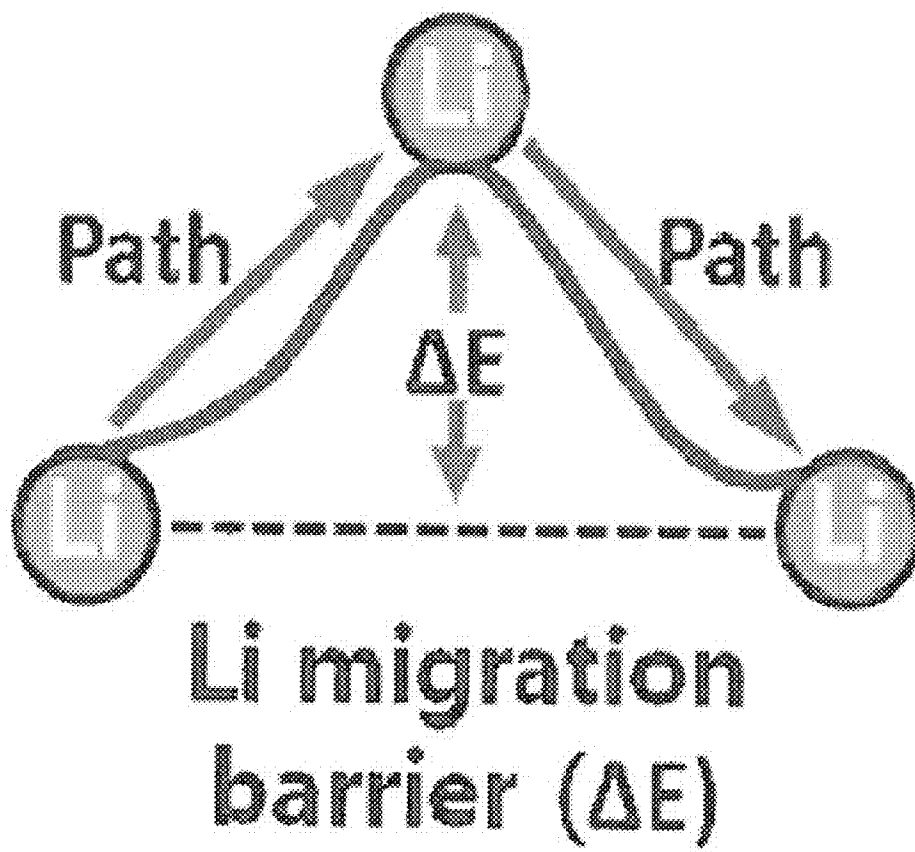
청구범위

- [청구항 1] 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면 상에 위치하는 표면처리층을 포함하고,
상기 표면처리층은 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 포함하며,
음극활물질 2g을 0.1M HCl을 이용하여 pH 5 이하로 적정시 적정량이 0.9 내지 1.5ml인 것인 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 표면처리층은 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 총 중량에 대하여 5000 내지 7000 ppm이 되도록 포함하는 것인 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 표면처리층은 리튬 이온 이동 에너지 장벽 값이 0.05eV 내지 0.3eV인 것인 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 붕소 함유 리튬 산화물은 밴드 갭 값이 8.5eV 내지 10.5eV인 것인 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 붕소 함유 리튬 산화물은 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , $\text{LiB}_8\text{O}_{13}$, $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$, Li_3BO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, 및 $\text{Li}_2\text{B}_6\text{O}_{10}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 표면처리층은 코어 전체 표면적에 대해 80면적% 이상 형성되는 것인 이차전지용 음극활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬 티타늄 산화물은 하기 화학식 2의 화합물을 포함하는 것인 이차전지용 음극활물질:
[화학식 2]
 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{M}_w\text{O}_{12-z}\text{A}_z$
상기 화학식 2에서,
 $0.5 \leq x \leq 4$, $1 \leq y \leq 5$, $0 \leq w \leq 0.17$, $0 \leq z \leq 0.17$ 이고,
M은 주기율표 상의 2족 내지 13족의 금속으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하며,
A는 -1가의 산화수를 가지는 비금속 원소이다.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 리튬 티타늄 산화물은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$, $\text{Li}_{2.67}\text{Ti}_{1.33}\text{O}_4$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}$

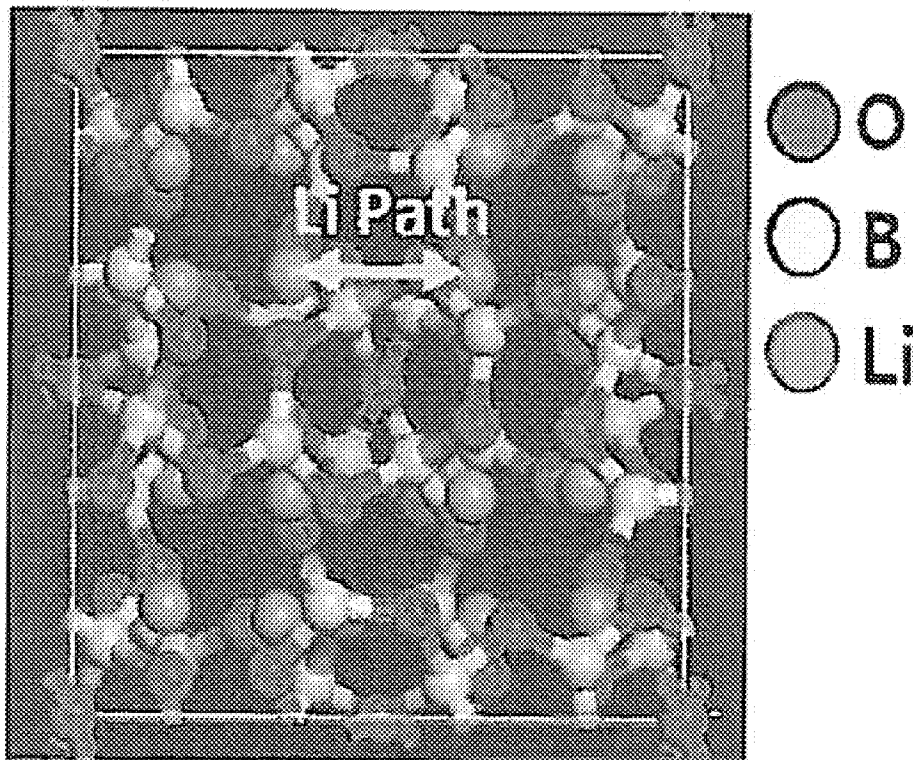
$\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ 및 $\text{Li}_{1.14}\text{Ti}_{1.71}\text{O}_4$ 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것인 이차전지용 음극활물질.

- [청구항 9] 리튬 티타늄 산화물을 포함하는 코어에 대해, 붕소 함유 리튬 산화물의 전구체를 표면처리한 후, 350°C 내지 450°C에서 열처리 하여, 코어의 표면에 붕소 함유 리튬 산화물을 리튬 티타늄 산화물 1몰에 대하여 붕소 함량이 0.002 내지 0.02의 몰비가 되도록 하는 양으로 포함하는 표면처리층을 형성하는 단계를 포함하는, 제1항에 따른 이차전지용 음극활물질의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 음극활물질을 포함하는 이차전지용 음극.
- [청구항 11] 제10항에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

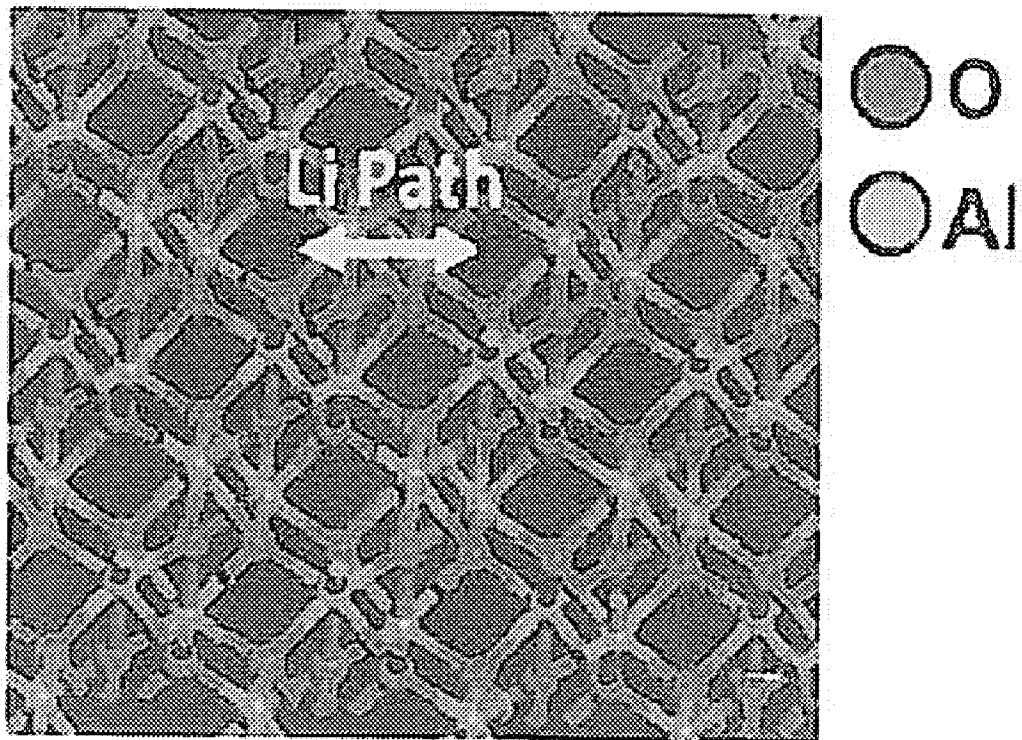
[도1]



[도2]



[도3]



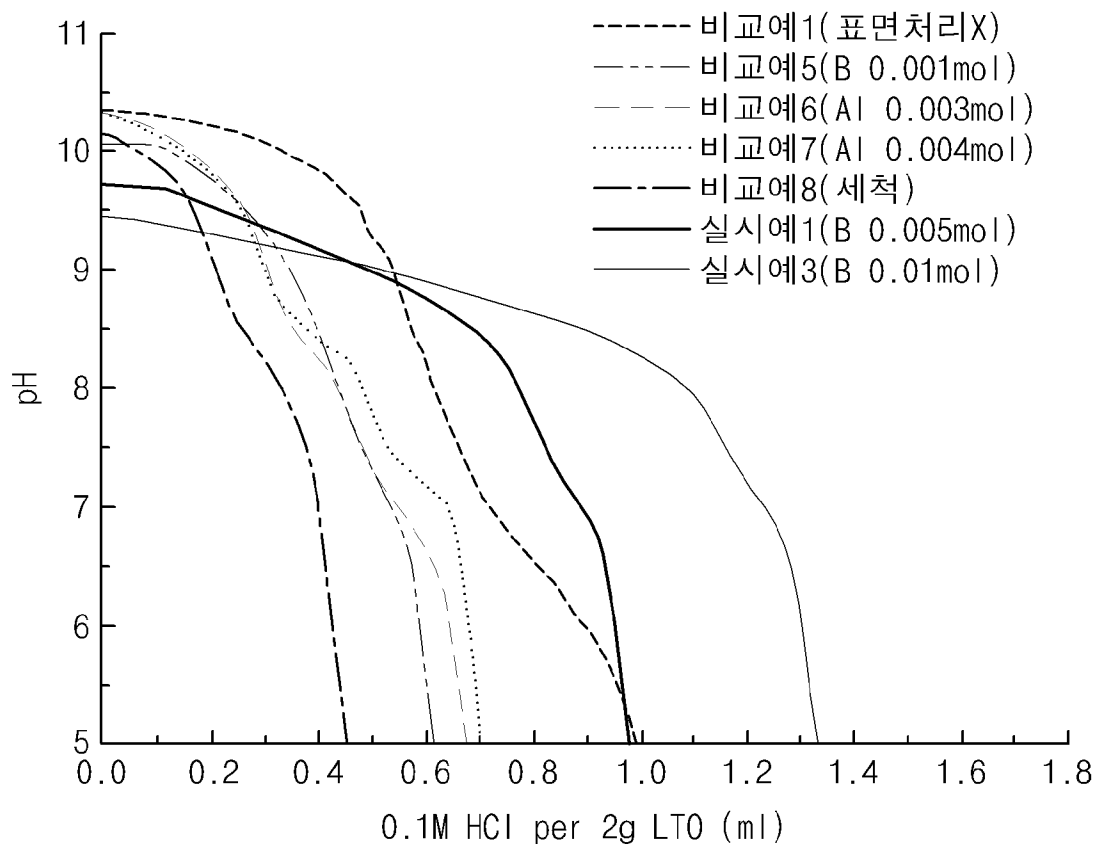
[도4]



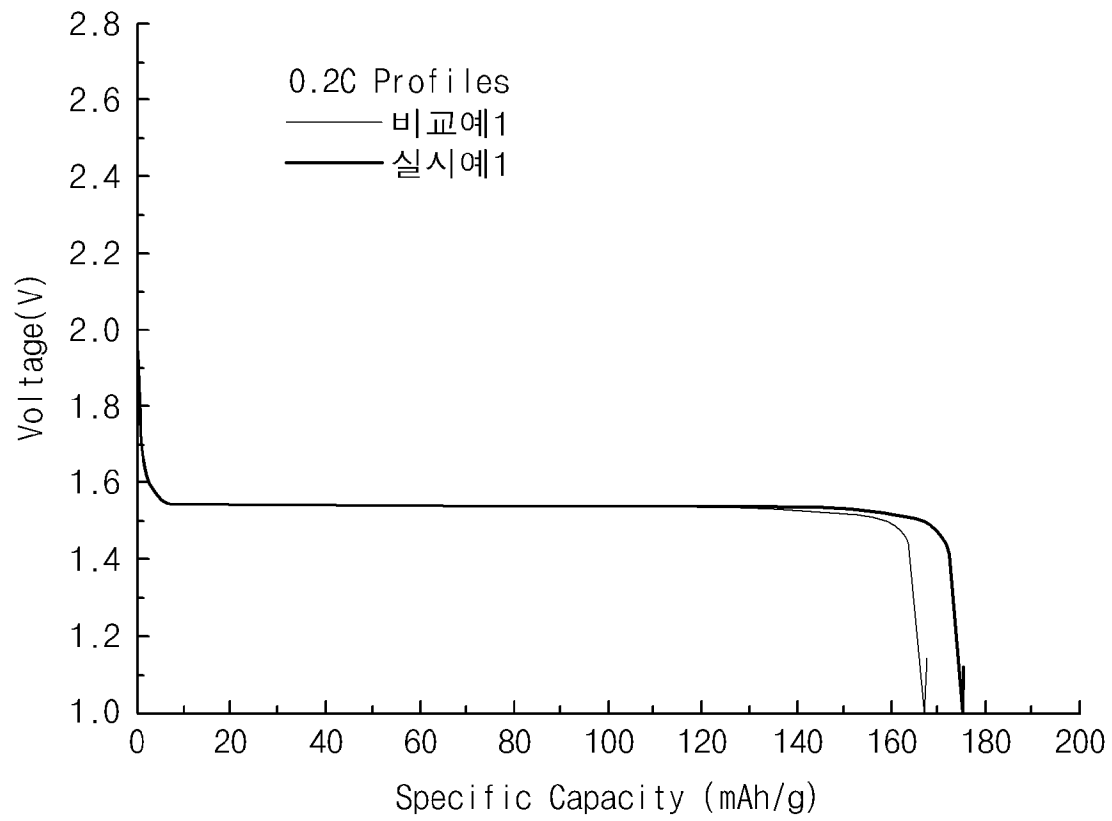
[도5]



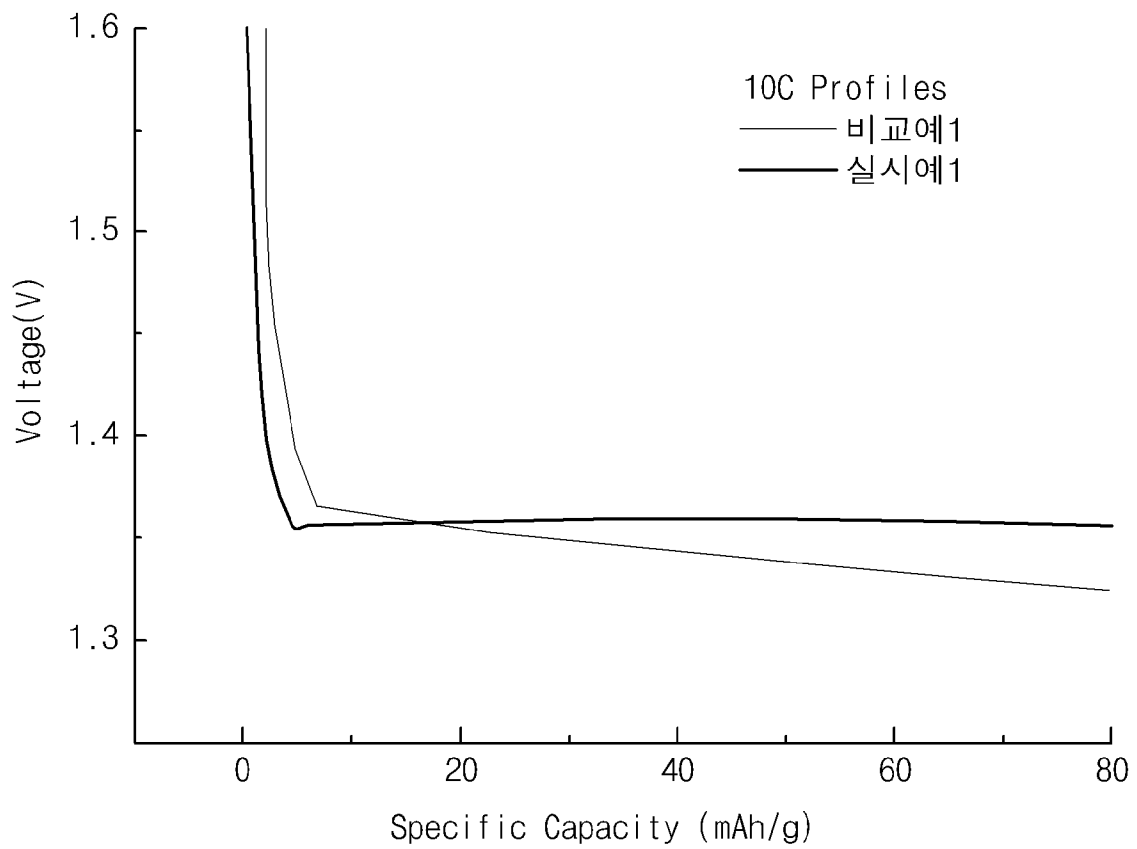
[도6]



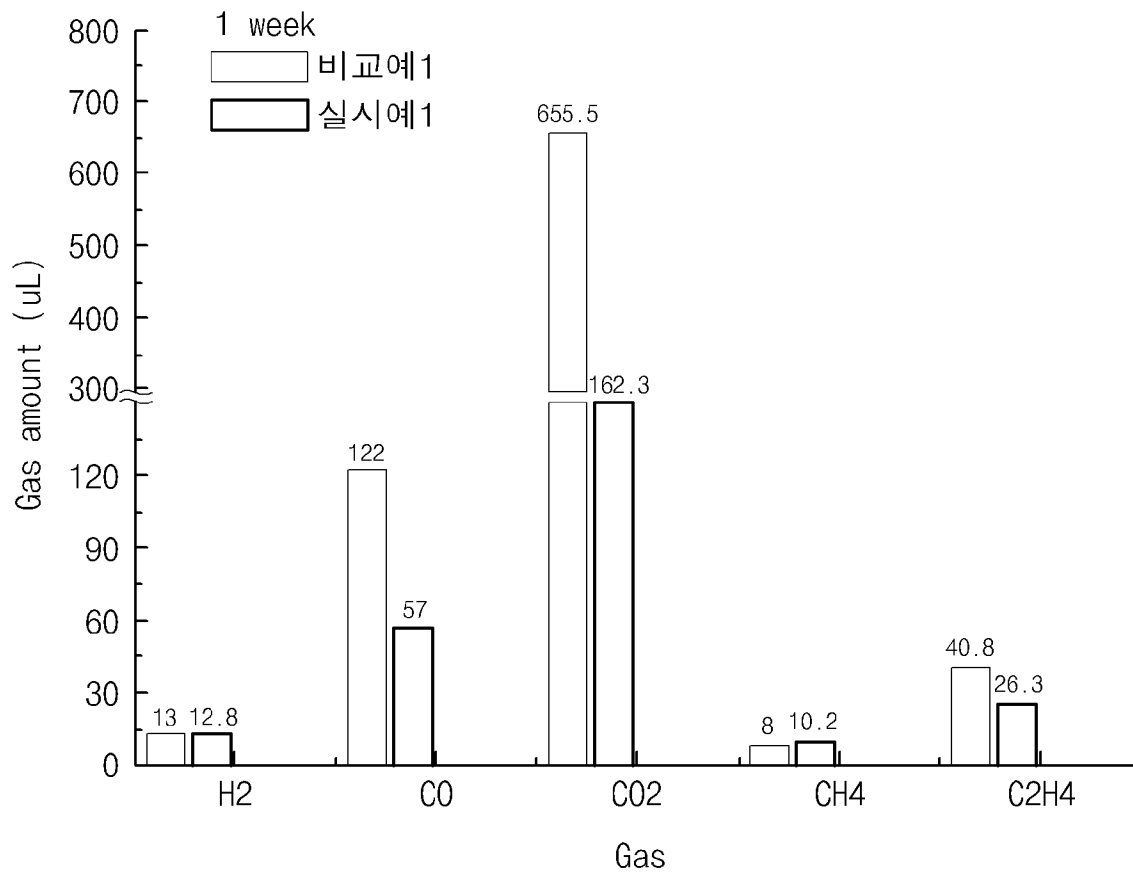
[도7]



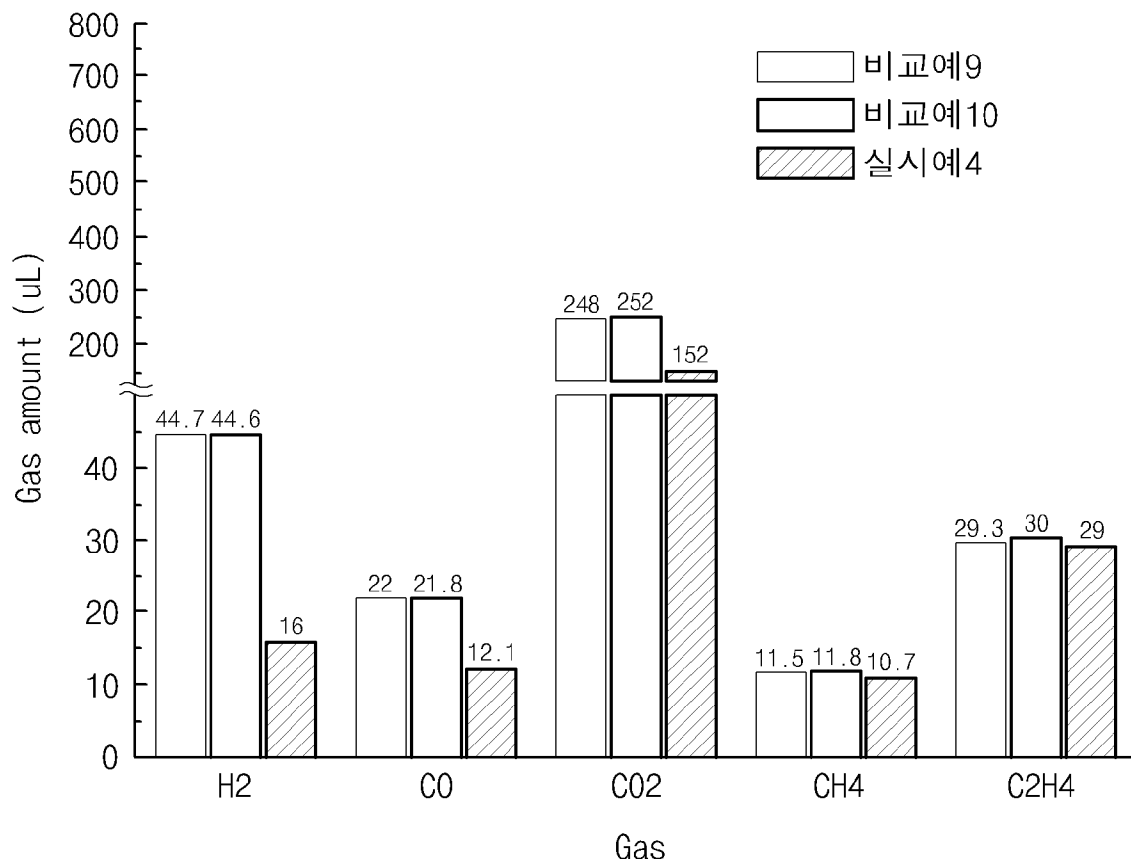
[도8]



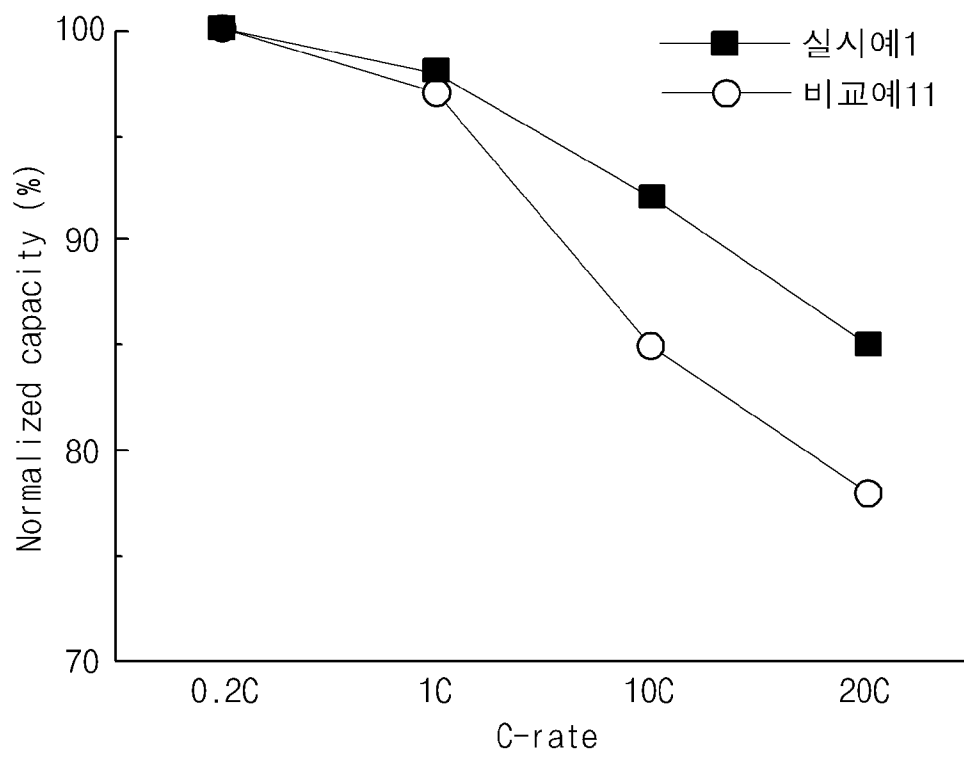
[도9]



[도10]



[도11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(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 4/36; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/058; C01D 15/00; C01D 15/02; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 4/131; H01M 10/0525

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: anode active material, lithium titanium oxide, core, surface processing layer, boron, lithium oxide, mole ratio, proper

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1140866 B1 (POSCO CHEMTECH. CO., LTD.) 03 May 2012 See claims 1, 7, 11, 13, 14.	1-11
A	KR 10-2011-0040478 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 April 2011 See claims 1, 2, 21, 24, 27, 28.	1-11
A	KR 10-2008-0112809 A (LG CHEM. LTD.) 26 December 2008 See claims 1, 4, 6.	1-11
A	KR 10-2001-0087559 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 21 September 2001 See claims 1-5, 13.	1-11
A	KR 10-2014-0098152 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 07 August 2014 See paragraphs [0022], [0024], [0044]; and claim 8.	1-11



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

"T" 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

10 JULY 2017 (10.07.2017)

Date of mailing of the international search report

10 JULY 2017 (10.07.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003088

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1140866 B1	03/05/2012	KR 10-2010-0119305 A	09/11/2010
KR 10-2011-0040478 A	20/04/2011	CN 102044670 A	04/05/2011
		EP 2323203 A1	18/05/2011
		JP 2011-086599 A	28/04/2011
		JP 5348018 B2	20/11/2013
		KR 10-1084077 B1	16/11/2011
		US 2011-0086271 A1	14/04/2011
		US 8790825 B2	29/07/2014
KR 10-2008-0112809 A	26/12/2008	KR 10-1023354 B1	18/03/2011
KR 10-2001-0087559 A	21/09/2001	JP 2001-256977 A	21/09/2001
		JP 4381584 B2	09/12/2009
		KR 10-0358805 B1	25/10/2002
		US 6355377 B1	12/03/2002
KR 10-2014-0098152 A	07/08/2014	CN 103988357 A	13/08/2014
		JP 5924552 B2	25/05/2016
		KR 10-1571990 B1	25/11/2015
		US 2014-0322579 A1	30/10/2014
		US 9559350 B2	31/01/2017
		WO 2013-076847 A1	30/05/2013

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 4/48; H01M 4/583; H01M 10/0567; H01M 10/05; H01M 10/058; C01D 15/00; C01D 15/02; H01M 4/04; H01M 4/58; H01M 4/485; H01M 4/131; H01M 10/0525

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: 음극활물질, 리튬 티타늄 산화물, 코어, 표면처리층, 붕소, 리튬 산화물, 몰비, 적정

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1140866 B1 ((주)포스코켄텍) 2012.05.03 청구항 1, 7, 11, 13, 14 참조.	1-11
A	KR 10-2011-0040478 A (삼성에스디아이 주식회사) 2011.04.20 청구항 1, 2, 21, 24, 27, 28 참조.	1-11
A	KR 10-2008-0112809 A (주식회사 엘지화학) 2008.12.26 청구항 1, 4, 6 참조.	1-11
A	KR 10-2001-0087559 A (삼성에스디아이 주식회사) 2001.09.21 청구항 1-5, 13 참조.	1-11
A	KR 10-2014-0098152 A (도요타지도샤가부시키키가이샤) 2014.08.07 단락 [0022], [0024], [0044]; 및 청구항 8 참조.	1-11

☐ 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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 07월 10일 (10.07.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 07월 10일 (10.07.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1140866 B1	2012/05/03	KR 10-2010-0119305 A	2010/11/09
KR 10-2011-0040478 A	2011/04/20	CN 102044670 A	2011/05/04
		EP 2323203 A1	2011/05/18
		JP 2011-086599 A	2011/04/28
		JP 5348018 B2	2013/11/20
		KR 10-1084077 B1	2011/11/16
		US 2011-0086271 A1	2011/04/14
		US 8790825 B2	2014/07/29
KR 10-2008-0112809 A	2008/12/26	KR 10-1023354 B1	2011/03/18
KR 10-2001-0087559 A	2001/09/21	JP 2001-256977 A	2001/09/21
		JP 4381584 B2	2009/12/09
		KR 10-0358805 B1	2002/10/25
		US 6355377 B1	2002/03/12
KR 10-2014-0098152 A	2014/08/07	CN 103988357 A	2014/08/13
		JP 5924552 B2	2016/05/25
		KR 10-1571990 B1	2015/11/25
		US 2014-0322579 A1	2014/10/30
		US 9559350 B2	2017/01/31
		WO 2013-076847 A1	2013/05/30