(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0114807
(43) 공개일자 2024년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/485 (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 10-2023-0006536
(22) 출원일자 2023년01월17일
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, (언덕마을 18단지) 1805동 1707호
이상진
경기도 평택시 안중읍 안현로서9길 164-20, (안중읍, 화현마을우림필유) 104동 1302호
(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 형성되고, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함하는 코팅을 포함한다. 리튬 이차 전지를 일부 충전한 후 방전하면, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물은 환원되어 매우 안정적인 CEI(Cathode electrolyte interphase)를 형성할 수 있다. 따라서, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되어, 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 4/0445 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/382 (2013.01)
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
(72) 발명자
정성균
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 402동 301호
박찬현
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 309동 1003호

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 금속 산화물 입자; 및

상기 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 형성되고, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함하는 코팅을 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화합물은 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 연속상으로 형성되는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

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]

$LiXPO_4$

(일반식 2 중, X는 Fe, Mn, Ni, Ti, 또는 V임).

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 단결정 구조를 갖는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

리튬 금속 산화물 입자를 준비하는 단계; 및

상기 리튬 금속 산화물 입자를 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물과 건식 혼합하여 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 코팅을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 7

청구항 7에 있어서, 상기 화합물은 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 화합물의 첨가량은 상기 리튬 금속 산화물 입자 총 중량 대비 0.01 내지 20중량%인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 9

청구항 1에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 대향하는 음극; 및

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

청구항 10

청구항 1에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 대향하는 음극; 및

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

청구항 11

청구항 11에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속을 포함하는 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 고체 전해질은 황화물계 전해질을 포함하는, 리튬 이차 전지.

청구항 13

청구항 9 또는 청구항 10의 리튬 이차 전지를 준비하는 단계;

상기 리튬 이차 전지를 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물이 산화되기 전까지 충전하는 단계; 및

상기 충전된 리튬 이차 전지를 방전하여 상기 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 환원시키는 단계를 포함하는, CEI(Cathode electrolyte interphase)막을 형성하는 방법.

청구항 14

청구항 13에 따른 CEI막을 형성하는 공정을 수행한 후 화성 공정을 수행하는 단계를 포함하는, 리튬 이차 전지의 제조방법.

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

[0002] 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.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 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.

[0006] 리튬 이차 전지의 양극용 활물질로서 리튬 금속 산화물이 사용될 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물의 예로서 니켈계 리튬 금속 산화물을 들 수 있다.

[0007] 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.

[0008] 예를 들면, 양극 활물질 입자의 표면 상에 불순물 및 미반응 잔류물이 존재할 수 있다. 이 경우, 예를 들면 전해질과 부반응을 통해 가스 발생, 폭발 등의 불량이 초래될 수 있다.

[0009] 예를 들면, 한국등록특허 제10-0548988호는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 개시하고 있으나, 충분한 수명 특성 및 안정성이 확보되기에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0548988호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 과제는 향상된 용량 및 수명 안정성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 일 과제는 향상된 용량 및 수명 안정성을 갖는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 전고체 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 금속 산화물 입자, 및 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 형성되고, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함하는 코팅을 포함할 수 있다.

[0014] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화합물은 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트로

이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0015] 일부 실시예들에 있어서, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 연속상으로 형성될 수 있다.

[0016] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 하기의 일반식 1 또는 일반식 2로 표시되는 리튬 니켈계 금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0017] [일반식 1]

[0018] $Li_xM_yO_2$

[0019] (일반식 1 중, $0.95<x<1.08$, $1.00\leq y\leq 4.00$이고, 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)

[0020] [일반식 2]

[0021] $LiXPO_4$

[0022] (일반식 2 중, X는 Fe, Mn, Ni, Ti, 또는 V임)

[0023] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 단결정 구조를 가질 수 있다.

[0024] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법에 있어서, 리튬 금속 산화물 입자를 준비하고, 상기 리튬 금속 산화물 입자를 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물과 건식 혼합하여 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 코팅을 형성할 수 있다.

[0025] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화합물은 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0026] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화합물의 첨가량은 상기 리튬 금속 산화물 입자 총 중량 대비 0.01 내지 20중량%일 수 있다.

[0027] 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.

[0028] 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.

[0029] 일부 실시예들에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속을 포함하는 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[0030] 일부 실시예들에 있어서, 상기 고체 전해질은 황화물계 전해질을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 실시예들에 따르면, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함하는 코팅을 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 형성하여, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 안정성을 유지하면서 전해질과의 부반응을 억제할 수 있다. 구체적으로, 리튬 이차 전지를 일부 충전한 후 방전하면, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물은 환원되어 매우 안정적인 CEI(Cathode electrolyte interphase)를 형성할 수 있다. 따라서, 상기 코팅으로 인해 양극 활물질의 구조 또는 결정 안정성이 증가될 수 있다. 또한, 상기 CEI가 저항을 낮게 유지하여 리튬의 이동을 원활히 할 수 있다.

[0032] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자 및 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 건식 혼합하는 공정을 통해 도입될 수 있다. 이에 따라, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되고, 리튬이온 전도도가 높아져 리튬 이차 전지의 방전용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0033] 예시적인 실시예들에 따르면, 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 상기 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

[0034] **<리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이의 제조 방법>**

[0035] 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 적어도 일부에 형성되고, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함하는 코팅을 포함할 수 있다.

[0036] 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 산화물은 하기의 일반식 1 또는 일반식 2로 표시될 수 있다.

[0037] [일반식 1]

[0038] $Li_xM_yO_2$

[0039] 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.

[0040] [일반식 2]

[0041] $LiXPO_4$

[0042] 상기 일반식 2 중, X는 Fe, Mn, Ni, Ti, 또는 V일 수 있다.

[0043] 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.

[0044] 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.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 일 실시예에 있어서, 상기 일반식 2로 표시되는 리튬 금속 산화물은 $LiFePO_4$일 수 있다.

[0049] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 단결정 구조를 가질 수 있다. 본 출원에 사용된 용어 "단결정"은 각 리튬 금속 산화물 입자가 단일 입자로 구성된 것을 의미할 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 복수의 1차 입자들이 함께 일체로 병합되어 실질적으로 단일 입자로 변환된 구조를 포함할 수도 있다.

[0050] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 1차 입자가 응집된 2차 입자일 수 있고, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 1차 입자 표면의 적어도 일부에 형성될 수 있다.

[0051] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 코팅은 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 화합물의 환원 전위는 1.5V 이하, 1.45V 이하, 1.4V 이하 또는 1.38V 이하일 수 있다.

[0052] 환원 전위가 1.5V 초과인 화합물을 사용하는 경우, CEI가 충분히 형성될 수 없어 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 효과적으로 억제되지 않을 수 있다. 따라서, 리튬 이차 전지의 용량 및 수명 특성이 열화될 수

있다.

[0053] 본 출원에 사용된 용어 "환원 전위"는 리튬-인듐 합금 전극과 환원이 일어나는 반쪽 전지를 결합시켜 만든 전지에서 측정한 전위를 지칭한다.

[0054] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화합물은 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들면, 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB)의 환원 전위는 1.5V이고, 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiBFOB)의 환원 전위는 1.38V일 수 있다.

[0055] 예를 들면, 리튬 이차 전지를 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물이 산화되기 전까지 충전한 후에 방전하면, 상기 화합물은 환원되어 매우 안정적인 CEI가 형성될 수 있다. 이에 따라, 양극 및 전해질 사이에서 리튬 이온은 이동할 수 있으면서도, 전자의 이동은 방지되어 전해질의 분해를 최소화할 수 있다.

[0056] 따라서, 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면이 효과적으로 보호될 수 있으며, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화 분해 반응이 억제되고, 리튬이온 전도도가 높아져 저항이 감소되므로, 리튬 이차 전지의 방전용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0057] 또한, 황화물계 전고체 전지의 경우, 황화물계 고체 전해질이 양극 활물질과 반응하여 쉽게 산화될 수 있다. 따라서, 상기 코팅을 포함하는 양극 활물질을 사용함으로써, 상기 황화물계 고체 전해질의 산화분해 반응을 억제하여 상기 황화물계 전고체 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 양극 및 전고체 전해질 간의 접촉이 증가되어, 접촉 손실로 인한 용량 저하 및 저항 증가를 억제할 수 있다.

[0058] 일부 실시예들에 있어서, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 연속상으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅은 리튬 금속 산화물 입자 표면을 실질적으로 전부 덮거나, 리튬 금속 산화물 입자 표면 중 적어도 일부를 덮는 막(film) 형태로 존재할 수 있다.

[0059] 이에 따라, 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물이 균일하게 코팅되어, 리튬 이차 전지를 일부 충전하고 방전할 때에 CEI가 보다 균일하게 형성될 수 있다. 따라서, 고용량이면서도 향상된 수명 특성을 갖는 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[0060] 일부 실시예들에 있어서, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 불연속적으로 분포할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 외표면의 국소적인 영역에 섬(island) 형태로 존재할 수 있다.

[0061] 예를 들면, 상기 코팅은 상기 리튬 금속 산화물 입자의 표면에 대해 실질적으로 전체적으로 형성될 수 있고, 상기 리튬 금속 산화물 입자의 표면의 일부 영역에 형성될 수 있다.

[0062] 이하에서는, 상기 양극 활물질의 제조 방법에 대해 보다 상세히 설명한다.

[0063] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 리튬 금속 산화물 입자는 상술한 코팅을 형성하는데 지장이 없는 한, 특별한 제한 없이 시판되는 것을 사용할 수 있다.

[0064] 예를 들면, 리튬 전구체 및 다른 금속 전구체(예를 들면, 니켈 전구체, 코발트 전구체, 망간 전구체 및 니켈-코발트-망간 전구체 등)를 반응시켜 얻은 것을 사용할 수 있고, 상기 리튬 전구체 및 다른 금속 전구체는 각각 리튬 및 다른 금속의 산화물 또는 수산화물을 포함할 수 있다.

[0065] 예시적인 실시예들에 따르면, 제조된 상기 리튬 금속 산화물 입자를 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물과 건식 혼합하여 상기 리튬 금속 산화물 입자 표면의 적어도 일부에 상술한 코팅을 형성할 수 있다. 예를 들면, 상기 건식 혼합은 특별히 제한되지는 않으나, 롤밀(roll-mill), 볼밀(ball-mill), 고에너지 볼밀(high energy ball mill), 유성 밀(planetary mill), 교반 볼밀(stirred ball mill), 진동밀(vibrating mill), 제트 밀(jet-mill), 혼성화법(hybridization) 또는 메카노퓨전법(mechanofusion)을 이용하여 수행될 수 있다.

[0066] 일 실시예에 있어서, 상기 건식 혼합은 메카노퓨전법을 이용할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 “메카노퓨전법”은, 혼합물을 회전하는 용기 내에 투입한 후 원심력으로 상기 혼합물을 용기 내벽에 고정시킨 후 용기 내벽과 약간의 간격으로 근접하는 암헤드(arm head)와의 틈으로 압축하는 방법을 의미할 수 있다.

[0067] 일부 실시예들에 있어서, 상기 건식 혼합은 5분 내지 60분 동안 회전수 1000rpm 내지 8000rpm으로 회전시켜 수행될 수 있다. 예를 들면, 회전시간은 5분 내지 60분, 7분 내지 45분 또는 10분 내지 30분일 수 있고, 회전수는 1000rpm 내지 8000rpm, 1500rpm 내지 6000rpm 또는 2000rpm 내지 4000rpm일 수 있다.

[0068] 상술한 건식 혼합의 방식으로 코팅을 형성함으로써, 리튬 금속 산화물 입자 표면 상에 상기 화합물이 균일하게 코팅될 수 있고, 적절한 두께로 코팅을 형성할 수 있다. 따라서, 양극 표면에 CEI가 균일하게 형성되고, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되어, 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0069] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화합물은 리튬 비스(옥살라토)보레이트 및 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0070] 일부 실시예들에 있어서, 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물의 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.

[0071] 예를 들면, 상기 화합물의 첨가량은 상기 리튬 금속 산화물 입자 총 중량 대비 0.1 내지 18중량%, 0.3 내지 15중량%, 0.7 내지 12중량%, 1.0 내지 10중량%일 수 있다.

[0073] **<리튬 이차 전지>**

[0074] 예시적인 실시예들에 따르면, 리튬 이차 전지는 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극, 상기 양극과 대향하는 음극을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 양극은 상술한 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함하는 코팅이 형성된 리튬 금속 산화물 입자를 포함하는 양극 활물질을 양극 집전체에 도포하여 형성한 양극 활물질 층을 포함할 수 있다.

[0076] 예를 들면, 상기 양극 활물질을 용매 없이 바인더와 혼합 및 교반하여 양극 합제를 제조할 수 있고, 필요에 따라 도전재 및 충진재를 더 첨가할 수 있다. 상기 양극 합제를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 양극 활물질층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 양극 합제를 양극 집전체의 표면에 부착한 후, 압연하여 양극을 제조할 수 있다.

[0077] 예를 들면, 상기 양극 활물질을 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.

[0078] 상기 양극 집전체는 예를 들면, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다.

[0079] 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.

[0080] 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.

[0081] 상기 도전재는 활물질 입자들 사이의 전자 이동을 촉진하기 위해 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 섬유, 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.

[0082] 상기 음극은 음극 집전체 및 음극 활물질을 음극 집전체에 코팅하여 형성된 음극 활물질 층을 포함할 수 있다.

[0083] 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.

[0084] 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.

[0085] 예를 들면, 상기 음극 활물질을 용매 없이 바인더와 혼합 및 교반하여 음극 합제를 제조할 수 있고, 필요에 따라 도전재 및 충진재를 더 첨가할 수 있다. 상기 음극 합제를 음극 집전체 상에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 음극 활물질층을 형성할 수 있다. 또한, 상기 음극 합제를 음극 집전체의 표면에 부착한 후, 압연하여 음극을 제조할 수 있다.

[0086] 예를 들면, 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.

[0087] 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.

[0088] 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.

[0089] 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.

[0090] 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.

[0091] 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.

[0092] 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.

[0093] 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.

[0094] 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 포함하는 음극 활물질을 포함할 수 있고, 상기 고체 전해질은 황화물계 전해질을 포함할 수 있다.

[0095] 일부 실시예들에 있어서, 상기 고체 전해질로서 황화물계 전해질 또는 산화물계 전해질을 사용할 수 있고, 바람직하게는 황화물계 전해질을 사용할 수 있다.

[0096] 상기 황화물계 전해질은 LPS계 고체 전해질, LGPS계 고체 전해질, LSiPSCl계 고체 전해질 또는 LPSCl계 고체 전해질일 수 있다. 예를 들면, Li_2S-P_2S_5, $Li_{10}GeP_2S_{12}$, $Li_{10}SnP_2S_{12}$, $Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3}$, $Li_{10}(Si_{0.5}Ge_{0.5})P_2S_{12}$, $Li_{10}(Ge_{0.5}Sn_{0.5})P_2S_{12}$, $Li_{10}(Si_{0.5}Sn_{0.5})P_2S_{12}$, $Li_{10}GeP_2S_{11.7}O_{0.3}$, $Li_{9.6}P_3S_{12}$, $Li_9P_3S_9O_3$, $Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S_{12}$, $Li_{10.35}Si_{1.35}P_{1.65}S_{12}$, $Li_{9.81}Sn_{0.81}P_{2.19}S_{12}$, $Li_{9.42}Si_{1.02}P_{2.1}S_{9.96}O_{2.04}$, Li_6PS_5Cl 등이 사용될 수 있다.

[0097] 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.

[0098] 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.

[0099] 상기 리튬 이차 전지는 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수 있다.

[0100] 예시적인 실시예들에 따르면, 상술한 리튬 이차 전지를 준비하고, 상기 리튬 이차 전지를 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물이 산화되기 전까지 충전하며, 상기 충전된 리튬 이차 전지를 방전하여 상기 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 환원하여, CEI막을 형성할 수 있다.

[0101] 따라서, 리튬 금속 산화물 입자의 화학적 안정성이 향상되며, 양극 활물질에 의한 전해질의 산화분해 반응이 억제되고, 리튬이온 전도도가 높아져 저항이 감소되므로, 리튬 이차 전지의 방전용량 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0102] 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, 전지의 용량 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0103] 일부 실시예들에 있어서, 상술한 방법에 따라 CEI막을 형성하고, 화성 공정을 수행하여 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0104] 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.

[0106] **실시예 및 비교예**

[0107] **실시예 1**

[0108] **(1) 코팅된 양극 활물질의 제조**

[0109] 리튬 금속 산화물 입자인 단결정형 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$(BASF사 제조) 100중량%에 대해, 환원 전위가 1.5V인 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB) 0.3중량%(천보사 제조)를 Nobilta NOB-MINI(호소카와 마이크론사 제조)을 이용하여 건식으로 2000rpm에서 10분 동안 혼합 및 분쇄 후 4000rpm에서 30분간 추가 혼합 및 분쇄함으로써, 리튬 비스(옥살라토)보레이트를 포함하는 코팅을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다.

[0110] **(2) 리튬 이차 전지의 제조**

[0111] 상기 (1)에서 제조된 양극 활물질을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로, 상기 양극 활물질, 전고체 전해질 Li_6PS_5Cl(인켐스사 제조) 및 도전재(탄소 나노 섬유)를 각각 65:30:5의 질량비 조성으로 유발(mortar)과 유봉(pestle)을 이용하여 파우더 혼합(mixing)을 진행하고 양극 복합체를 얻었다.

[0112] 이후, Φ13 직경을 가지는 테플론(Teflon) 본체에, 얻어진 양극 복합체 (15mg), 전해질 층 (150mg) 및 Li-in 합성 합금의 3단 구성을 채우고, 2분 동안 295MPa 가압하여 펠렛 형태의 전지를 제조하였다.

[0114] **실시예 2**

[0115] 단결정형 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 100중량%에 대해 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB) 대신 환원 전위가 1.38V인 리튬 디플루오로(옥살라토)보레이트(LiDFOB) 0.3중량%(Sigma Aldrich사 제조)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1

과 동일한 방법으로 양극 활물질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0117] **비교예 1**

[0118] 코팅을 형성하지 않고, 리튬 금속 산화물 입자인 단결정형 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0120] **비교예 2**

[0121] 단결정형 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 100중량%에 대해 리튬 비스(옥살라토)보레이트(LiBOB) 대신 환원 전위가 1.7V인 $LiClO_4$ 0.3중량%(Sigma Aldrich사 제조)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0123] **실험예**

[0124] (1) 산화 전위 및 환원 전위의 측정

[0125] 실시예 1 및 2와 비교예 2에 따른 리튬 이차 전지에 대해, cut-off voltage(InLi 대비 0.5V 내지 4.8V)에 따라 7uA/cm^2의 전류로 충방전을 진행하여, 양극 활물질 코팅에 사용된 화합물(LiDFBOP, LiFSI, $LiClO_4$ 및 $LiNO_3$)들의 산화 전위 및 환원 전위를 측정하였다.

[0126] 이때, 산화 전위의 경우는 용량 발현을 위한 충전을 우선 수행하고, 환원 전위의 경우는 방전을 우선 수행하여, 용량이 발현되는 전압을 확인하였고, 확인된 전압을 상기 화합물들의 산화 전위 및 환원 전위로 정의하였다.

[0127] (2) 전지 특성 평가

[0128] 2-1) 고온 저장 용량 유지율

[0129] 실시예들 및 비교예들에 따른 리튬 이차 전지를 상온(25℃)에서 4.2V까지 1C로 충전하고, 2.75V까지 1C로 방전하여, 초기 방전 용량 A1을 측정하였다.

[0130] 초기 방전 용량 A1을 측정한 후, 리튬 이차 전지를 4.2V까지 0.5C로 다시 충전하고, 고온(45℃)에서 1주 동안 방치하였다.

[0131] 고온 방치 후, 리튬 이차 전지를 4.2V까지 1C 충전 및 2.75V까지 1C 방전하는 사이클을 2회 진행하여 2회째의 방전 용량 A2를 측정하였다.

[0132] 하기 식에 따라 고온 저장 용량 유지율을 계산하였다.

[0133] 고온 저장 용량 유지율(%) = A2/A1 × 100

[0134] 2-2) 상온 수명 유지율

[0135] 실시예들 및 비교예들에 따른 리튬 이차 전지를 상온(25℃)에서 4.2V까지 1C로 충전하고, 2.75V까지 2C로 방전하여 초기 방전 용량 B1을 측정하였다.

[0136] 상기 충전 및 방전을 500회 반복적으로 실시하여, 500회째의 방전 용량 B2를 측정하였다.

[0137] 하기 식에 따라 상온 수명 유지율을 계산하였다.

[0138] 상온 수명 유지율(%) = B2/B1 × 100

[0139] 2-3) 고온 수명 유지율

[0140] 실시예들 및 비교예들에 따른 리튬 이차 전지를 고온(45℃)에서 4.2V까지 1C로 충전하고 2.75V까지 2C로 방전하여 초기 방전 용량을 C1을 측정하였다.

[0141] 상기 충전 및 방전을 500회 반복적으로 실시하여, 500회째의 방전 용량 C2를 측정하였다.

[0142] 하기 식에 따라 고온 수명 유지율을 계산하였다.

[0143] 고온 수명 유지율(%) = C2/C1 × 100

[0144] 상술한 전지 특성 평가 결과들을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0145]

	고온 저장 용량 유지율 (%)	상온 수명 유지율 (%)	고온 수명 유지율 (%)
실시예 1	85.8	93.8	79.9
실시예 2	80.5	89.1	75.4
비교예 1	78.8	85.6	65.8
비교예 2	65.2	71.3	56.8

[0146] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 및 2의 리튬 이차 전지는 환원 전위가 1.5V 이하인 화합물을 포함하는 코팅을 포함하는 양극 활물질을 사용함에 따라, 고온 저장 용량 유지율, 상온 수명 유지율 및 고온 수명 유지율이 개선되었다.

[0147] 하지만, 비교예 1의 리튬 이차 전지는 코팅되지 않은 양극 활물질을 사용하고, 비교예 2의 리튬 이차 전지는 환원 전위가 1.5V 초과인 화합물을 포함하는 코팅을 포함하는 양극 활물질을 사용함에 따라, 고온 저장 용량 유지율, 상온 수명 유지율 및 고온 수명 유지율이 열화되었다.