



- (51) 국제특허분류:
H01M 4/485 (2010.01) C01G 23/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) C01D 15/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/010003
- (22) 국제출원일: 2015년 9월 23일 (23.09.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0131018 2014년 9월 30일 (30.09.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 송준혁 (SONG, Jun Hyuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 우상욱 (WOO, Sang Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학

기술연구원, Daejeon (KR). 박성빈 (PARK, Sung Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김예리 (KIM, Yeri); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 정주호 (CHUNG, Ju Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).

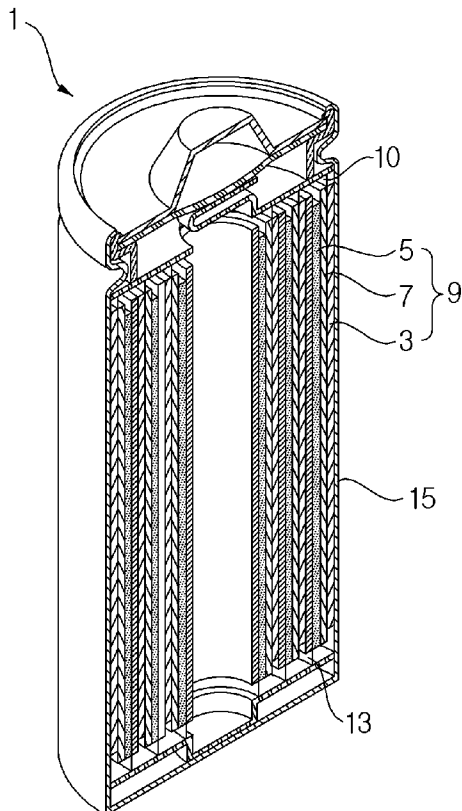
(74) 대리인: 특허법인 천지 (CHEON JEE INTERNATIONAL PATENT & LAW FIRM); 06301 서울시 강남구 논현로 28길 47, 2층 (도곡동, 정우빌딩), Seoul (KR).

(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, 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, KN, KP, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬이차전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극, 및 리튬이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to an anode active material for a lithium secondary battery, a manufacturing method therefor and a lithium secondary battery comprising the same, and the anode active material comprises: a core including a lithium titanium oxide in chemical formula 1 below; and a coating layer positioned on the surface of the core and including an acid anhydride physically adsorbed to the core, thereby preventing a battery side reaction and gas generation and improving battery performance by effectively absorbing, from the surface, moisture formed during an oxidation or reduction reaction. [Chemical formula 1] In the formula $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$, x and y are the same as defined in the specification.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬이차전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 상기 음극 활물질은 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어, 그리고 상기 코어의 표면에 위치하며, 상기 코어에 대해 물리 흡착된 산무수물을 포함하는 코팅층을 포함함으로써, 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있다. [화학식 1] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ 상기 식에서 x 및 y는 명세서 중에서 정의한 바와 같다.



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 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬이차전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 리튬이차전지용 음극, 및 리튬이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스 발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지용 음극 활물질, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬이차전지(예를 들면, 리튬 이온 전지), 니켈 수소 전지 그 외의 이차 전지는, 차량 탑재용 전원, 또는 노트북 등의 휴대 단말기의 전원으로서 중요성이 높아지고 있다. 특히, 경량으로 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 리튬이차전지는 차량 탑재용 고출력 전원으로서 바람직하게 이용될 수 있어서, 향후 지속적인 수요 증대가 전망되고 있다.
- [3] 리튬이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극과 음극의 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 액체 전해질을 주입시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비된다.
- [4] 구체적으로, 리튬이차전지에 있어서 음극 활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 중 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 $-0.2V$ 로 낮아, 흑연을 음극 활물질로 사용한 전지는 $3.6V$ 의 높은 방전 전압을 나타낼 뿐만 아니라, 리튬이차전지의 에너지 밀도 면에서도 이점을 제공하며, 뛰어난 가역성으로 리튬이차전지의 장수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 흑연 활물질은 극판 제조시 흑연의 밀도(이론 밀도 $2.2g/cc$)가 낮아 극판의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서는 용량이 낮고, 또 높은 방전 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬워, 전지의 스웰링 발생 및 이에 따른 용량 저하의 문제가 있었다.
- [5] 이 같은 탄소계 음극 활물질의 문제점을 해결하기 위해, 흑연 대비 용량이 매우 높은 Si계 음극활물질, 그리고 주석 산화물, 리튬 바나듐계 산화물, 리튬티탄계 산화물 등과 같은 산화물의 음극 활물질이 개발, 연구되고 있다.
- [6] 그러나, 고용량의 Si계 음극소재는 충방전시 극심한 부피 변화가 수반되며 이로 인해 입자의 쪼개짐이 발생하여 수명 특성이 불량하다는 단점이 있다.
- [7] 또, 산화물 음극의 경우 만족할만한 전지 성능을 나타내지 못하여 그에 대한 연구가 계속 진행 중에 있다. 그 중에서도 리튬티탄산화물(이하 'LTO'라 한다)은 전해액과의 반응성이 적어 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI)층을

형성시키지 않아 비가역 반응 측면에서 유리하여, 매우 안정적인 수명특성을 갖는다. 또, 리튬(Li) 이온의 삽입 및 탈리 과정에서 우수한 가역성으로 고속 충방전이 유리하다. 그러나, 수분 함유량이 많아 수분과 이로 인한 가스 발생에 의해 전지 성능의 열화가 발생하는 문제점이 있다.

- [8] 이에 따라 LTO계 음극 활물질 자체의 수분으로 인한 가스 발생 및 전지 성능의 열화를 억제할 수 있는 방법의 개발이 요구된다.

[9] [선행기술문헌]

[10] [특허문헌]

[11] 한국특허공개 제 2008-0018737호(공개일: 2008.02.28)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명의 목적은 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있는 음극활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 음극 활물질을 포함하여 개선된 전지 성능을 나타낼 수 있는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극 활물질은, 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함한다.
- [15] [화학식 1]
- [16] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$
- [17] (단, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 를 나타낸다)
- [18] 상기 음극 활물질에 있어서, 코어는 O^- 및 CO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 포함할 수 있다.
- [19] 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물은 스피넬형 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있다.
- [20] 그리고, 상기 산무수물은 카르복실산무수물, 말레익산무수물 및 아세트산무수물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [21] 또, 상기 코팅층은 코어 100 중량부에 대하여 0.5 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.
- [22] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조방법은, 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 제조시 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800°C에서 소성하여 O^- 및 CO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 코어를 제조하는 단계; 그리고 상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액으로 처리한 후 건조하여 상기 유기산의 산무수물을 코어 표면에 물리 흡착시키는

단계를 포함한다.

[23] 상기 제조방법에 있어서, 상기 유기산은 분자내 카르복실기를 1 내지 3개 포함하는 카르복실산일 수 있다.

[24] 또, 상기 유기산은 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[25] 상기 유기산은 상기 유기산을 포함하는 용액 전체 중량에 대하여, 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.

[26] 상기 건조는 60 내지 130°C에서의 진공 건조에 의해 실시될 수 있다.

[27] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지는, 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해액을 포함하며, 상기 음극 활물질은 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어, 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착된 산무수물을 포함한다.

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

발명의 효과

[29] 본 발명의 리튬이차전지용 음극 활물질은, 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[30] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 분해 사시도이다.

[31] 도 2는 본 발명의 실험예 2에서 음극 활물질의 온도에 따른 가스(gas) 발생 여부를 측정한 결과이다.

[32] 도 3은 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 리튬이차전지의 본 발명의 실험예 3에 따른 입출력 특성 측정 실험결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

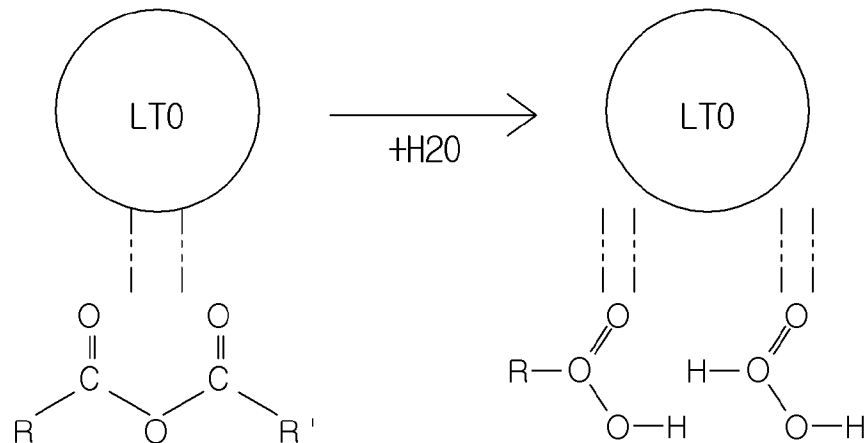
[34] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '포함하다' 또는

'가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [35] 본 발명은 음극 활물질의 제조시, 표면작용기를 갖도록 전처리한 LTO계 음극활물질을 말레산 등의 유기산 함유 용액에 침지 후 건조하여, LTO 표면에 상기 유기산을 산무수물 형태로 물리흡착(physisorption)시킴으로써, 산화, 환원반응 중에 형성되는 수분을 표면에서 효과적으로 흡수하여 전지 부반응과 가스발생을 억제하고, 전지 성능을 향상시키는 것을 특징으로 한다.
- [36] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 음극 활물질은, 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함한다.
- [37] [화학식 1]
- [38] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$
- [39] (상기 화학식 1에서, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다)
- [40] 보다 구체적으로, 상기 음극활물질에 있어서, 코어는 스피넬형 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 일 수 있다. 이때, 상기 화학식 1에서 상기 산소의 몰수가 4로 고정되어 표시되어 있으나, 상기 화학식 1은 이에 한정되지 않고, 상기 화학식 1의 각 원자의 몰수 비율을 만족하는 범위 내에서 상기 몰수의 배수 형태로 표시될 수도 있다. 즉, 상기 화학식 1에서 산소의 몰수가 12인 경우 상기 화학식 1은 $\text{Li}_{3x}\text{Ti}_{3y}\text{O}_{12}$ 로 표시될 수도 있다. 상기 스피넬형 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 은 음극 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI)막이 과도하게 두껍게 형성되는 것을 방지하며 열 폭주 인자를 제어함으로써 전지의 전기화학적 특성 및 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한, Li 이온의 출입이 원활하여 빠른 충방전 특성을 전지에 부여할 수 있다.
- [41] 상기 코어는 음극활물질의 제조 과정에서 산무수물의 물리 흡착이 가능하도록 O^- 및 CO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 포함한다.
- [42] 그리고, 상기한 리튬티탄산화물을 포함하는 코어는 활물질의 비표면적 및 음극 합제 밀도를 고려할 때, 3 내지 $15\mu\text{m}$ 의 평균입자 직경을 갖는 것이 바람직할 수 있다.
- [43] 또, 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층은 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함한다.
- [44] 상기 산무수물은 유기산, 구체적으로 분자내 1 이상의 카르복실기를 포함하는 유기산으로부터 유래된 것으로, 코어 표면에 물리 흡착되어 존재하다가, 산화, 환원반응 중에 수분이 발생하게 되면, 우선적으로 수분과 반응하여 산 형태로 변화하게 된다. 이와 같이 활물질의 표면에서 수분이 발생하는 즉시 반응하기 때문에 전지 전체의 수분에 의한 부반응 및 가스발생을 억제할 수 있다.

[45] [반응식 1]

[46]



[47] 상기 산무수물은 음극 활물질의 제조시 사용한 유기산의 종류에 따라 달라질 수 있으며, 구체적으로는 카르복실산무수물, 말레익산무수물 및 아세트산무수물로 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[48] 음극 활물질에 있어서 산무수물을 포함하는 코팅층의 함량은 코어 100 중량부에 대하여 0.5 내지 3 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 코팅층의 함량이 0.5중량부 미만이면, 코어에 대한 완전한 코팅이 어려워 코어를 구성하는 리튬티탄산화물이 외부로 노출됨으로써 수분 발생에 따른 부반응 및 그에 따른 가스 발생의 우려가 있고, 코팅층의 함량이 3 중량부를 초과할 경우 코팅층의 두께가 두꺼워져 전지 초기효율 감소 및 성능 저하의 우려가 있다. 또, 코팅층 형성에 따른 개선효과의 현저함을 고려할 때, 상기 코팅층은 코어 100 중량부에 대하여 1 내지 2 중량부로 포함되는 것이 바람직할 수 있다.

[49] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물 제조시 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800°C에서 소성하여 O⁻ 및 CO₂로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 코어를 제조하는 단계(단계 1); 그리고 상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액에 침지한 후 건조하여 상기 유기산의 산무수물을 코어 표면에 물리흡착시키는 단계(단계 2)를 포함하는, 상기한 음극활물질의 제조방법이 제공된다.

[50] 이하 각 단계별로 설명하면, 단계 1은 상기 O⁻ 및 CO₂로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어를 제조하는 단계이다.

[51] 상기 리튬티탄산화물을 포함하는 코어를 제조하기 위해서는, 리튬과 티탄의 원자비에 따라(Li₄Ti₅O₁₂의 경우 리튬 4: 티탄 5), 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합하고, 교반 및 건조시켜 전구체를 제조한 후 이를 소성하여 제조할 수 있다. 상기 리튬 소스는 수산화 리튬, 탄산 리튬 및 산화 리튬과 같은 리튬염을 물에 용해시킨 용액이고, 상기 티타늄 소스는 산화 티탄 등이다.

- [52] 상기 리튬티탄산화물 제조시 상기 리튬 소스와 상기 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800°C에서 소성하여 상기 리튬 소스를 첨가할 때 생성되는 O^- 및 CO_2^- 중에서 선택된 표면작용기를 갖는 코어를 제조할 수 있다.
- [53] 단계 2는 상기 표면작용기를 갖는 코어 표면에 상기 유기산의 산무수물을 물리흡착시키는 단계이다.
- [54] 상세하게는 상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액에 침지한 후 60°C 이상, 혹은 60 내지 130°C에서의 진공 건조하여 상기 유기산을 산무수물의 형태로 코어 표면에 물리흡착시킨다.
- [55] 이때 상기 유기산은 분자내 1 이상, 혹은 1 내지 3개의 카르복실기를 포함하는 유기산일 수 있다. 구체적으로는 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid), 등의 모노 카르복실산(carboxylic acid); 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 말레산(maleic acid), 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 프탈산(phthalic acid), 트리멜리트산(trimellitic acid) 등의 다가 카르복실산일 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도, 아세트산 또는 말레산이 개선효과의 현저함 면에서 보다 바람직할 수 있다.
- [56] 상기 표면처리된 코어에 대한 유기산 처리를 위해 상기 유기산은 물 등에 용해된 용액상으로 사용되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 유기산은 본 발명에 따른 효과를 나타낼 수 있는, 최종 제조되는 음극 활물질에서의 산무수물의 함량 등을 고려할 때, 리튬티탄산화물 1 몰에 대하여 산무수물을 0.1 내지 3 몰의 비로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이에 따라, 상기 유기산을 포함하는 용액은 상기 유기산을 0.1 내지 2 몰의 농도로 포함하는 것이 바람직하다. 이를 고려할때, 상기 유기산은 상기 유기산을 포함하는 용액 전체 중량에 대하여 0.5 내지 3 중량%로 포함될 수 있다.
- [57] 또, 상기 표면처리된 코어에 대한 유기산 처리는, 침지, 분무, 도포 등의 방법에 따라 실시될 수 있으며, 이중에서도 코어에 대한 표면처리능 및 공정 용이성을 고려할 때 침지에 의한 유기산 처리가 보다 바람직할 수 있다.
- [58] 이어서, 유기산 처리 후 건조는 60 내지 130°C에서의 진공 건조에 의해 실시될 수 있다. 건조시 온도가 60°C 미만이면 유기산의 형태로 코어 표면에 존재하여 무수물의 형태로 존재하지 않을 우려가 있고, 건조시 온도가 130°C를 초과하면 상기 산무수물과 리튬티탄산화물이 화학적으로 반응하여 효과적으로 수분흡습을 하지 못할 수 있다.
- [59] 상기와 같은 제조방법의 결과로, 상기 화학식 1의 LTO를 포함하는 코어 표면에 유기산이 산무수물의 형태로 물리 흡착되게 된다. 이와 같이 산무수물이 물리 흡착된 경우는 산무수물을 코어와 단순 혼합하여 음극을 제조하거나, 산무수물 자체로 코어 표면을 표면처리하여 음극 활물질을 제조하는 경우와 비교하여

코어 표면에 산무수물이 균일하게 존재하여 수분이 LTO와 반응하기 전에 우선적으로 수분을 흡습할 수 있다는 차이가 있으며, 이러한 차이로 인해 전지의 수명 및 Rate 특성 면에서 보다 우수한 효과를 나타낼 수 있다. 또, 상기와 같이 산무수물의 형태로 LTO계 코어를 표면처리하는 경우, 산 또는 그 염의 형태로 표면처리하는 경우에 비해 표면 잔유물 측면에서 무수물이 훨씬 깨끗하기 때문에 부반응 저하 측면에서 보다 유리하다.

[60] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 따라 제조된 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

[61] 구체적으로, 상기 리튬이차전지는 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해액을 포함하며, 상기 음극 활물질은 상기한 바와 동일하다.

[62] 상기 리튬이차전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다.

[63] 도 1은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 리튬이차전지(1)의 분해 사시도이다. 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 일 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[64] 상기 도 1을 참조하면, 상기 리튬이차전지(1)는 음극(3), 양극(5), 상기 음극(3) 및 양극(5) 사이에 세퍼레이터(7)를 배치하여 전극 조립체(9)를 제조하고, 이를 케이스(15)에 위치시키고 전해질(도시하지 않음)을 주입하여 상기 음극(3), 상기 양극(5) 및 상기 세퍼레이터(7)가 전해질에 함침되도록 함으로써 제조할 수 있다.

[65] 상기 음극(3) 및 양극(5)에는 전지 작동시 발생하는 전류를 집전하기 위한 도전성 리드 부재(10, 13)가 각기 부착될 수 있고, 상기 리드 부재(10, 13)는 각각 양극(5) 및 음극(3)에서 발생한 전류를 양극 단자 및 음극 단자로 유도할 수 있다.

[66] 상기 음극(3)은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극 활물질 층 형성용 조성물을 제조한 후, 이를 구리 포일 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.

[67] 상기 음극 활물질은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[68] 상기 바인더는 전극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 전극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 및 이들의 다양한 공중합체 등을 사용할 수 있다.

[69] 또한, 상기 용매의 바람직한 예로는 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide,

DMSO), 알코올, N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤 또는 물 등을 들 수 있다.

[70] 상기 집전체는 구리, 알루미늄, 스테인리스스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 금속일 수 있고, 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금을 바람직하게 사용할 수 있고, 그 외에도 소성 탄소, 도전재로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수도 있다.

[71] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[72] 상기 제조된 음극 활물질층 형성용 조성물을 상기 집전체 도포하는 방법으로는 재료의 특성 등을 감안하여 공지 방법 중에서 선택하거나 새로운 적절한 방법으로 행할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 것이 바람직하다. 경우에 따라서는, 분배와 분산 과정을 하나의 공정으로 실행하는 방법을 사용할 수도 있다. 이 밖에도, 다이캐스팅(die casting), 콤마코팅(comma coating), 스크린 프린팅(screen printing) 등의 방법을 사용할 수도 있다.

[73] 상기 양극(5)은 상기 음극(3)과 마찬가지로 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 상기 양극 활물질 층 형성용 조성물을 알루미늄 포일 등의 양극 전류 집전체에 도포한 후 압연하여 제조할 수 있다. 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 금속 집전체상에 라미네이션하여 양극판을 제조하는 것도 가능하다.

[74] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용할 수 있다.

[75] 상기 도전제 및 바인더는 앞서 음극에서 설명한 바와 동일하다.

[76] 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

- [77] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는 에스테르 용매, 에테르 용매, 케톤 용매, 방향족 탄화수소 용매, 알콕시알칸 용매, 카보네이트 용매 등을 사용할 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [78] 상기 에스테르 용매의 구체적인 예로는 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), n-프로필 아세테이트(n-propyl acetate), 디메틸아세테이트(dimethyl acetate), 메틸프로피오네이트(methyl propionate), 에틸프로피오네이트(ethyl propionate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 데카놀라이드(decanolide), γ -발레로락톤(γ -valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), γ -카프로락톤(γ -caprolactone), δ -발레로락톤(δ -valerolactone), 또는 ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등을 들 수 있다.
- [79] 상기 에테르계 용매의 구체적인 예로는 디부틸 에테르(dibutyl ether), 테트라글라이ม์(tetraglyme), 2-메틸테트라히드로퓨란(2-methyltetrahydrofuran), 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등을 들 수 있다.
- [80] 상기 케톤계 용매의 구체적인 예로는 시클로헥사논(cyclohexanone) 등을 들 수 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene), 클로로벤젠(chlorobenzene), 아이오도벤젠(iodobenzene), 톨루엔(toluene), 플루오로톨루엔(fluorotoluene), 또는 자일렌(xylene) 등을 들 수 있다. 상기 알콕시알칸 용매로는 디메톡시에탄(dimethoxy ethane) 또는 디에톡시에탄(diethoxy ethane) 등을 들 수 있다.
- [81] 상기 카보네이트 용매의 구체적인 예로는 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 디프로필카보네이트(dipropylcarbonate, DPC), 메틸프로필카보네이트(methylpropylcarbonate, MPC), 에틸프로필카보네이트(ethylpropylcarbonate, EPC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌카보네이트(butylenes carbonate, BC), 또는 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등을 들 수 있다.
- [82] 상기 리튬염은 리튬이차전지(1)에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_a\text{F}_{2a+1}\text{SO}_2)(\text{C}_b\text{F}_{2b+1}\text{SO}_2)$ (단, a 및 b는 자연수, 바람직하게는 $1 \leq a \leq 20$ 이고, $1 \leq b \leq 20$ 임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 및 이들의

혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

- [83] 상기 리튬염을 전해질에 용해시키면, 상기 리튬염은 리튬이차전지(1) 내에서 리튬 이온의 공급원으로 기능하고, 양극(5)과 음극(3) 간의 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬염은 상기 전해질 내에 대략 0.6M 내지 2M의 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 리튬염의 농도가 0.6M 미만인 경우 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어질 수 있고, 2M를 초과하는 경우 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 낮아질 수 있다. 이와 같은 전해질의 전도도 및 리튬 이온의 이동성을 고려하면, 상기 리튬염은 상기 전해질 내에서 대략 0.7M 내지 1.6M로 조절되는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [84] 상기 전해질은 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 일반적으로 전해질에 사용될 수 있는 첨가제(이하, '기타 첨가제'라 함)를 더 포함할 수 있다.
- [85] 상기 기타 첨가제의 구체적인 예로는 비닐렌카보네이트(vinylencarbonate, VC), 메탈플루오라이드(metal fluoride, 예를 들면, LiF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆, WF₆, CoF₂, CoF₃, CrF₂, CsF, ErF₃, PF₃, PbF₃, PbF₄, ThF₄, TaF₅, SeF₆ 등), 글루타노나이트릴(glutaronitrile, GN), 숙시노나이트릴(succinonitrile, SN), 아디포나이트릴(adiponitrile, AN), 3,3'-티오디프로피오나이트릴(3,3'-thiodipropionitrile, TPN), 비닐에틸렌카보네이트(vinylethylene carbonate, VEC), 플루오로에틸렌카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC), 디플루오로에틸렌카보네이트(difluoroethylenecarbonate), 플루오로디메틸카보네이트(fluorodimethylcarbonate), 플루오로에틸메틸카보네이트(fluoroethylmethylcarbonate), 리튬비스(옥살레이토)보레이트(Lithium bis(oxalato)borate, LiBOB), 리튬 디플루오로(옥살레이토) 보레이트(Lithium difluoro (oxalate) borate, LiDFOB), 리튬(말로네이트 옥살레이토)보레이트(Lithium (malonato oxalato) borate, LiMOB) 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 포함할 수 있다. 상기 기타 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [86] 상기 세퍼레이터(7)로는 통상 리튬이차전지에서 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 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[87] 본 실시예에서는 원통형 리튬이차전지(1)를 예로 들어 설명하였으나, 본 발명의 기술이 원통형 리튬이차전지(1)로 한정되는 것은 아니며, 전지로서 작동할 수 있으면 어떠한 형상으로든 가능할 수 있다.

[88] 상기와 같이 본 발명에 따른 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지는 우수한 방전용량, 사이클 수명 특성 및 율특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 빠른 충전 속도가 요구되는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더 등의 휴대용 기기나, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 전기 자동차 분야, 그리고 중대형 에너지 저장 시스템에 유용하다.

발명의 실시를 위한 형태

[89] 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.

[90]

[91] **[제조예: 음극활물질의 제조]**

[92] 리튬염인 수산화 리튬을 물에 용해시킨 용액(리튬 소스)에 산화 티타늄을 물에 용해시킨 용액(티타늄 소스)을 4:5의 비율로 투입하였다. 상기 용해액을 교반 및 건조시켜 전구체를 제조한 후 이를 750°C에서 소성하여 O 및 CO₂를 포함하는 표면작용기를 갖는 리튬티탄산화물(Li₄Ti₅O₁₂)을 포함하는 코어를 제조하였다. 상기 Li₄Ti₅O₁₂ 분말은 평균 입자크기가 8 μ m였다.

[93] 상기 표면작용기를 갖는 리튬티탄산화물을 포함하는 코어를 2 중량%의 아세트산 수용액에 1시간 동안 침지한 후 꺼내어 80°C에서 6시간동안 진공 건조하여 음극활물질을 제조하였다.

[94]

[95] **[실시예: 리튬이차전지의 제조]**

[96] 상기 제조예에서 제조한 음극 활물질과, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 92:4:4의 비율로 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체에 도포하여 음극 활물질층을 형성하였다.

[97] 대극으로는 Li 메탈을 이용하였다.

[98] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨

후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬이차전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.

[99]

[100] **[비교예 1: 리튬이차전지의 제조]**

[101] 음극활물질로서 표면처리되지 않은 Li₄Ti₅O₁₂ 분말을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[102]

[103] **[비교예 2: 리튬이차전지의 제조]**

[104] 음극활물질로서 Li₄Ti₅O₁₂ 분말과 아세트산무수물분말, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 중량비로 91.5:0.5:4:4의 비율로 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체에 도포하여 음극 활물질층을 형성하였다.

[105] 상기에서 제조한 음극을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬이차전지를 제조하였다.

[106]

[107] **[실험예 1: 음극 활물질의 특성 평가]**

[108] 상기 제조예 및 비교예 1에서 아세트산 수용액에 침지한 후 80°C 진공건조 후의 음극활물질에 대하여 전위차 적정기(pH titration 방법, Model: Metrohm 736 GP Titrino)와 FT-IR을 이용하여 상기 실시예 및 비교예 1에서 사용된 음극활물질의 잔류 LiOH와 Li₂CO₃의 양을 측정하였다. 측정한 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[109] **[표1]**

잔류량(ppm)	LiOH	Li ₂ CO ₃	Total
실시예	436	1412	1848
비교예 1	524	1631	2155

[110] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예는 LiOH와 Li₂CO₃의 잔류량이 1848ppm이 검출된 반면, 표면처리되지 않은 음극활물질을 사용한 비교예 1은 LiOH와 Li₂CO₃의 잔류량이 2155ppm이 검출되었다. 즉, 표면처리된 음극활물질을 사용하는 실시예의 경우 음극활물질 표면에서의 LiOH와 Li₂CO₃의 잔류량이 감소한 것을 확인하였다.

[111]

[112] **[실험예 2: 음극 활물질의 특성 평가]**

[113] 상기 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 리튬이차전지의 충,방전시

발생되는 수분량을 알아보기 위하여 Karl Fischer 측정법을 이용하여 잔존 수분량을 측정하였다.

[114] [표2]

잔류량(ppm)	수분량
실시예	658
비교예 1	1847
비교예 2	941

[115] 상기 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, 표면에 아세트산 무수물이 표면처리 되어있는 실시예의 경우 잔류 수분이 표면처리 되어있지 않은 비교예 1 및 산무수물을 코어와 단순 혼합한 비교예 2에 비해 적은 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 표면에 산무수물이 효과적으로 수분을 흡습하는 것을 알 수 있었다.

[116] 또한, 상기 제조예에서 제조된 음극 활물질에서 산무수물의 물리 흡착 여부를 알아 보기 위하여, 온도에 따른 가스(gas) 발생 여부를 측정하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다. 여기서 비교예로는 상기 산무수물을 화학 흡착시킨 것을 사용하였다.

[117] 상기 도 2를 참고하면, 상기 산무수물이 화학 흡착된 경우 반응이 비가역적이기 때문에 열처리에 따른 분해(desorption)가 일어나지 않는다. 그러나, 물리 흡착인 경우 가역적으로 열처리에 따라 분해가 일어남을 확인할 수 있다.

[118]

[119] **[실험예 3: 리튬이차전지의 입출력 특성 측정]**

[120] 상기 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 리튬이차전지의 입출력 특성을 측정하였다.

[121] 상세하게는, 상기 실시예에서 제조한 리튬이차전지 코인 형태의 반전지에 대해 각각 상온 조건(25°C)에서 3.0V 내지 5mV 범위 내에서 각기 0.1C, 1C, 2C, 3C, 5C, 10C의 전류밀도로 충,방전 테스트를 실시하였다.

[122] 그 결과로서, 상온(25°C)에서의 C-rate에 따른 용량 유지율을 도 3에 나타내었다. 첫 번째 싸이클에서는 용량이 동일하였으나, 여섯 번째 싸이클에서 실시예의 용량 유지율은 80%가 유지된 반면 비교예 1 및 2의 용량 유지율은 두 번째 싸이클부터 가파르게 떨어지며 여섯 번째 싸이클에서는 75%에 그쳤다.

[123] 실험결과, 실시예의 전지는 비교예 1 및 2의 전지에 비해 현저히 우수한 입출력 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

[124]

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

- [126] [부호의 설명]
- [127] 1: 리튬이차전지
- [128] 3: 음극
- [129] 5: 양극
- [130] 7: 세퍼레이터
- [131] 9: 전극 조립체
- [132] 10, 13: 리드 부재
- [133] 15: 케이스

산업상 이용가능성

- [134] 본 발명의 음극 활물질은 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어, 그리고 상기 코어의 표면에 위치하며, 상기 코어에 대해 물리 흡착된 산무수물을 포함하는 코팅층을 포함한다.
- [135] [화학식 1]
- [136] $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$
- [137] 상기 식에서 x 및 y는 명세서 중에서 정의한 바와 같다.
- [138] 상기 음극 활물질은 리튬이차전지용 음극 활물질로 이용할 수 있다. 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지는 전지 부반응과 가스발생이 억제되고, 전지 성능이 향상된다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어 및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층이 상기 코어에 대해 물리 흡착(physisorption)된 산무수물을 포함하는 것인 리튬이차전지용 음극 활물질.
[화학식 1]
 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$
(단, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 를 나타낸다)
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 코어가 O 및 CO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 포함하는 것인 리튬이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 리튬티탄산화물이 스피넬형 구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 인 것인 리튬이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 산무수물이 분자내 1 내지 3의 카르복실기를 포함하는 카르복실산의 무수물인 것인 리튬이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 코팅층이 코어 100 중량부에 대하여 0.5 내지 3 중량부로 포함되는 것인 리튬이차전지용 음극 활물질.
- [청구항 6] 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물 제조시 리튬 소스와 티타늄 소스를 혼합한 후 일반적인 소성 온도 보다 낮은 온도인 750 내지 800°C에서 소성하여 O 및 CO_2 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 표면작용기를 갖는 코어를 제조하는 단계; 그리고 상기 표면작용기를 갖는 코어를 유기산을 포함하는 용액으로 처리한 후 건조하여 상기 유기산의 산무수물을 코어 표면에 물리흡착시키는 단계를 포함하는 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
[화학식 1]
 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$
(상기 화학식 1에서, x 는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y 는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다)
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 유기산이 분자내 카르복실기를 1 내지 3개 포함하는 카르복실산인 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서, 상기 유기산이 아세트산(acetic acid), 프로피온산(propionic acid), 스테아린산(stearic acid), 피루브산(pyruvic acid), 아세토아세트산(acetoacetic acid), 글리옥실산(glyoxylic acid),

옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 말레산(maleic acid),
글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 프탈산(phthalic acid),
트리멜리트산(trimellitic acid) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서
선택되는 어느 하나인 것인 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 유기산은 상기 유기산을 포함하는 용액 전체 중량에 대하여 0.5 내지
3 중량%로 포함되는 것인 리튬이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 건조가 60 내지 130°C에서의 진공 건조에 의해 실시되는 것인
리튬이차전지용 음극 활물질의 제조방법.

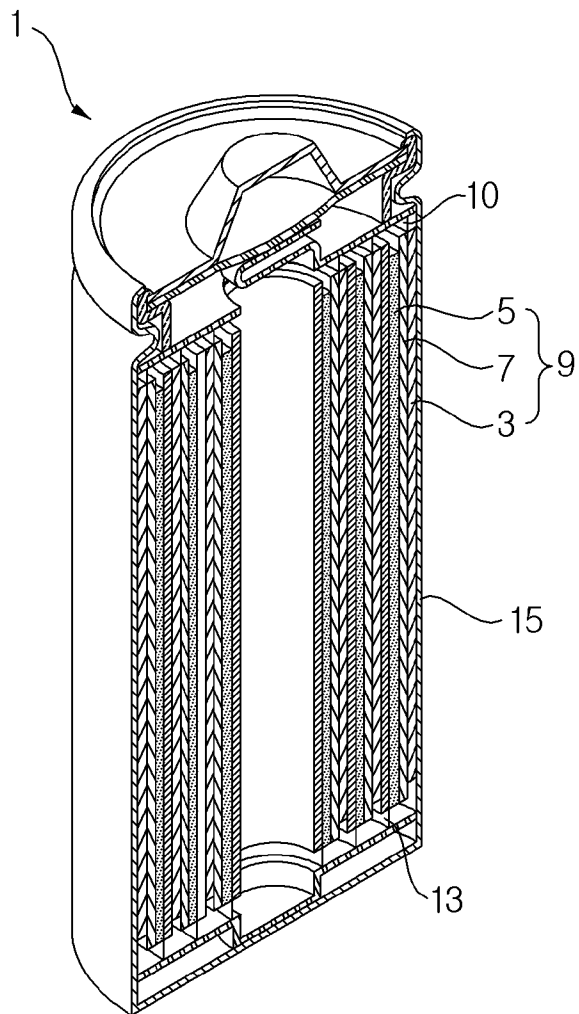
[청구항 11] 서로 대향 배치되는 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을
포함하는 음극, 그리고
상기 양극과 음극 사이에 개재되는 전해액을 포함하며,
상기 음극 활물질이 하기 화학식 1의 리튬티탄산화물을 포함하는 코어,
및 상기 코어의 표면에 위치하는 코팅층을 포함하고,
상기 코팅층이 상기 코어에 대해 물리 흡착된 산무수물을 포함하는 것인
리튬이차전지.

[화학식 1]

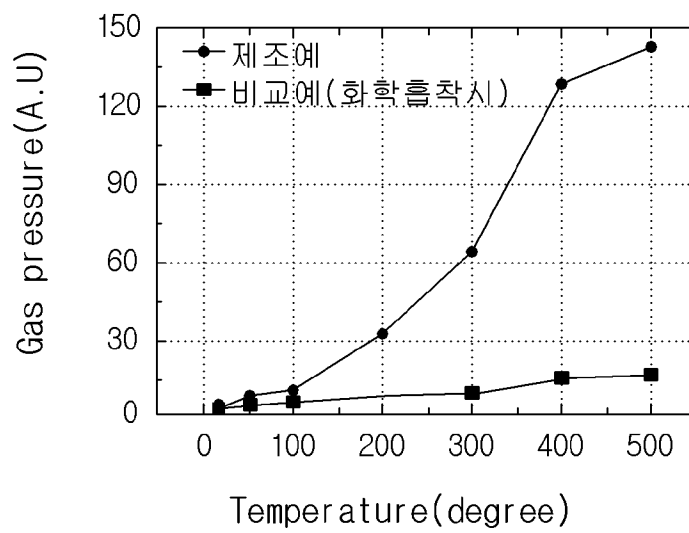


(상기 화학식 1에서, x는 $0.8 \leq x \leq 1.4$, y는 $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다)

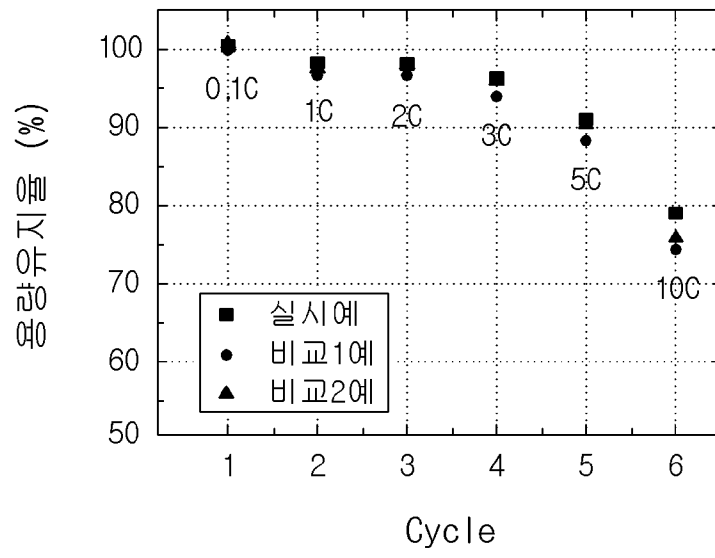
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010003**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 23/00(2006.01)i, C01D 15/00(2006.01)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 4/485; H01M 4/66; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/131; H01M 4/62; H01M 4/1391; H01M 10/052; C01G 23/00; C01D 15/00

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: lithium titanium oxide, coating layer, physisorption, acid anhydride, anode active material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-234665 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 29 November 2012 See claim 1; paragraphs [0053]-[0055].	1-11
A	JP 2011-146154 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 28 July 2011 See paragraphs [0031]-[0038]; figure 3.	1-11
A	JP 2011-113924 A (UNIV. OF FUKUI) 09 June 2011 See claims 1 and 7.	1-11
A	KR 10-2014-0008263 A (LG CHEM, LTD.) 21 January 2014 See claims 1-2.	1-11
A	KR 10-2013-0106610 A (KOREA INSTITUTE OF CERAMIC ENGINEERING AND TECHNOLOGY) 30 September 2013 See claims 4 and 13.	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

12 JANUARY 2016 (12.01.2016)

Date of mailing of the international search report

12 JANUARY 2016 (12.01.2016)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/010003

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2012-234665 A	29/11/2012	JP 05652313 B2	14/01/2015
JP 2011-146154 A	28/07/2011	NONE	
JP 2011-113924 A	09/06/2011	NONE	
KR 10-2014-0008263 A	21/01/2014	CN 104380504 A	25/02/2015
		EP 2874207 A1	20/05/2015
		JP 2015-518264 A	25/06/2015
		KR 10-1558864 B1	12/10/2015
		KR 10-2015-0016191 A	11/02/2015
		TW 201419636 A	16/05/2014
		TW I481101 B	11/04/2015
		US 2015-0079467 A1	19/03/2015
		WO 2014-010930 A1	16/01/2014
KR 10-2013-0106610 A	30/09/2013	KR 10-1375611 B1	18/03/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 23/00(2006.01)i, C01D 15/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/485; H01M 4/66; H01M 10/05; H01M 4/36; H01M 4/131; H01M 4/62; H01M 4/1391; H01M 10/052; C01G 23/00; C01D 15/00

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: 리튬티탄산화물, 코팅층, 물리 흡착, 산무수물, 음극 활물질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2012-234665 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 2012.11.29 청구항 1; 단락 [0053]-[0055] 참조.	1-11
A	JP 2011-146154 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 2011.07.28 단락 [0031]-[0038]; 도면 3 참조.	1-11
A	JP 2011-113924 A (UNIV. OF FUKUI) 2011.06.09 청구항 1 및 7 참조.	1-11
A	KR 10-2014-0008263 A (주식회사 엘지화학) 2014.01.21 청구항 1-2 참조.	1-11
A	KR 10-2013-0106610 A (한국세라믹기술원) 2013.09.30 청구항 4 및 13 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

2016년 01월 12일 (12.01.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 01월 12일 (12.01.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2012-234665 A	2012/11/29	JP 05652313 B2	2015/01/14
JP 2011-146154 A	2011/07/28	없음	
JP 2011-113924 A	2011/06/09	없음	
KR 10-2014-0008263 A	2014/01/21	CN 104380504 A	2015/02/25
		EP 2874207 A1	2015/05/20
		JP 2015-518264 A	2015/06/25
		KR 10-1558864 B1	2015/10/12
		KR 10-2015-0016191 A	2015/02/11
		TW 201419636 A	2014/05/16
		TW 1481101 B	2015/04/11
		US 2015-0079467 A1	2015/03/19
		WO 2014-010930 A1	2014/01/16
KR 10-2013-0106610 A	2013/09/30	KR 10-1375611 B1	2014/03/18