

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

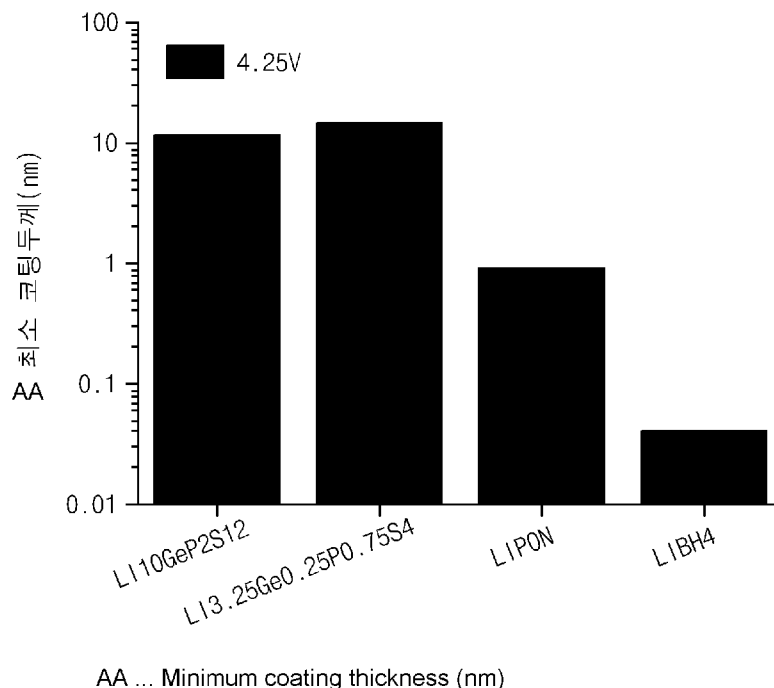
(43) 국제공개일
2018년 4월 12일 (12.04.2018) WIPO | PCT

WO 2018/066928 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010966
- (22) 국제출원일: 2017년 9월 29일 (29.09.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0128582 2016년 10월 5일 (05.10.2016) KR
10-2017-0125953 2017년 9월 28일 (28.09.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박은경 (PARK, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 장민철 (JANG, Min Chul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 정찬엽 (CHUNG, Chan Yeup); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 성다영 (SUNG, Da Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박창훈 (PARK, Chang Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 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,

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

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



(57) Abstract: The present invention provides a cathode active material for a secondary battery and a secondary battery comprising the same, wherein a film-like coating layer including at least one lithium ion conductive compound having a band gap of 5.5 to 10 eV is formed on a surface of a core containing a lithium composite metal oxide at a thickness that does not cause a dielectric breakdown according to a type of the lithium composite metal oxide and the lithium ion conductive compound under a charge/ discharge condition. Therefore, the coating layer, which surrounds a particle surface and has lithium ion conductivity, prevents electron transfer at the interface between an active material and an electrolyte to inhibit the oxidation/reduction reaction. As a result, a battery can be improved in the energy density of the electrode and life characteristics thereof.



WO 2018/066928 A1

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명에서는 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어의 표면 상에 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV인 리튬 이온 전도성 화합물을 1종 이상 포함하는 막 형태의 코팅층을, 충방전 조건 하에서 리튬 복합금속 산화물 및 리튬 이온 전도성 화합물의 종류에 따라 절연 파괴가 발생하지 않는 두께로 형성함으로써, 입자 표면을 둘러싸며 리튬 이온 전도성을 갖는 코팅층에 의해 활물질과 전해액 계면에서의 전자 이동이 차단되어 산화/환원 반응이 억제되고, 그 결과 전극의 에너지 밀도 및 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 이차전지용 양극활물질, 및 이를 포함하는 이차전지가 제공된다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 양극활물질 및 이를 포함하는 이차전지 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

- [2] 본 출원은 2016년 10월 5일자 한국특허출원 제10-2016-0128582호 및 2017년 9월 28일자 한국특허출원 제10-2017-0125953호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 입자 표면을 둘러싸며, 리튬 이온 전도성을 갖는 코팅층에 의해 활물질과 전해액 계면에서의 전자 이동을 차단함으로써 산화/환원 반응을 방지하고, 전극의 에너지 밀도 및 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 이차전지용 양극활물질, 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서는 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [7] 그러나, 리튬 이차전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있으며, 장수명 또는 고전압 전지에서 이러한 문제는 더욱 심각하다. 구체적으로 고전압 전지용 양극활물질인 LiMeO_2 계 리튬 복합금속 산화물의 경우(Me는 Mn, Ni 및 Co 중 1종 이상), 4V(vs. Li/Li⁺) 이상의 고전압에서 상기 금속원소(Me)의 용출 또는 활물질과 전해액 계면에서의 산화/환원 반응에 의해 양극 퇴화가 일어난다.
- [8] 이 같은 문제점을 해결하기 위해 양극활물질 표면에 Al_2O_3 또는 AlPO_4 등의 무기 소재를 코팅하는 방법이 제안되었다. 그러나 이들 무기 소재는 리튬 이온 전도성이 없고, 결정 상태로 입자 표면에 코팅되기 때문에 활물질 전체에 균일하게 코팅되기 어려우며, 그 결과 양극활물질과 전해액의 접촉을 충분히 차단하기 어려웠다.
- [9] 이에 따라, 상기 문제를 해결하면서 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 양극 활물질의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 제1기술적 과제는, 입자 표면을 둘러싸며, 리튬 이온 전도성을 갖는 코팅층에 의해 활물질과 전해액 계면에서의 전자 이동을

차단함으로써 산화/환원 반응을 방지하고, 전극의 에너지 밀도 및 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 이차전지용 양극활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

- [11] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제2기술적 과제는, 상기 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 막 형태의 코팅층을 포함하고,

- [13] 상기 코팅층은 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV인 리튬 이온 전도성 화합물을 1종 이상 포함하며, 상기 코팅층의 두께(d)는 $X < d \leq 100X$ (이때, X는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압까지 충전시 전자가 절연

파괴전계(breakdown electric field, F_b)에 의해 코팅층을 통과할 수 있는 최대 거리로, 하기 수학식 1에 따라 결정됨)를 만족하되, 상기 d는 500 nm 미만이고,

- [14] 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 리튬 설파이드, 리튬 나이트라이드, 및 리튬 하이드라이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 이차전지용 양극활물질이 제공된다:

- [15] [수학식 1]

- [16] $X = V/F_b$

- [17] 상기 수학식 1에서, V는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압이고, F_b 는 하기 수학식 2에 따라 계산되는 절연 파괴전계 값이며,

- [18] [수학식 2]

- [19] $F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$

- [20] 상기 수학식 2에서, E_g 는 밴드 갭이며, $\omega_{\max}$ 는 최대 포논(phonon) 진동수이다.

- [21] 또, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어에 대해, 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV인 리튬 이온 전도성 화합물을 1종 이상 이용하여 막 형태의 코팅층을 $X < d \leq 100X$ 의 두께(d)로 형성하는 단계를 포함하되(이때, X는 상기에서 정의한 바와 같다), 상기 막 형태의 코팅층의 두께(d)는 500 nm 미만이고, 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 리튬 설파이드, 리튬 나이트라이드, 및 리튬 하이드라이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 것인, 상기한 이차전지용 양극활물질의 제조방법이 제공된다.

- [22] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지가 제공된다.

- [23] 기타 본 발명의 실시예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따른 이차전지용 양극활물질은, 리튬 이온 전도성을 가지며 입자

표면을 둘러싸는 막 형태로 형성된 코팅층에 의해 활물질과 전해액 계면에서의 전자 이동이 차단되어 산화/환원 반응이 억제되고, 그 결과 전극의 에너지 밀도 및 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [25] 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.
- [26] 도 1은 다양한 리튬 이온 전도성 화합물의 파괴전계를 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 2는 다양한 리튬 이온 전도성 화합물을 이용한 코팅층 형성시 최소 코팅 두께를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [29] 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.
- [30]
- [31] 통상 이차전지용 양극활물질과 전해액 계면의 반응을 억제하기 위하여 양극활물질 표면에 코팅층을 형성하는 방법이 시도되고 있다. 그러나, 종래 코팅층 형성에 사용되는 코팅 물질은 리튬 이온 전도성이 없고, 코팅 시 양극활물질 표면 전체를 감싸지 못하기 때문에, 그 결과로서 양극활물질과 전해액의 산화/환원반응을 충분히 억제하지 못하는 문제가 있다. 또, 상기 코팅층은 두께가 두꺼울수록 저항으로 작용하기 때문에 그 두께를 최적화할 필요가 있다.
- [32]
- [33] 이에 대해 본 발명에서는 입계가 아닌 활물질 전면을 감싸는 막 형태의 캡슐화된 코팅층(encapsulated coating layer)을 형성함으로써, 활물질과 전해액 계면에서의 접촉은 차단할 수 있다. 또한, 리튬 이온 전도성을 갖는 화합물을 이용하여 상기 코팅층을 형성함으로써, 코팅층 내에서 전해액으로부터의 리튬 이온의 이동을 가능하게 할 수 있다. 또, 밴드 갭과 최대 포논(phonon) 진동수가 클수록 절연파괴가 발생할 때의 전계(electric field, F_b)가 크기 때문에 전자 이동을 차단하기 위한 코팅층의 두께를 얇게 할 수 있다. 이에, 계산화학 시뮬레이션을 통해 코팅 물질들의 밴드 갭을 계산한 후, 최대 포논 차단주파수를 분석하여 파괴전계를 예측하고, 이로부터 충방전 조건 하에서 절연파괴가 발생하지 않는 최소 코팅 두께를 결정하였다. 이에 따라 전자의 터널 효과(tunnel

effect)에 의한 파괴를 막음으로써 양극활물질과 전해액 계면에서의 산화/환원 반응을 억제할 수 있다.

[34]

[35] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극활물질은,

[36] 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어; 및

[37] 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 막 형태의 코팅층;을 포함하고,

[38] 상기 코팅층은 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV인 리튬 이온 전도성 화합물을 1종 이상 포함하며, 두께(d)가 $X < d \leq 100X$ 를 만족하되(이때, X는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압까지 충전시 전자가 절연 파괴전계(breakdown electric field, F_b)에 의해 코팅층을 통과할 수 있는 최대 거리이자, 코팅층 내에서의 전자 이동을 막기 위한 최소 거리로서, 하기 수학식 1에 따라 결정됨), 상기 두께(d)는 500 nm 미만이고,

[39] 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 리튬 설파이드, 리튬 나이트라이드, 및 리튬 하이드라이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인 것이다:

[40] [수학식 1]

[41] $X = V/F_b$

[42] 상기 수학식 1에서, V는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압이고, F_b 는 하기 수학식 2에 따라 계산되는 절연 파괴전계 값이며,

[43] [수학식 2]

[44] $F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$

[45] 상기 수학식 2에서, E_g 는 밴드 갭이며, $\omega_{\max}$ 는 최대 포논(phonon) 진동수이다.

[46]

[47] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질에 있어서, 상기 코팅층은 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV이며 리튬 이온 전도성을 갖는 화합물을 1종 이상 포함한다.

[48] 상기 밴드 갭은 화합물의 결정 구조에 의해 결정되는 것으로, 밴드 갭이 클수록 전자의 이동 저항이 커지기 때문에 코팅층의 두께를 얇게 할 수 있다. 그러나 밴드 갭이 지나치게 클 경우 코팅층의 두께가 지나치게 얇아짐으로써 균일한 코팅이 어려워 활물질과 전해질이 접촉할 우려가 있고, 또 밴드 갭이 지나치게 작을 경우 코팅층의 두께가 지나치게 두꺼워짐으로써 코팅층 자체가 리튬 이온 이동시의 저항으로 작용할 수 있다. 이에 따라 리튬 이온 이동성은 저하시키지 않으면서도 최소한의 두께로 전자의 이동 차단할 수 있도록 하기 위해서 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 구체적으로 5.5eV 내지 10eV의 밴드 갭을 갖는 것일 수 있으며, 바람직하게는 5.8eV 내지 10eV, 보다 바람직하게는 6eV 내지 10eV의 밴드 갭을 가질 수 있다.

[49] 본 발명에 있어서, 밴드 갭은 밀도 함수 이론(density-functional theory, DFT)에 기반한 일반화된 기울기 근사(Generalized gradient approximation, GGA) 방법(DFT-GGA(PBEsol))으로 측정 대상 화합물의 구조를 최적화한 후, 밴드 갭

측정 프로그램, 구체적으로 GW 또는 HSE06(Heyd-Scuseria-Ernzerhof)을 이용하여 계산할 수 있다.

[50]

[51] 또, 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 상기한 밴드 갭 조건을 충족하는 조건하에서 리튬 이온의 전도가 가능한 화합물로서, 구체적으로는 25°C에서의 리튬 이온 전도도가 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 내지 $1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 리튬 설파이드, 리튬 나이트라이드 및 리튬 하이드라이드로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다. 이들 화합물은 활물질 제조시 고온 소결 공정이 불필요하기 때문에 공정이 간단하고, 고온 소결에 따른 부반응 발생의 우려가 없고, 또 통상의 산화물계 리튬 이온 전도성 화합물에 비해 이온 전도도는 낮지만 코팅층의 두께를 감소시킬 수 있고, 또 밀도가 낮기 때문에 전지의 에너지 밀도 측면에서 보다 유리하다.

[52]

[53] 상기 리튬 이온 전도성 화합물에 있어서, 상기 리튬 설파이드로는 구체적으로 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-X}^1_a\text{S}_b$ (이때, a 및 b는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, X^1 는 Ge, Zn 및 Ga 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나임), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, 또는 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_c\text{X}^2_d\text{O}_d$ (이때, c 및 d는 각각 독립적으로 1 이상의 정수이고, X^2 는 P, Si, Ge, B, Al, Ga 및 In로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나임) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[54] 또, 상기 리튬 나이트라이드로는 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$; 또는 $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ 등과 같은 $\text{Li}_c\text{PO}_f\text{N}_g$ 계 화합물 ($2.6 \leq c \leq 3.0$, $3.0 \leq f \leq 4.0$, $0.1 \leq g \leq 0.6$) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[55] 또, 상기 리튬 하이드라이드는 LiBH_4 , $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 또는 Li_2NH 등을 들 수 있다.

[56] 이중에서도 리튬 이온 전도성 화합물의 코팅층 형성에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$, LiBH_4 , $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 및 Li_2NH 로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[57]

[58] 또, 상기 리튬 이온 전도성 화합물의 밀도는 활물질의 에너지 밀도에도 영향을 미칠 수 있다. 이에 따라 코팅층 형성에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 상기한 밴드 갭 및 이온 전도성 조건을 충족하는 조건 하에서 밀도가 0.5 g/cm^3 이상, 보다 구체적으로는 밀도가 0.5 g/cm^3 이상이고, 통상의 산화물계 리튬 이온 전도성 화합물의 밀도보다 낮은 2.5 g/cm^3 이하의 것일 수 있다. 이와 같이 낮은 밀도를 가짐으로써 산화물계 리튬 이온 전도성 화합물에 비해 전지의 에너지 밀도 측면에서 보다 유리하다.

[59]

[60] 상기한 리튬 이온 전도성 화합물들 중에서도 코팅층 형성에 따른 전해액과의 계면에서의 산화/환원반응 억제 및 우수한 리튬 이온 전도성을 고려할 때, 8eV 내지 10eV의 밴드 갭 및 0.5g/cm³ 내지 2.5g/cm³의 밀도를 갖는 리튬 나이트라이드 또는 리튬 하이드라이드일 수 있다.

[61]

[62] 본 발명에 있어서 상기한 리튬 이온 전도성 화합물에서의 밴드 갭, 이온 전도도 및 밀도는 리튬 이온 전도성 화합물을 구성하는 구성 성분과 함량비, 그리고 결정구조의 제어를 통해 구현될 수 있다.

[63]

[64] 또, 상기한 리튬 이온 전도성 화합물을 포함하는 코팅층은 두께(d)는 $X < d \leq 100X$ 일 수 있다. 이때 X는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압까지 충전시 전자가 절연 파괴전계(breakdown electric field)에 의해 코팅층을 통과할 수 있는 최대 거리로, 동일 전압에서 코팅층의 전자 이동을 막기 위한 최소 거리 한계를 의미한다. 상기 X는 하기 수학식 1에 따라 결정될 수 있다:

[65] [수학식 1]

[66] $X = V/F_b$

[67] 상기 수학식 1에서, V는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압이고, F_b 는 하기 수학식 2에 따라 계산되는 절연 파괴전계 값이며,

[68] [수학식 2]

[69]
$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

[70] 상기 수학식 2에서, E_g 는 밴드 갭이며, $\omega_{\max}$ 는 최대 포논(phonon) 진동수이다.

[71] 보다 더 구체적으로는 $X < d < X_b$ (이때, X_b 는 하기 수학식 3에 따라 계산되는 코팅층의 벌크(bulk) 저항이 10Ω일 때의 코팅층의 두께임) 일 수 있다.

[72] [수학식 3]

[73] 코팅층의 벌크 저항 = 리튬 이온 전도성 화합물의 리튬 이온 전도도 X
코팅층의 두께

[74] 코팅층의 벌크 저항이 10Ω 이상이면 큰 저항으로 인해 셀 구동시 출력 특성이 낮아 바람직하지 않다.

[75]

[76] 이와 관련하여, 도 1은 본 발명에서 사용 가능한 다양한 리튬 이온 전도성 화합물의 파괴전계를 나타낸 그래프이고, 도 2는 다양한 리튬 이온 전도성 화합물을 이용하여, LiCoO₂의 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어에 대해 코팅층 형성시 최소 코팅 두께를 나타낸 그래프이다. 이때, 상기 양극활물질을 각각 포함하는 전지에 대해 4.25V로 충전을 수행하였으며, 밴드 갭은 해당 리튬 이온 전도성 화합물을 밴드 갭은 밀도 함수 이론에 기반한 일반화된 기울기 근사

방법(DFT-GGA)으로, 구조 최적화 후, 밴드 갭 측정 프로그램으로부터 계산한 값이고(단위 eV), 포논 진동수는 phonopy code에 의한 유한변위해석(finite displacement) 및 DFPT로부터 계산한 값이다(단위=THz).

[77]

[78] 상기 수학식 1 및 2에 의해 계산된 코팅층의 두께는 500 nm 미만, 바람직하게는 300 nm 이하, 더욱 바람직하게는 1 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[79] 상기한 두께를 가질 때 코팅층 자체의 저항을 최소한으로 감소시키면서도, 전자의 터널효과(turnnel effect)에 의한 파괴(breakdown)를 막을 수 있고, 이에 따라 활물질과 전해액 계면에서의 산화/환원반응을 억제할 수 있다.

[80] 본 발명에 있어서, 상기 코팅층의 두께는 평균 두께를 의미하며, 집속 이온빔(forced ion beam, FIB)을 이용한 입자 단면 분석을 통해 측정할 수 있다.

[81]

[82] 이와 관련하여, 도 1은 본 발명에서 사용 가능한 다양한 리튬 이온 전도성 화합물의 파괴전계를 나타낸 그래프이고, 도 2는 다양한 리튬 이온 전도성 화합물을 이용하여, LiCoO_2 의 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어에 대해 코팅층 형성시 최소 코팅 두께를 나타낸 그래프이다. 이때, 상기 양극활물질을 각각 포함하는 전지에 대해 4.25V로 충전을 수행하였으며, 밴드 갭은 해당 리튬 이온 전도성 화합물을 밀도 함수 이론에 기반한 일반화된 기울기 근사 방법(DFT-GGA, PBEsol)로부터 구조최적화 후 밴드 갭 측정 프로그램으로부터 계산한 값이고(단위 eV), 포논 진동수는 phonopy code에 의한 유한변위해석(finite displacement) 및 DFPT로부터 계산한 값이다(단위=THz). 상기 수학식 1 및 2에 의해 계산된 코팅층의 두께가 도 2에서 계산된 최소 코팅두께 미만일 경우, 전자의 터널 효과(tunnel effect)에 의한 양극 활물질의 절연 파괴가 발생할 수 있다.

[83]

[84] 한편 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질에 있어서, 상기 코어는 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 단일의 입자상 1차 구조체이거나, 또는 상기 입자상 1차 구조체가 둘 이상 응집되어 이루어진 2차 구조체일 수 있다.

[85] 본 발명에 있어서, '1차 구조체'는 단일 입자 구조체를 의미하고, '2차 구조체'는 2차 구조체를 구성하는 1차 구조체에 대한 의도적인 응집 또는 조립 공정 없이도 1차 구조체간의 물리 또는 화학적 결합에 의해 1차 구조체들끼리 응집된 응집체를 의미한다.

[86]

[87] 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다.

[88] 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면,

LiMnO₂, LiMn₂O 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO₂ 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO₂ 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, LiNi_{1-h}Mn_hO₂ (여기에서, 0<h<1), LiMn_{2-i}Ni_iO₄(여기에서, 0<i<2) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, LiNi_{1-j}Co_jO₂(여기에서, 0<j<1) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, LiCo_{1-k}Mn_kO₂(여기에서, 0<k<1) 또는 LiMn_{2-l}Co_lO₄(여기에서, 0<l<2) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, Li(Ni_mCo_nMn_p)O₂ (여기에서, 0<m<1, 0<n<1, 0<p<1, m+n+p=1) 또는 Li(Ni_qCo_rMn_s)O₄(여기에서, 0<q<2, 0<r<2, 0<s<2, q+r+s=2) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-금속(Me) 산화물(예를 들면, Li(Ni_tCo_uMn_vM_w)O₂(여기에서, M은 Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Ta, Nb, Mg, B, W 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하고, t, u, v 및 w는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, 0<t<1, 0<u<1, 0<v<1, 0<w<1, t+u+v+w=1이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

[89]

[90] 또, 상기 리튬 복합금속 산화물에 있어서 리튬을 제외한 금속원소들 중 적어도 하나는 Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, In, Ta, Y, In, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, W 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소에 의해 도핑될 수도 있다. 이와 같이 리튬 결합의 리튬 복합금속 산화물에 상기한 금속원소가 더 도핑될 경우, 양극활물질의 구조안정성이 개선되고, 그 결과 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다. 이때, 리튬 복합금속 산화물 내 포함되는 도핑 원소의 함량은 양극활물질의 특성을 저하시키지 않는 범위내에서 적절히 조절될 수 있으며, 구체적으로는 0.02원자% 이하일 수 있다.

[91]

[92] 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질에 있어서, 상기 리튬 복합금속 산화물은 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[93] [화학식 1]

[94]
$$\text{Li}_\alpha\text{Ni}_{1-\beta-\gamma}\text{Co}_\beta\text{M1}_\gamma\text{M2}_\delta\text{O}_2$$

[95] (상기 화학식 1에서, M1은 Al 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, M2는 Al, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, In, Ta, Y, In, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, W 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, 단 M1과 M2는 서로 다른 원소이며, $1.0 \leq \alpha \leq 1.5$, $0 < \beta \leq 0.5$, $0 < \gamma \leq 0.5$, $0 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < \beta + \gamma \leq 0.4$ 인 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 $1.0 \leq \alpha \leq 1.2$, $0 < \beta \leq 0.5$, $0 < \gamma \leq 0.5$, $0.0005 \leq \delta \leq 0.02$, $0 < \beta + \gamma \leq 0.4$ 인 것일 수 있다. 이때 상기 α 는 미충전시 값이며, 상기 화학식 1의 조성은 평균값이다.)

[96]

[97] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO₂, LiMnO₂, LiNiO₂, 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂, LiNi_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15}O₂ 또는 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}

Co_{0.1}O₂ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂, LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂, LiNi_{0.7}Mn_{0.15}Co_{0.15}O₂ 또는 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 등일 수 있다.

[98]

[99] 한편, 상기 코어에 있어서, 상기한 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 1차 구조체는 평균 입자 직경(D₅₀)이 50nm 내지 1000nm, 보다 구체적으로는 100nm 내지 500nm인 것일 수 있다. 1차 구조체의 평균 입자 직경이 50nm 미만이면, 1차 구조체간 응집력이 강하여 분산성이 낮고, 또 활물질 제조시 1차 구조체간 계면에 리튬 이온 전도성 화합물이 포함되기 어려울 수 있다. 또 1차 구조체의 평균 입자 직경이 1000nm 초과이면 1차 구조체 자체의 분산성이 낮고, 또 2차 구조체의 형성시 구조체내 공극이 지나치게 커질 우려가 있다.

[100]

[101] 또, 상기한 1차 구조체의 응집으로 이루어진 2차 구조체를 포함하는 양극활물질은 비표면적 및 양극 합제밀도를 고려하여 1μm 내지 20μm의 평균 입자 직경(D₅₀)을 가질 수 있다. 양극활물질의 평균 입자 직경이 1μm 미만이면 양극활물질간 응집으로 인해 양극 합제내 분산성 저하의 우려가 있고, 20μm를 초과할 경우 양극활물질의 기계적 강도 저하 및 비표면적 감소의 우려가 있다. 또 양극활물질의 입자 크기 제어에 따른 전지의 율 특성 및 초기용량 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때 1μm 내지 15μm의 평균 입자 직경(D₅₀)을 갖는 것일 수 있다.

[102] 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질의 1차 구조체 및 2차 구조체의 평균 입자 직경(D₅₀)은 입자 직경 분포의 50% 기준에서의 입자 직경으로 정의할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 1차 구조체 및 2차 구조체의 평균 입자 직경(D₅₀)은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로 상기 양극활물질의 평균 입자 직경(D₅₀)은 양극활물질의 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사하고, 측정 장치에 있어서의 입자 직경 분포의 50% 기준에서의 평균 입자 직경(D₅₀)을 산출할 수 있다.

[103]

[104] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질은 2차 구조체 내에 1차 구조체 사이의 공극에 위치하는 기공을 더 포함할 수 있다. 상기 기공은 활물질 내부로의 전해액 침투를 용이하게 하여 활물질과 전해액의 접촉 계면을 증가시키고, 그 결과 전해액으로부터 활물질 내로의 리튬 이온 이동을 용이하게 하여 전지 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 구체적으로 상기 양극활물질은 양극활물질 총 부피를 기준으로 1부피% 내지 10부피%, 보다 구체적으로는

1부피% 내지 5부피%의 기공도를 갖는 것일 수 있다.

[105] 본 발명에 있어서 양극활물질의 기공도는 수은 압입법과 같은 포로시미터(Porosimeters)나 BET와 같은 가스 흡착법 등의 기공분포 측정방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[106]

[107] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질은 BET 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ 인 것일 수 있다. 양극활물질의 BET 비표면적이 $1.9\text{m}^2/\text{g}$ 를 초과하면 양극활물질간 응집으로 인한 활물질층내 양극활물질의 분산성 저하 및 전극내 저항 증가의 우려가 있고, BET 비표면적이 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 미만일 경우, 양극활물질 자체의 분산성 저하 및 용량 저하의 우려가 있다.

[108] 본 발명에 있어서, 양극활물질의 비표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출할 수 있다.

[109]

[110] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은 상기한 평균 입자 직경 및 BET 비표면적 조건을 동시에 충족함으로써 우수한 용량 및 충방전 특성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 양극활물질은 $3\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 의 평균 입자 직경(D_{50}) 및 $1.0\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 의 BET 비표면적을 가질 수 있다.

[111]

[112] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 양극활물질은 $1.7\text{g}/\text{cc}$ 이상, 혹은 $1.7\text{g}/\text{cc}$ 내지 $2.5\text{g}/\text{cc}$ 의 탭밀도를 가질 수 있다. 상기한 범위의 높은 탭밀도를 가짐으로써, 고용량 특성을 나타낼 수 있다. 본 발명에 있어서, 양극활물질의 탭밀도는 통상의 탭밀도 측정기를 이용하여 측정할 수 있으며, 구체적으로는 LOGAN사제의 TAP-2S를 이용하여 측정할 수 있다.

[113]

[114] 상기한 구성 및 구조를 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 양극활물질은, 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어에 대해, 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV 인 리튬 이온 전도성 화합물을 이용하여 막 형태의 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다. 이때, 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 상기한 밴드 갭 조건을 충족하는 조건하에서 리튬 설파이드, 리튬 나이트라이드, 및 리튬 하이드라이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종 이상을 포함하는 것이며, 또 상기 코팅층 형성은, 형성되는 막 형태를 가지는 코팅층의 두께가 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압까지 충전시, 상기 수학식 1에 따라 계산되는 파괴전계 값에서 절연파괴가 일어나지 않는 값의 역수 값 이상이 되도록 수행될 수 있다. 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기한 양극활물질의 제조방법이 제공된다.

[115]

[116] 상기 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어는 앞서 설명한 바와 같으며,

통상의 리튬 복합금속 산화물의 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속을 포함하는 금속의 원료물질을 건식 혼합 후 열처리하는 방법에 의해 제조될 수도 있고, 또는 금속의 원료물질을 물 또는 물과 균일하게 혼합가능한 유기용매(구체적으로, 알코올 등)와 물의 혼합 용매 중에서 혼합한 후, NH_4OH 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 등의 암모늄 양이온 함유 착물 형성제, 및 NaOH 또는 KOH 등의 염기성 화합물을 첨가하고 공침반응시키고, Li_2CO_3 및 LiOH 등의 리튬 원료물질과 혼합 후 열처리하는 방법에 의해 제조될 수도 있다.

[117]

[118] 또, 상기 코팅층은 건식 또는 습식 방법에 의해 수행될 수 있다.

[119] 구체적으로, 습식 방법에 의해 코팅층을 형성하는 경우, 상기 리튬 이온 전도성 화합물을 용매 중에 분산시켜 제조한 조성물을 도포, 침지, 분무 등의 통상의 슬러리 코팅법을 이용하여 코어에 표면처리한 후 열처리함으로써 상기 코어의 표면에 균일한 막 형태의 코팅층을 형성할 수 있다.

[120] 상기 조성물의 제조시 사용가능한 용매로는 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. 상기한 용매는 상기 조성물이 표면처리시 적절한 도포성을 나타낼 수 있고, 또 이후 열처리시 용이하게 제거될 수 있는 양으로 포함될 수 있다.

[121] 상기 표면처리 후 열처리는 상기 조성물 중에 사용된 용매를 제거할 수 있는 온도 범위에서 수행될 수 있다. 구체적으로는 100°C 내지 250°C 에서 수행될 수 있다. 열처리시 온도가 100°C 미만이면 잔류 용매 성분으로 인해 부반응 발생 및 이로 인한 전지 특성 저하의 우려가 있고, 또 250°C 를 초과할 경우, 고온의 열에 의한 부반응 발생의 우려가 있다. 코팅층 형성 효율을 고려할 때 상기 열처리는 180 내지 250°C 에서 수행될 수 있다.

[122]

[123] 또, 건식 방법에 의해 코팅층을 형성하는 경우, 상기 코어와 리튬 이온 전도성 화합물의 혼합 후 600°C 내지 850°C 의 온도에서 열처리함으로써 코팅층을 상기 코어의 표면에 균일한 막 형태의 코팅층을 형성할 수 있다. 열처리시 온도가 600°C 미만이면 코팅층 형성이 미미하고, 850°C 를 초과할 경우 양극활물질 및 리튬 이온 전도성 화합물의 변성을 초래할 수 있고 또, 과소결에 따른 부반응물 생성의 우려가 있다. 보다 구체적으로는 상기 열처리 공정은 700°C 내지 850°C 의 온도에서 수행될 수 있다.

[124]

[125] 또는, 스퍼터링 장치를 이용하여 상기 코어의 표면에 리튬 이온 전도성 화합물을 포함하는 코팅층을 증착할 수 있다. 이때, 상기 스퍼터링 장치의 구동

조건, 예를 들면 압력 및 온도 조건 등은 일반적인 스퍼터링 장치의 구동 시 사용되는 압력 범위 및 온도 범위라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있다.

[126]

[127] 또, 상기 열처리 공정은 상기한 온도 범위 내에서 다단계로 수행될 수도 있으며, 이때 각 단계 진행에 따라 온도를 다양하게 변화시키며 수행될 수 있다.

[128] 또, 상기 열처리시의 분위기는 특별히 한정되지 않으며, 진공, 불활성 또는 대기 분위기하에서 수행될 수 있다. 또, 상기 열처리 공정은 상기한 조건에서 5시간 내지 48시간, 혹은 10시간 내지 20시간 실시될 수 있다.

[129]

[130] 또 코팅층 형성시 리튬 이온 전도성 화합물은 최종 제조되는 활물질에서의 코팅층이 앞서 설명한 바와 같은 두께 조건을 충족하도록 하는 양으로 사용될 수 있다.

[131]

[132] 상기한 바와 같은 제조방법에 의해 제조된 양극활물질은 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어의 표면 전체를 리튬 이온 전도성 화합물이 둘러싸는 코팅층(encapsulized coating layer)을 최적의 두께로 형성함으로써, 코팅층 자체의 저항을 최소한으로 감소시키면서도, 전자의 터널효과에 의한 파괴를 막음으로써 활물질과 전해액 계면에서의 산화/환원반응을 억제할 수 있다.

[133]

[134] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기한 양극활물질을 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[135] 구체적으로, 상기 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 위에 형성되며, 상기한 양극 활물질을 포함하는 양극활물질층을 포함한다.

[136] 상기 양극집전체는 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 양극집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[137]

[138] 한편, 상기 양극활물질층은 앞서 설명한 양극활물질을 포함하고, 또 필요에 따라 도전재 및 바인더 중 적어도 1종을 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[139] 이때 상기 양극활물질은 양극활물질층 총 중량에 대하여 80중량% 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85중량% 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[140]

[141] 또, 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. 이때 상기 도전재는 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[142]

[143] 또, 상기 바인더는 양극활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 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 양극활물질층 총 중량에 대하여 1중량% 내지 30중량%로 포함될 수 있다.

[144]

[145] 상기 양극은 상기한 양극활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극활물질, 그리고 필요한 경우 바인더 및 도전재 중 적어도 1종을 용매 중에 분산 또는 용해시켜 제조한 양극활물질층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[146]

[147] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 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 양극활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[148]

[149] 또, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[150]

[151] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[152]

[153] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 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.

[154]

[155] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 위치하는 음극활물질층을 포함한다.

[156] 상기 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 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극집전체와 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.

[157]

[158] 상기 음극활물질층은 음극활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다. 상기 음극활물질층은 일례로서 음극집전체 상에 음극활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 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.

[159]

[160] 상기 음극활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로, 당해 기술 분야에서 사용되는 음극 활물질이라면 제한 없이 사용될 수 있다.

[161]

예를 들면, 상기 음극 활물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금,

Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_ϵ ($0 < \epsilon < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 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.

[162]

[163] 또한, 상기 음극활물질로서 리튬 금속 박막이 사용될 수도 있다. 상기 리튬 금속 박막은 이온화 경향이 높고, 원자량이 작고 낮은 밀도를 가지고 있을 뿐만 아니라, 표준전극전위가 매우 낮아 높은 비용량을 가질 수 있다. 이에 따라 이를 이용할 경우, 높은 에너지 밀도를 가지는 음극을 제조할 수 있다. 이를 전지에 적용 시 고용량 특성을 나타내는 전지를 제조할 수 있다.

[164]

[165] 또, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[166]

[167] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 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 고용점의 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.

[168]

[169] 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.

[170]

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

[172] 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), 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트 등의 에스테르계 용매; 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 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 탄소수 2 내지 20의 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.

[173]

[174] 한편, 음극으로서 리튬 금속 전극을 사용할 경우에는 전해질의 유기 용매로 에테르계 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 리튬 금속 전극은 전해질과의 반응성이 높아, 전해질 성분과 리튬 금속이 접촉하는 경우 자발적인 반응에 의해 상기 음극의 표면에 보호막(passivation layer)을 형성할 수 있다. 즉, 이차전지의 충방전시 음극의 표면에 형성된 보호막은 생성 및 제거를 반복하게 되므로 전지의 반복적인 충방전을 수행할 경우 리튬 음극 내에 보호막 성분은 증가하게 되고 전해질이 고갈되는 문제점이 발생할 수 있다. 또한, 전해질 중 일부 변환된 물질이 리튬 금속과 부반응을 일으켜 리튬의 소모 속도가 빨라질 수 있다.

[175]

그러나, 리튬보다 낮은 산화 전위를 갖는 에테르계 용매를 전해질 용매로 사용할 경우, 상기 에테르계 용매는 리튬보다 낮은 이온화 경향을 가지게 되기 때문에, 리튬과의 반응성이 낮아지므로 리튬의 소모를 지연시킬 수 있다.

[176]

[177]

[178] 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.

[179]

[180] 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 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[181]

[182] 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.

[183]

[184] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[185] 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.

[186]

[187] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어를 둘러싸는 막 형태의 리튬 이온 전도성 화합물의 코팅층을 포함하는 이차전지용 양극활물질의 제조시, 하기 수학식 1에 따라 계산되는 X값 초과인 두께, 바람직하게는 $X < d \leq 100X$ 의 두께로 상기 코팅층을 형성하는, 코팅층의 최소 형성 두께를 예측하는 방법이 제공된다:

[188] [수학식 1]

[189] $X = V/F_b$

[190] 상기 수학식 1에서, V는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압이고, F_b 는 하기 수학식 2에 따라 계산되는 절연 파괴전계 값이며,

[191] [수학식 2]

[192] $F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$

[193] 상기 수학적식 2에서, E_g 는 밴드 갭이며, $\omega_{\max}$ 는 최대 포논 진동수이다.

[194]

[195] 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.

[196]

발명의 실시를 위한 형태

[197] 이하에서는, 본 발명에 따른 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[198]

[199] 실시예

[200] 실시예 1

[201] LiCoO_2 를 Ar 분위기의 진공 챔버에서 Li_3PO_4 타겟을 사용하여 1분 동안 스퍼터링하여 코팅층을 형성하였다. 증착 시간에 따라 표면 코팅층의 두께가 조절됨을 확인하였으며, 이때, 상기 표면에 형성된 코팅층의 두께는 주사전자현미경을 이용하여 확인하였다. LiCoO_2 표면에 1nm의 Li_2PON 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.

[202] 상기에서 제조한 양극 활물질 100 중량부에 대하여, 카본블랙 도전재 및 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF) 바인더를 95:2.5:2.5의 중량비로 혼합하고, 이를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 형성용 조성물(점도: 5,000 mPs)을 제조하였다. 상기 양극 형성용 조성물을 $20\mu\text{m}$ 두께의 알루미늄 집전체에 도포한 후, 130°C 에서 건조하고, 압연하여 양극을 제조하였다.

[203] 한편, 두께가 $10\mu\text{m}$ 인 구리 집전체 상에 $20\mu\text{m}$ 의 리튬 금속 전극을 적층하여 음극으로 사용하였다.

[204] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막과 함께 적층하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 디메톡시에탄 용매에 3M의 리튬비스플루오로설포닐이미드(LiFSI)를 용해시킨 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.

[205]

[206] 실시예 2

[207] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 10분으로 하여 표면에 80nm 두께의 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[208]

[209] 실시예 3

[210] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 45분으로 하여 표면에 450nm 두께의 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[211]

[212] 실시예 4

[213] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 를 Ar 분위기의 진공 챔버에서 Li_3PO_4 타겟을 사용하여 코팅층을 형성하였다. 증착 시간을 1으로 하여 표면에 1nm 두께의 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[214]

[215] 실시예 5

[216] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 10분으로 하여 표면에 80nm 두께의 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[217]

[218] 실시예 6

[219] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 45분으로 하여 표면에 450nm 두께의 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[220]

[221] 비교예 1

[222] 표면에 코팅층이 형성되지 않은 LiCoO_2 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[223]

[224] 비교예 2

[225] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 50분으로 하여 표면에 500nm 두께의 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[226]

[227] 비교예 3

[228] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 90분으로 하여 표면에 800nm 두께의 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$ 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[229]

[230] 비교예 4

[231] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 20초로 하여 표면에 아일랜드 형태로 분포된 Li_2

PO₂N이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[232]

[233] **비교예 5**

[234] 표면에 코팅층이 형성되지 않은 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[235]

[236] **비교예 6**

[237] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 50분으로 하여 표면에 500nm 두께의 Li₂PO₂N 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[238]

[239] **비교예 7**

[240] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 90분으로 하여 표면에 800nm 두께의 Li₂PO₂N 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[241]

[242] **비교예 8**

[243] 코팅층의 증착 시 증착 시간을 20초로 하여 표면에 아일랜드 형태의 Li₂PO₂N가 분포된 양극 활물질을 제조하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 동일한 방법을 이용하여 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[244]

[245] **실험예 1: 내부 저항 증가율 측정**

[246] 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~8에서 제조한 리튬 이차전지를 상온 25°C에서 1일 동안 유지한 후, Hioki 3541(Hioki 社)를 이용하여 측정한 임피던스의 1kHz의 내부 저항을 기초로 하여, 3주 동안 저장 후 내부 저항을 측정하였고, 이의 증가율을 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.

[247] [표1]

	전지 내부 저항 증가율 (%)
실시예 1	53.2
실시예 2	44.2
실시예 3	39.1
실시예 4	52.2
실시예 5	39.2
실시예 6	34.1
비교예 1	61.2
비교예 2	39.4
비교예 3	33.5
비교예 4	63.4
비교예 5	67.2
비교예 6	33.5
비교예 7	28.7
비교예 8	71.2

[248] 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 실시예 1~3에서 제조한 리튬 이차전지가 코팅층을 포함하지 않는 비교예 1에 비해서 낮은 내부 저항 증가율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 4~6에서 제조한 리튬 이차전지가 코팅층을 포함하지 않는 비교예 5에 비해서 낮은 내부 저항을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[249] 다만, 코어의 표면에 코팅층을 각각 500 nm 및 800 nm의 두께로 형성한 비교예 2~3은, 실시예 1~3과 비교할 때, 동등한 수준 또는 실시예 1~3 보다 낮은 내부 저항 증가율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 코어의 표면에 코팅층을 각각 500 nm 및 800 nm의 두께로 형성한 비교예 6~7은 실시예 4~6과 비교할 때, 동등한 수준 또는 실시예 4~6 보다 낮은 내부 저항 증가율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 상기 비교예 2~3 및 6~7과 같이, 코팅층의 두께가 두꺼워질수록 양극 활물질과 전해액 사이의 부반응을 억제하여 내부 저항이 저하되는 것이다.

[250] 반면, 코어의 표면에 아일랜드 형태로 코팅한 비교예 4 및 8의 경우, 실시예 1~6보다 내부 저항 증가율이 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

[251]

[252] 실험예 2: 수명 특성 측정

[253] 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~8에서 제조한 리튬 이차전지를 상온(25°C)에서

1일 동안 유지한 후, 0.1C 정전류로 4.25V까지 충전을 실시하였다. 이후 0.1C 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전을 실시하여 초기 충방전을 수행하였다. 이 후의 충방전은, 0.5C 정전류로 4.25V까지 충전을 실시하고, 0.5C 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전을 실시하였다. 이를 1 사이클로 하여 반복한 후, 초기 방전용량 대비 잔존용량 80% 일 때의 사이클을 기록하였다. 또한, 사이클 수명 증가율은 실시예 1~3 및 비교예 2~4의 경우 코팅층이 없는 비교예 1의 사이클 수를 기준으로 하여 증가율을 계산하였고, 실시예 4~6 및 비교예 6~8의 경우 코팅층이 없는 비교예 5의 사이클 수를 기준으로 하여 증가율을 계산하였고, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[254] [표2]

	수명 증가율 (%)
실시예 1	80
실시예 2	180
실시예 3	30
실시예 4	76
실시예 5	152
실시예 6	28
비교예 1	Ref.
비교예 2	-20
비교예 3	-80
비교예 4	0
비교예 5	Ref.
비교예 6	-32
비교예 7	-88
비교예 8	12

[255] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1~3은 코어의 표면에 코팅층을 형성하지 않은 비교예 1의 사이클을 기준으로 하여 수명 증가율을 계산 시, 30%~180% 정도로 수명이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 2~4의 수명 증가율은 코어의 표면에 코팅층을 형성하지 않은 비교예 1과 동일하거나 또는 20%~80% 저하되었음을 확인할 수 있었다.

[256] 또한, 실시예 4~6은 코어의 표면에 코팅층을 형성하지 않은 비교예 5의 사이클을 기준으로 하여 수명 증가율을 계산 시, 28%~152% 정도로 수명이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 반면, 비교예 6~8의 수명 증가율은 코어의 표면에 코팅층을 형성하지 않은 비교예 1과 동등 수준이거나 또는 그보다 32%~88%

정도 저하되었음을 확인할 수 있었다.

[257]

[258] **실험예 3: 1C 충전시 과전압 증가율 측정**

[259] 상기 실시예 1~6 및 비교예 1~8에서 제조한 리튬 이차전지를 상온(25°C)에서 1일 동안 유지한 후, 0.1C 충전 대비 1C 충전의 과전압 증가율을 측정하였다. 구체적으로, 상기 과전압 증가율은 0.1C 충전 시 용량-전압 프로파일과, 1C 충전 시 용량-전압 프로파일을 비교함으로써, 0.1C 전압 대비 1C 전압의 초과 증가분을 계산하였고, 이를 하기 표 3에 나타내었다.

[260] [표3]

	1C 충전시 과전압 증가율 (%)
실시예 1	3.1
실시예 2	4.7
실시예 3	7.3
실시예 4	8.2
실시예 5	10.1
실시예 6	16.5
비교예 1	3.0
비교예 2	8.9
비교예 3	충전되지 않음
비교예 4	2.9
비교예 5	7.5
비교예 6	18.1
비교예 7	충전되지 않음
비교예 8	7.5

[261] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 코팅층이 두꺼워질수록 과전압 증가율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 코어의 표면에 800 nm 두께의 코팅층을 형성한 비교예 3 및 비교예 7의 경우, 이차전지가 충전되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 1C 충전 시 과전압의 증가에 따라 이차전지에 가스 발생량이 증가하여 전지의 팽창이 발생하며, 충전 종료 전압에 도달함으로써 충전이 더 이상 수행되지 않은 것이다.

[262]

청구범위

- [청구항 1] 리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어; 및
 상기 코어를 둘러싸며 위치하는 막 형태의 코팅층;을 포함하고,
 상기 코팅층은 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV인 리튬 이온 전도성 화합물을
 1종 이상 포함하며,
 상기 코팅층의 두께(d)는 $X < d \leq 100X$ (이때, X는 리튬 대비 상기 리튬
 복합금속 산화물의 개방회로전압까지 충전시 전자가 절연
 파괴전계(breakdown electric field)에 의해 코팅층을 통과할 수 있는 최대
 거리로, 하기 수학적식 1에 따라 결정됨)를 만족하되, 상기 d는 500 nm
 미만이고,
 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 리튬 설퍼아이드, 리튬 나이트라이드, 및
 리튬 하이드라이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종 이상인
 이차전지용 양극활물질:

[수학적식 1]

$$X = V/F_b$$

상기 수학적식 1에서, V는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의
 개방회로전압이고, F_b 는 하기 수학적식 2에 따라 계산되는 절연 파괴전계
 값이며,

[수학적식 2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

상기 수학적식 2에서, E_g 는 밴드 갭이며, $\omega_{\max}$ 는 최대 포논(phonon)
 진동수이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 코팅층은 두께(d)가 $X < d < X_b$ (이때, X_b 는 하기 수학적식 3에 따라
 계산되는 코팅층의 벌크(bulk) 저항이 10Ω 일 때의 코팅층의 두께임)인
 것인 이차전지용 양극활물질:

[수학적식 3]

코팅층의 벌크 저항 = 리튬 이온 전도성 화합물의 리튬 이온 전도도 X
 코팅층의 두께

- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 밴드 갭이 5.8eV 내지 10eV인 것인
 이차전지용 양극활물질.

- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 25°C에서의 리튬 이온 전도도가 1×10^{-8}
 S/cm 내지 1×10^{-2} S/cm 이고, 밀도가 0.5 g/cm³ 이상인 것인 이차전지용
 양극활물질.

- [청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 리튬 이온 전도성 화합물은 $\text{Li}_2\text{PO}_2\text{N}$, LiBH_4 , $\text{LiBH}_4\text{-LiI}$ 및 Li_2NH 로 이루어진 군에서 선택되는 것인 이차전지용 양극활물질.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬; 및 니켈, 망간, 코발트 및 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함하는 산화물인 것인 이차전지용 양극활물질.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 리튬 복합금속 산화물은 W, Mo, Zr, Ti, Mg, Ta, Al, Fe, V, Cr, Ba, Ca, 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소에 의해 도핑된 것인 이차전지용 양극활물질.

[청구항 8]

리튬 복합금속 산화물을 포함하는 코어에 대해, 밴드 갭이 5.5eV 내지 10eV인 리튬 이온 전도성 화합물을 1종 이상 이용하여 막 형태의 코팅층을 $X < d \leq 100X$ 의 두께(d)로 형성하는 단계를 포함하되(이때, X는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압까지 충전시 전자가 절연 파괴전계에 의해 코팅층을 통과할 수 있는 최대 거리로, 하기 수학적 식 1에 따라 결정됨), 상기 코팅층의 두께(d)는 500 nm 미만이고, 상기 리튬 이온 전도성 화합물은 리튬 설파이드, 리튬 나이트라이드, 및 리튬 하이드라이드로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 이차전지용 양극활물질의 제조 방법:

[수학적 식 1]

$$X = V/F_b$$

상기 수학적 식 1에서, V는 리튬 대비 상기 리튬 복합금속 산화물의 개방회로전압이고, F_b 는 하기 수학적 식 2에 따라 계산되는 절연 파괴전계 값이며,

[수학적 식 2]

$$F_b = 24.442 \exp(0.315 \sqrt{E_g \omega_{\max}})$$

상기 수학적 식 2에서, E_g 는 밴드 갭이며, $\omega_{\max}$ 는 최대 포논 진동수이다.

[청구항 9]

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질을 포함하는 이차전지용 양극.

[청구항 10]

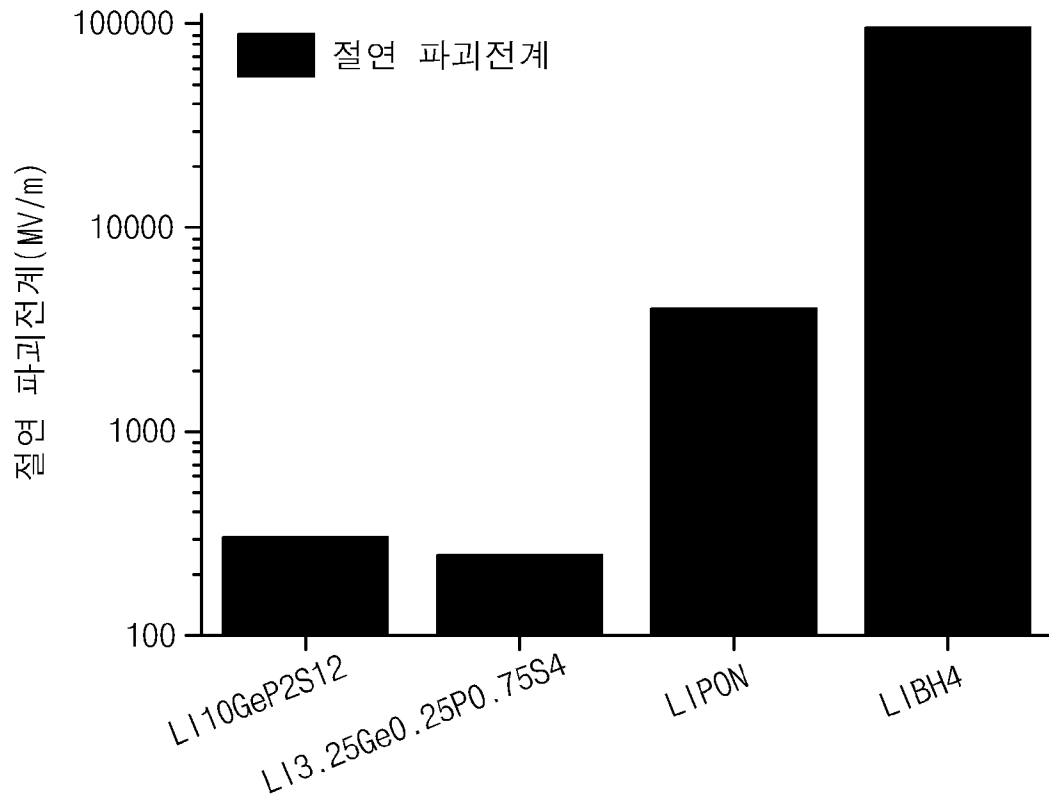
제9항에 따른 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 11]

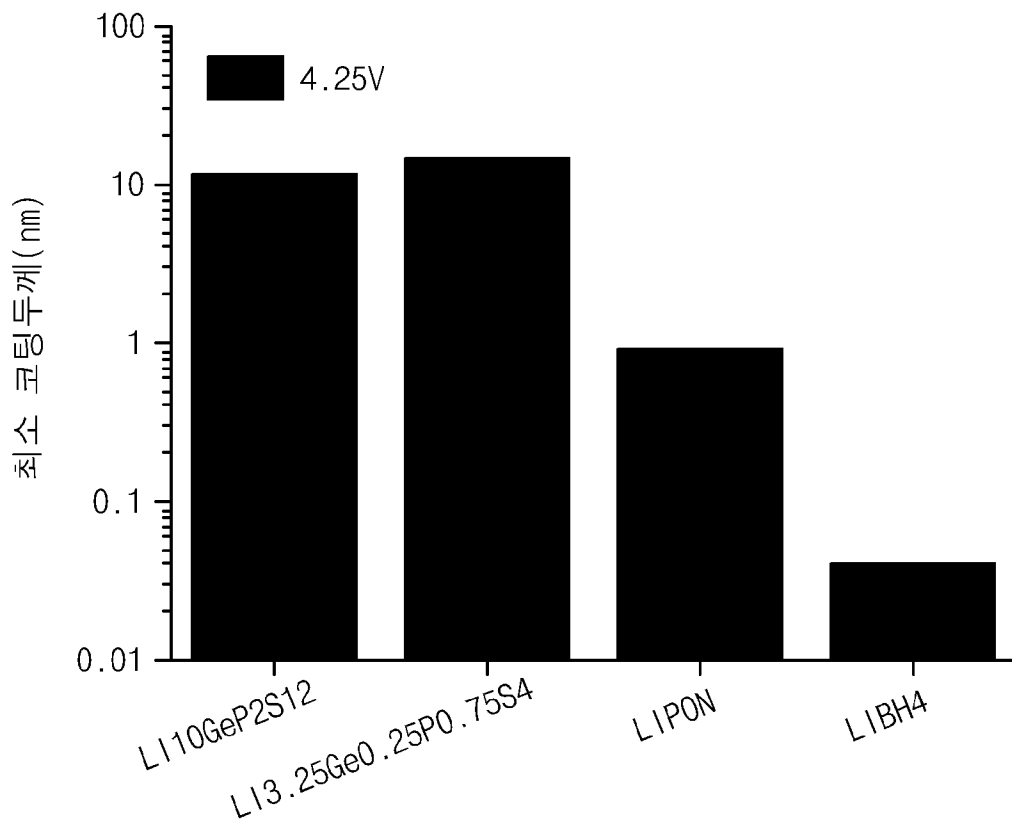
제10항에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속 전극을 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(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 4/38; H01M 4/134; C01G 53/00; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/525; 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: core, shell, secondary battery, cathode active material, lithium complex metal oxide, lithium ion conductive compound, shell thickness, band gap, bulk resistance

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-318815 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 24 November 2006 See claims 1, 2, 4, 6, 7, 9; paragraphs [0017], [0018], [0023], [0026]-[0028], [0033], [0034], [0050]-[0055], [0060]; and figure 1.	1-10
Y		11
Y	KR 10-2016-0052351 A (LG CHEM, LTD.) 12 May 2016 See claims 1, 7; and paragraph [0003].	11
A	KR 10-2015-0094095 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 August 2015 See claims 1, 4, 12, 16, 19-21; and paragraphs [0021], [0025], [0026], [0124], [0129], [0149].	1-11
A	CN 102569774 A (BYD CO., LTD.) 11 July 2012 See the entire document.	1-11
A	WO 2015-099243 A1 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 02 July 2015 See the entire document.	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

15 JANUARY 2018 (15.01.2018)

Date of mailing of the international search report

15 JANUARY 2018 (15.01.2018)

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/KR2017/010966

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2006-318815 A	24/11/2006	JP 5470669 B2	16/04/2014
KR 10-2016-0052351 A	12/05/2016	KR 10-1755121 B1	06/07/2017
KR 10-2015-0094095 A	19/08/2015	US 2015-0228970 A1	13/08/2015
CN 102569774 A	11/07/2012	CN 102569774 B	13/05/2015
WO 2015-099243 A1	02/07/2015	KR 10-2015-0074744 A	02/07/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(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 4/38; H01M 4/134; C01G 53/00; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/58; H01M 4/505; H01M 4/485; H01M 4/525; 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: 코어, 셀, 이차전지, 양극활물질, 리튬 복합금속 산화물, 리튬 이온 전도성 화합물, 셀 두께, 밴드 갭, 벌크 저항

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2006-318815 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 2006.11.24 청구항 1, 2, 4, 6, 7, 9; 단락 [0017], [0018], [0023], [0026]-[0028], [0033], [0034], [0050]-[0055], [0060]; 및 도면 1 참조.	1-10
Y		11
Y	KR 10-2016-0052351 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.12 청구항 1, 7; 및 단락 [0003] 참조.	11
A	KR 10-2015-0094095 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.08.19 청구항 1, 4, 12, 16, 19-21; 및 단락 [0021], [0025], [0026], [0124], [0129], [0149] 참조.	1-11
A	CN 102569774 A (BYD CO., LTD.) 2012.07.11 문헌 전체 참조.	1-11
A	WO 2015-099243 A1 (KYUNGPOOK NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 2015.07.02 문헌 전체 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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 01월 15일 (15.01.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 01월 15일 (15.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



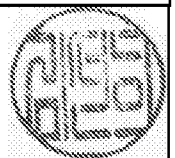
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2006-318815 A	2006/11/24	JP 5470669 B2	2014/04/16
KR 10-2016-0052351 A	2016/05/12	KR 10-1755121 B1	2017/07/06
KR 10-2015-0094095 A	2015/08/19	US 2015-0228970 A1	2015/08/13
CN 102569774 A	2012/07/11	CN 102569774 B	2015/05/13
WO 2015-099243 A1	2015/07/02	KR 10-2015-0074744 A	2015/07/02