(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0084853
(43) 공개일자 2024년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0169618
(22) 출원일자 2022년12월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 천보
충청북도 충주시 주덕읍 중원산업로 312(당우리, 중원지방 산업단지)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
하성균
경기도 화성시 향남읍 상신하길로 35, 1805동 1707호
박일성
경기도 수원시 영통구 영통로200번길 20, 101동 501호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인리채

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 금속 산화물 입자 및 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 형성된 아크릴계 폴리머 코팅을 포함한다. 아크릴계 폴리머 코팅에 의해 리튬 금속 산화물 입자의 화학적 안정성이 향상되고, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되어, 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
(72) 발명자
이상율
충청북도 충주시 중앙탑면 원앙9길 15, 105동 902호
정성균
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
박찬현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 금속 산화물 입자; 및

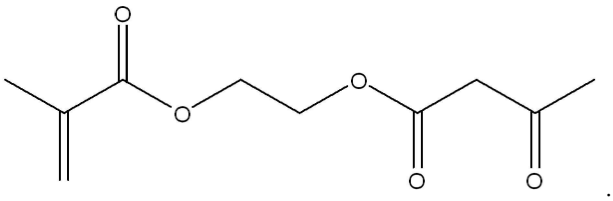
상기 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 형성된 아크릴계 폴리머 코팅을 포함하고,

상기 아크릴계 폴리머는 (A) 배위결합성 모노머로서, 아세토아세틸기 함유 (메트)아크릴계 모노머 및 카테콜기 함유 (메트)아크릴계 모노머 중 적어도 하나; (B) 공유결합성 모노머로서, 알콕시실릴기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 카르복실기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 포스폰산기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 및 설폰산기 함유 (메타)아크릴계 모노머 중 적어도 하나; (C) Li 이온 전도성 모노머로서, 에틸렌옥사이드기 함유 (메트)아크릴계 모노머; (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머로서, 4차 암모늄기 함유 (메트)아크릴계 모노머; 및 (E) 점착성 모노머로서 에틸헥실기 함유 (메트)아크릴계 모노머로 이루어지는 모노머군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하여 중합된 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 (A) 배위 결합성 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 모노머를 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

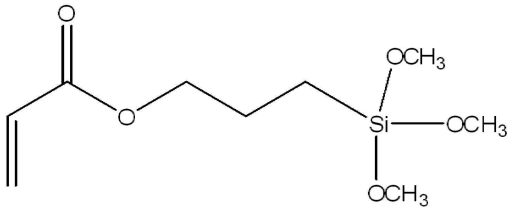
[화학식 1]



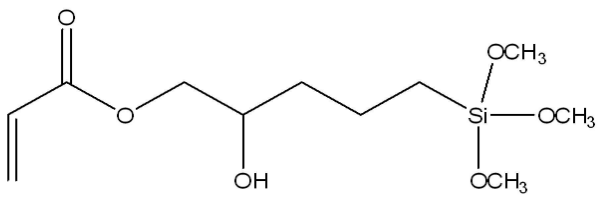
청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 (B) 공유결합성 모노머는 하기 화학식 2-1 내지 2-5로 표시되는 모노머를 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

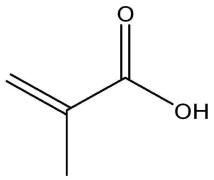
[화학식 2-1]



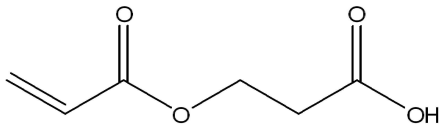
[화학식 2-2]



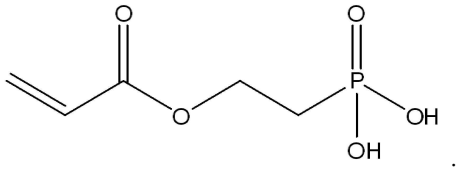
[화학식 2-3]



[화학식 2-4]



[화학식 2-5]

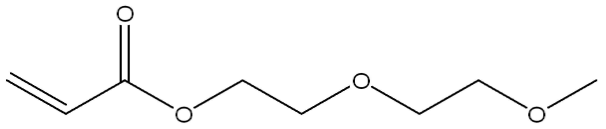


.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머는 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머를 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 3]

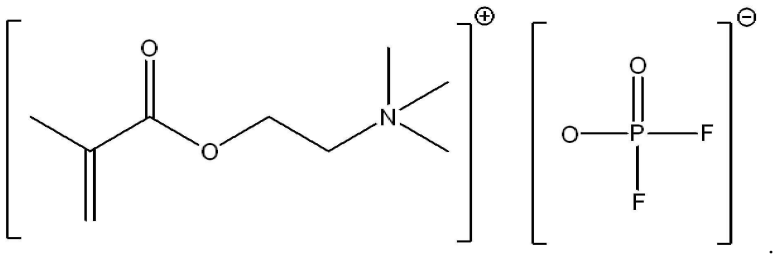


.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머는 하기 화학식 4로 표시되는 모노머를 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 4]

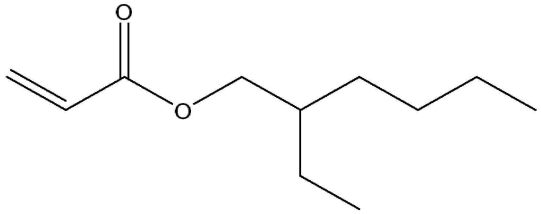


.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 (E) 점착성 모노머는 하기 화학식 5로 표시되는 모노머를 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[화학식 5]



청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머는 (A) 배위결합성 모노머, (C) Li 이온 전도성 모노머, (D) CEI 형성 모노머의 공중합체 및 (E) 점착성 모노머의 공중합체; 또는 (B) 공유결합성 모노머, (C) Li 이온 전도성 모노머, (D) CEI 형성 모노머의 공중합체 및 (E) 점착성 모노머의 공중합체를 포함하는 것인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 하기의 일반식 1 또는 일반식 2로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질:

[일반식 1]

$Li_xM_yO_2$

(일반식 1 중, $0.95<x<1.08$, $1.00\leq y\leq 4.00$이고, M은 Na, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, Ba 또는 Zr로부터 선택되는 1종 이상의 원소임)

[일반식 2]

$LiMPO_4$

(일반식 2 중, M은 Fe, Mn, Ni, Ti, 또는 V임).

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 1차 입자가 응집된 2차 입자이며, 상기 아크릴계 폴리머 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 1차 입자 표면의 적어도 일부를 코팅하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

리튬 금속 산화물 입자를 제조하는 단계; 및

상기 리튬 금속 산화물 입자를 아크릴계 폴리머와 혼합하여 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머의 첨가량은 상기 리튬 금속 산화물 입자 총 중량 대비 0.01 내지 20 중량%인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

청구항 1에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 대향하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 13

청구항 1에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 대향하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속을 포함하는 음극 활물질을 포함하고,

상기 고체 전해질은 황화물계 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 실시예들은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 리튬 금속 산화물계 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 정보 통신 및 디스플레이 산업의 발전에 따라, 캠코더, 휴대폰, 노트북PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기들의 동력원으로 널리 적용되고 있다. 또한, 최근에는 하이브리드 자동차와 같은 친환경 자동차의 동력원으로서도 이차 전지를 포함한 전지 팩이 개발 및 적용되고 있다.

[0004] 이차 전지로서 예를 들면, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 들 수 있으며, 이들 중 리튬 이차 전지가 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높으며, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 연구 개발이 진행되고 있다.

[0005] 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 분리막(세퍼레이터)를 포함하는 전극 조립체, 및 상기 전극 조립체를 함침시키는 전해질을 포함할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 상기 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 예를 들면, 파우치 형태의 외장재를 더 포함할 수 있다.

[0006] 또한, 전해액 대신 고체 전해질을 사용하는 전고체(ALL-SOLID-STATE) 전지가 있으며, 상기 전고체 전지에는 무기 고체 전해질(황화물계, 산화물계) 및 유기 고체 전해질(폴리머)이 포함될 수 있다.

[0007] 리튬 이차 전지의 양극용 활물질로서 리튬 금속 산화물이 사용될 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물의 예로서 니켈계 리튬 금속 산화물을 들 수 있다.

[0008] 리튬 이차전지의 응용 범위가 확대되면서 보다 긴 수명, 고 용량 및 동작 안정성이 요구되고 있다. 이에 따라, 보다 고용량을 제공할 수 있는 양극 활물질 개발이 진행되고 있다. 그러나, 고용량 제공이 가능한 양극 활물질이 사용되는 경우, 화학적 안정성, 기계적 안정성은 상대적으로 저하되어 이차 전지의 수명 특성은 열화될 수 있다.

[0009] 예를 들면, 양극 활물질 입자의 표면 상에 불순물 및 미반응 잔류물이 존재할 수 있다. 이 경우, 예를 들면 전

해질과 부반응을 통해 가스 발생, 폭발 등의 불량이 초래될 수 있다.

[0010] 예를 들면, 한국등록특허 제10-0548988호는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 개시하고 있으나, 충분한 수명 특성 및 안정성이 확보되기에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0548988호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 일 과제는 향상된 용량 및 수명 안정성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 일 과제는 향상된 용량 및 수명 안정성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

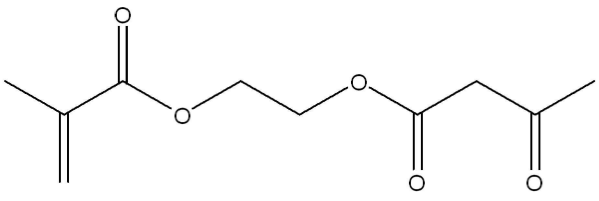
과제의 해결 수단

[0016] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 금속 산화물 입자, 및 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 형성된 아크릴계 폴리머 코팅을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 아크릴계 폴리머는 (A) 배위결합성 모노머로서, 아세토아세틸기 함유 (메트)아크릴계 모노머 및 카테콜기 함유 (메트)아크릴계 모노머 중 적어도 하나; (B) 공유결합성 모노머로서, 알콕시실릴기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 카르복실기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 포스폰산기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 및 설폰산기 함유 (메타)아크릴계 모노머 중 적어도 하나; (C) Li 이온 전도성 모노머로서, 에틸렌옥사이드기 함유 (메트)아크릴계 모노머; (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머로서, 4차 암모늄기 함유 (메트)아크릴계 모노머; 및 (E) 점착성 모노머로서 에틸헥실기 함유 (메트)아크릴계 모노머로 이루어지는 모노머군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하여 중합된 것일 수 있다.

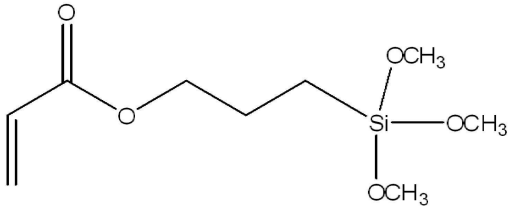
[0018] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (A) 배위 결합성 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] [화학식 1]

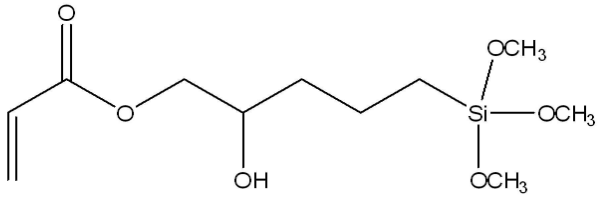
[0020] 

[0021] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (B) 공유결합성 모노머는 하기 화학식 2-1 내지 2-5로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

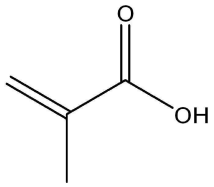
[0022] [화학식 2-1]

[0023] 

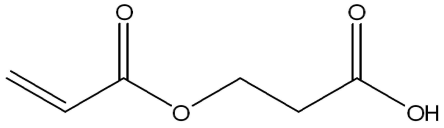
[0024] [화학식 2-2]

[0025] 

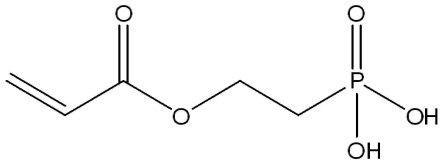
[0026] [화학식 2-3]

[0027] 

[0028] [화학식 2-4]

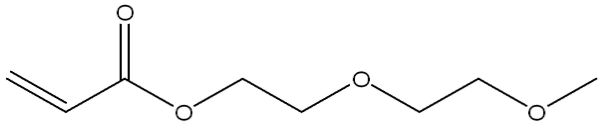
[0029] 

[0030] [화학식 2-5]

[0031] 

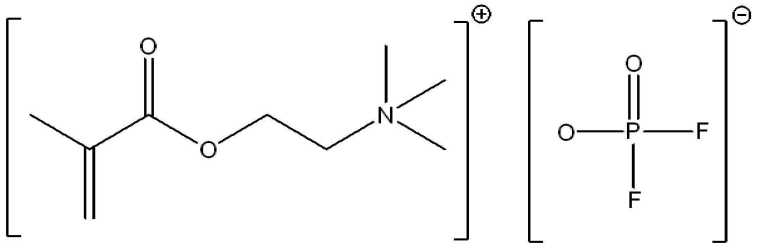
[0032] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머는 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] [화학식 3]

[0034] 

[0035] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머는 하기 화학식 4로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

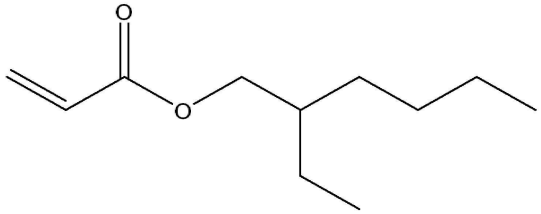
[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (E) 점착성 모노머는 하기 화학식 5로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

[0039] [화학식 5]



[0040]

[0041] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머는 (A) 배위결합성 모노머, (C) Li 이온 전도성 모노머, (D) CEI 형성 모노머의 공중합체 및 (E) 점착성 모노머의 공중합체; 또는 (B) 공유결합성 모노머, (C) Li 이온 전도성 모노머, (D) CEI 형성 모노머의 공중합체 및 (E) 점착성 모노머의 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[0042] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 하기의 일반식 1 또는 일반식 2로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0043] [일반식 1]

[0044] $Li_xM_yO_2$

[0045] (일반식 1 중, $0.95<x<1.08$, $1.00\leq y\leq 4.00$이고, M은 Na, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, Ba 또는 Zr로부터 선택되는 1종 이상의 원소임)

[0046] [일반식 2]

[0047] $LiMPO_4$

[0048] (일반식 2 중, M은 Fe, Mn, Ni, Ti, 또는 V임).

[0049] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 1차 입자가 응집된 2차 입자이며, 상기 아크릴계 폴리머 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 1차 입자 표면의 적어도 일부를 코팅할 수 있다.

[0050] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 있어서, 리튬 금속 산화물 입자를 제조한다. 상기 리튬 금속 산화물 입자를 아크릴계 폴리머와 혼합하여 코팅을 형성할 수 있다.

[0051] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머의 첨가량은 상기 리튬 금속 산화물 입자 총 중량 대비 0.01 내지 20중량%일 수 있다.

[0052] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 양극과 대향하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함할 수 있다.

[0053] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 양극과 대향하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질을 포함할 수 있다.

[0054] 일부 실시예들에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속을 포함하는 음극 활물질을 포함하고, 상기 고체 전해질은 황화물계 전해질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0056] 본 발명의 실시예들에 따르면, 아크릴계 폴리머 코팅을 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 형성하여, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 안정성을 유지하면서 전해액과의 부반응을 억제할 수 있다. 구체적으로, 상기 아크릴계 폴리머 코팅에 의해, 금속 이온 착체가 형성되거나 리튬 금속 산화물 입자의 표면과 공유 결합(O-Si, O-C, 또는 O-P 결합)이 형성될 수 있다. 또한, 양극 표면에 안정한 보호막인 CEI(Cathode electrolyte interphase)가 형성될 수 있다. 따라서, 아크릴계 폴리머 코팅으로 인해 양극 활물질의 구조 또는 결정 안정성이 증가될 수 있다. 또한, 상기 CEI에 존재하는 이온이 리튬의 이동을 원활히 하여 이온전도도가 증가될 수 있다.

[0057] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 아크릴계 폴리머 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자 및 아크릴계 폴리머를 혼합하는 공정을 통해 도입될 수 있다. 이에 따라, 아크릴계 폴리머 코팅이 형성되면서 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되고, 리튬이온 전도도가 높아져 저항이 감소되므로, 리튬 이차 전지의 방전용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0058] 예시적인 실시예들에 따르면, 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 아크릴계 폴리머 코팅이 형성된 양극 활물질은 전고체형 리튬 이차 전지의 제조에 사용될 수 있다. 이에 따라, 상기 CEI에 의해 황화물계 전해질의 산화가 방지되며, 물리적인 계면접촉이 증가되어 이온 전도도가 높아지므로, 전고체형 리튬 이차 전지의 용량 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0060] **<리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법>**

[0061] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질(이하, 양극 활물질로 약칭할 수 있다)은 리튬 금속 산화물 입자 및 상기 리튬 금속 산화물 입자의 표면 상에 형성된 아크릴계 폴리머 코팅을 포함할 수 있다.

[0062] 본 출원에 사용된 용어 "리튬 금속 산화물"은 리튬 및 리튬 외 적어도 1종의 금속을 포함하는 복합 산화물을 지칭한다. 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 하기의 일반식 1 또는 일반식 2로 표시될 수 있다.

[0063] [일반식 1]

[0064] $Li_xM_yO_2$

[0065] 상기 일반식 1 중, $0.95<x<1.08$, $1.00\leq y\leq 4.00$이고, M은 Na, Mg, Ca, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Ag, Zn, B, Al, Ga, C, Si, Sn, Ba 또는 Zr로부터 선택되는 1종 이상의 원소일 수 있다.

[0066] [일반식 2]

[0067] $LiMPO_4$

[0068] 상기 일반식 2 중, M은 Fe, Mn, Ni, Ti, 또는 V일 수 있다.

[0069] 니켈(Ni)은 리튬 이차 전지의 용량과 연관된 금속으로 제공될 수 있다. 예를 들면, 니켈의 함량이 높을수록 리튬 이차 전지의 용량 및 출력이 향상될 수 있다.

[0070] 니켈의 고함량에 따른 안정적 전기전도성 및 화학적 안정성 보완을 위해 M은 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함할 수 있다. 예를 들면, 코발트(Co)는 리튬 이차 전지의 전도성 또는 저항과 연관된 금속일 수 있다. 일 실시예에 있어서, M은 망간(Mn)을 포함하며, Mn은 리튬 이차 전지의 기계적, 전기적 안정성과 관련된 금속으로 제공될 수 있다.

[0071] 이에 따라, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 니켈-코발트-망간 계열 리튬 산화물을 포함하며, 용량, 출력, 저저항 및 수명 안정성이 함께 향상된 양극 활물질이 제공될 수 있다.

[0072] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 Ni, Co 및 Mn 외에 도핑을 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 도핑은 Al, Zr 및/또는 Ti을 함유할 수 있으며, 바람직하게는 Al, Zr 및 Ti을 모두 포함할 수 있다. 상기 도핑은 Al_2O_3, ZrO_2 및/또는 TiO_2와 같은 도핑용 금속 산화물로부터 유래할 수 있다. 도핑을 위한 상기 도핑용 금속 산화물의 첨가량은 상기 니켈-코발트-망간 계열 리튬 산화물의 총 중량 대비 약 0.5 내지 1중량%일

수 있다.

[0073] 상기 니켈-코발트-망간 계열 리튬 산화물에 있어서, 상기 도핑 원소의 함량은 Ni, Co, Mn 및 도핑 원소(예를 들면, Al, Zr 및/또는 Ti)의 총 몰수대비 약 0.1 내지 1몰%일 수 있으며, 바람직하게는 약 0.5 내지 1몰%일 수 있다. 상기 범위 내에서 상기 리튬 금속 산화물 입자의 활성의 지나친 저하 없이 화학적, 구조적 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0074] 일 실시예에 있어서, 상기 일반식 2로 표시되는 리튬 금속 산화물은 $LiFePO_4$일 수 있다.

[0075] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 1차 입자가 응집된 2차 입자일 수 있고, 상기 아크릴계 폴리머 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 1차 입자 표면의 적어도 일부를 코팅할 수 있다.

[0076] 본 출원에 사용된 용어 "아크릴계 폴리머 코팅"은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 표면에 대해 실질적으로 전체적으로 형성된 코팅층, 및 상기 리튬 금속 산화물 입자의 표면의 일부 영역에 형성된 코팅층을 포괄하는 의미로 사용된다.

[0077] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 표면에 부착된 유기 리간드 결합, 공유 결합(O-Si, O-C, O-P 결합)을 포함할 수도 있다.

[0078] 본 출원에 사용된 용어 "(메트)아크릴"은 아크릴 및 메타크릴의 총칭이다. 예를 들면, (메트)아크릴레이트는 메타크릴레이트 및 아크릴레이트를 포함하고, (메트)아크릴산은 아크릴산 및 메타크릴산을 포함한다.

[0079] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 아크릴계 폴리머는 (A) 배위결합성 모노머로서, 아세토아세틸기 함유 (메트)아크릴계 모노머 및 카테콜기 함유 (메트)아크릴계 모노머 중 적어도 하나; (B) 공유결합성 모노머로서, 알콕시실릴기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 카르복실기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 포스폰산기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 및 설폰산기 함유 (메타)아크릴계 모노머 중 적어도 하나; (C) Li 이온 전도성 모노머로서, 에틸렌옥사이드기 함유 (메트)아크릴계 모노머; (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머로서, 4차 암모늄기 함유 (메트)아크릴계 모노머; 및 (E) 점착성 모노머로서 에틸헥실기 함유 (메트)아크릴계 모노머로 이루어지는 모노머군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하여 중합된 것일 수 있다.

[0080] 상기 (A) 배위 결합성 모노머는 아세토아세틸기 또는 카테콜기와 같은 킬레이트 관능기를 갖고 있다. 상기 킬레이트 관능기는 리튬 금속 산화물 입자 표면의 금속과 리간드 결합을 하여 유기-금속 착체를 형성하고, 아크릴계 폴리머를 리튬 금속 산화물 입자 표면에 고정시킬 수 있다.

[0081] 상기 아세토아세틸기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, 2-(메타크릴로일옥시)에틸 3-옥소부타노에이트 및 2-(아크릴로일옥시)에틸 3-옥소부타노에이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0082] 상기 카테콜기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, 2-(3,4-디히드록시페녹시)에틸 메타크릴레이트 및 2-(3,4-디히드록시페녹시)에틸 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0083] 상기 (A) 배위 결합성 모노머는, 상기 아크릴계 폴리머 100중량부에 대해, 15중량부 이상 30중량부 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 리튬 이차 전지의 용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0084] 상기 (B) 공유결합성 모노머는 리튬 금속 산화물 입자 표면에 존재하는 히드록시기와 상호 작용할 수 있는 알콕시실릴기 또는 산성 관능기를 갖고 있다. 알콕시실릴기가 가수분해되어 형성된 실라놀기 및 상기 산성 관능기는 리튬 금속 산화물 입자 표면에 존재하는 히드록시기와 탈수 반응을 진행하여, 공유 결합(O-Si, O-C, 또는 O-P 결합)을 형성한다. 상기 산성 관능기로는 카르복실기, 포스폰산기, 및 설폰산기를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0085] 상기 알콕시실릴기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트, 2-히드록시-5-(트리메톡시실릴)펜틸 아크릴레이트 및 3-(트리메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0086] 상기 카르복실기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, 아크릴산, 메타크릴산, 3-(아크릴로일옥시)프로판산, 및 3-(메타크릴로일옥시)프로판산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0087] 상기 포스폰산기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, (2-(아크릴로일옥시)에틸)포스폰산, (2-(메타크릴로일옥시)에틸)포스폰산, (아크릴옥시)메틸포스폰산, 및 (메타크릴옥시)메틸포스폰산으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0088] 상기 설폰산기 함유 (메타)아크릴계 모노머로는, (2-(아크릴로일옥시)에틸)설폰산, (2-(메타크릴로일옥시)에틸)설폰산, 3-설포프로필메타크릴레이트, 및 3-설포프로필아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0089] 상기 (B) 공유결합성 모노머는, 상기 아크릴계 폴리머 100중량부에 대해, 15중량부 이상 30중량부 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 리튬 이차 전지의 용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0090] 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머는 이온 전도성 모노머로서, 이온 전도성이 높고 전기 전도성이 낮다. 따라서, 양극 및 전해질 사이에서 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있으면서도, 전자의 이동은 방지하여 전해질의 산화 분해 반응을 억제할 수 있다. 상기 (C) 모노머의 예로서, 에틸렌옥사이드기를 함유하는 (메트)아크릴계 모노머를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

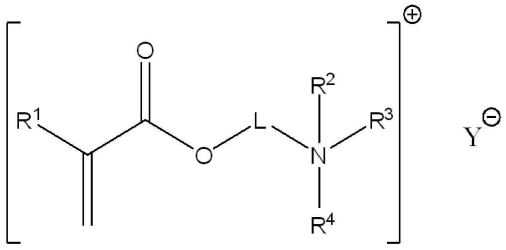
[0091] 상기 에틸렌옥사이드기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, 2-(2-메톡시에톡시)에틸 아크릴레이트 및 2-(2-메톡시에톡시)에틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0092] 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머는, 상기 아크릴계 폴리머 100중량부에 대해, 15중량부 이상 30중량부 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 리튬 이차 전지의 용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0093] 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머는 양이온성 작용기를 포함하고 있어 양전하를 띨 수 있고, 정전기적 인력에 의해 음이온과 연결될 수 있다. 예를 들면, 양이온성 작용기의 일 예인 양전하를 띠는 4차 암모늄기는 CEI(Cathode electrolyte interphase)를 형성할 수 있는 불소 함유 포스페이트 음이온 또는 보레이트 음이온과 결합할 수 있다. 따라서, 리튬 이차 전지의 작동 중, 양극 표면의 결함점이나 활성화점에 CEI를 형성함으로써, 전해질과 양극 활물질 간의 부반응을 방지할 수 있다.

[0094] 상기 CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머로는 하기 구조식 1로 표시되는 모노머가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0095] [구조식 1]

[0096] 

[0097] 구조식 1 중, R^1은 수소 또는 메틸기이고, R^2, R^3, 및 R^4는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기이며, L은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기이고, Y^-는 불소 함유 포스페이트 음이온 또는 보레이트 음이온일 수 있다.

[0098] 상기 불소 함유 포스페이트 음이온은 디플루오로포스페이트 음이온, 디플루오로비스(옥살라토)포스페이트 음이온, 및 테트라플루오로(옥살라토)포스페이트 음이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0099] 상기 보레이트 음이온은 테트라플루오로보레이트 음이온, 비스(옥살라토)보레이트 음이온, 디플루오로(옥살라토)보레이트 음이온, 비스(2-메틸-2-플루오로-말로네이토)보레이트 음이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0100] 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머는, 상기 아크릴계 폴리머 100중량부에 대해, 20중량부 이상 50중량부 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 리튬 이차 전지의 용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0101] 상기 (E) 점착성 모노머는 분자량이 작고, 유리전이온도(Tg)가 낮아 아크릴계 폴리머의 점착성을 증가시킬 수 있다. 이에 따라, 리튬 금속 산화물 입자에 아크릴계 폴리머를 코팅하는 것이 보다 원활히 진행될 수 있다. 상기 (E) 모노머의 예로서, 에틸헥실기 함유 (메트)아크릴계 모노머, 부틸기 함유 (메트)아크릴계 모노머를 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

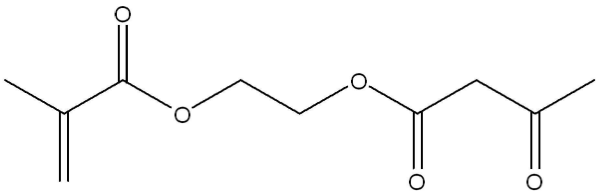
[0102] 상기 에틸헥실기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 3-에틸헥실 아크릴레이트, 4-에틸헥실 아크릴레이트 및 5-에틸헥실 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0103] 상기 부틸기 함유 (메트)아크릴계 모노머로는, N-부틸 아크릴레이트, N-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트 및 tert-부틸 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[0104] 상기 (E) 점착성 모노머는, 상기 아크릴계 폴리머 100중량부에 대해, 30중량부 이상 50중량부 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위 내에서, 리튬 이차 전지의 용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0106] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (A) 배위 결합성 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

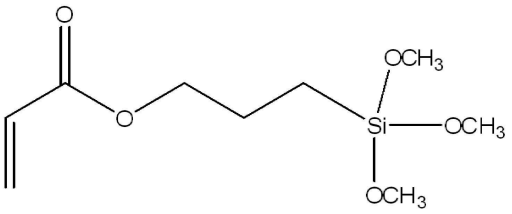
[0107] [화학식 1]

[0108] 

[0109] (2-(메타크릴로일옥시)에틸 3-옥소부타노에이트)

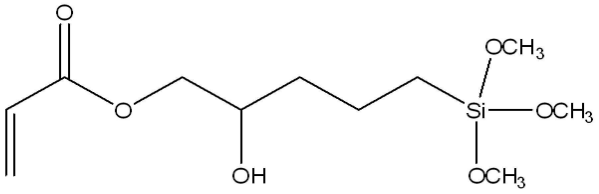
[0110] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (B) 공유결합성 모노머는 하기 화학식 2-1 내지 2-5로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

[0111] [화학식 2-1]

[0112] 

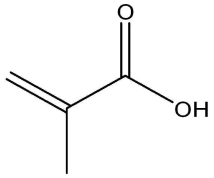
[0113] (3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트)

[0114] [화학식 2-2]

[0115] 

[0116] (2-히드록시-5-(트리메톡시실릴)펜틸 아크릴레이트)

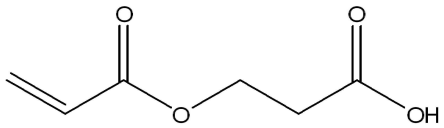
[0117] [화학식 2-3]



[0118]

[0119] (메타크릴산)

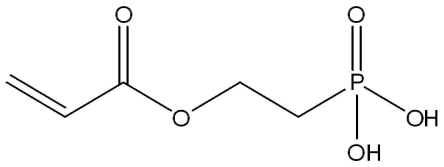
[0120] [화학식 2-4]



[0121]

[0122] (3-(아크릴로일옥시)프로판산)

[0123] [화학식 2-5]

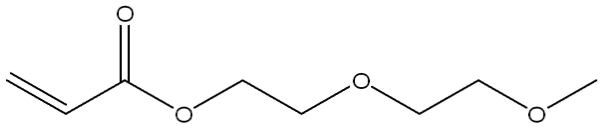


[0124]

[0125] (2-(아크릴로일옥시)에틸)포스폰산)

[0126] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머는 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

[0127] [화학식 3]

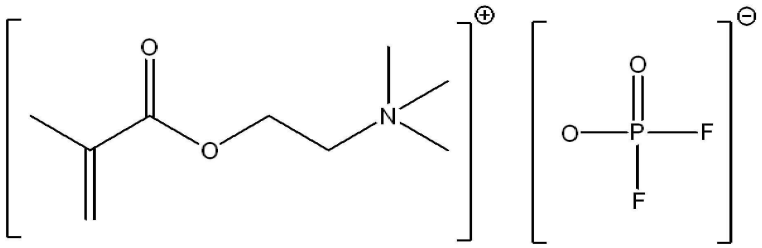


[0128]

[0129] (2-(2-메톡시에톡시)에틸 아크릴레이트)

[0130] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머는 하기 화학식 4로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

[0131] [화학식 4]

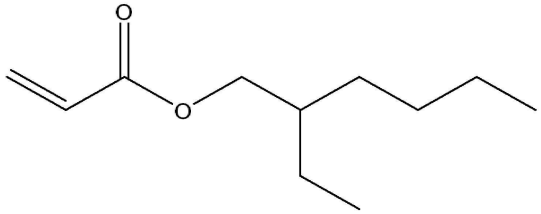


[0132]

[0133] (2-(메타크릴로일옥시)-N,N,N-트리메틸에탄아미늄 디플루오로포스페이트)

[0134] 일부 실시예들에 있어서, 상기 (E) 점착성 모노머는 하기 화학식 5로 표시되는 모노머를 포함하는 것일 수 있다.

[0135] [화학식 5]



[0136]

[0137] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머는 (A) 배위결합성 모노머 및 (B) 공유결합성 모노머의 공중합체; (B) 공유결합성 모노머 및 (D) CEI 형성 모노머의 공중합체; 또는 (A) 배위결합성 모노머, (B) 공유결합성 모노머, (C) Li 이온 전도성 모노머, (D) CEI 형성 모노머, 및 (E) 점착성 모노머의 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[0138] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머는 (A) 배위결합성 모노머, (C) Li 이온 전도성 모노머, (D) CEI 형성 모노머의 공중합체 및 (E) 점착성 모노머의 공중합체; 또는 (B) 공유결합성 모노머, (C) Li 이온 전도성 모노머, (D) CEI 형성 모노머의 공중합체 및 (E) 점착성 모노머의 공중합체를 포함하는 것일 수 있다.

[0139] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머는 상기 (A) 배위결합성 모노머를 15 중량부 이상 30 중량부 이하, 상기 (B) 공유결합성 모노머를 15 중량부 이상 30 중량부 이하, 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머를 15 중량부 이상 30 중량부 이하, 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머를 20 중량부 이상 50 중량부 이하, 및 상기 (E) 점착성 모노머를 30 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하여 중합된 것일 수 있다.

[0140] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머는 상기 (A) 배위결합성 모노머를 15 중량부 이상 30 중량부 이하, 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머를 15 중량부 이상 30 중량부 이하, 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머를 20 중량부 이상 50 중량부 이하, 및 상기 (E) 점착성 모노머를 30 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하여 중합된 것일 수 있다.

[0141] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머는 상기 (B) 공유결합성 모노머를 15 중량부 이상 30 중량부 이하, 상기 (C) Li 이온 전도성 모노머를 15 중량부 이상 30 중량부 이하, 상기 (D) CEI(Cathode electrolyte interphase) 형성 모노머를 20 중량부 이상 50 중량부 이하, 및 상기 (E) 점착성 모노머를 30 중량부 이상 50 중량부 이하로 포함하여 중합된 것일 수 있다.

[0142] 상술한 상기 아크릴계 폴리머는 점착성이 높아 코팅이 효율적으로 수행될 수 있고, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 표면에서 리간드 결합 또는 공유 결합을 형성할 수 있으므로, 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면에 노출된 금속 이온과 보다 많은 결합, 안정적 결합을 형성할 수 있다.

[0143] 또한, 양극 표면에 안정한 보호막인 CEI(Cathode electrolyte interphase)을 형성함으로써, 양극 및 전해질 사이에서 리튬 이온은 이동할 수 있으면서도, 전자의 이동은 방지하여 전해질의 분해를 최소화할 수 있다.

[0144] 따라서, 알루미나(Al_2O_3)가 첨가되는 경우에 비해 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면을 효과적으로 보호할 수 있으며, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되고, 리튬이온 전도도가 높아져 저항이 감소되므로, 리튬 이차 전지의 방전용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0145] 이하에서는, 상기 양극 활물질의 제조 방법에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0146] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 리튬 전구체 및 다른 금속 전구체(예를 들면, 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체 등)를 반응시켜 제조할 수 있다. 상기 리튬 전구체 및 다른 금속 전구체는 각각 리튬 및 다른 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 공침법과 같은 침전 반응을 통해 용액 내 상기 리튬 전구체 및 다른 금속 전구체를 반응시켜 예비 리튬 금속 산화물을 수득할 수 있다.

[0147] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 전구체와 니켈-코발트-망간 전구체(예를 들면, 니켈-코발트-망간 수산화물)가 함께 사용될 수 있다.

[0148] 상기 다른 금속 전구체는 도핑 형성을 고려하여, 상기 니켈 전구체, 코발트 전구체 및 망간 전구체 외에 Al, Zr 및/또는 Ti 전구체를 포함할 수도 있다.

[0149] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자 제조 이후, 소성 공정을 더 수행할 수 있다. 예를 들면,

상기 소성 공정은 약 600 내지 1000℃의 온도에서 수행할 수 있다. 상기 소성 공정에 의해 상기 리튬 금속 산화물 입자가 안정화될 수 있으며, 도핑 원소가 고정될 수 있다.

[0150] 일부 실시예들에 있어서, 제조된 상기 리튬 금속 산화물 입자를 Al_2O_3, ZrO_2 및/또는 TiO_2와 같은 도핑용 금속 산화물과 혼합한 후, 추가 열처리를 통해 도핑을 형성할 수도 있다.

[0151] 상술한 전구체 반응을 통해 합성된 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 미반응된 전구체들이 잔류 또는 석출될 수 있다. 또한, 합성 과정에서의 불순물 및 용액 분자들이 상기 리튬 금속 산화물 입자 상에 잔류할 수 있다.

[0152] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 수율 향상 또는 합성 공정 안정성을 위해 상기 리튬 전구체를 과량으로 사용할 수 있다. 이 경우, 상기 예비 리튬 금속 산화물의 표면 상에는 리튬 수산화물(LiOH) 및 리튬 카보네이트(Li_2CO_3)를 포함하는 리튬염 불순물이 잔류할 수 있다.

[0153] 예시적인 실시예들에 따르면, 제조된 상기 리튬 금속 산화물 입자를 상술한 아크릴계 폴리머를 혼합하여 아크릴계 폴리머 코팅을 형성할 수 있다.

[0154] 구체적으로, 상기 아크릴계 폴리머를 용매에 용해시키고, 혼합 용액에 상기 리튬 금속 산화물 입자를 분산시킨 후에, 상기 용매를 제거한다. 이에 의해, 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 아크릴계 폴리머 코팅을 형성할 수 있다.

[0155] 상기 용매는 알코올, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥산, 사염화탄소, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세트아마이드, 디메틸술폭사이드 및 N-메틸피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다

[0156] 일부 실시예들에 있어서, 상기 아크릴계 폴리머의 첨가량은 상기 리튬 금속 산화물 입자 총 중량 대비 0.01 내지 20중량%일 수 있다. 상기 범위 내에서 양극 활물질에 포함된 금속의 활성을 지나치게 저해하지 않으면서, 충분한 코팅 또는 패시베이션 효과를 획득할 수 있다.

[0157] 바람직하게는, 상기 아크릴계 폴리머의 첨가량은 상기 리튬 금속 산화물 입자 총 중량 대비 0.1 내지 18중량%, 0.2 내지 15중량%, 0.3 내지 12중량%, 0.4 내지 10중량%일 수 있다.

[0159] **<리튬 이차 전지>**

[0160] 예시적인 실시예들에 따르면, 리튬 이차 전지는 상술한 아크릴계 폴리머 코팅이 형성된 리튬 금속 산화물 입자를 포함하는 양극 및 음극을 포함할 수 있다.

[0161] 상기 양극은 상기 리튬 금속 산화물 입자를 포함하는 양극 활물질을 양극 집전체에 도포하여 형성한 양극 활물질 층을 포함할 수 있다.

[0162] 예를 들면, 상기 리튬 금속 산화물 입자를 용매 내에서 바인더, 도전재 및/또는 분산재 등과 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 슬러리를 상기 양극 집전체에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[0163] 상기 양극 집전체는 예를 들면, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다.

[0164] 상기 바인더는, 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더, 또는 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 포함할 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.

[0165] 예를 들면, 양극 형성용 바인더로서 PVDF(polyvinylidenefluoride) 계열 바인더를 사용할 수 있다. 이 경우, 양극 활물질 층 형성을 위한 바인더의 양을 감소시키고 상대적으로 양극 활물질의 양을 증가시킬 수 있으며, 이에 따라 이차 전지의 출력, 용량을 향상시킬 수 있다.

[0166] 상기 도전재는 활물질 입자들 사이의 전자 이동을 촉진하기 위해 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등과 같은 탄소계열 도전재 및/또는 주석, 산화주석, 산화티타늄,

$LaSrCoO_3$, $LaSrMnO_3$와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질 등을 포함하는 금속 계열 도전재를 포함할 수 있다.

[0167] 상기 음극은 음극 집전체 및 음극 활물질을 음극 집전체에 코팅하여 형성된 음극 활물질 층을 포함할 수 있다.

[0168] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는, 당 분야에서 공지된 것이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들면 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등의 탄소 계열 재료; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소 또는 주석 등이 사용될 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로서 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(mesocarbon microbead: MCMB), 메조페이스피치계 탄소섬유(mesophase pitch-based carbon fiber: MPCF) 등을 들 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로서 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등과 같은 흑연계 탄소를 들 수 있다. 상기 리튬 합금에 포함되는 원소로서 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨 또는 인듐 등을 들 수 있다.

[0169] 상기 음극 집전체는 예를 들면, 금, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 구리 또는 구리 합금을 포함할 수 있다.

[0170] 일부 실시예들에 있어서, 상기 음극 활물질을 용매 내에서 바인더, 도전재 및/또는 분산재 등과 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 슬러리를 상기 음극 집전체에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 상기 음극을 제조할 수 있다.

[0171] 상기 바인더 및 도전재로서 상술한 물질들과 실질적으로 동일하거나 유사한 물질들이 사용될 수 있다. 일부 실시예들에 있어서, 음극 형성을 위한 바인더는 예를 들면, 탄소 계열 활물질과의 정합성을 위해 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 포함할 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.

[0172] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 양극 및 음극 사이에는 상기 분리막이 개재될 수 있다. 상기 분리막은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다. 상기 분리막은 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 형성된 부직포를 포함할 수도 있다.

[0173] 일부 실시예들에 있어서, 상기 양극, 음극 및 분리막에 의해 전극 셀이 정의되며, 복수의 상기 전극 셀들이 적층되어 예를 들면, 젤리 롤(jelly roll) 형태의 전극 조립체가 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막의 권취(winding), 적층(lamination), 접음(folding) 등을 통해 상기 전극 조립체를 형성할 수 있다.

[0174] 상기 전극 조립체가 외장 케이스 내에 전해질과 함께 수용되어 리튬 이차 전지가 정의될 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 전해질로서 비수 전해액을 사용할 수 있다.

[0175] 비수 전해액은 전해질인 리튬염과 유기 용매를 포함하며, 상기 리튬염은 예를 들면 Li^+X^-로 표현되며 상기 리튬염의 음이온(X^-)으로서 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 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 등을 예시할 수 있다.

[0176] 상기 유기 용매로서 예를 들면, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.

[0177] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는 전고체형 리튬 이차 전지일 수 있다. 구체적으로, 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질에 의해 전극 셀이 정의되며, 복수의 상기 전극 셀들이 적층되어 전극 조립체가 형성될 수 있다. 예를 들면, 권취(winding), 적층(lamination), 접음(folding) 등을 통해 상기 전극 조립체를 형성할 수 있다.

[0178] 예시적인 실시예들에 따르면, 리튬 이차 전지는 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극, 상기 양극과 대향하는 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 고체 전해질을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 음극은 리튬 금속을 포

함하는 음극 활물질을 포함할 수 있고, 상기 고체 전해질은 황화물계 전해질을 포함할 수 있다.

[0179] 일부 실시예들에 있어서, 상기 고체 전해질로서 황화물계 전해질 또는 산화물계 전해질을 사용할 수 있고, 바람직하게는 황화물계 전해질을 사용할 수 있다.

[0180] 상기 황화물계 전해질은 LPS계 고체 전해질, LGPS계 고체 전해질 또는 LSiPSCl계 고체 전해질일 수 있다. 예를 들면, Li_2S-P_2S_5, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{10}SnP_2S_{12}$, $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$, $Li_{10}(Si_{0.5}Ge_{0.5})P_2S_{12}$, $Li_{10}(Ge_{0.5}Sn_{0.5})P_2S_{12}$, $Li_{10}(Si_{0.5}Sn_{0.5})P_2S_{12}$, $Li_{10}GeP_2S_{11.7}O_{0.3}$, $Li_{9.6}P_3S_{12}$, $Li_9P_3S_9O_3$, $Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S_{12}$, $Li_{10.35}Si_{1.35}P_{1.65}S_{12}$, $Li_{9.81}Sn_{0.81}P_{2.19}S_{12}$, $Li_{9.42}Si_{1.02}P_{2.1}S_{9.96}O_{2.04}$ 등이 사용될 수 있다.

[0181] 상기 산화물계 전해질은 LLTO계 고체 전해질, LATP계 고체 전해질, 또는 LAGP계 고체 전해질일 수 있다. 예를 들면, $Li_6La_2CaTa_2O_{12}$, $Li_6La_2ANb_2O_{12}$(A는 Ca 또는 Sr), $Li_2Nd_3TeSbO_{12}$, $Li_3BO_{2.5}N_{0.5}$, Li_9SiAlO_8, $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$, $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 등이 사용될 수 있다.

[0182] 각 전극 셀에 속한 양극 집전체 및 음극 집전체로부터 각각 전극 탭이 형성되어 상기 외장 케이스의 일 측부까지 연장될 수 있다. 상기 전극 탭들은 상기 외장 케이스의 상기 일측부와 함께 융착되어 상기 외장 케이스의 외부로 연장 또는 노출된 전극 리드를 형성할 수 있다.

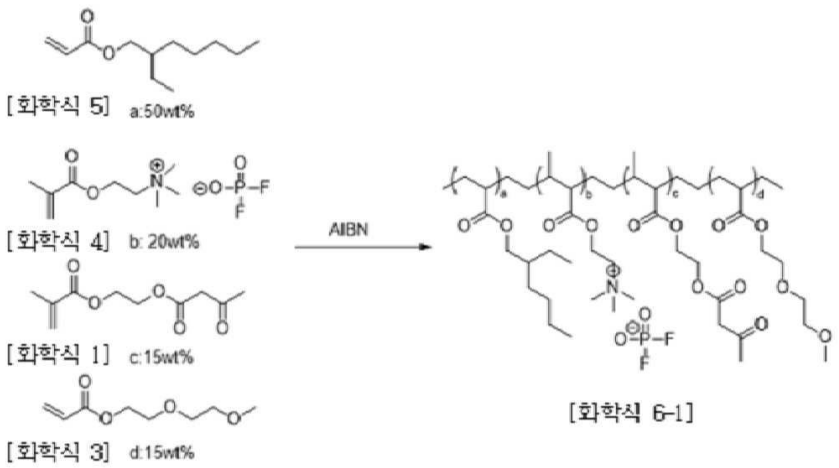
[0183] 상기 리튬 이차 전지는 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수 있다.

[0184] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 아크릴계 폴리머 코팅에 의해 양극 표면에 CEI(Cathode electrolyte interphase)가 형성될 수 있다. 따라서, 리튬 금속 산화물 입자의 화학적 안정성이 향상되며, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되고, 리튬이온 전도도가 높아져 저항이 감소되므로, 리튬 이차 전지의 방전 용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0185] 일부 실시예들에 있어서, 상술한 양극 활물질은 전고체형 리튬 이차 전지의 제조에 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 CEI에 의해 황화물계 전해질의 산화가 방지되며, 물리적인 계면접촉이 증가되어 이온 전도도가 높아지므로, 용량 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0186] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 이들 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0188] **합성예 1(화학식 6-1의 합성)**



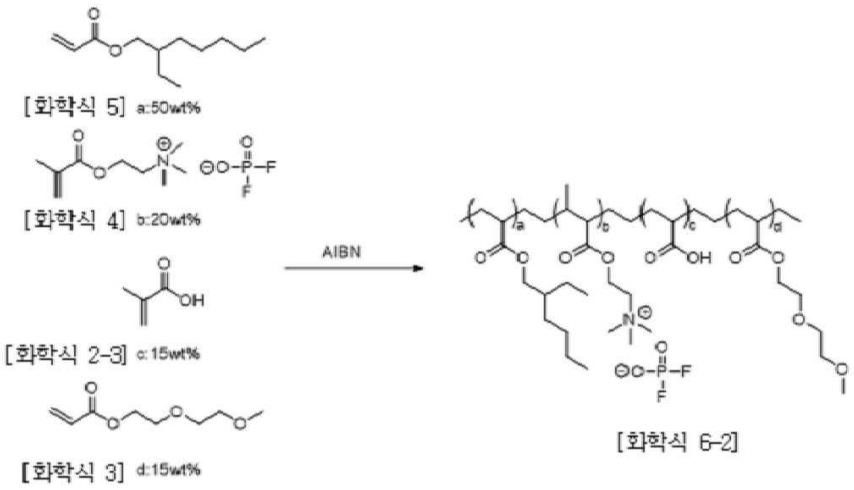
[화학식 6-1]

[0189]

[0190] AIBN (2g)을 용매인 MEK(메틸 에틸 케톤)(100g)에 녹인 용액을 준비하였다. 화학식 1 15g, 화학식 3 15g, 화학식 4 20g 및 화학식 5 50g (총합 100g)을 500mL RBF(round bottomed flask)에 넣고, 상기 준비된 용액을 첨가한 후, 70℃에서 6시간 동안 교반하였다. 교반 후, 헵탄 (600g)을 첨가하고, 2회 세척하였다. 이후, 얻어진 고

체를 감압건조하여 화학식 6-1을 제조하였다.

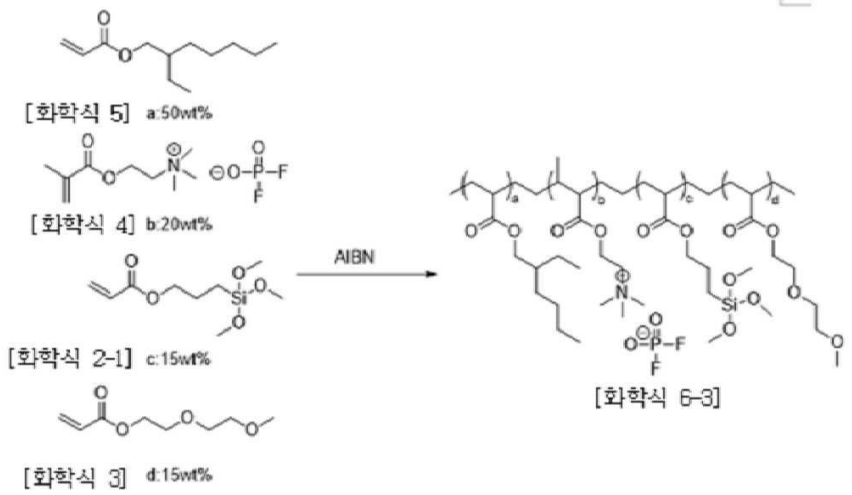
[0191] **합성예 2(화학식 6-2의 합성)**



[0192]

[0193] 화학식 1 15g 대신에 화학식 2-3 15g을 사용한 것을 제외하고, 상기 합성예 1과 동일하게 진행하여, 화학식 6-2를 제조하였다.

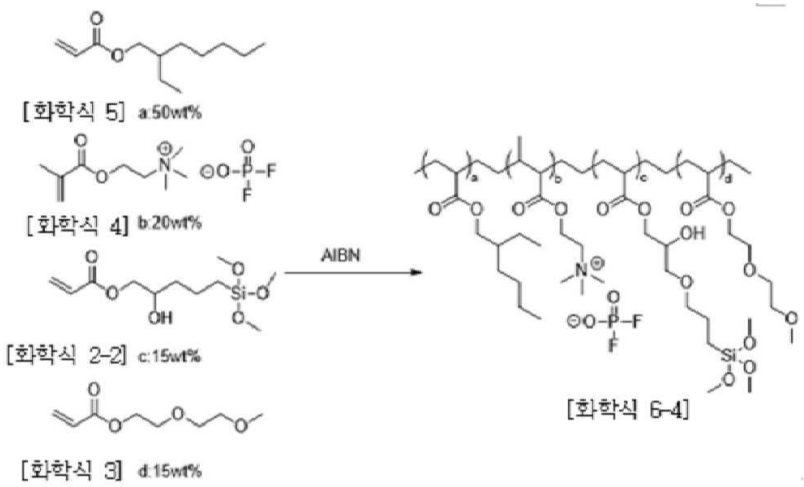
[0194] **합성예 3(화학식 6-3의 합성)**



[0195]

[0196] 화학식 1 15g 대신에 화학식 2-1 15g을 사용한 것을 제외하고, 상기 합성예 1과 동일하게 진행하여, 화학식 6-3을 제조하였다.

[0197] **합성예 4(화학식 6-4의 합성)**



[0198]

[0199] 화학식 1 15g 대신에 화학식 2-2 15g을 사용한 것을 제외하고, 상기 합성예 1과 동일하게 진행하여, 화학식 6-4를 제조하였다.

[0201] **실시예 및 비교예**

[0202] **실시예 1**

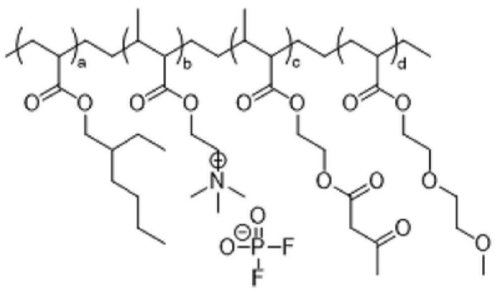
[0203] 리튬 금속 산화물 입자의 준비

[0204] $Li[Ni_{0.88}Co_{0.09}Mn_{0.03}]O_2$ 조성을 갖는 리튬 금속 산화물 입자를 제조하였다. 구체적으로, 리튬 전구체로서 리튬 수산화물 및 복합 금속 전구체로서 니켈-코발트-망간 수산화물을 1.05:1 몰비로 균일하게 혼합하여 혼합물을 형성하였다. 상기 혼합물을 소성로에 넣고 10mL/min의 유속으로 산소를 공급하면서, 2℃/min의 승온속도로 700 내지 800℃ 사이의 온도까지 승온하고, 승온된 온도에서 10시간 동안 유지하였다. 소성 이후 실온까지 자연 냉각을 진행하고 분쇄 및 분급 공정을 거쳐 상기 리튬 금속 산화물 입자를 수득하였다.

[0205] 아크릴계 폴리머 코팅

[0206] 상기 리튬 금속 산화물 입자 100중량%에 대해, 합성예 1에서 얻은 하기 화학식 6-1로 표시되는 아크릴계 폴리머 0.5중량%를 이용하여 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면에 아크릴계 폴리머 코팅을 하였다. 구체적으로, 상기 아크릴계 폴리머를 용매인 디메틸아세트아미드에 용해시키고, 얻어진 혼합 용액 중에 리튬 금속 산화물 입자를 첨가한 후, 1시간 동안 혼련하였다. 혼련이 끝난 혼합 용액에 감압필터를 이용하여 여과하였다. 이에 의해 아크릴계 폴리머 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[0207] [화학식 6-1]



[0208]

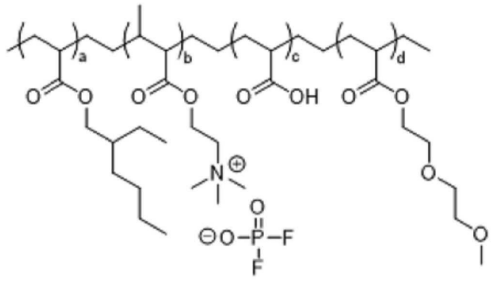
[0209] (화학식 6-1 중, a는 50wt%, b는 20wt%, c는 15wt%, d는 15wt%이다.)

[0210] **실시예 2**

[0211] 상기 화학식 6-1로 표시되는 아크릴계 폴리머 대신 합성예 2에서 얻은 하기 화학식 6-2로 표시되는 아크릴계 폴

리머를 이용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 폴리머 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[0212] [화학식 6-2]



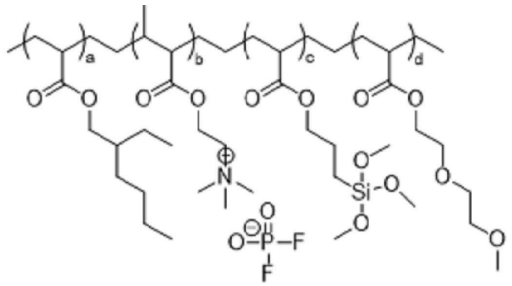
[0213]

[0214] (화학식 6-2 중, a는 50wt%, b는 20wt%, c는 15wt%, d는 15wt%이다.)

[0215] **실시예 3**

[0216] 상기 화학식 6-1로 표시되는 아크릴계 폴리머 대신 합성예 3에서 얻은 하기 화학식 6-3으로 표시되는 아크릴계 폴리머를 이용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 폴리머 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[0217] [화학식 6-3]



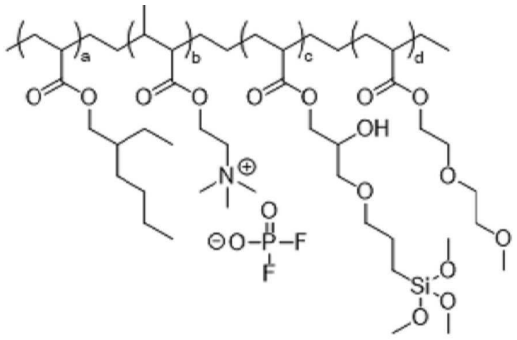
[0218]

[0219] (화학식 6-3 중, a는 50wt%, b는 20wt%, c는 15wt%, d는 15wt%이다.)

[0220] **실시예 4**

[0221] 상기 화학식 6-1로 표시되는 아크릴계 폴리머 대신 합성예 4에서 얻은 하기 화학식 6-4로 표시되는 아크릴계 폴리머를 이용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 아크릴계 폴리머 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

[0222] [화학식 6-4]



[0223]

[0224] (화학식 6-4 중, a는 50wt%, b는 20wt%, c는 15wt%, d는 15wt%이다.)

[0225] **비교예 1**

[0226] 아크릴계 폴리머 코팅을 수행하지 않는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[0227] **비교예 2**

[0228] 상기 화학식 6-1로 표시되는 아크릴계 폴리머 대신 알루미나 분말(Al_2O_3)을 이용한 것을 제외하고, 실시예 1과

동일한 방법으로 알루미나 코팅된 양극 활물질을 제조하였다.

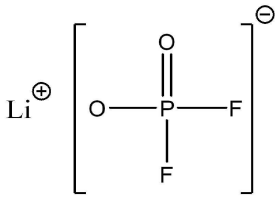
[0229] **비교예 3**

[0230] 상기 화학식 6-1로 표시되는 아크릴계 폴리머 대신 에틸 아크릴레이트 모노머를 중합시켜 얻어진 아크릴계 폴리머를 이용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[0231] **비교예 4**

[0232] 상기 화학식 6-1로 표시되는 아크릴계 폴리머 대신 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 이용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질을 제조하였다.

[0233] [화학식 7]

[0234] 

[0235] (리튬 디플루오로포스페이트)

[0237] **실험예**

[0238] (1) 리튬 이차 전지 제조

[0239] 상술한 실시예들 및 비교예들의 양극 활물질을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로, 상기 양극 활물질, 전고체 전해질($80Li_2S$-$20P_2S_5$) 및 도전재(Denka Black)를 각각 70:28:2의 질량비 조성으로 혼합하여 냉간 정수 등방압 프레스(CIP)에 의해서 450MPa 압력에서 1분동안 가압하여, 필름 형태의 양극 복합체를 제조하였다. 상술한 바와 같이 제조된, 양극 복합체를 Φ16 직경을 가지는 필름 형태로 타발(notching)하였다. 타발 후 양극 복합체의 무게는 30 mg로 측정되었다.

[0240] 동일 직경을 가지는 SUS 원형 몰드에 전고체 전해질($80Li_2S$-$20P_2S_5$) 200 mg을 넣고 2 Metric Ton으로 일축 가압성형하여 고체 전해질 pellet을 제조하였다. 고체전해질 펠렛(pellet)의 일 면에 상기 양극 복합체 필름과 다른 일면에는 Li-In호일을 넣고 순차적으로 펠렛화(pelletizing)하였다. 이러한 공정을 통해 전고체 전지는 양극 복합체 분말-고체전해질-Li/In 음극으로 3단 구성의 형태로 제조하였다. 추가로 양극 집전체를 만들기 위해 CNT를 분산 후 네트워크화하여 전기 전도성을 가지는 필름(sheet)을 제조하였다. CNT film을 양극 복합체 펠렛 상에 배치시키고, 상기 전극 셀을 직경 20mm 높이 3.2mm의 규격의 코인 셀 외장재 내에 조립하였다.

[0241] (2) 전지 특성 평가

[0242] 2-1) 고온 저장 용량 유지율

[0243] 실시예들 및 비교예들에 따른 리튬 이차 전지를 상온(25℃)에서 4.2V까지 1C로 충전하고, 2.75V까지 1C로 방전하여, 초기 방전 용량 A1을 측정하였다.

[0244] 초기 방전 용량 A1을 측정한 후, 리튬 이차 전지를 4.2V까지 0.5C로 다시 충전하고, 고온(45℃)에서 1주 동안 방치하였다.

[0245] 고온 방치 후, 리튬 이차 전지를 4.2V까지 1C 충전 및 2.75V까지 1C 방전하는 사이클을 2회 진행하여 2회째의 방전 용량 A2를 측정하였다.

[0246] 하기 식에 따라 고온 저장 용량 유지율을 계산하였다.

[0247] 고온 저장 용량 유지율(%) = A2/A1 × 100

[0248] 2-2) 상온 수명 유지율

[0249] 실시예들 및 비교예들에 따른 리튬 이차 전지를 상온(25℃)에서 4.2V까지 1C로 충전하고, 2.75V까지 2C로 방전

하여 초기 방전 용량 B1을 측정하였다.

[0250] 상기 충전 및 방전을 500회 반복적으로 실시하여, 500회째의 방전 용량 B2를 측정하였다.

[0251] 하기 식에 따라 상온 수명 유지율을 계산하였다.

[0252] 상온 수명 유지율(%) = B2/B1 × 100

[0253] 2-3) 고온 수명 유지율

[0254] 실시예들 및 비교예들에 따른 리튬 이차 전지를 고온(45℃)에서 4.2V까지 1C로 충전하고 2.75V까지 2C로 방전하여 초기 방전 용량을 C1을 측정하였다.

[0255] 상기 충전 및 방전을 500회 반복적으로 실시하여, 500회째의 방전 용량 C2를 측정하였다.

[0256] 하기 식에 따라 고온 수명 유지율을 계산하였다.

[0257] 고온 수명 유지율(%) = C2/C1 × 100

표 1

[0258]

	고온 저장 용량 유지율 (%)	상온 수명 유지율 (%)	고온 수명 유지율 (%)
실시예 1	84.8	93.9	78.9
실시예 2	80.5	89.2	74.4
실시예 3	82.7	92.6	76.2
실시예 4	82.3	92.2	75.5
비교예 1	79.8	85.5	66.8
비교예 2	64.2	72.3	55.8
비교예 3	68.8	78.5	58.9
비교예 4	78.5	87.5	60.5

[0259] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 내지 4는 아크릴계 폴리머 코팅된 양극 활물질을 사용함에 따라, 고온 저장 용량 유지율, 상온 수명 유지율 및 고온 수명 유지율이 개선된 것을 확인할 수 있다.

[0260] 하지만, 비교예 1은 코팅되지 않은 양극 활물질을 사용하고, 비교예 2는 알루미나 코팅된 양극 활물질을 사용함에 따라, 고온 저장 용량 유지율, 상온 수명 유지율 및 고온 수명 유지율이 열화인 것을 확인할 수 있다.

[0261] 또한, 실시예의 아크릴계 폴리머를 사용하지 않고, 에틸 아크릴레이트 모노머를 중합시켜 얻어진 아크릴계 폴리머를 사용한 비교예 3 및 리튬염 화합물을 사용한 비교예 4도, 고온 저장 용량 유지율, 상온 수명 유지율 및 고온 수명 유지율이 열화인 것을 확인할 수 있다.