

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>  
H01M 4/58

(45) 공고일자 2005년03월31일  
(11) 등록번호 10-0478997  
(24) 등록일자 2005년03월17일

(21) 출원번호 10-2003-0009023  
(22) 출원일자 2003년02월13일

(65) 공개번호 10-2004-0073076  
(43) 공개일자 2004년08월19일

(73) 특허권자 제일모직주식회사  
경북 구미시 공단2동 290번지

(72) 발명자 조재필  
경상북도 구미시 신평동 금오공과대학교 응용화학과

박병우  
서울특별시 관악구 신림동 산56-1번지 서울대학교 공과대학 재료공학부

김병수  
서울특별시 관악구 신림동 산56-1번지 서울대학교 공과대학 재료공학부

이준곤  
서울특별시 관악구 신림동 산56-1번지 서울대학교 공과대학 재료공학부

양호석  
대전광역시 서구 만년동 상록수아파트 102-1302

김종섭  
대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 109동 1208호

(74) 대리인 고영희

심사관 : 김수미

(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를이용하여 제조된 리튬 이차 전지

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 이 양극 활물질은 리튬 화합물; 및, LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 표면코팅층; 을 포함한다. 이 양극 활물질은 (a) LiI, Li<sub>2</sub>S 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제를 용매에 녹이는 용해단계; (b) 리튬 화합물을 첨가하여 상온에서 교반하는 교반단계; (c) 상기 교반된 화합물을 건조시키는 건조단계; (d) 상기 건조된 화합물을 열처리하는 열처리단계; 및 (e) 상기 열처리된 화합물을 상온으로 급냉시키는 급냉단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조된다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제가 표면에 코팅됨에 따라 충전시 전해액과의 반응을 최소화시킴으로써 과충전에서도 열폭주(thermal runaway) 현상을 완전히 방지할 수 있어 열적 안정성이 우수하다. 따라서 본 발명의 양극 활물질을 리튬 이차 전지에 적용할 경우 전지의 안전성(safety) 및 신뢰성을 얻을 수 있다.

대표도

도 1

**색인어**

리튬 이차 전지, 양극 활물질

**명세서**

**도면의 간단한 설명**

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 전지의 12 V 과충전 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 2에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 전지의 12 V 과충전 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3은 비교예 1에 따라 제조된 양극 양극 활물질을 포함하는 전지의 12 V 과충전 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

(산업상 이용분야)

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 과충전시 열적 안정성(thermal stability)이 우수하여 전지의 안전성을 확보할 수 있는 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그의 제조방법 및 그를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

(종래기술)

리튬 이차 전지는 가역적으로 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입, 탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다.

현재 상업화되어 사용 중인 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V 대의 전지로서 3C 라고 일컬어지는 휴대용 전화(cellular phone), 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다.

리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 인터칼레이션 화합물(Li intercalation compound)라고 일컬어진다. 이는 Li의 탈 삽입 반응에 의해 활물질의 구조 안정성 및 용량 등이 정해진다는 것을 의미한다. 따라서 충전 전위가 상승할수록 활물질의 용량은 증가하지만 구조의 불안정으로 인해 열적 안정성이 급격히 떨어지는 문제점이 있다. 즉, 충전 상태에서 활물질에 온도가 계속 증가할 때 일정 온도이상에서는 구조내의 금속 이온과 산소와의 결합력이 급격히 떨어지면서 산소의 발생이 급격히 증가한다. 이 산소의 발생은 결국 전지에서 열폭주(Thermal runaway)를 일으킨다. 이 현상이 나타날 때는 전지의 표면 온도는 보통 400℃ 이상을 나타내며 화염을 동반한 폭발 현상으로 이어진다. 특히 이 현상은 과충전시 12 V에서 전지의 내부 단락(short)현상에 의해 주로 나타나며 전지의 안전성(safety)의 확보하기 위해 반드시 극복해야 한다.

이러한 리튬 이차 전지의 과충전시 나타나는 이러한 폭발 현상을 방지하기 위해서 기존에 시도된 것은 주로 양극 활물질과 반응성이 강한 전해액에 첨가제(flame retardants)를 넣음으로써 안정화 시키는 것이었다. (reference: 1)K. Xu, M. S. Ding, S.Zhang, J. L. Allen, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.* **149**, A622 (2002). 2) S. C. Narang, S. C. Ventura, B. J. Dougherty, M. Zhao, S. Smedley, and G. Koolpe, U. S. Pat. 5830600 (1998). 3)M. Adachi, K. Tanaka, and K. Sekai, *J. Electrochem. Soc.* **4**, 1256 (1999). 4)X. Wang, E. Yasukawa, and S. Kasuya, *J. Electrochem. Soc.* **148**, A1058 (2001).) 그러나 이러한 첨가제를 전해액에 넣을 때 전해액과의 반응성은 어느 정도 감소시킬 수 있어 과충전시에도 열적으로 안전한 전지를 구성 할 수는 있으나 보다 근본적인 방법으로 과충전시 트리거(trigger)가 되는 양극 활물질의 개선이 필요하다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

상기 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 목적은 과충전시 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 과충전시 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 전지의 안전성 및 신뢰성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

**발명의 구성 및 작용**

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 리튬 화합물; 및 LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 표면코팅층; 을 포함하는 리튬 이차전지 양극 활물질을 제공한다.

본 발명은 또한 (a) LiI, Li<sub>2</sub>S 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제를 용매에 녹이는 용해단계; (b) 리튬 화합물을 첨가하여 상온에서 교반하는 교반단계; (c) 상기 교반된 화합물을 건조시키는 건조단계; (d) 상기 건조된 화합물을 열처리하는 열처리단계; 및 (e) 상기 열처리된 화합물을 상온으로 급냉시키는 급냉단계; 를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조방법을 제공한다.

본 발명은 또한 리튬 화합물; 및 LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 표면코팅층; 를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온의 탈삽입이 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 비수용액 전해질; 을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명자들은 과충전시에도 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대하여 연구하던 중, 양극 활물질에 LiI, Li<sub>2</sub>S 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제를 코팅한 결과, 양극 활물질과 전해액과의 반응을 최소화하여 열적 안정성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조할 수 있음을 확인하고, 이를 토대로 본 발명을 완성하게 되었다.

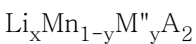
본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 리튬 화합물에 LiI, Li<sub>2</sub>S 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제가 표면에 코팅되어 있다.

리튬 이차 전지 충전 시 양극 활물질은 Li<sup>+</sup>이 계속적으로 음극 쪽으로 빠져나가기 때문에 산화제 형태인 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 변하면서 전해액과 격렬하게 반응을 하여 산소의 발생을 동반하는 발열 반응을 일으킨다. 이러한 발열 반응은 화염을 동반한 폭발현상으로 이어진다.

본 발명에 따른 양극 활물질은 표면에 LiI, Li<sub>2</sub>S 또는 이들의 혼합물질을 포함하는 첨가제가 코팅되어 있어 그 첨가제가 2 V 이하에서 분해되어 양극 활물질 표면에 코팅층으로 남아 있기 때문에 충전시 양극 활물질과 전해액과의 반응을 최소화시켜 과충전에서도 열폭주(thermal runaway) 현상을 완전히 방지할 수 있는 열적 안정성 및 전지의 안정성이 우수한 특성을 갖는다.

상기 리튬 화합물로는 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다. 이들 화합물 중 리튬-코발트 칼코게나이드(chalcogenide), 리튬-망간 칼코게나이드, 리튬-니켈 칼코게나이드 또는 리튬-니켈-망간 칼코게나이드 화합물이 본 발명에 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

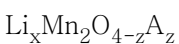
[화학식 1]



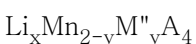
[화학식 2]



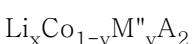
[화학식 3]



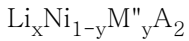
[화학식 4]



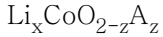
[화학식 5]



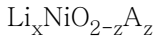
[화학식 6]



[화학식 7]



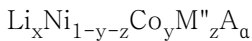
[화학식 8]



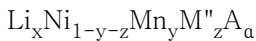
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M<sup>n</sup>은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

리튬 화합물 표면에 형성된 표면코팅층의 두께는 1~1000nm인 것이 바람직하며, 1~200nm인 것이 우수한 열적 안정성 및 양극 활물질의 전기화학적 특성을 얻기 위해 더욱 바람직하다. 상기 표면코팅층의 두께가 1nm 미만이면, 리튬 화합물과 전해액과의 반응을 최소화하기 위한 첨가제로 코팅함에 따른 효과가 미미하며, 두께가 1000 nm을 초과하면, 코팅층의 두께가 너무 두꺼워 리튬 화합물의 Li의 이온화가 힘들어지므로 바람직하지 않다.

상기 첨가제는 GeS<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유리화제(glass former)를 더 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.

첫째, LiI, Li<sub>2</sub>S 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제를 용매에 녹인다.((a)단계) 상기 용매로 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올과 같은 알코올 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

상기 용해단계의 Li<sub>2</sub>S의 함량은 양극 활물질에 대하여 0.2 내지 5 중량 %인 것이 바람직하다. 상기 Li<sub>2</sub>S의 함량이 0.2 중량% 미만이면, 리튬 화합물과 전해액과의 반응을 최소화하기 위해 Li<sub>2</sub>S로 리튬 화합물을 코팅함에 따른 효과가 미미하며, 함량이 5 중량 % 를 초과하면, Li<sub>2</sub>S의 함량이 많아 바람직하지 않다.

상기 용해단계의 LiI의 함량은 양극 활물질에 대하여 0.5 내지 5 중량 %인 것이 바람직하다. 상기 LiI의 함량이 0.5 중량% 미만이면, 리튬 화합물과 전해액과의 반응을 최소화하기 위해 LiI로 리튬 화합물을 코팅함에 따른 효과가 미미하며, 함량이 5 중량 % 를 초과하면, LiI의 함량이 많아 바람직하지 않다.

상기 첨가제는 GeS<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유리화제를 더 포함하는 것이 바람직하다. 상기 표면코팅층 내의 유리화제의 함량은 양극 활물질에 대하여 2.0 내지 2.5 중량 %인 것이 바람직하다.

둘째, 리튬 화합물을 첨가하여 상온에서 교반한다.((b)단계)

여기서 리튬 화합물은 상기 화학식 1 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 것이 바람직하다.

셋째, 교반된 화합물을 건조시킨다.((c) 단계) 건조 공정은 50~200 °C에서 실시되는 것이 바람직하다. 상기 건조 공정을 상온보다 낮은 온도에서 실시할 경우에는 건조 시간이 너무 오래 걸려 바람직하지 않고, 200 °C를 초과하는 경우 경제적이지 못하여 바람직하지 않다.

넷째, 건조된 화합물을 열처리한다.(d)단계) 열처리 공정은 600~800 °C에서 실시되는 것이 바람직하다. 열처리 공정을 거치면서 Li<sub>2</sub>S, LiI 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제가 녹아 리튬 화합물 위에 균일하게 코팅된 양극 활물질을 얻을 수 있다. 균일하게 코팅된 양극 활물질을 얻기 위해 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉(blowing)하는 조건 하에서 수행하는 것이 바람직하다. 이때 열처리 공정을 600 °C 보다 낮은 온도에서 실시할 경우에는 Li<sub>2</sub>S, LiI 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제가 녹지 않기 때문에 바람직하지 않고, 800 °C를 초과하는 경우에는 Li<sub>2</sub>S, LiI 등이 휘발성으로 인해 목적하는 물질이 얻어지지 않기 때문에 바람직하지 않다.

다섯째, 그 후 열처리한 물질을 상온으로 급냉(quenching)시킨다.((e)단계) 즉, 열처리한 물질을 대기 중으로 급속히 꺼내는 공정을 실시한다. 냉각 공정은 일반적으로 로(furnace)에서 실시한다. 이 급냉 공정에 따라 Li<sub>2</sub>S, LiI 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제가 리튬 화합물 표면에 비정질의 형태로 존재하게 된다. 이러한 비정질의 형태의 첨가제가 2V 이하에서 분해되어 표면에 남아 있기 때문에 과충전시 전해액과의 반응을 최소화시킴으로써 과충전에서도 양극 활물질과 전해액과의 반응을 최소화하여 발열 반응을 최소화하여 열폭주(thermal runaway) 현상을 완전히 방지할 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 열적 안정성 및 전지의 안전성을 나타낸다.

상기 화학식 1 내지 11의 리튬 화합물의 합성방법은 다음과 같다.

우선 리튬염 및 금속염을 원하는 당량비대로 혼합한다. 상기 리튬염으로는 일반적으로 망간계 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제조하는데 사용되는 것은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 리튬 나이트레이트, 리튬 아세테이트, 리튬 하이드록사이드 등을 사용할 수 있다. 상기 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 망간염을 사용할 수 있다. 상기 망간염으로는 망간 아세테이트, 망간 디옥사이드 등을 사용할 수 있고, 상기 코발트염으로는 코발트 옥사이드, 코발트 나이트레이트 또는 코발트 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 니켈염으로는 니켈 하이드록사이드, 니켈 나이트레이트 또는 니켈 아세테이트 등을 사용할 수 있다. 상기 니켈 망간염은 니켈염과 망간염을 공침방법으로 침전시켜 제조된 것을 사용할 수 있다. 금속염으로는 망간염, 코발트염, 니켈염 또는 니켈 망간염과 함께 불소염, 황염 또는 인염을 함께 침전시킬 수 있다. 상기 불소염으로는 망간 플루오라이드, 리튬 플루오라이드 등이 사용될 수 있으며, 상기 황염으로는 망간 설페이트, 리튬 설페이트 등을 사용할 수 있고, 상기 인염으로는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 사용할 수 있다. 상기 망간염, 코발트염, 니켈염, 니켈 망간염, 불소염, 황염 및 인염이 상기 화합물에 한정되는 것은 아니다.

혼합 방법으로는 예를 들면, 몰타르 그라인더 혼합(mortar grinder mixing)을 사용할 수 있고, 이때 리튬염 및 금속염의 반응을 촉진하기 위해

에탄올, 메탄올, 물, 아세톤 등 적절한 용매를 첨가하고 용매가 거의 없어질 때까지(solvent-free) 몰타르 그라인더 혼합을 실시하는 것이 바람직하다.

얻어진 혼합물을 약 400 내지 600 °C의 온도에서 열처리하여 준 결정성(semi-crystalline) 상태의 리튬 화합물 전구체 분말을 제조한다. 열처리 온도가 400°C 보다 낮으면 리튬염과 금속염의 반응이 충분하지 않다는 문제점이 있다. 또한 열처리하여 제조된 전구체 분말을 건조시킨 후 또는 열처리 과정 후에 건조 공기를 블로잉(blowing)하면서 상기 전구체 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬염을 균일하게 분포시킬 수 있다.

얻어진 준 결정성 전구체 분말을 700 내지 900°C의 온도로 약 10 내지 15 시간 동안 2차 열처리한다. 2차 열처리 온도가 700°C 보다 낮으면 결정성 물질이 형성되기 어려운 문제점이 있다. 상기 열처리 공정은 건조 공기 또는 산소를 블로잉(blowing)하는 조건 하에서 1 내지 5°C/분의 속도로 승온하여 실시하고, 각 열처리 온도에서 일정 시간 동안 유지한 후 자연 냉각하는 것으로 이루어진다.

이어서 제조된 리튬 화합물의 분말을 상온에서 재혼합(remixing)시켜 리튬염을 더욱 균일하게 분포시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 리튬 이차 전지는 리튬 화합물; 및 LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 표면코팅층; 를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극; 리튬 이온의 탈삽입이 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극, 음극 및 설퍼레이터에 함침된 비수용액 전해질; 을 포함한다.

여기서 리튬 화합물은 상기 화학식 1 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 것이 바람직하다.

상기 첨가제는 GeS<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유리화제를 더 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명의 양극 활물질을 이용하여 양극을 다음과 같이 제조한다.

상술한 방법에 의해 제조된 양극 활물질에 도전재, 바인더 및 결합제 등의 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물, 예를 들어 슬러리 형태의 조성물을 제조한다. 이 양극 활물질 조성물을 Al 포일(foil) 등의 전류 집전체 위에 테이프 캐스팅 하여 양극을 제조한다. 제조된 양극을 이용하여 통상의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조한다.

본 발명의 리튬 이차 전지에 사용되는 전해질은 일반적으로 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬염과 유기 용매를 포함하는 액상 전해질을 사용할 수도 있고, 고체 상태의 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 세퍼레이터를 액상 전해질 내에 더욱 포함한다.

상기 전해질 세퍼레이터는 전극을 물리적으로 분리하는 기능과 금속이온을 이동시키기 위한 이동 매질의 기능을 하는 것으로서, 전기 화학적으로 안정한 전기 및 이온 도전성 물질이 모두 사용될 수 있다. 이와 같은 전기 및 이온 도전성 물질로는 유리 전해질(glass electrolyte), 고분자 전해질 또는 세라믹 전해질 등이 사용될 수 있다. 특히 바람직한 고체 전해질인 전해질 세퍼레이터로는 폴리에테르(poly ether), 폴리이민(polyimine), 폴리티오에테르 등과 같은 고분자 전해질에 적절한 지지 전해염을 혼합하여 사용한다. 상기 고체 상태의 전해질 세퍼레이터는 비수성 유기 용매를 포함할 수도 있으며, 이 경우에는 유기 용매의 유동성을 줄이기 위하여 적절한 겔 형성 화합물(gelling agent)를 더욱 포함할 수도 있다.

상기 유기용매로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 다이옥소레인, 설포레인, 자일렌, 다이글라임, 테트라하이드로퓨란, 테트라글라임 등 통상적으로 알려진 비수성 유기 전해질을 광범위하게 사용할 수 있다.

상기 지지 전해염(supporting electrolyte)인 리튬염으로 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(lithium trifluoromethanesulfon imide), 리튬 트리플레이트(lithium triflate), 리튬 퍼클로레이트(lithium perchlorate),  $\text{LiPF}_6$  또는  $\text{LiBF}_4$  등을 사용할 수 있다.

본 발명의 리튬 이차 전지에 사용되는 음극으로는 일반적으로 리튬 이차 전지에 사용되는 결정질 또는 비정질 탄소계 음극 활물질로 제조된 것을 사용할 수 있다.

본 발명의 리튬 이차전지는 전지의 안전성 및 신뢰성이 우수한 특성을 갖는다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

$\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{GeS}_2$ 를 각각 0.1 g, 0.3 g, 2 g씩 에탄올 50 g에 천천히 넣으면서 혼합을 한다. 혼합 후 리튬 화합물로  $\text{LiCoO}_2$  분말 50 g을 첨가하여 magnetic bar를 이용하여 10분간 교반한 다음 100 °C에서 천천히 건조를 한다. 건조된 분말을 700°C에서 5시간 동안 산소를 블로잉하는 조건하에서 열처리한 후 급냉시킨다. 이 때 양극 활물질의 표면에는  $\text{Li}_2\text{S} + \text{LiI} + \text{GeS}_2$ 상이 비정질 형태로 존재를 하게 된다. 급냉된 분말을 이용하여 전지 크기  $5.5 \times 48 \times 30 \text{ mm}^3$  (thickness×length×width)의 pouch-type 전지를 제조하였다. 음극은 인조 흑연을 사용하였고, 전해액은 1.03 M  $\text{LiPF}_6$  가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate:DEC) 및 에틸메틸 카보네이트(ethyl-methyl carbonate:EMC)의 혼합용액(3/3/4 부피비)을 사용하였다.

(실시예 2)

$\text{Li}_2\text{S}$ :  $\text{LiI}$ :  $\text{GeS}_2$ 를 각각 0.15 g: 0.6 g:1.7 g 을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 3)

$\text{Li}_2\text{S}$ :  $\text{LiI}$ :  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 각각 0.1 g: 0.3 g: 2 g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(실시예 4)

$\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 각각 0.1 g, 0.3 g, 2g씩 에탄올 50 g에 천천히 넣으면서 혼합을 한다. 혼합 후 리튬 화합물로  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$  분말 50 g을 첨가하여 magnetic bar를 이용하여 10분간 교반한 다음 100 °C에서 천천히 건조를 한다. 건조된 분말을 700°C에서 5시간 동안 산소를 블로잉하는 조건하에서 열처리한 후 급냉시킨다. 이 때 양극 활물질의 표면에는  $\text{Li}_2\text{S} + \text{LiI} + \text{GeS}_2$ 상이 비정질 형태로 존재를 하게 된다. 급냉된 분말을 이용하여 전지 크기  $5.5 \times 48 \times 30 \text{ mm}^3$  (thickness×length×width)의 pouch-type 전지를 제조하였다. 음극은 인조 흑연을 사용하였고, 전해액은 1.03 M  $\text{LiPF}_6$  가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate:DEC) 및 에틸메틸 카보네이트(ethyl-methyl carbonate:EMC)의 혼합용액(3/3/4 부피비)을 사용하였다.

(실시예 5)

리튬 화합물로  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 4와 동일하게 실시하였다.

(실시예 6)

$\text{Li}_2\text{S}$ :  $\text{LiI}$ :  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 각각 0.1 g: 0.3 g: 2 g 을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 1)

표면에 어떤 물질이 코팅 되지 않은  $\text{LiCoO}_2$  양극 활물질 분말을 이용하여 전지 크기  $5.5 \times 48 \times 30 \text{ mm}^3$  (thickness×length×width)의 pouch-type 전지를 제조하였다. 음극은 인조 흑연을 사용하였고, 전해액은 1.03 M  $\text{LiPF}_6$  가 용해된 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate: EC), 디에틸렌 카보네이트(diethylene carbonate:DEC) 및 에틸메틸 카보네이트(ethyl-methyl carbonate:EMC)의 혼합용액(3/3/4 부피비)을 사용하였다.

이하, 본 발명의 양극 활물질의 열적 안정성을 알아보기 위해 하기와 같은 실험을 수행하였다. 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 전지를 가지고 12V 과충전 실험을 하였다. 우선 전지 제조 후 전지를化成 공정(formation process)을 거쳤다. 즉 0.2 C rate로 2.75 V 와 4.2 V 사이에서 1회 충방전을 실시하였다. 전지 제조후 나타나는 open cell voltage는 0.2 V 였다.

상기 실시예 1에 따라 제조된 전지를 과충전시 열적 안정성을 확인하기 위해 12 V 과충전 실험을 실시하여 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이 12 V 까지 2 C rate (= 1.64 mA)로 전류를 전지에 흐르게 할 때 12 V에 도달하더라도 전압이 0 V로 갑작스럽게 떨어지는 전지의 내부 단락(short)현상이 발생하지 않았다. 또한 전지의 표면 온도도 90 °C 이하임을 알 수 있다. 즉 발열현상을 최소화함을 알 수 있다.

상기 실시예 2에 따라 제조된 전지를 과충전시 열적 안정성을 확인하기 위해 12 V 과충전 실험을 실시하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이 12 V 과충전시 12 V에 도달하더라도 실시예 1과 동일하게 전압이 0 V로 떨어지는 전지의 단락(short)현상이 전혀 나타나지 않고, 발열현상도 최소화되어 전지의 표면온도도 70 °C 이하임을 알 수 있다.

아울러 상기 비교예 1에 따라 제조된 전지를 과충전시 열적 안정성을 확인하기 위해 12 V 과충전 실험을 실시하여 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에서 알 수 있는 바와 같이 12 V 도달 후 전지의 전압이 0 V로 떨어지는 전지의 내부 단락(short)현상으로 전지는 폭발을 하였고, 전지의 표면 온도도 400 °C로 올라감을 확인 할 수 있었다.

즉, 본 발명의 실시예 1 실시예 2에 따라 제조된 리튬 이차 전지는 비교예 1에 따라 제조된 전지에 비해, 12 V 과충전시 전지의 단락현상도 발생하지 아니하였고, 전지의 표면온도도 비교예 1의 400 °C과 비교하여 100 °C 미만으로 발열현상도 미미함을 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 본 발명에 따른 양극 활물질은 표면에 비정질의 첨가제가 2 V 이하에서 분해를 하여 표면에 코팅 층으로 남아 있기 때문에 충전시 전해액과의 반응을 최소화시키기 때문이라고 생각된다. 즉, 리튬 이차전지 충전시 양극 활물질은 Li이 계속적으로 음극쪽으로 빠져나가기 때문에 산화제의 형태 ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )로 변하면서 전해액과 격렬하게 반응을 하면서 산소를 발생을 동반한 발열 반응을 양극 활물질 표면에 코팅된  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제가 최소화시키기 때문이라고 생각된다.

### 발명의 효과

상술한 바와 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 표면에 비정질 첨가제가 코팅됨에 따라 충전시 전해액과의 반응을 최소화시킴으로써 과충전에서도 열폭주(thermal runaway) 현상을 완전히 방지할 수 있어 열적 안정성이 우수하다. 따라서 본 발명의 양극 활물질을 리튬 이차 전지에 적용할 경우 전지의 안전성(safety) 및 신뢰성을 얻을 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

리튬 화합물; 및

$\text{LiI}$  및  $\text{Li}_2\text{S}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 표면코팅층;

을 포함하고,

상기 첨가제는,

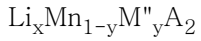
$\text{GeS}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  및  $\text{P}_2\text{O}_5$ 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유리화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 2.**

제1항에서, 상기 리튬 화합물은,

하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

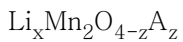
[화학식 1]



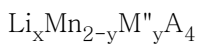
[화학식 2]



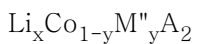
[화학식 3]



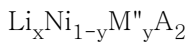
[화학식 4]



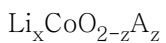
[화학식 5]



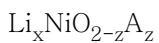
[화학식 6]



[화학식 7]



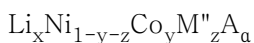
[화학식 8]



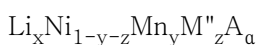
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M<sup>n</sup>은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

**청구항 3.**



제1항에서, 상기 표면코팅층의 두께는 1~1000nm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 4.**

제1항에서, 상기 표면코팅층의 두께는 1~200nm인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

**청구항 5.**

- (a) LiI, Li<sub>2</sub>S 또는 이들의 혼합물을 포함하는 첨가제를 용매에 녹이는 용해단계;
- (b) 리튬 화합물을 첨가하여 상온에서 교반하는 교반단계;
- (c) 상기 교반된 화합물을 건조시키는 건조단계;
- (d) 상기 건조된 화합물을 열처리하는 열처리단계; 및
- (e) 상기 열처리된 화합물을 상온으로 급냉시키는 급냉단계;

를 포함하고,

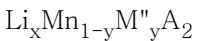
상기 용해단계의 첨가제는,

GeS<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유리화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질 제조방법.

**청구항 6.**

제5항에서, 상기 리튬 화합물이 하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

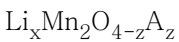
[화학식 1]



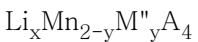
[화학식 2]



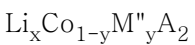
[화학식 3]



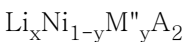
[화학식 4]



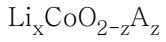
[화학식 5]



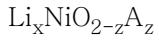
[화학식 6]



[화학식 7]



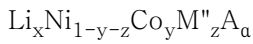
[화학식 8]



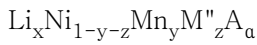
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M<sup>n</sup>은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

### 청구항 7.

제5항에서, 상기 건조 단계는,

50~200℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 8.

제5항에서, 상기 열처리 단계는,

600~200℃에서 실시하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 9.

제5항에서, 상기 용해단계의 Li<sub>2</sub>S의 함량은,

양극 활물질에 대하여 0.2 내지 5 중량 %인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 10.

제5항에서, 상기 용해단계의 LiI의 함량은,

양극 활물질에 대하여 0.5 내지 5 중량 %인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법.

### 청구항 11.

제5항에서, 상기 유리화제의 함량은,

양극 활물질에 대하여 2.0 내지 2.5 중량 %인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조방법

**청구항 12.**

리튬 화합물; 및 LiI 및 Li<sub>2</sub>S로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 포함하는 표면코팅층; 을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 포함하는 양극;

리튬 이온의 탈삽입이 가능한 음극 활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극, 음극 및 세퍼레이터에 함침된 비수용액 전해질;

을 포함하고,

상기 첨가제는,

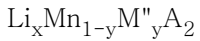
GeS<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 및 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유리화제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

**청구항 13.**

제12항에서, 상기 리튬 화합물은,

하기 화학식 1 내지 11로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 리튬 화합물인 리튬 이차 전지.

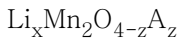
[화학식 1]



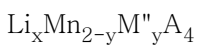
[화학식 2]



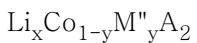
[화학식 3]



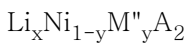
[화학식 4]



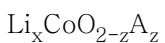
[화학식 5]



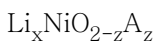
[화학식 6]



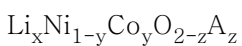
[화학식 7]



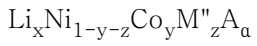
[화학식 8]



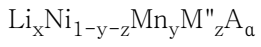
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 식에서,  $0.95 \leq x \leq 1.1$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.5$ ,  $0 < a \leq 2$ 이고, M<sup>n</sup>은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No 및 Lr로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소임.)

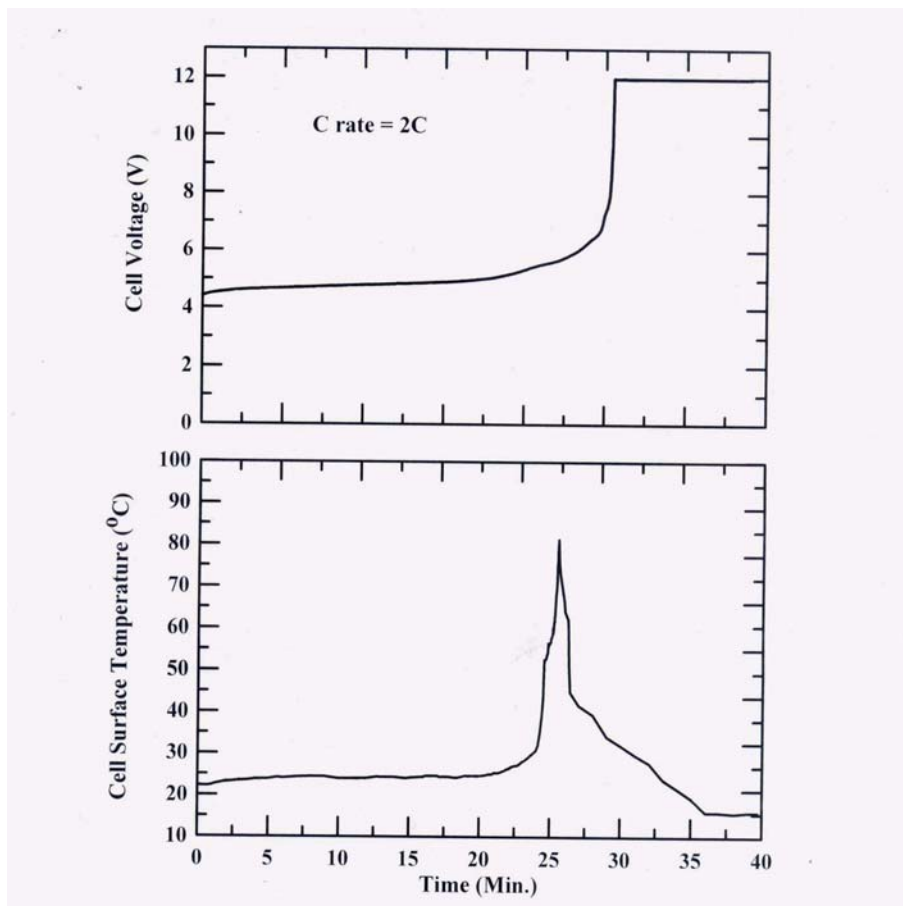
청구항 14.  
삭제

청구항 15.  
삭제

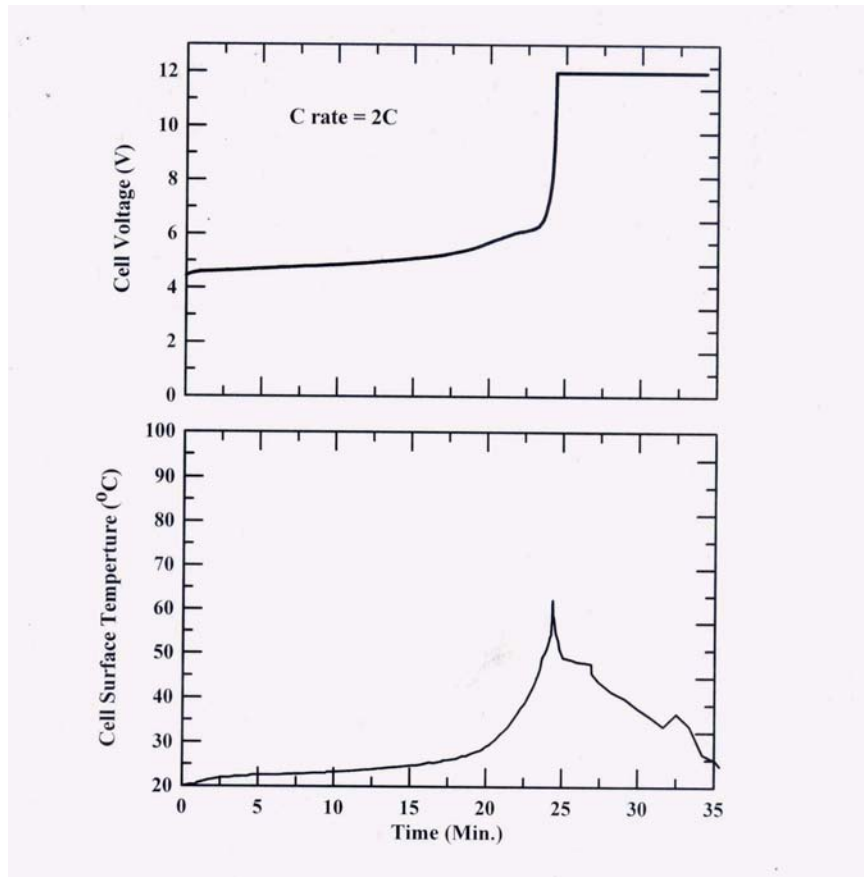
청구항 16.  
삭제

도면

도면1



도면2



도면3

