

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 5월 22일 (22.05.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/101173 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2019/012768

(22) 국제출원일:

2019년 9월 30일 (30.09.2019)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2018-0139698 2018년 11월 14일 (14.11.2018) KR

(71) 출원인: 인천대학교 산학협력단 (INU RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 22012 인천시 연수구 아카데미로 119, Incheon (KR).

(72) 발명자: 임태은 (YIM, Tae Eun); 22001 인천시 연수구 컨벤시아대로42번길 77 902동 2503호, Incheon (KR). 장설희 (JANG, Seol Heui); 33008 충청남도 논산시 연무읍 득안대로 671 12동 503호, Chungcheongnam-do (KR).

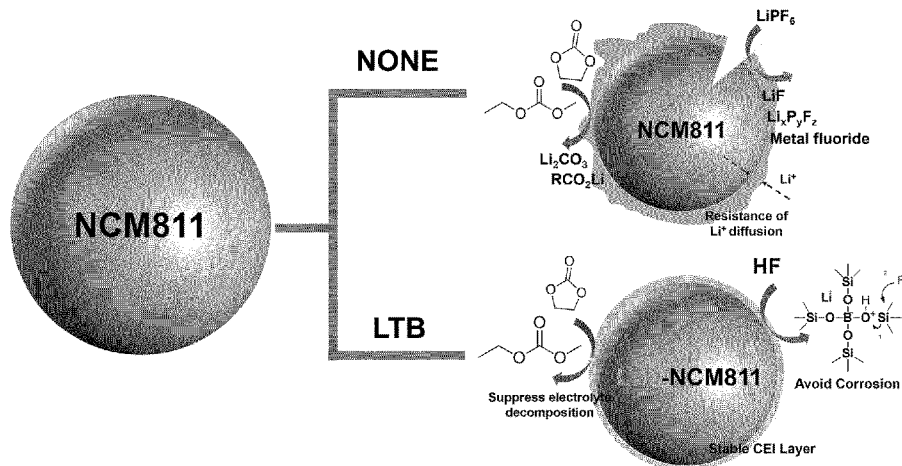
(74) 대리인: 차준용 (CHA, Joon Yong); 08390 서울시 구로구 디지털로26길 111 제이엔케이디지털타워 1809호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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 국내 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

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, COMPRISING LITHIUM TETRAMETHYLSILYL BORATE COATING LAYER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 리튬 테트라메틸실릴보레이트 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode active material, for a lithium secondary battery, comprising a lithium tetramethylsilyl borate (LTB) coating layer and a preparation method thereof and, more particularly, to a positive electrode active material, for a lithium secondary battery, comprising: a core comprising a lithium composite transition metal oxide; and a lithium tetramethylsilyl borate coating layer on the surface of the core. A positive electrode active material according to the present invention enables a nanoscale-based artificial CEI layer to be formed on a Ni-rich NCM positive electrode surface by means of a chemical reaction between a Ni-rich NCM positive electrode material and an LTB even at room temperature. An LTB layer formed on the surface enhances the surface stability of the Ni-rich NCM positive electrode and enhances the electrochemical performance of a cell using the LTB-coated Ni-rich NCM positive electrode. A method for preparing a positive electrode active material according to the present invention is simpler and more efficient than a common coating method which requires temperature exceeding a three-digit temperature value (°C) in order to coat the surface of a Ni-rich NCM positive electrode with an inorganic material.

(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 발명은 리튬 테트라메틸실릴보레이트 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB, lithium tetramethylsilyl borate) 코팅층; 을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 양극 활물질은 실온에서도 Ni-rich NCM 양극 재료와 LTB의 화학 반응에 의해 Ni-rich NCM 양극 표면에 나노 스케일 기반 인공 CEI 층을 형성하며, 표면에 형성된 LTB 층은 Ni-rich NCM 양극의 표면 안정성을 증가시키고 LTB-코팅된 Ni-rich NCM 양극을 사용하는 셀의 전기 화학적 성능을 향상시키며, 본 발명에 의한 양극 활물질 제조방법은 Ni-rich NCM 양극의 표면에 무기 물질을 코팅하기 위해 수백 도(°C)를 초과하는 온도를 필요로 하는 일반적인 코팅 방식보다 훨씬 간단하고 효율적이다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 테트라메틸실릴보레이트 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 테트라메틸실릴보레이트 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB, lithium tetramethylsilyl borate) 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬이온 배터리(LIB)는 1991년에 처음 상용화되었으며 이후 소형 장치에서부터 대형 장치에 이르는 배터리 응용의 주요 전력 원으로 주목을 받아 왔다. LIB의 전기 화학적 성능이 에너지 응용의 사양을 지배하기 때문에 높은 전기 화학적 성능을 달성하는 것은 중요한 공익적 문제가 된다. 따라서 많은 새롭고 진보된 전극 재료가 셀의 높은 에너지 밀도를 만족시킬 가능성에 대해 연구되어 왔다. 가장 중요한 작업은 무엇보다 LIB의 높은 성능을 보장하기 위해 높은 비용량/전압, 특히 셀의 긴 사이클 수명을 보장하는 것이다.
- [3] 지난 몇 년 동안 LIB의 대체 양극 재료로 층상 구조의 복합 전이 금속 산화물($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, NCM)에 관심이 집중되었다. Ni 및 Co 성분은 모두 셀의 충/방전 중에 전기 화학적으로 활성을 나타낸다($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 및 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$); 그러나 Ni 원소는 Co 원소보다 작업 전위가 낮으므로 대부분의 비용량(specific capacity)을 제공한다. Co 원소는 우수한 전자 전도성을 기반으로 적당한 속도의 기능을 제공한다. 이와 반대로, Mn 성분은 전기 화학적으로 활성이 없다. 그 대신에, 전기 화학적 공정 동안 4가의 산화 상태로 존재함으로써 NCM 양극 물질의 층상 구조를 안정화시킨다. 이러한 특징은 NCM 양극 재료의 물리 화학적 특성과 전기 화학적 특성이 단순히 층상 구조의 전이 금속 성분의 화학적 조성을 변화시킴으로써 쉽게 조정될 수 있음을 의미한다. 양극 물질을 고안할 때의 한가지 문제점은 비용량을 증가시키는 것이다. 이러한 이유로 Ni를 60% 이상 함유하는 Ni-rich NCM 양극재는 LIB의 에너지 밀도를 높이기 위한 노력에서 각광을 받았다.
- [4] 그럼에도 불구하고, Ni-rich NCM 양극 재료는 심각한 병목 현상, 즉 전지의 열악한 사이클링 성능을 가지고 있다. Ni-rich NCM 양극 재료는 Co 종과 비교했을 때 Ni^{2+} 가 Ni^{4+} 로 전환될 때 높은 비용량을 제공할 수 있다. 그러나 Ni^{4+} 종은 매우 불안정하여 Ni-rich NCM 양극 표면에서 전해질을 실질적으로 분해한다. 전해질 분해로 인해 생성된 분해된 부가물은 Ni-rich NCM 음극에

축적되어 사이클 성능이 심각하게 저하된다. 이 반응은 불소(F) 이온을 셀에 형성시키고 화학 반응으로 인해 전이 금속을 현저하게 침식시킨다. 전해질 분해는 특히 고온에서 촉진되어 니켈이 풍부한 NCM 양극으로 조립된 전지의 급격한 용량 감소를 유발한다. 이러한 이유로, Ni-rich 양극 재료의 표면 안정성을 향상시키는 것이 중요한 연구 과제이다.

- [5] Ni-rich NCM 양극의 불안정한 계면 안정성을 해결하기 위한 하나의 유망한 접근법은 CEI(cathode-electrolyte interphase)의 형성을 통해 Ni-rich 양극 재료의 표면 반응성을 감소시키는 것을 목적으로 전해질에 기능성 첨가제를 사용하는 것이다. 이러한 경우, 전극/전해질 계면에서 바람직하지 않은 표면 반응이 본질적으로 억제되어 Ni-rich NCM 양극 재료가 높은 비용량 및 긴 사이클링 성능을 가질 수 있다. LiBOB, LiDFOB, LiBMFMB, LiPO₂F₂ 및 LiTDI와 같은 신규한 리튬 염과 같은 기능성 첨가제가 최근 많은 주목을 받았다. 이는 전극/전해질 계면에서의 전해질 분해를 억제할 뿐만 아니라 셀의 급격한 팽창을 유발하는 가스 발생을 억제하기 때문이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명자는 Ni-rich 양극 재료의 표면 안정성을 향상시키는 새로운 접근법 제안하였다. 본 발명자의 전략은 Ni-rich NCM 양극 물질(도 1)과의 화학 반응을 통해 전극의 표면에 인공 CEI 층을 형성할 수 있는 리튬 염을 사용하는 것이다. 후보 CEI 전구체인 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB, lithium tetramethylsilyl borate)는 기능 특이적(task-specific) 작용기인 실릴 보레이트(Si-O-B)를 함유하고 있으며 원 스텝 공정으로 합성된다. LTB는 기존의 탄산염계 전해질에는 녹지 않기 때문에 효과적인 CEI 코팅 전구체 역할을 할 수 있다. 실릴 보레이트 작용기는 화학 반응을 통해 세포에서 F 종의 효과적인 제거제로 알려져 있어 음극 및 양극 모두의 표면 안정성을 향상시킨다. 화학적으로 유도된 CEI 층은 전해질 첨가제 분해보다는 저온에서도 양극 슬러리를 제조하는데 사용되는 혼합 공정 중에 쉽게 달성될 수 있다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표현되는 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어의 표면에 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB, lithium tetramethylsilyl borate) 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다;
- [8] [화학식 1]
- [9] $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.6 \leq a \leq 0.9$, $a+b+c=1$).
- [10] *상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 바람직하게는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 이다.
- [11] 상기 LTB 코팅층을 포함하는 경우, 전해액 염이 분해되더라도, LTB가 양극 표면에 F 반응성 인공 CEI 층을 형성함으로써, 양극 활물질 입자의 표면에서

전해액 분해 반응등과 같은 부반응을 억제하는 효과가 있다.

[12] 구체적으로 상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트는 F 소거능(scavenging performance)을 가지며, 상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트는 F와 S_N2 반응에 의해 플루오로트리메틸실란(fluorotrimethylsilane) 및 $LiB(OH)_4$ 를 생성한다.

[13] 상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트 코팅층은 1 ~ 20nm이며, 리튬 테트라메틸실릴보레이트는 양극 활물질 전체 중량 대비 0.5 내지 3.0 wt% 인 것이 바람직하다. 상기 코어의 중량 대비 코팅층의 중량이 0.5 중량% 미만인 경우에는 코팅 층의 표면 안정화 효과가 충분하지 않아 성능향상이 미미하고, 3 중량% 초과인 경우에는 코어의 중량이 상대적으로 감소하여, 에너지 밀도 등이 감소할 수 있다.

[14] 본 발명은 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 리튬 이차전지는 55°C에서 Li⁺/Li에 대해 1.0 C으로, 4.3 내지 3.0 V의 전압 인가 시, 100 사이클 후 용량 유지율이 최초(100%) 대비 69.1% 이상이다. LTB 코팅된 CEI 층은 특히 고온에서 전해질 분해와 같은 바람직하지 않은 표면 반응을 효과적으로 억제하여 계면 안정성이 개선되었음을 나타냈다.

[15] 본 발명은 또한, 트리스(트리메틸실릴)보레이트 및 리튬 트리메틸실록시드를 혼합하여 리튬 테트라메틸실릴보레이트를 제조하는 단계; 리튬 복합 전이금속 산화물계 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 추가 용매를 더 혼합하여 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및 상기 양극 슬러리에 리튬 테트라메틸실릴보레이트를 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

[16] 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 있고, 보다 바람직하게는 N-메틸피롤리돈(NMP)을 사용할 수 있다.

[17] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 이차전지에 있어서, 화학 변화를 야기하지 않고 전기 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케트젠블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 나노 튜브, 탄소 섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 도전제는 양극용 슬러리 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[18] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는

폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),
 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDFco-HFP),
 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생
 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,
 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌
 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상 또는
 이들의 공중합체일 수 있다. 상기 바인더는 양극용 슬러리 조성물 총 중량에
 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

- [19] 상기 제조방법은 첨가된 리튬 테트라메틸실릴보레이트의 중량만큼 바인더의
 중량을 감소시켜 제조하는 것을 특징으로 한다. 즉 바인더와 LTB의 전체 비율을
 일정 비율로 고정시키는 것으로 바인더의 중량비는 LTB의 중량비의 증가량만큼
 감소한다.

발명의 효과

- [20] 본 발명에 따른 양극 활물질은 실온에서도 Ni-rich NCM 양극 재료와 LTB의
 화학 반응에 의해 Ni-rich NCM 양극 표면에 나노 스케일 기반 인공 CEI 층을
 형성하며, 표면에 형성된 LTB 층은 Ni-rich NCM 양극의 표면 안정성을
 증가시키고 LTB-코팅된 Ni-rich NCM 양극을 사용하는 셀의 전기 화학적 성능을
 향상시키며, 본 발명에 의한 양극 활물질 제조방법은 Ni-rich NCM 양극의 표면에
 무기 물질을 코팅하기 위해 수백 도(°C)를 초과하는 온도를 필요로 하는
 일반적인 코팅 방식보다 훨씬 간단하고 효율적이다.

도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 CEI 전구체로 LTB를 사용하여 Ni-rich 양극 재료의 표면 안정성을
 향상시키기 위한 접근법의 개략도를 나타내는 도면이다.
- [22] 도 2는 (a) TMSB와 LiOTMS를 이용한 LTB 합성법 및 (b) TMSB (c) LiOTMS, (d)
 LTB의 ^1H NMR spectroscopy를 나타내는 도면이다.
- [23] 도 3은 (a) TMSB(출발 물질) 및 (b) LTB의 ^{11}B NMR 실험 결과를 나타내며, (c)
 TMSB 및 LTB에 대해 계산된 ^{11}B NMR shielding constant(ppm 단위)를 나타내는
 도면이다.
- [24] 도 4는 대기 환경에서 LTB의 화학적 안정성을 나타내는 도면이다; 대기에서
 3일 후의 (a)Pristine LTB (b) LTB.
- [25] 도 5는 (a) pure LTB, (b) pure TBAF (c) LTB와 TBAF의 화학 반응 후 용액의 ^1H
 NMR spectroscopy를 나타내는 도면이다..
- [26] 도 6은 LTB의 HF 소거 반응을 위해 계산된 Gibbs free energy를 나타낸 반응
 메커니즘을 나타내는 도면이다.
- [27] 도 7은 SEM((a) NCM811 (b) 0.05 LTB-NCM811) 및 TEM((c) NCM811 (d) 0.05
 LTB-NCM811)에 의한 NCM811과 LTB-NCM811의 표면 분석 결과를 나타내는

도면이다.

- [28] 도 8은 (a) O_2^- 이온 및 (b) 금속 이온(Ni^{2+} , Co^{3+} , and Mn^{4+})과 LTB의 반응 Gibbs 자유 에너지를 나타내는 도면이다.
- [29] 도 9는 (a) 초기 사이클의 전위 프로파일과 (b) 실온에서의 사이클링 성능, (c) 초기 및 100 사이클에서의 전위 프로파일 및 (d) 고온에서의 사이클링 성능을 나타내는 도면이다(검은색 : NCM811, 빨간색 : 0.01-LTB NCM811, 파란색 : 0.025-LTB NCM811, 녹색 : 0.05-LTB NCM811).
- [30] 도 10은 사이클링된 (a) NCM811 (b) 0.05 LTB-NCM811의 표면 모폴로지 및 (c) 초기 사이클 (d) 25 사이클에서의 EIS 결과를 나타내는 도면이다(검은색 : NCM811, 빨간색 : 0.05-LTB NCM811).
- [31] 도 11은 사이클링된 NCM811(위) 및 LTB-NCM811(아래)의 XPS 분석 결과를 나타내는 도면이다; (a) C1s, (b) F1s, (c) P2p.
- [32] 도 12는 (a) NCM811 및 (b) LTB-NCM811과 결합된 Li 양극에 증착된 용존 전이 금속의 ICP-MS 분석결과를 나타내는 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [33] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[34]

[35] 실시예

[36] (1) 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB)의 합성

- [37] 0.01mol의 트리스(트리메틸실릴)보레이트(TMSB, tris(trimethylsilyl) borate)를 20.0mL의 THF에 용해시키고, 0.01mol의 리튬 트리메틸실록사이드(LiOTMS, lithium trimethylsiloxide)를 용액에 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 용매를 회전 증발기에서 감압하에 증발시켰다. 이어서, 생성된 고체를 진공 오븐에 밤새 두어 용매를 포함하는 잔류 휘발성 종(specie)을 제거 하였다.

[38]

[39] (2) 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB)의 화학 반응성 평가

- [40] LTB의 화학 구조는 핵자기 공명(Agilent DD2 NMR, Agilent Technologies)으로 관찰하였다. LTB의 화학 반응성은 다음과 같이 평가하였다. 0.2mmol의 LTB를 THF에 넣고 불화수소(hydrogen fluoride)의 화학 당량인 0.8mmol의 TBAF를 용액에 첨가하였다. 이어서, 상기 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 생성된 혼합물을 NMR 분광기로 측정하여 LTB의 화학적 구조의 변화를 확인하였다.

[41]

[42] (3) NCM811 양극 제조

- [43] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811), PVDF 바인더 및 탄소 도전제를 90:5:5의 중량비율로 혼합한 다음 이를 N-메틸피롤리돈(NMP)에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다.
- [44] LTB 개질 NCM811 양극 제조를 위하여, 상기 양극 슬러리 용액에 LTB(0.01 LTB-NCM811의 경우 0.56 wt%, 0.025 LTB-NCM811의 경우 1.40 wt% 및 0.05 LTB-NCM811의 경우 2.78 wt%)를 첨가하였다. 이 단계에서 바인더와 LTB의 전체 비율을 5 wt%로 고정시켰다(바인더의 중량비는 LTB의 중량비의 증가에 의해 감소되었다).
- [45] 약 3시간 이상 분산이 충분히 이루어질 때까지 교반하였으며 교반 후 슬러리를 알루미늄 집전체 위에 코팅하여 NCM811 양극을 확보하였다. 코팅된 NCM811 양극은 120°C 오븐에서 하루 동안, 그리고 80°C 진공 오븐 3시간 동안 건조시켰다. 제조된 전극의 밀도는 약 10.0mg/cm²로 확인되었다. FE-SEM(JSM-7800F, JEOL)과 TEM(TALOS F200X, FEI)을 사용하여 NCM811 양극의 표면 형태를 조사 하였다.

[46]

[47] **(4) 코인셀 제조**

- [48] 전기 화학적 성능 평가를 위해, 코인 셀은 NCM811 전극을 양극으로, Li 금속을 음극으로, 폴리에틸렌을 분리막(Separator)으로 사용하여 준비되었으며, 전해질은 EC(ethylene carbonate):EMC(ethyl methyl carbonate)=1:2 wt%에 1M LiPF₆를 포함시켜 제조하였다. 상기 전지는 형성 단계(2사이클) 동안 0.1 C의 느린 전류에서 4.3V (vs. Li/Li⁺)로 충전되고 3.0V (vs. Li/Li⁺)로 방전되었다. 그 후, 실온 및 55°C에서 사이클러(LANHE CT2001A)를 사용하여 1.0 C (200mAh⁻¹)의 전류를 100 사이클 동안 증가시키면서 동일한 포텐셜 범위로 충방전시켰다. 사이클링이 완료된 후, 셀을 글러브 박스에서 분해하고 사이클링된 NCM811 양극을 디메틸카보네이트로 세척하였다.

[49]

[50] **(5) 전기 화학적 성능 평가**

- [51] 사이클링된 NCM811 양극의 표면 형태는 SEM에 의해 측정되었고 표면의 화학적 상태는 X선 광전자 분광법(XPS, Thermo-Scientific)으로 관찰하였다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS)은 10mV의 진폭으로 AC 신호를 인가하여 1M 내지 10MHz의 주파수에서 전기화학 분석장치(electrochemical workstation)(ZIVE MP1, WonAtech)로 측정되었다. 용해된 전이 금속 성분은 유도 결합 플라즈마 질량 분석기(ICP-MS, Aurora 60, Bruker)에 의해 정량화되었다.

- [52] Universal forcefield(UFF)를 사용하여 초기 구조의 잠재적인 에너지를 최소화하였다. 어닐링은 온도를 300K에서 1500K로 올린 다음 5ps당 100K의 속도로 300K까지 냉각시켜 시뮬레이션하였다. 그런 다음 구조적 공간을 효과적으로 샘플링하기 위해 300 ~ 1500K 사이에서 열처리 및 냉각 단계의 10 사이클을 시뮬레이션하였다. 각 동역학 계산에는 각 시스템에 대해 총 1,200,000

개의 단계가 포함된다. 분자 동역학 시뮬레이션은 작은 바른틀 앙상블(microcanonical (NVE) ensemble)에서 수행되었다. 원자 운동 방정식을 통합하기 위해 1fs의 시간 간격을 갖는 velocity Verlet 알고리즘이 사용되었다. 시뮬레이션된 어닐링 구조는 BLYP/DNP 수준에서 최적화되었다. 마지막으로, 우리는 BLYP 최적화 구조와 보다 정교한 B3LYP/6-311++G(d, p) 방법을 사용하여 전자 구조를 계산했다. 절대 화학적 쉴드 상수(absolute chemical shielding constant)는 gauge-independent atomic orbital(GIAO) 접근법을 사용하여 계산되었다. BLYP 및 B3LYP 계산은 Materials Studio 2016 및 Gaussian 09 program 패키지를 사용하여 각각 수행되었다.

[53]

[54] 실험예[55] **(1) 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB)의 구조**

[56] *LTB에 대한 합성 방안과 구조에 관한 정보는 도 2에 제시되어 있다. TMSB의 B 원자는 2p-오비탈이 비어 있는 전자가 결핍된 사이트이기 때문에 TMSB는 옥텟 규칙을 충족시키기 위해 LiOTMS에서 2개의 전자를 쉽게 받는다. 그 결과 LiOTMS는 높은 친핵성 특성을 가지므로, LiOTMS의 O 원소에서 음전하가 발생하고 셀의 카보네이트 성분과 같은 다른 친전자체를 공격하여 전해질의 화학적 분해를 유도할 수 있다. 이것은 O 원소에서 발생하는 국부적인 음전하가 LTB의 분자 구조에서 새로운 B-O 결합을 형성하는데 사용되므로 LiOTMS와 TMSB 사이의 화학 반응에 의해 LTB의 합성을 시도하는 것은 LiOTMS의 원하지 않는 화학 반응을 감소시킬 수 있음을 의미한다.

[57] LTB의 화학 구조는 ^1H NMR 분광학에 의해 조사되었다. 화학적 이동(δ)의 값은 TMSB에서 ^1H 에 대해 0.12 ppm이고 LiOTMS에서 ^1H 에 대해 -0.20 ppm이었다. 반응이 완료된 후, δ 값이 0.05ppm으로 변화되는 것을 관찰하였으며, 이는 TMSB 및 LiOTMS의 화학적 환경에서의 명백한 변화를 나타낸다. TMSB에서의 ^1H 피크에 대한 δ 값의 변화는 다운 필드에서 업 필드 영역까지 변화하였으며, 이것은 TMSB의 전자 밀도의 증가를 나타낸다. 하나의 설명은 일단 LiOTMS가 친핵성 부가 반응(새로운 B-O 결합의 형성)에 의해 TMSB의 B 원자에 2개의 전자를 포기하면, 이것은 LTB에서 B 원소 주위의 전자 밀도를 증가시켰고, δ 값을 다운 필드에서 업 필드로 변화시켰다는 것이다.

[58] 또한 ^{11}B NMR은 원스텝 반응에 의한 LTB의 준비 합성을 나타낸다(도 3). ^{11}B 피크는 TMSB(LTB의 합성을 위한 출발 물질)에서 15.52ppm에서 관찰되었지만, 이는 합성 후 2.33ppm으로 변경되었으며, 업 필드 방향으로 δ 값의 변화를 나타낸다($\Delta\delta = +13.19\text{ppm}$). 이 발견은 본 발명자의 첫 번째 원리 계산과 잘 조화를 이룬다. 화학 반응이 발생하면 $\Delta\delta$ 는 shielding 방향으로 +15.3ppm만큼 이동하는 것으로 계산되었다. 실제로, LTB는 출발 물질의 안정성과 구별되는 대기 환경에서의 화학적 안정성을 나타내어, LTB의 성공적인 합성을 나타낸다(도 4). TMSB와 LiOTMS의 ^1H NMR 스펙트럼은 TMSB와 LiOTMS가

물과의 화학 반응을 통해 쉽게 분해되기 때문에 밤새 대기 환경에 노출된 후 ^1H 피크에 대한 δ 값의 변화를 나타낸다. 대조적으로, ^1H NMR 분석은 LTB가 공기에 노출되었을 때 LTB의 분자 구조에서 어떠한 변화도 나타내지 않았으며, 이는 LTB가 TMSB 및 LiOTMS와 비교할 때 화학적으로 활성이 적다는 것을 나타낸다. 이 화학적 안정성의 현저한 향상은 LIB에서의 LTB의 사용에 대한 중요한 장점 중 하나인데, LTB는 일반적으로 대기 환경에서 이용되는 전극 코팅 공정 중에 적용될 수 있다.

[59]

[60] (2) 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB)의 역할

[61] LTB의 F 소거능(scavenging performance)은 LTB를 TBAF(tetrabutylammonium fluoride)와 화학 반응시킴으로써 입증되었으며, 생성된 용액을 NMR 분광법으로 분석하였다(도 5). 도 2에 도시된 바와 같이, LTB에 대한 ^1H NMR 스펙트럼은 0.05ppm에서 메틸기($-\text{CH}_3$)에 부착된 ^1H 피크를 나타낸다. 화학 반응 후, $-\text{CH}_3$ 의 δ 값은 업 필드 방향으로 -0.17 ppm 시프트 되었고, ^1H 피크의 δ 값이 업 필드 영역으로 바뀔에 따라 LTB의 전자 밀도가 증가함을 알 수 있다. 문헌에 따르면, δ 의 측정값은 플루오로트리메틸실란(fluorotrimethylsilane)과 관련된 ^1H 피크의 것과 동일하며, 이는 F 종과 LTB 사이의 화학 반응 발생에 대한 분광학적 증거로 간주될 수 있다. 즉, LTB는 화학 반응에 의해 F 종을 효과적으로 제거하여, 반응생성물(scavenging adducts)로 플루오로트리메틸실란(fluorotrimethylsilane)을 생성한다. 이러한 결과를 고려하여 HF 소거 반응을 위한 반응 경로를 제안하였다(도 6). LTB 내의 O 원소는 비 결합 전자를 갖기 때문에 염기성이며, 그러므로 산성 H^+ 는 산-염기 반응을 통해 쉽게 포획될 수 있다. 고도로 활성화된 불안정한 옥소늄 이온의 형성은 친핵성 F- 종이 $\text{S}_{\text{N}}2$ 반응에 의해 친전자성 Si를 쉽게 공격하게 하고, 탈리 또는 치환 반응을 통해 플루오로트리메틸실란(fluorotrimethylsilane)과 함께 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 의 F- 제거 생성물을 생성한다. 제1원리 계산(first-principles calculations)을 사용하여 LTB와 HF 사이에서 일어나는 반응에 대한 깁스 자유 에너지(ΔG)를 평가한 결과, $\Delta G = -18.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ 이며, HF에 의한 LTB의 분해로 이어지는 반응은 열역학적으로 유리하다는 것을 나타냈다. LTB 내의 B-O-Si 결합은 HF에 의해 B-OH 및 F-Si 결합으로 분해된다.

[62]

[63] (3) LTB로 코팅된 NCM811 양극 표면 관찰

[64] LTB는 전극 코팅 공정에서 전극 첨가제로 채택되었고, 코팅되지 않은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 및 LTB로 코팅된 NCM811 양극 표면을 주사 전자 현미경(SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM)으로 분석 하였다(도 7). SEM 이미지를 참고하면 NCM811 입자의 크기에는 변화가 없었으나 입자의 표면 상태는 LTB의 첨가에 의해 변화되었다. EDS 분석은 LTB로 코팅된 NCM811 양극에서 B 원소의 3.6 중량%의 존재를 결정하였고, 이 원소는 양극의 표면에 균일하게

분포되었다. 나노 미터 규모에서 수행된 TEM 분석은 LTB로 코팅된 NCM811 양극의 표면이 코팅되지 않은 NCM811 양극의 표면과 구별될 수 있음을 보여주었다. 코팅되지 않은 NCM811 양극은 일정한 표면 형태를 보였으나 LTB로 코팅된 NCM811 양극에서는 표면 코팅층을 분명하게 관찰할 수 있었다. 코팅층의 깊이는 수 나노미터(5 ~ 8nm 범위)였다. 제1원리 계산(도 8)은 1) NCM811 양극의 적층 구조에서 LTB의 B 원소와 O^{2-} 이온의 결합은 화학적 상호작용을 통해 열역학적으로 유리하며, 2) NCM811 양극의 금속 이온(Ni^{2+} , Co^{3+} , Mn^{4+})과 LTB의 O 원소의 화학 반응 또한 열역학적으로 유리하며, 3) LTB와 산소 음이온 또는 금속 이온의 반응은 LTB의 분해를 동반하며, 이는 LTB 층과 NCM811 전극 사이의 강한 화학적 상호작용으로 인해 매우 안정한 계면을 유도한다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 LTB가 전극 코팅 공정에서 화학 반응을 통해 CEI 층을 형성할 수 있음을 나타낸다.

[65]

[66] **(4) LTB를 함유한 NCM811 양극의 전기 화학적 성능**

[67] LTB를 함유한 NCM811 양극의 전기 화학적 성능을 실온에서 평가 하였다(도 9a 및 9b). 초기 사이클에서, LTB의 첨가와 관계없이 특이적인 프로파일은 관찰되지 않았다. 셀의 초기 특이적 용량은 194.0 mAh^{-1} 부근에서 관찰되었다(NCM811 : 194.3 mAh^{-1} , 0.01 LTB-NCM811 : 192.9 mAh^{-1} , 0.025 LTB-NCM811 : 192.5 mAh^{-1} 및 0.05 LTB-NCM811 : 196.9 mAh^{-1}). 사이클 유지율(cycling retention)은 실온에서 50 사이클 후에 잘 유지되었다: 모든 셀은 95.0% 이상의 비용량 유지율(specific capacity retention)을 나타내었다(NCM811 : 95.0%, 0.01 LTB-NCM811 : 96.5%, 0.025 LTB-NCM811 : 97.1% 및 LTB-NCM811 : 96.7%).

[68] 고온 사이클링(도 9c 및 도 9d)에서, 코팅되지 않은 NCM811 양극으로 조립된 전지는 실질적인 분극 특성을 보였으나, LTB 함유 NCM811 양극으로 사이클링된 전지는 전위 분포(potential profile)에서 분극이 적게 나타났다. 이러한 차이점은 고온에서 NCM811 양극의 표면 저항이 증가하여 열악한 표면 동역학(surface kinetics)을 앓고 있음을 나타낸다. 니켈이 풍부한 NCM 양극재가 충전되면 불안정한 Ni^{4+} 종은 니켈이 많은 NCM 양극 표면에서 전해질을 분해하여 사이클 성능이 심각하게 저하된다. 실제로, 코팅되지 않은 NCM811로 사이클링된 셀은 100 사이클 후에 54.4% (117.1 mAhg^{-1})의 비용량 유지율(specific capacity retention)을 나타냈다. 반대로, LTB로 코팅된 NCM811 양극으로 사이클링된 셀은 100 사이클 후에도 개선된 사이클 유지율을 나타냈다(0.01 LTB-NCM811 : 69.1%, 0.025 LTB-NCM811 : 75.5% 및 0.05 LTB-NCM811 : 75.0%). 사이클 유지율은 NCM811 양극의 LTB 함량이 증가함에 따라 향상되는 것으로 나타났다. 이는 LTB가 전기 화학적 충/방전 공정 동안 셀의 사이클 유지력을 개선 시키는데 효과적이라는 것을 의미한다.

[69] 사이클링 완료 후 사이클 NCM811 양극의 표면 상태를 SEM으로

분석하였다(도 10a 및 10b). 사이클링된 NCM811의 SEM 이미지는 사이클링된 NCM811의 표면이 전해질 분해로 인해 분해된 부가물로 심하게 덮여 있기 때문에 1차 입자(primary particle)사이에 쉽게 구별 가능한 경계를 나타내지 않았다. 반대로, LTB가 코팅된 NCM811에서는 1차 입자 사이에 입자 경계가 명확하게 나타났고, 일부 분해된 부가물이 간헐적으로 관찰되었지만 사이클링된 LTB 함유 NCM811에서 표면 상태는 비교적 깨끗한 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 LTB 함유 NCM811의 표면 안정성이 크게 향상되어 셀의 충 방전 과정에서 전해질 분해가 적다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 EIS 결과에서 잘 뒷받침되었다(도 10c 및 10d). 초기 사이클에서, RSEI가 유사하게 나타났으며(RSEI : NCM811에서 9.54 Ω 및 RSEI : LTB 함유 NCM811에서 8.71 Ω), 이는 NCM811 양극에 LTB를 첨가하여도 셀에서 Li⁺이동에 대한 역학적 거동(kinetic behavior)을 감소시키지 않는다는 것을 나타낸다. 사이클링 후 NCM811 사이클의 내부 저항은 엄청나게 증가했다: RSEI 값은 초기 사이클에서 관찰된 값보다 2배 이상 큰 19.5 Ω 로 증가되었다. 이와 반대로, 사이클링 후, LTB 함유 NCM811은 사이클 이후 증가한 내부 저항을 나타내지만, RSEI 값은 NCM811 값보다 약 30% 낮았다(RSEI : 13.8 Ω). 이는 LTB가 사이클링 동안 전해질 분해를 효과적으로 억제하여 NCM811 양극 재료의 계면 안정성을 향상시키고, 고온에서도 사이클링 유지율을 향상시킨다는 것을 나타낸다.

- [70] 전극에서 LTB의 역할은 XPS에 의해 사이클링된 NCM811 양극을 분석함으로써 더 명확해졌다(도 11). C1s 스펙트럼은 사이클링된 LTB 함유 NCM811 양극에서보다 사이클링된 NCM811 양극에서 C1s 피크의 전반적인 강도가 더 높게 나타났다. 구체적으로, 사이클링된 NCM811 양극은 전해질 분해에 대한 증거로 간주될 수 있는 고강도 C1s 피크를 나타내었다(-C-H- (286.0 eV), -C-O- (287.5 eV), -C=O (287.5 eV) 및 Li₂CO₃ (289.6 eV)). 사이클링된 LTB 함유 NCM811 양극에서 C1s 피크 위치는 동일했지만, 피크 강도는 NCM811 양극에서 관찰된 것보다 낮았다. 이것은 NCM811 양극에서 심각한 전해질 분해가 발생함을 나타낸다. F1s 스펙트럼은 또한 이러한 분해의 발생을 나타낸다. 사이클링된 NCM811 양극은 전해질 분해로 인해 Li_xPF_y (687.3 eV) 및 Li_xPO_yF_z (688.5 eV)와 관련된 강한 F1s 피크를 나타냈다. 흥미롭게도, 사이클링된 LTB- 함유 NCM811 양극의 경우에는 F1s 피크가 685.6 eV에서 발견되었다. 문헌에 따르면, 이 피크는 Si-F 작용기에 기인한다고 한다. LTB의 분자 구조에 Si 작용기를 사용하는 한 가지 이유는 셀에서 전이 금속 성분의 용해를 촉진하는 F⁻종을 제거하는 것이다. 새로운 Si-F 피크와 관련된 F1의 관찰은 LTB와 NCM811 사이의 화학적 상호 작용에 의해 형성된 인공 CEI 층은 NCM811 양극 표면에서의 전기 화학적 분해를 억제할 뿐만 아니라, NCM811 양극의 표면 안정성을 향상시키는 데 기여한다는 것을 의미한다.

- [71] ICP-MS 분석(도 12)은 상당량의 전이 금속 성분이 전해질로 용해되는 것을 나타낸다(LTB로 코팅되지 않은 NCM811에서 Ni(708.2ppm), Co(101.2ppm) 및

Mn(86.3ppm)). 반대로, LTB 함유 NCM811 양극으로 순환된 전지는 전이 금속 성분, 즉 Ni(305.9ppm), Co(88.9ppm) 및 Mn(56.4ppm)의 용해가 훨씬 적었다. 이러한 결과로부터 한 가지 결론은 제안된 전극 첨가제인 LTB가 양극 표면에 F-반응성 인공 CEI 층을 형성함으로써 NCM811 양극의 계면 안정성을 효과적으로 증가시키고, 따라서 주위 및 고온에서의 전기 화학적 성능을 향상 시킨다는 것이다.

[72]

[73] 결론

[74] Ni-rich NCM 양극의 계면 안정성은 화학적으로 유도된 인공 CEI 층의 형성을 위한 새로운 접근법에 의해 향상되었다. CEI 형성을 위해 본 발명자는 F 반응성 Si-O-B 작용기를 갖는 CEI 전구체인 LTB를 설계하고 합성하기 위해 원스텝 공정을 사용했다. Ni가 풍부한 NCM 양극 재료와 CEI 전구물질의 본질적인 화학 반응성은 Ni가 풍부한 NCM 양극의 층 구조에서 Si가 F와 결합하고, O가 전이 금속 성분과 결합하고, B가 O와 결합하도록 한다. 전극 코팅 공정 동안 이러한 화학 반응에 의해 Ni-rich NCM 양극 표면에 수 나노 미터 두께의 효과적인 LTB 코팅 CEI 층이 쉽게 형성되었다. 0.05 LTB-NCM811 양극 활물질로 사이클링된 전지는 55°C에서 개선된 사이클링 유지율(75.0%)을 나타내었지만, 코팅되지 않은 NCM811 양극 활물질로 사이클링 된 셀은 100 사이클 후에 54.4%의 비용량 유지율을 나타냈다. 회수된 니켈이 풍부한 NCM 양극의 SEM, EIS, XPS 및 ICP-MS 분석 결과 LTB 코팅된 CEI 층은 특히 고온에서 전해질 분해와 같은 바람직하지 않은 표면 반응을 효과적으로 억제하여 계면 안정성이 개선되었음을 나타냈다.

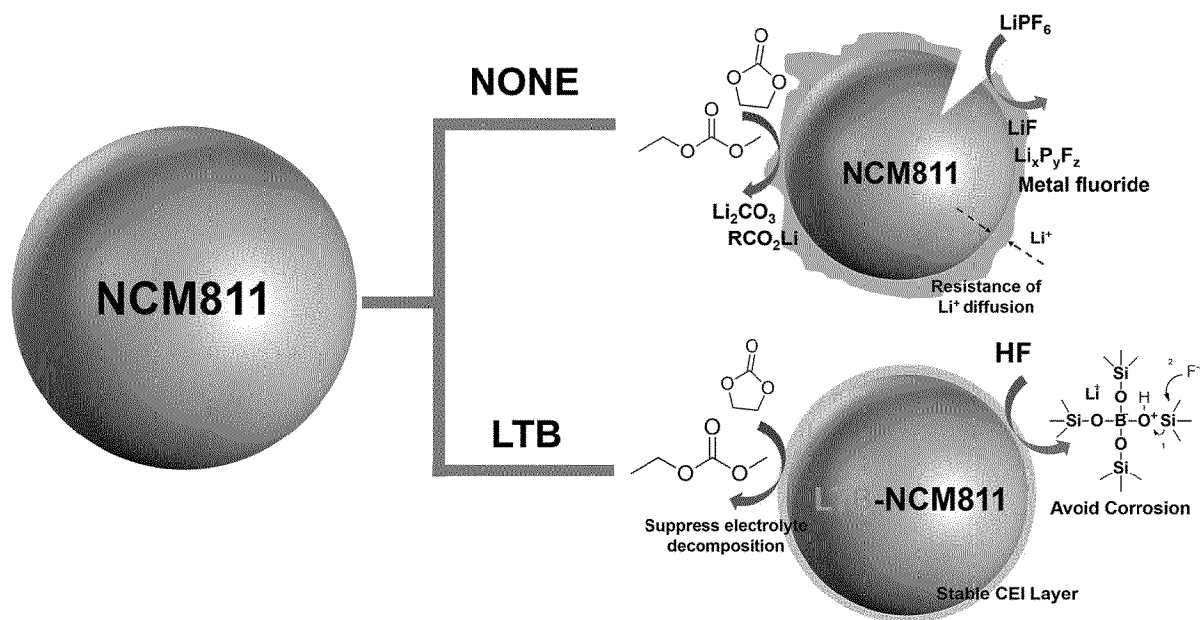
청구범위

- [청구항 1] 하기 [화학식 1]로 표현되는 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함하는 코어; 및
상기 코어의 표면에 리튬 테트라메틸실릴보레이트(LTB, lithium tetramethylsilyl borate) 코팅층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질;
[화학식1]
 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($0.6 \leq a \leq 0.9$, $a+b+c=1$).
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트는
트리스(트리메틸실릴)보레이트(tris(trimethylsilyl) borate) 및 리튬 트리메틸실록시드(LiOTMS, lithium trimethylsiloxide)를 혼합하여
제조되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것을 특징으로
하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트는 F- 소거능(scavenging performance)을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트는 F- 와 $\text{S}_\text{N}2$ 반응에 의해
플루오로트리메틸실란(fluorotrimethylsilane) 및 $\text{LiB}(\text{OH})_4$ 를 생성하는
것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트 코팅층은 1 ~ 20nm인 것을 특징으로
하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트는 양극 활물질 전체 중량 대비 0.5
내지 3.0 wt% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질
- [청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 것을 특징으로
하는 리튬이차전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 리튬이차전지는 55°C에서 Li^+/Li 에 대해 1.0 C으로, 4.3 내지 3.0 V의
전압 인가 시, 100 사이클 후 용량 유지율이 최초(100%) 대비 69.1%
이상인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.
- [청구항 10] 트리스(트리메틸실릴)보레이트 및 리튬 트리메틸실록시드를 혼합하여
리튬 테트라메틸실릴보레이트를 제조하는 단계;

리튬 복합 전이금속 산화물계 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 추가 용매를 더 혼합하여 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및
상기 양극 슬러리에 리튬 테트라메틸실릴보레이트를 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질 제조방법.

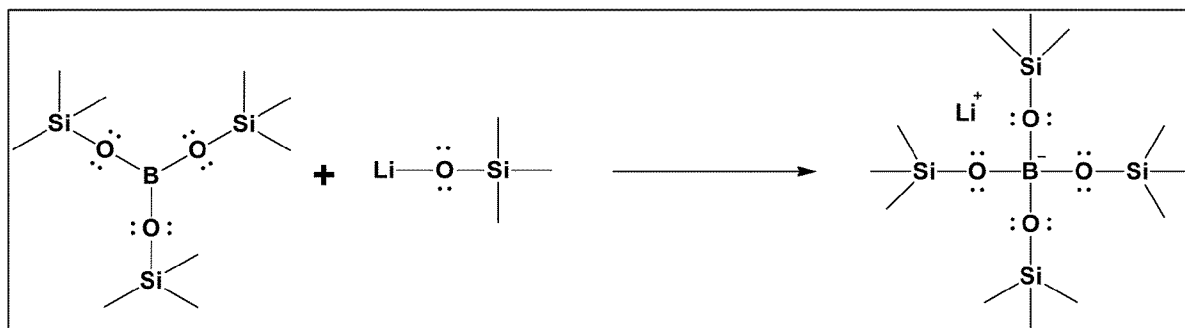
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),
비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP),
폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생
셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,
폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM,
스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 어느
하나 이상 또는 이들의 공중합체인 리튬 이차전지용 양극 활물질
제조방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 도전재는 카본 블랙, 흑연, 탄소섬유, 탄소 나노 튜브, 아세틸렌 블랙,
케트젠 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 금속 분말,
금속 섬유, 도전성 금속 산화물, 도전성 위스키, 전도성 고분자로
이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 리튬 이차전지용 양극 활물질
제조방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
첨가된 리튬 테트라메틸실릴보레이트의 중량만큼 바인더의 중량을
감소시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질
제조방법.
- [청구항 14] 제10항에 있어서,
상기 리튬 테트라메틸실릴보레이트는 양극 활물질 전체 중량 대비 0.5
내지 3.0 wt% 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질
제조방법.
- [청구항 15] 제10항에 있어서,
상기 리튬 복합 전이금속 산화물은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 인 것을 특징으로
하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.

[도1]

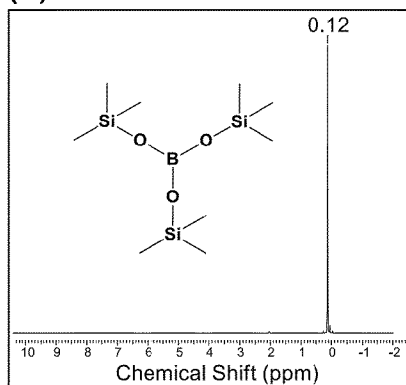


[도2]

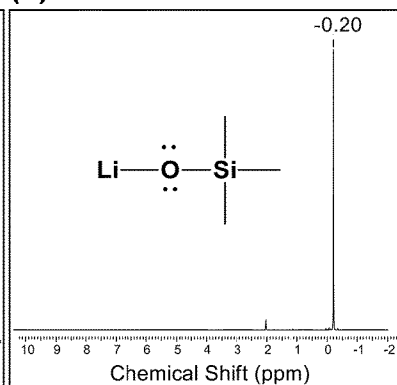
(a)



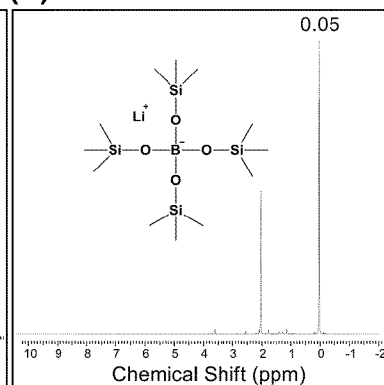
(b)



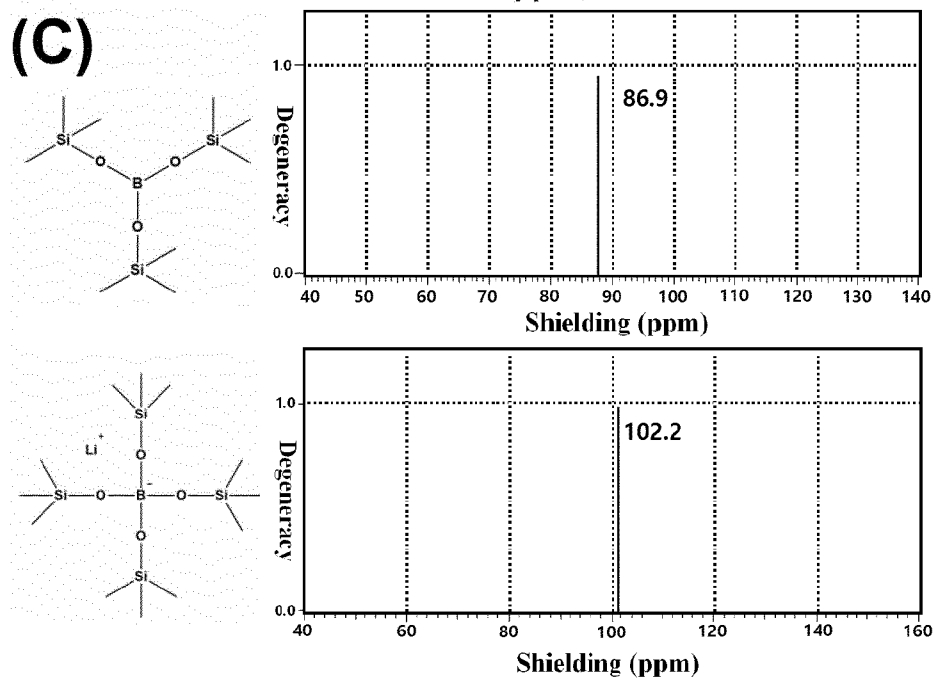
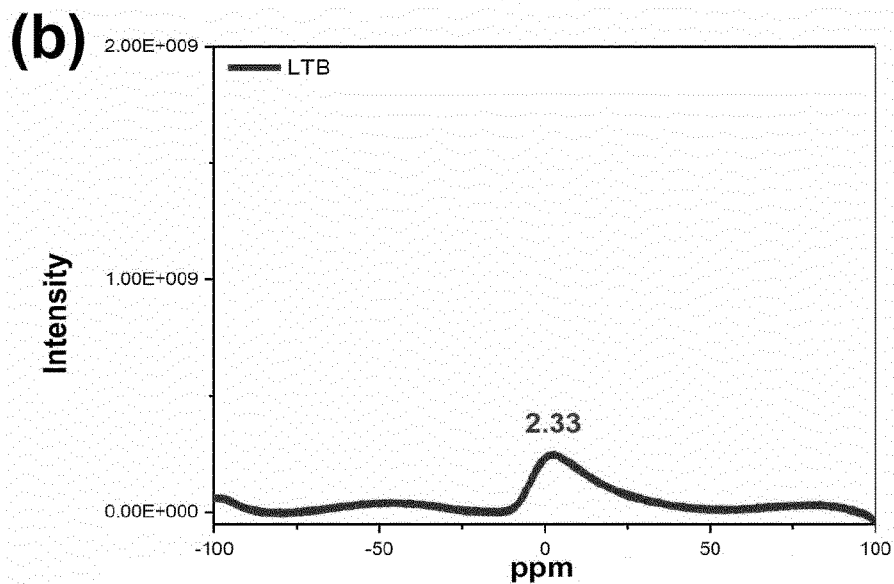
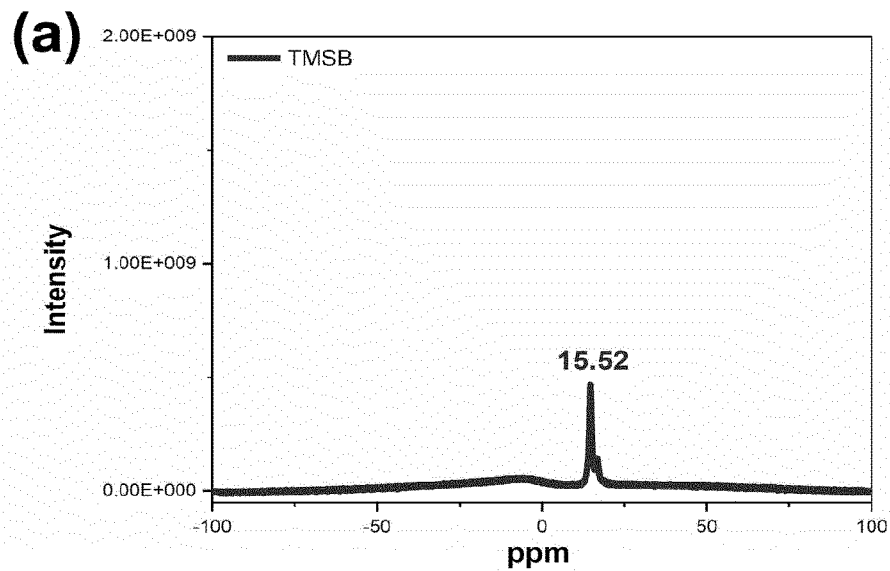
(c)



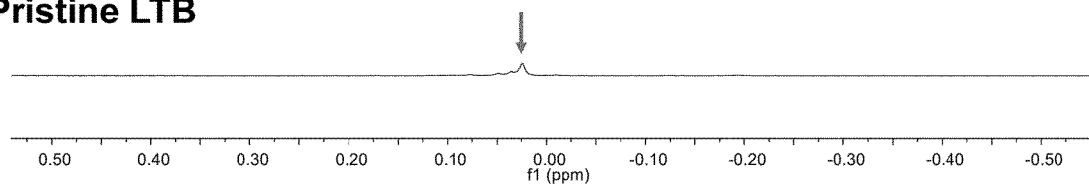
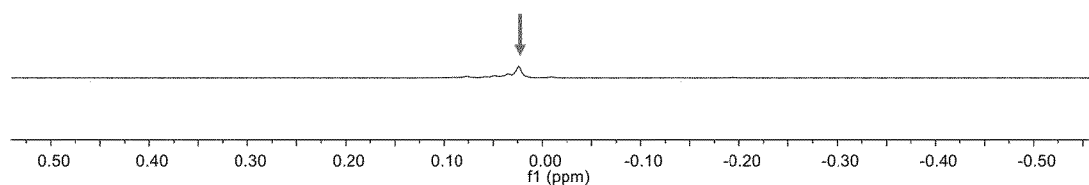
(d)



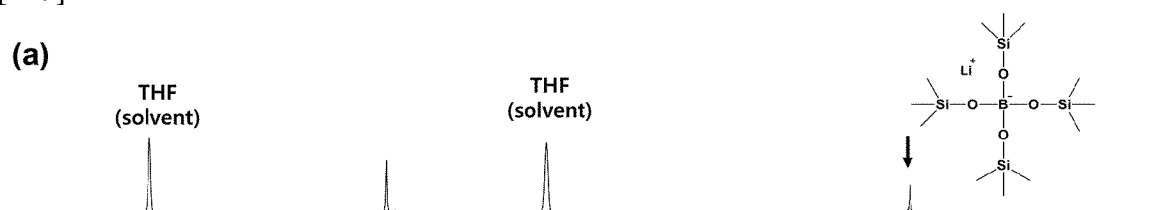
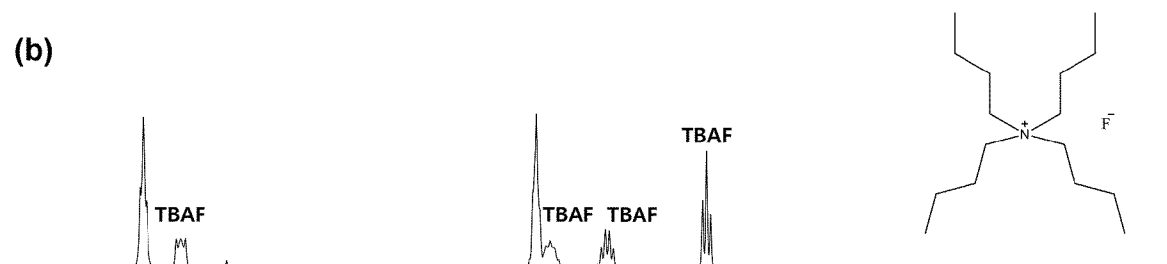
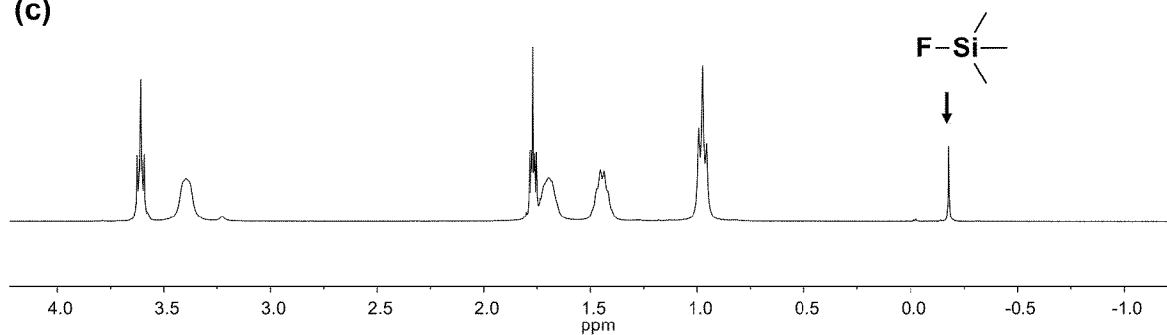
[도3]



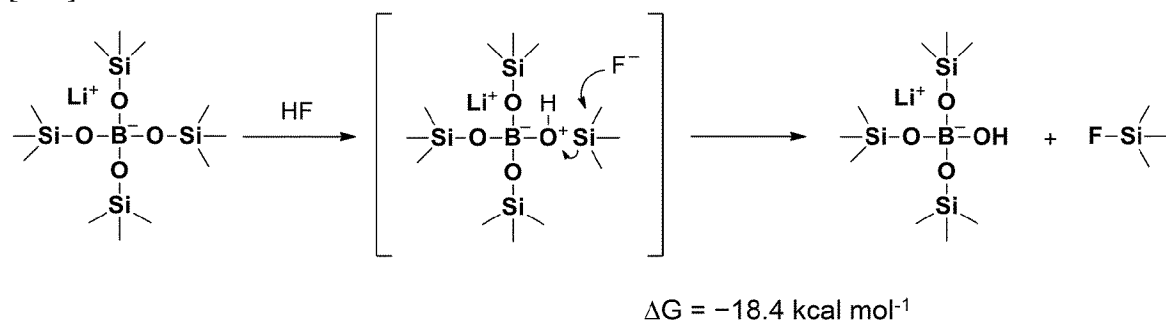
[도4]

(a) Pristine LTB**(b) LTB After 3 Days in Air**

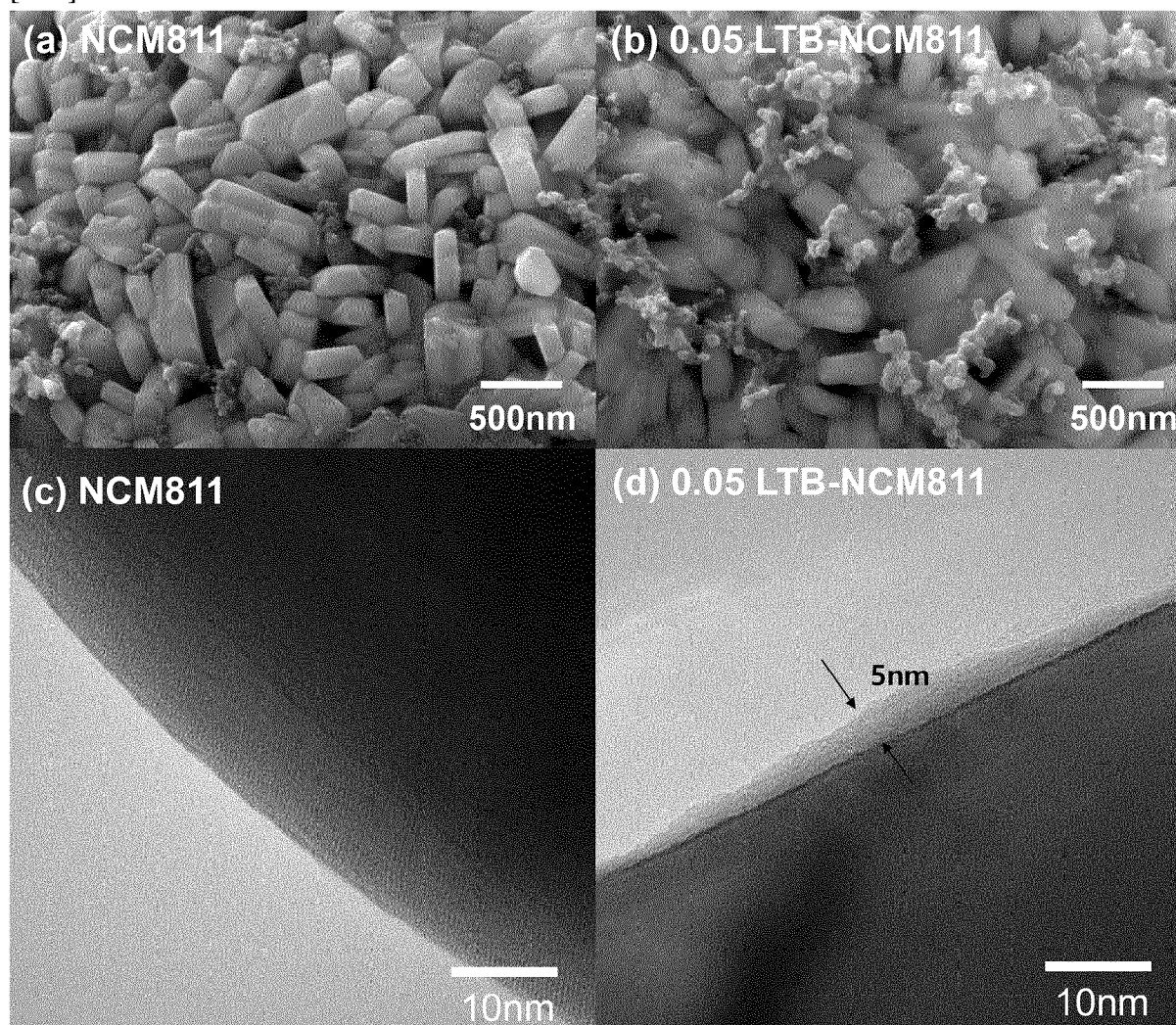
[도5]

(a)**(b)****(c)**

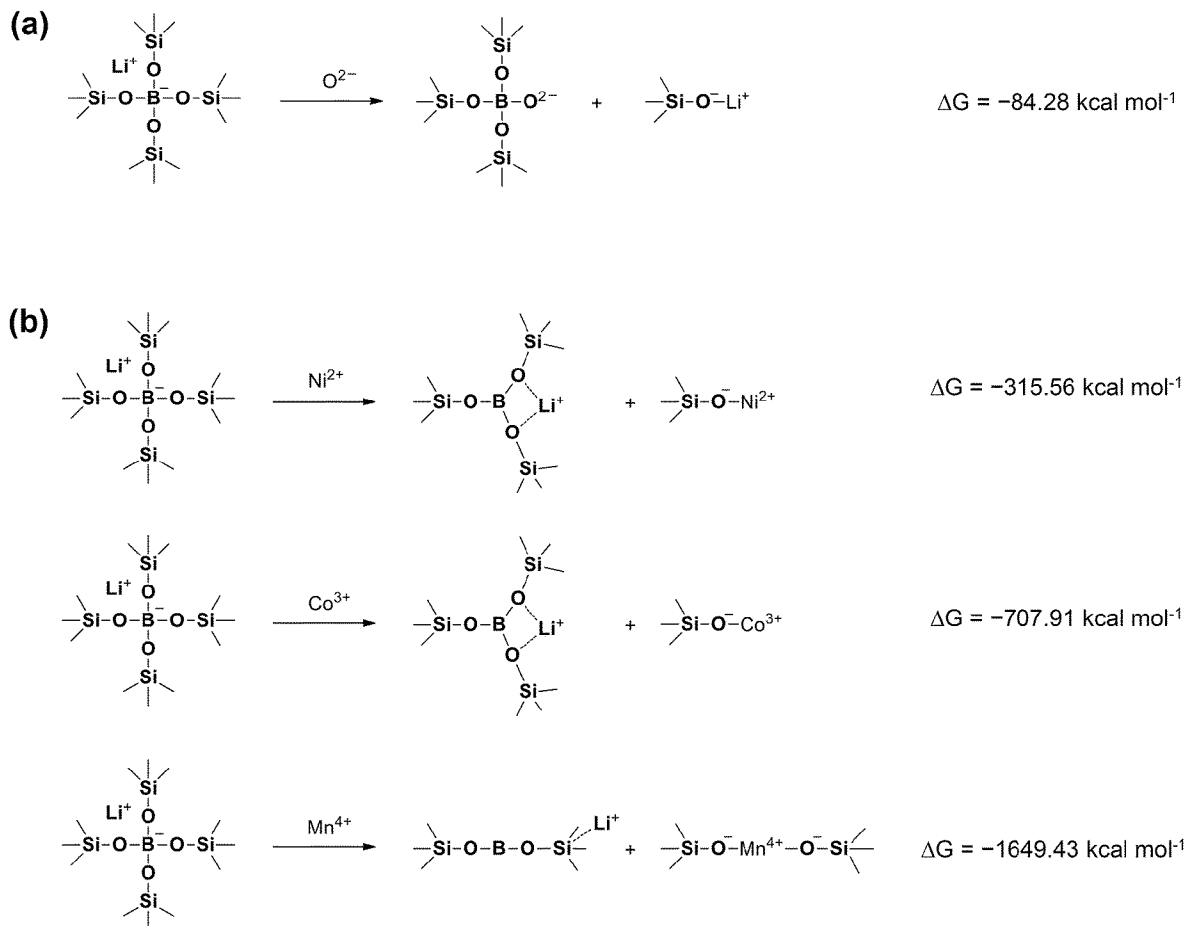
[도6]



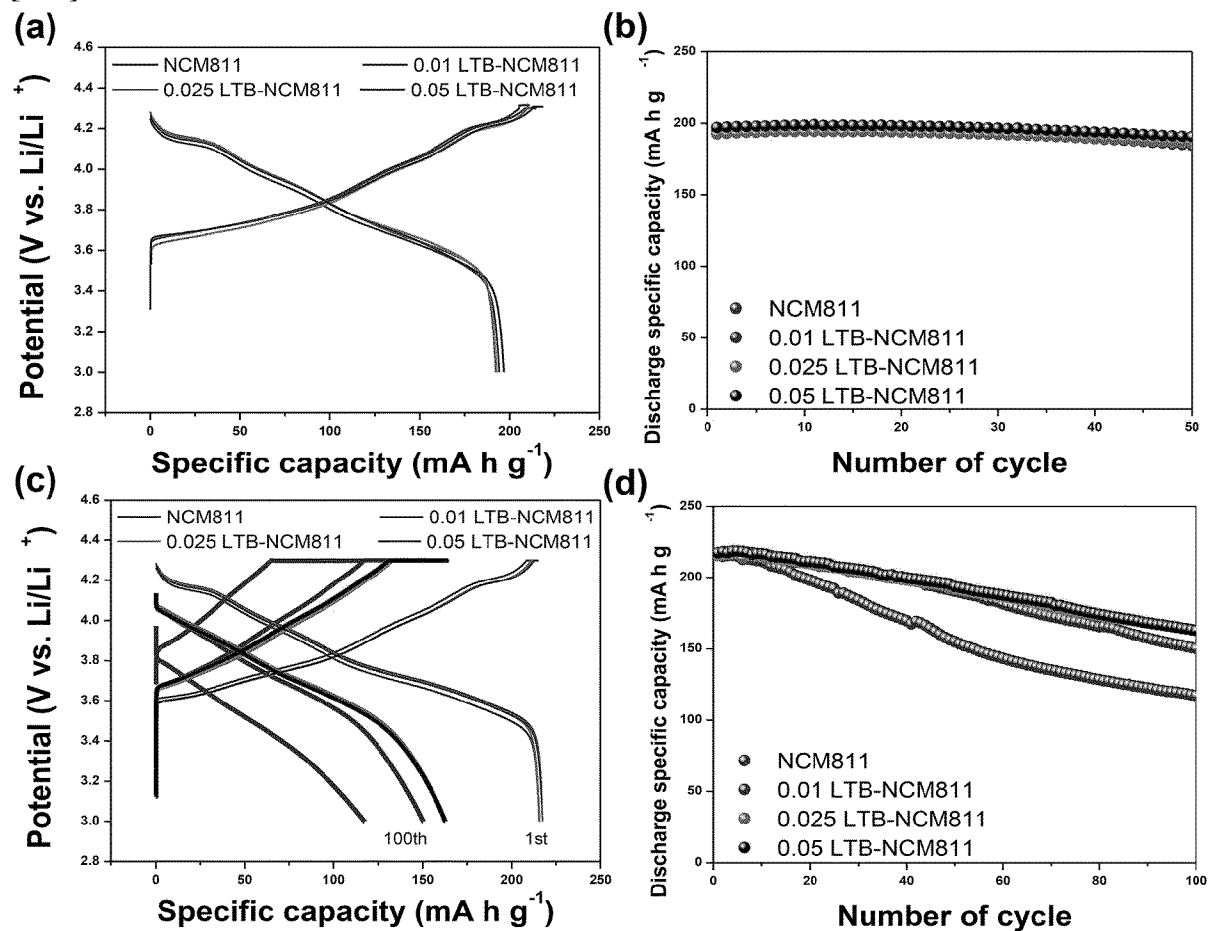
[도7]



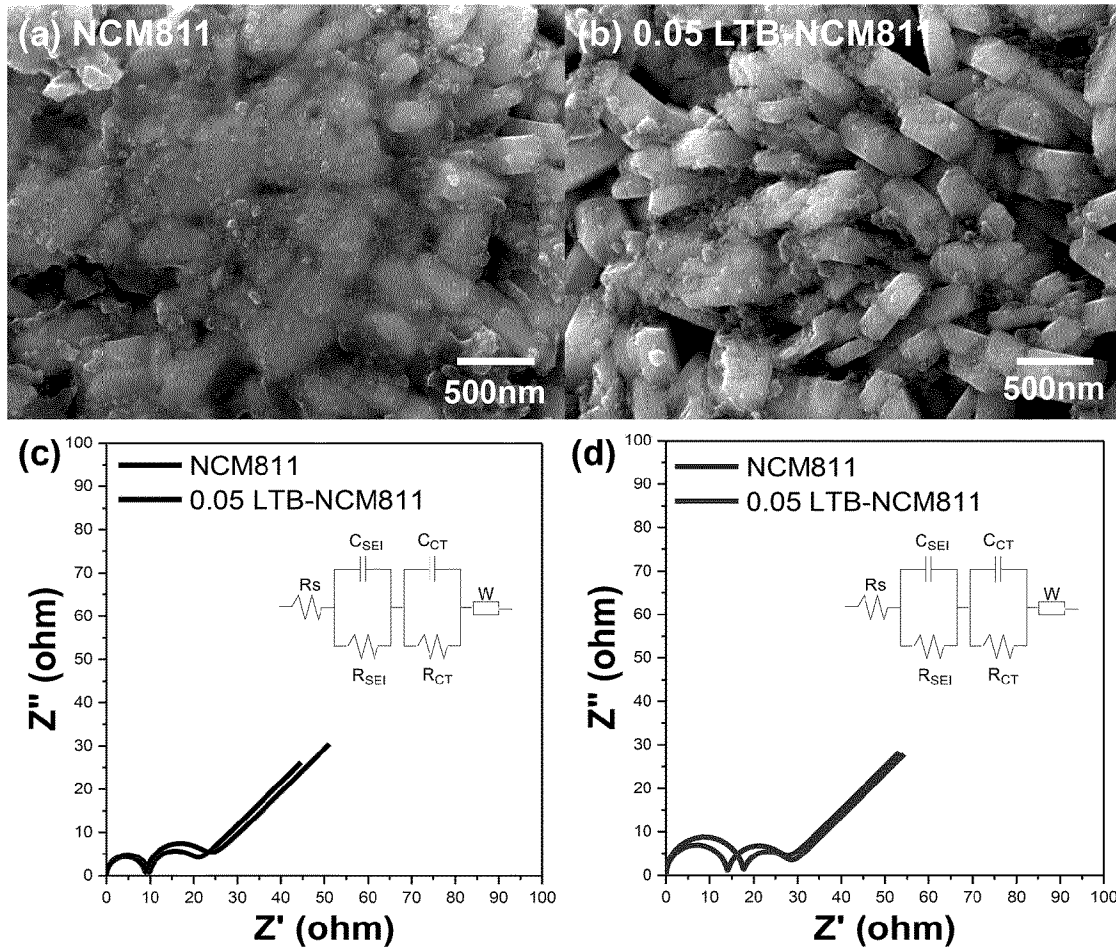
[도8]



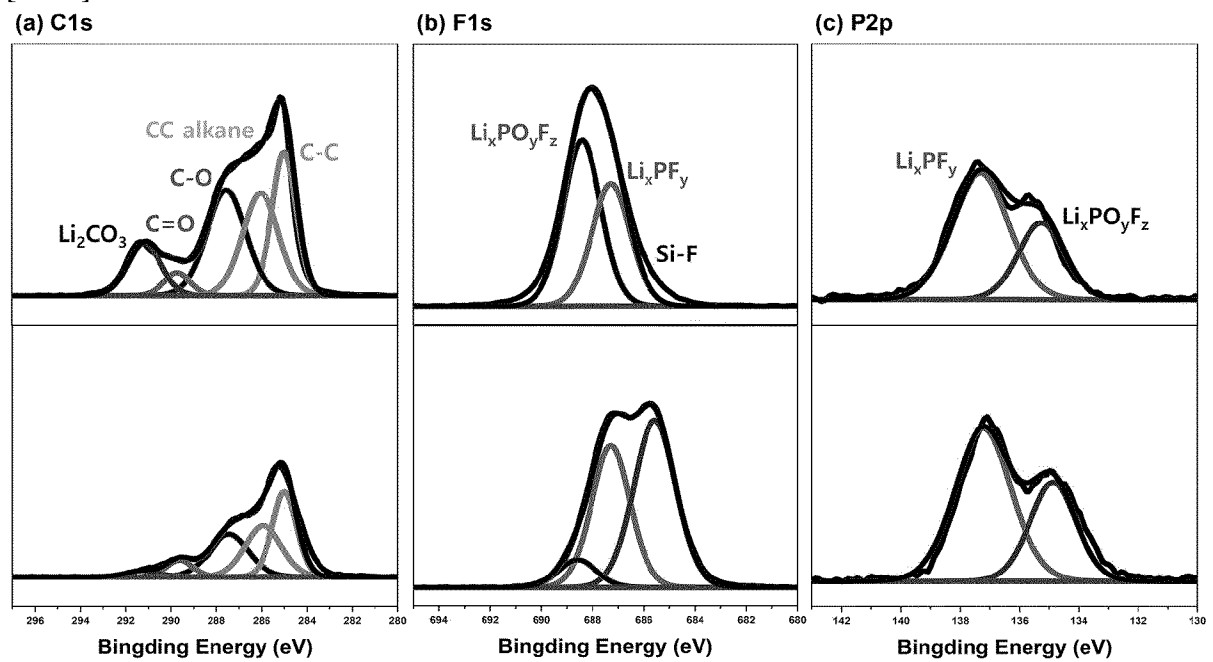
[도9]



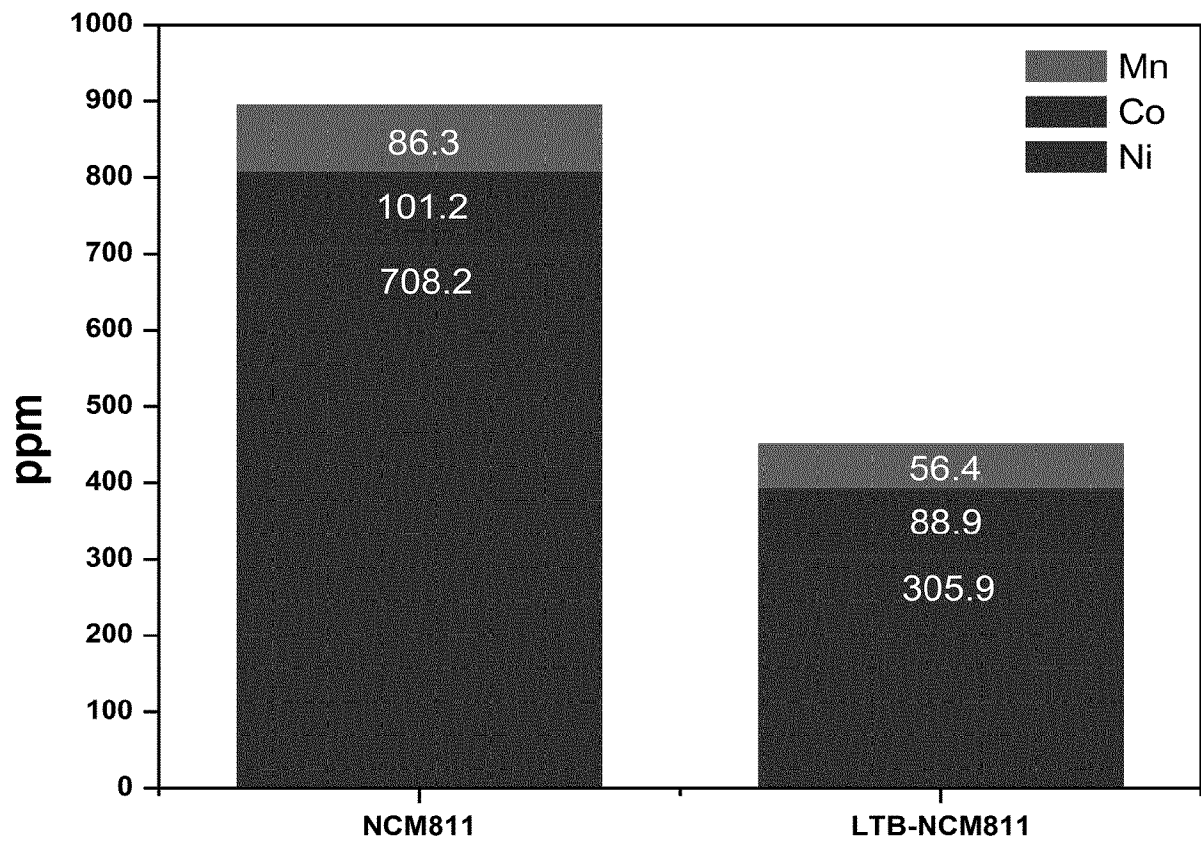
[도10]



[도11]



[도12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012768

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, C07F 7/08(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 4/36; H01M 10/42; H01M 4/131; H01M 4/52; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 4/62; H01M 4/1391; H01M 10/052; C01G 53/00; C07F 7/08

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: cathode active material, lithium complex transition metal oxide, core, surface, lithium tetramethylsilyl borate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JANG, S. H. et al. Chemically-induced cathode-electrolyte interphase created by lithium salt coating on Nickel-rich layered oxides cathode. Journal of Power Sources. 2019 (Electronic publication date: 09 November 2018), vols. 410-411, pages 15-24 See abstract; pages 16-18, 22; and figure 1.	1-15
A	YAN, C. et al. Tris(trimethylsilyl) borate as an electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries using LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 cathode. Journal of Energy Chemistry. 2015, vol. 25, pages 659-666 See abstract; pages 659-662, 665.	1-15
A	ZHANG, J. et al. Artificial Interface Deriving from Sacrificial Tris(trimethylsilyl)phosphate Additive for Lithium Rich Cathode Materials. Electrochimica Acta. 2014, vol. 117, pages 99-104 See abstract; pages 99, 104.	1-15
A	KR 10-2017-0143373 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 29 December 2017 See claims 1-24.	1-15
A	KR 10-2016-0075196 A (LG CHEM, LTD.) 29 June 2016 See claims 1-11.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 JANUARY 2020 (10.01.2020)

Date of mailing of the international search report

10 JANUARY 2020 (10.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2019/012768

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0143373 A	29/12/2017	US 2017-0365855 A1	21/12/2017
KR 10-2016-0075196 A	29/06/2016	CN 107078281 A	18/08/2017
		JP 2018-505508 A	22/02/2018
		JP 2019-175872 A	10/10/2019
		JP 6559779 B2	14/08/2019
		US 10199641 B2	05/02/2019
		US 2017-0309898 A1	26/10/2017
		US 2019-0140264 A1	09/05/2019
		WO 2016-099229 A1	23/06/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/1391(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C01G 53/00(2006.01)i, C07F 7/08(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/36; H01M 10/42; H01M 4/131; H01M 4/52; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 4/62; H01M 4/1391; H01M 10/052; C01G 53/00; C07F 7/08

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: 양극 활물질(cathod active material), 리튬 복합 전이금속 산화물(lithium complex transition metal oxide), 코어(core), 표면(surface), 리튬 테트라메틸실릴보레이트(lithium tetramethylsilyl borate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JANG, S. H. 등, "Chemically-induced cathode-electrolyte interphase created by lithium salt coating on Nickel-rich layered oxides cathode", Journal of Power Sources, 2019(전자공개일자: 2018.11.09), 제410-411권, 페이지 15-24 초록; 페이지 16-18, 22; 및 도면 1 참조.	1-15
A	YAN, C. 등, "Tris(trimethylsilyl) borate as an electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries using LiNi1/3Mn1/3Co1/3O2 cathode", Journal of Energy Chemistry, 2015, 제25권, 페이지 659-666 초록; 페이지 659-662, 665 참조.	1-15
A	ZHANG, J. 등, "Artificial Interface Deriving from Sacrificial Tris(trimethylsilyl)phosphate Additive for Lithium Rich Cathode Materials", Electrochimica Acta, 2014, 제117권, 페이지 99-104 초록; 페이지 99, 104 참조.	1-15
A	KR 10-2017-0143373 A (삼성전자주식회사 등) 2017.12.29 청구항 1-24 참조.	1-15
A	KR 10-2016-0075196 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.29 청구항 1-11 참조.	1-15

☒ 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

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 "X"에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 01월 10일 (10.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 10일 (10.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



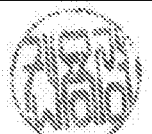
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0143373 A	2017/12/29	US 2017-0365855 A1	2017/12/21
KR 10-2016-0075196 A	2016/06/29	CN 107078281 A	2017/08/18
		JP 2018-505508 A	2018/02/22
		JP 2019-175872 A	2019/10/10
		JP 6559779 B2	2019/08/14
		US 10199641 B2	2019/02/05
		US 2017-0309898 A1	2017/10/26
		US 2019-0140264 A1	2019/05/09
		WO 2016-099229 A1	2016/06/23