



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월26일
(11) 등록번호 10-2220906
(24) 등록일자 2021년02월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C01B 33/32 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C01B 33/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0059042(분할)

(22) 출원일자 2019년05월20일

심사청구일자 2019년05월20일

(65) 공개번호 10-2019-0057259

(43) 공개일자 2019년05월28일

(62) 원출원 특허 10-2012-0119294

원출원일자 2012년10월25일

심사청구일자 2017년09월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030072386 A*

JP2008300180 A*

KR1020080031616 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

문준영

서울특별시 관악구 청룡길 78, 104동 1304호(봉천동, 서울대입구아이원아파트)

박진환

서울특별시 중구 다산로 32, 22동 1404호(신당동, 남산타운)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

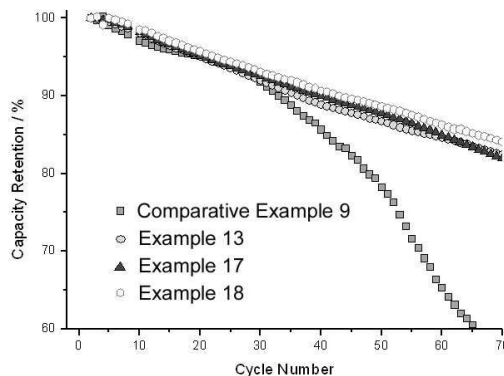
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 복합양극활물질, 그 제조방법 및 이를 채용한 양극과 리튬전지

(57) 요약

리튬의 흡장방출이 가능한 코어; 및 상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층이 불활성 리튬이온전도체인 리튬금속산화물을 포함하며, 상기 리튬금속산화물의 금속이 원자량 27 이상이며 원소주기율표 3족 내지 14족으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소인 복합양극활물질, 그 제조방법 및 이를 채용한 양극과 리튬전지가 제시된다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C01G 53/44 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
C01P 2004/80 (2013.01)

(72) 발명자

김규성

경기도 용인시 기흥구 농서로 60, 14번지 (농서동)

박준호

경상남도 창원시 의창구 용지로285번길 23(사림동)

윤재구

경기도 수원시 영통구 영통로 498, 133동 903호(영
통동, 황골마을주공1단지아파트)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬의 흡장방출이 가능한 코어; 및

상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 코팅층을 포함하며,

상기 코어가 층상 화합물 또는 올리빈 화합물을 포함하며,

상기 코팅층이 불활성 리튬이온전도체인 리튬금속산화물을 포함하며,

상기 리튬금속산화물의 금속이 원자량 27 이상이며 원소주기율표 3족 내지 14족으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소이며,

상기 리튬금속산화물이 하기 화학식 1로 표시되며,

상기 리튬금속산화물이 결정성을 가지는, 복합양극활물질:

<화학식 1>



상기 식에서, $4 \leq x \leq 6$, $4 \leq y \leq 6$ 이며,

M이 Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Ge, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소이다.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 리튬금속산화물이 하기 화학식 2로 표시되는 복합양극활물질:

<화학식 2>



상기 식에서, M이 Ge, Ti, Mo, Zn, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, W 및 Hf 로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 리튬금속산화물이 Li_4TiO_4 , 및 Li_4GeO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 복합양극활물질.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 리튬금속산화물의 이온전도도가 100°C에서 0 초과 내지 10^{-6} S/cm인 복합양극활물질.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 코팅층에 포함된 리튬금속산화물의 함량이 복합양극활물질 총 중량을 기준으로 5중량% 이하인 복합양극활물질.

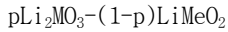
청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 복합양극활물질 표면에 대한 X-선 광전 스펙트럼에서 복합양극활물질 표면 전체 조성에 대하여 리튬금속산화물에 포함된 금속의 함량이 8원자% 이하인 복합양극활물질.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함하는 복합양극활물질:

<화학식 3>



상기 식에서, $0 < p \leq 0.8$ 이고,

상기 M이 Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이며

상기 Me이 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이다.

청구항 8

제1 항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함하는 복합양극활물질.

<화학식 4>



상기 식에서, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 \leq d \leq 0.1$ 이며,

상기 Me가 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Re, Al, B, Ge, Ru, Sn, Ti, Nb, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이다.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함하는 복합양극활물질:

<화학식 5>

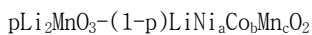


상기 식에서, $x+a+b+c=1$; $0 < x < 1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$; $0 \leq d \leq 0.1$ 이다.

청구항 10

제1 항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함하는 복합양극활물질:

<화학식 6>



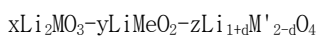
상기 식에서,

$0 < p < 1$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$ 이다.

청구항 11

제1 항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함하는 복합양극활물질:

<화학식 7>



상기 식에서, $x+y+z=1$; $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$; $0 \leq d \leq 0.33$ 이고,

상기 M이 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이며

상기 Me이 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이며,

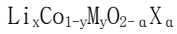
상기 M'가 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이

다.

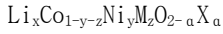
청구항 12

제1 항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 8, 9 및 12로 표시되는 화합물을 포함하는 복합양극활물질:

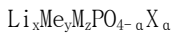
<화학식 8>



<화학식 9>



<화학식 12>



상기 식들에서, $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.9$, $0 \leq z \leq 0.5$, $1-y-z > 0$, $0 \leq a \leq 2$ 이며,

Me가 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이며,

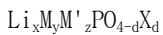
M이 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며,

X가 O, F, S 및 P 로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.

청구항 13

제1 항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물을 포함하는 복합양극활물질:

<화학식 13>



상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $1.9 \leq x+y+z \leq 2.1$, $0 \leq d \leq 0.2$ 이며;

M은 Fe, Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;

M'는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;

X는 S 및 F로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.

청구항 14

제1 항 내지 제13 항 중 어느 한 항에 따른 복합양극활물질을 포함하는 양극.

청구항 15

제14 항에 따른 양극을 포함하는 리튬전지.

청구항 16

제1 항 내지 제13 항 중 어느 한 항에 따른 복합양극활물질의 제조방법으로서,

리튬의 흡장방출이 가능한 코어 입자 상에 불활성 리튬이온전도체인 리튬금속산화물을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는 복합양극활물질 제조방법.

청구항 17

제16 항에 있어서, 상기 코팅층의 형성이 건식 방법으로 수행되는 제조방법.

청구항 18

제17 항에 있어서, 상기 건식 방법이 유성 볼밀(ball mill)법, 저속 볼밀법, 고속 볼밀법, 혼성화법(hybridization)법 및 메카노퓨전(mechanofusion)법으로 이루어지는 군에서 선택된 하나의 방법을 사용하는 제

조방법.

청구항 19

제16 항에 있어서, 상기 코팅층의 형성이 습식 방법으로 수행되는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합양극활물질, 그 제조방법 및 이를 채용한 양극과 리튬전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 각종 기기의 소형화, 고성능화에 부합하기 위하여 리튬전지의 소형화, 경량화 외에 고에너지밀도화가 중요해지고 있다. 즉, 고전압 및 고용량의 리튬전지가 중요해지고 있다.

[0003] 상기 용도에 부합하는 리튬전지를 구현하기 위하여 고전압 및 고용량의 양극활물질이 검토되고 있다.

[0004] 종래의 고전압 및 고용량의 양극활물질은 충방전 과정에서 전해액과의 부반응을 일으키고, 양극활물질에서 용출되는 전이금속 및 가스 등의 부산물이 생성되었다. 이러한 양극활물질의 부반응 및 양극활물질로부터 생성되는 부산물에 의하여 전지의 성능이 열화되었다.

[0005] 따라서, 고전압 및 고용량의 양극활물질을 포함하는 전지의 성능 열화를 방지할 수 있는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한 측면은 고온 및 고전압 하에서 전지의 성능 열화를 방지할 수 있는 새로운 복합양극활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 한 측면은 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 한 측면은 상기 양극을 채용한 리튬전지를 제공하는 것이다.

[0009] 또 다른 한 측면은 상기 복합양극활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 한 측면에 따라

[0011] 리튬의 흡장방출이 가능한 코어; 및

[0012] 상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 코팅층을 포함하며,

[0013] 상기 코팅층이 불활성 리튬이온전도체인 리튬금속산화물을 포함하며,

[0014] 상기 리튬금속산화물의 금속이 원자량 27 이상이며 원소주기율표 3족 내지 14족으로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소인 복합양극활물질이 제공된다.

[0015] 다른 한 측면에 따라 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극이 제공된다.

[0016] 또 다른 한 측면에 따라 상기 양극을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

[0017] 또 다른 한 측면에 따라

[0018] 리튬의 흡장방출이 가능한 코어 입자 상에 불활성 리튬이온전도체인 리튬금속산화물을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함하는 복합양극활물질 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

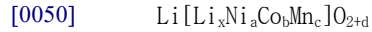
[0019] 한 측면에 따르면 리튬의 흡장방출이 가능한 코어가 전극반응에 대하여 불활성이며 리튬이온전도체인 리튬금속산화물로 코팅됨에 의하여 리튬전지의 초기 충방전효율, 고율 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

- [0029] Li_xMO_y
- [0030] 상기 식에서, $4 \leq x \leq 6$, $4 \leq y \leq 6$ 이며, M이 Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Cu, Zn, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn 및 Pb로 이루어진 군에서 선택된 하나의 원소이다.
- [0031] 예를 들어, 상기 리튬금속산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:
- [0032] <화학식 2>
- [0033] Li_4MO_4
- [0034] 상기 식에서, M이 Si, Ge, Ti, Mo, Zn, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga, Zr, Nb, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, W 및 Hf로 이루어진 군에서 선택된 하나이다.
- [0035] 구체적으로, 상기 리튬금속산화물은 Li_4SiO_4 , Li_4TiO_4 , 및 Li_4GeO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0036] 상기 복합양극활물질에서 상기 리튬금속산화물의 이온전도도가 100℃에서 0 초과 내지 10^{-6} S/cm 일 수 있다. 리튬금속산화물의 이온전도도가 0 초과라는 것은 리튬이온에 대하여 이온전도도를 가진다는 의미로서 리튬이온에 대하여 전도도가 없는 알루미늄, 이산화마그네슘, 산화아연, 불화아연, 불화마그네슘과 같은 일반적인 절연체에 비하여 향상된 리튬이온 전도도를 가진다는 의미이다. 예를 들어, Li_4SiO_4 및 Li_4GeO_4 의 이온전도도는 100℃에서 10^{-7} S/cm 이하이다. 상기 리튬금속산화물이 리튬이온전도도가 없는 절연체에 비하여 높은 이온전도도를 가짐에 의하여 상기 리튬금속산화물을 포함하는 리튬전지의 고율특성이 향상될 수 있다.
- [0037] 상기 복합양극활물질에서 코팅층에 포함된 리튬금속산화물의 함량이 복합양극활물질 총 중량을 기준으로 5중량% 이하일 수 있다. 예를 들어, 코팅층에 포함된 리튬금속산화물의 함량이 0초과~4중량% 일 수 있다. 예를 들어, 코팅층에 포함된 리튬금속산화물의 함량이 0초과~3중량% 일 수 있다. 예를 들어, 코팅층에 포함된 리튬금속산화물의 함량이 0초과~2중량% 일 수 있다. 예를 들어, 코팅층에 포함된 리튬금속산화물의 함량이 복합양극활물질 총 중량을 기준으로 0초과~1중량% 일 수 있다. 상기 함량 범위에서 더욱 향상된 전지 특성이 얻어질 수 있다.
- [0038] 상기 복합양극활물질에서 상기 복합양극활물질 표면에 대한 X-선 광전 스펙트럼에서 복합양극활물질 표면 전체 조성에 대하여 리튬금속산화물에 포함된 금속의 함량이 8원자% 이하일 수 있다. 예를 들어, X-선 광전 스펙트럼에서 리튬금속산화물에 포함된 금속의 함량이 0초과~7.8원자%일 수 있다. 예를 들어, X-선 광전 스펙트럼에서 리튬금속산화물에 포함된 금속의 함량이 0초과~5원자% 이하일 수 있다. 예를 들어, X-선 광전 스펙트럼에서 리튬금속산화물에 포함된 금속의 함량이 0초과~3원자% 이하일 수 있다. 상기 함량 범위에서 더욱 향상된 전지 특성이 얻어질 수 있다.
- [0039] 상기 복합양극활물질에서 코어는 과리튬화된(overlithiated) 층상 화합물, 스피넬 화합물 및 올리빈 화합물로 이루어진 군에서 선택된 하나의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0040] 예를 들어, 상기 코어는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0041] <화학식 3>
- [0042] $pLi_2MO_3-(1-p)LiMeO_2$
- [0043] 상기 식에서, $0 < p \leq 0.8$ 이고, 상기 M이 Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이며, 상기 Me이 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이다.
- [0044] 예를 들어, 상기 코어는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0045] <화학식 4>
- [0046] $Li[Li_xMe_y]O_{2+d}$
- [0047] 상기 식에서, $x+y=1$, $0 < x < 1$, $0 \leq d \leq 0.1$ 이며, 상기 Me가 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Re, Al, B, Ge, Ru, Sn,

Ti, Nb, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이다.

[0048] 예를 들어, 상기 코어는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0049] <화학식 5>

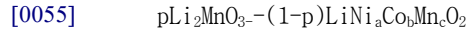


[0051] 상기 식에서, $x+a+b+c=1$; $0<x<1$, $0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$; $0\leq d\leq 0.1$ 이다.

[0052] 또한, 상기 화학식 5에서 Ni, Co, Mn 중 하나의 일부 또는 전부가 Al로 치환될 수 있다.

[0053] 예를 들어, 상기 코어는 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

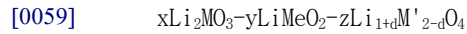
[0054] <화학식 6>



[0056] 상기 식에서, $0<p<1$, $0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$, $a+b+c=1$ 이다.

[0057] 예를 들어, 상기 코어는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

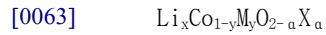
[0058] <화학식 7>



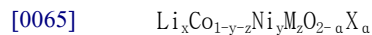
[0060] 상기 식에서, $x+y+z=1$; $0<x<1$, $0<y<1$, $0<z<1$; $0\leq d\leq 0.33$ 이고, 상기 M이 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이며, 상기 Me이 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이며, 상기 M'가 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이다.

[0061] 예를 들어, 상기 코어는 하기 화학식 8 내지 12로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

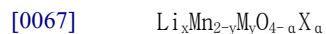
[0062] <화학식 8>



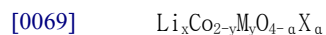
[0064] <화학식 9>



[0066] <화학식 10>



[0068] <화학식 11>



[0070] <화학식 12>



[0072] 상기 식들에서, $0.90\leq x\leq 1.1$, $0\leq y\leq 0.9$, $0\leq z\leq 0.5$, $1-y-z>0$, $0\leq a\leq 2$ 이며, 상기 Me가 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, Mg, Zr 및 B로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 금속이며, M이 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Ni, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 또는 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, X가 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이다.

[0073] 예를 들어, 상기 코어는 하기 화학식 13으로 표시되는 올리빈 화합물을 포함할하는 수 있다:

[0074] <화학식 13>



- [0076] 상기 식에서, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 < y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $1.9 \leq x+y+z \leq 2.1$, $0 \leq d \leq 0.2$ 이며; M은 Fe, Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며; M'는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며; X는 S 및 F로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.
- [0077] 예를 들어, 상기 코어는 LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$ ($0 < a < 1$) 및 LiMnPO_4 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 복합양극활물질에서 상기 코팅층의 두께는 1Å 내지 $1\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 $1\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 30nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅층의 두께는 5nm 내지 15nm일 수 있다. 상기 코팅층 두께에서 향상된 물성을 가지는 리튬전지가 제공될 수 있다.
- [0079] 상기 복합양극활물질에서 상기 코어는 평균입경이 10nm 내지 $500\mu\text{m}$ 인 입자일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어의 평균입경이 10nm 내지 $100\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어의 평균입경이 10nm 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어의 평균입경이 $1\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 코어 평균입경에서 향상된 물성을 가지는 리튬전지가 제공될 수 있다.
- [0080] 다른 일구현예에 따른 양극은 상술한 복합양극활물질을 포함할 수 있다.
- [0081] 양극은 예를 들어, 상술한 복합양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비한다. 상기 양극활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다.
- [0082] 도전제로는 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 탄소나노튜브; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 또는 금속 튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0083] 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 전술한 고분자들의 혼합물, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으며, 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0084] 경우에 따라서는 양극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0085] 상기 복합양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 양극은 상술한 복합양극활물질 외에 다른 일반적인 양극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0087] 상기 일반적인 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-d}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq$

$e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

- [0088] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0089] 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), FePO_4 등이다.
- [0090] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0091] 또 다른 구현예에 따른 리튬전지는 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극을 채용한다. 상기 리튬전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0092] 먼저, 상술한 양극 제조방법에 따라 양극이 제조된다.
- [0093] 다음으로, 음극이 다음과 같이 제조될 수 있다. 음극은 복합양극활물질 대신에 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 양극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 음극활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0094] 예를 들어, 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조할 수 있다.
- [0095] 또한, 상기 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0096] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0097] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0098] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.
- [0099] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase

pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

- [0100] 상기 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.
- [0101] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0102] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0103] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0104] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0105] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0106] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0107] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0108] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0109] 도 4에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 대형박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.
- [0110] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.
- [0111] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0112] 또한, 상기 리튬전지는 수명특성 및 효율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구

등에 사용될 수 있다.

- [0113] 또 다른 일구현예에 따른 복합양극활물질 제조방법은 리튬의 흡장방출이 가능한 코어 입자 상에 불활성 리튬이온전도체인 리튬금속산화물을 포함하는 코팅층을 형성시키는 단계;를 포함한다.
- [0114] 예를 들어, 상기 코팅층의 형성은 건식 방법으로 수행될 수 있다.
- [0115] 상기 코팅층이 형성이 건식 방법으로 수행되는 경우에 상기 제조방법은 리튬의 흡장방출이 가능한 전극활물질을 포함하는 코어와 불활성 리튬이온전도체인 리튬금속산화물 입자를 혼합하는 단계; 및 건식 방법으로 상기 코어 상에 리튬-비함유 산화물을 포함하는 표면처리층을 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0116] 상기 건식 방법은 전극활물질을 포함하는 코어 입자와 리튬금속산화물 입자의 혼합물에 용매를 사용하지 않고 기계적인 에너지를 가하여 표면처리층을 형성하는 방법을 모두 포함한다.
- [0117] 상기 건식방법은 a) 저회전 볼 밀 등으로 피복재, 예를 들어 리튬금속산화물스피넬 분말을 코어 입자 표면에 접촉시켜 피복재 입자가 코어 입자 표면에 부착됨과 동시에 부착된 피복재 입자가 서로 응집되어 코팅층이 형성되는 방법, b) 장치 내부의 분쇄매체 또는 회전자의 운동 등에 의하여 피복재 입자를 코어 입자 표면에 구속시켜 코어와 피복재 입자를 결합시킴과 동시에 피복재 입자에 수반되는 응력으로 코어 입자상의 피복재 입자를 서로 기계적으로 결합시키거나 응력으로부터 발생하는 열에 의하여 코어 입자상의 피복재 입자의 코팅층을 연화 또는 용융시켜 이들 입자를 결합시키는 방법, 상기 a) 및/또는 b) 방법으로 형성된 코팅이 피복된 코어를 열처리함에 의하여 코팅층 및 코어의 일부 또는 전부를 용융시킨 후 다시 냉각시키는 방법 등이 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 건식 방법이 모두 사용될 수 있다.
- [0118] 예를 들어, 상기 건식 방법은 유성 볼밀(ball mill)법, 저속 볼밀법, 고속 볼밀법, 혼성화법(hybridization)법, 메카노퓨전(mechanofusion)법으로 이루어지는 군에서 선택된 하나의 방법일 수 있다. 예를 들어, 메카노퓨전법을 사용할 수 있다.
- [0119] 상기 메카노퓨전법은 혼합물을 회전하는 용기 내에 투입한 후 원심력으로 상기 혼합물을 용기 내벽에 고정시킨 후 용기 내벽과 약간의 간격으로 근접하는 암헤드(arm head)와의 틈으로 압축하는 방법이다. 메카노퓨전법은 상기 b) 방법에 해당한다.
- [0120] 상기 건식 방법으로 표면처리층을 형성시키는 단계 후에 표면처리층이 형성된 결과물을 열처리하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 열처리에 의하여 표면처리층이 더욱 견고해질 수 있다. 상기 열처리 조건은 상기 표면처리층의 일부 또는 전부를 용융시킬 수 있는 조건이라면 모두 가능하다.
- [0121] 상기 제조방법에서 상기 리튬금속산화물의 함량은 코어 및 리튬-비함유 산화물 총 중량의 5중량%이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬금속산화물의 함량이 코어 및 리튬금속산화물 총 중량의 0 초과 내지 4중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 함량은 0초과 내지 3중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 함량은 0 초과 내지 3중량%일 수 있다.
- [0122] 다르게는, 상기 제조방법에서 상기 코팅층의 형성은 습식 방법으로 형성될 수 있다.
- [0123] 상기 코팅층이 형성이 습식 방법으로 수행되는 경우에 상기 제조방법은 전극활물질을 포함하는 코어와 스피넬 구조를 가지는 리튬-비함유 산화물의 전구체를 혼합하는 단계; 및 습식 방법으로 상기 코어 상에 리튬-비함유 산화물을 포함하는 표면처리층을 형성시키는 단계를 포함한다.
- [0124] 상기 습식 방법은 예를 들어, 용액 중에서 상기 전구체를 환원시켜 코어 상에 리튬금속산화물을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0125] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0126] (리튬금속산화물의 제조)
- [0127] 제조예 1
- [0128] Li_2CO_3 및 H_2SiO_3 를 2:1의 조성비로 혼합한 후, 상기 혼합물을 850°C에서 6시간 동안 공기 분위기에서 소성시켜 불활성이며 리튬이온전도체인 Li_4SiO_4 를 제조하였다. 이어서, 상기 Li_4SiO_4 를 볼 밀(ball mill)로 24시간 동안 분쇄하여 약 250nm의 입경을 가지는 Li_4SiO_4 입자를 제조하였다.

- [0129] 제조예 2
- [0130] Li_2CO_3 및 $\text{TiO}_2(\text{anatase})$ 를 2:1의 조성비로 혼합한 후, 상기 혼합물을 1000℃에서 4시간 동안 2중량%의 수소를 포함하는 질소 분위기에서 소성시켜 불활성이며 리튬이온전도체인 Li_4TiO_4 를 제조하였다. 이어서, 상기 Li_4TiO_4 를 볼 밀(ball mill)로 24시간 동안 분쇄하여 약 500nm의 입경을 가지는 Li_4TiO_4 입자를 제조하였다.
- [0131] 제조예 3
- [0132] Li_2CO_3 및 GeO_2 를 2:1의 조성비로 혼합한 후, 상기 혼합물을 700℃에서 20시간 동안 공기 분위기에서 소성시켜 불활성이며 리튬이온전도체인 Li_4GeO_4 를 제조하였다. 이어서, 상기 Li_4GeO_4 를 볼 밀(ball mill)로 24시간 동안 분쇄하여 약 2000nm의 입경을 가지는 Li_4GeO_4 입자를 제조하였다.
- [0133] 제조예 4
- [0134] Li_2CO_3 및 MoO_3 를 2:1의 조성비로 혼합한 후, 상기 혼합물을 700℃에서 20시간 동안 공기 분위기에서 소성시켜 불활성이며 리튬이온전도체인 Li_4GeO_4 를 제조하였다. 이어서, 상기 Li_4MoO_4 를 볼 밀(ball mill)로 24시간 동안 분쇄하여 약 2000nm의 입경을 가지는 Li_4MoO_4 입자를 제조하였다.
- [0135] (복합양극활물질의 제조)
- [0136] 실시예 1
- [0137] 제조예 1에서 제조된 Li_4SiO_4 입자 0.5중량부와 평균입경 10 μm 의 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_4$ 분말 100중량부를 혼합하였다. 상기 혼합물을 건식 표면처리장치(Hosokawa Micron Corporation, Japan, Mechanofusion device, Nobilta-mini)에 넣고 20분간 3000rpm으로 처리하여 $\text{Li}_{1.18}\text{Ni}_{0.17}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.56}\text{O}_4$ 코어 상에 Li_4SiO_4 가 포함된 코팅층이 형성된 복합양극활물질을 제조하였다. 제조된 복합양극활물질이 도 2a에 보여진다.
- [0138] 실시예 2
- [0139] Li_4SiO_4 입자의 첨가량을 1.0중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0140] 제조된 복합양극활물질이 도 2b에 보여진다.
- [0141] 실시예 3
- [0142] Li_4SiO_4 입자의 첨가량을 3.0중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0143] 제조된 양극활물질이 도 2c에 보여진다.
- [0144] 실시예 4
- [0145] Li_4SiO_4 입자의 첨가량을 5.0중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0146] 실시예 5
- [0147] Li_4SiO_4 입자 대신에 제조예 2에서 제조된 Li_4TiO_4 입자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0148] 실시예 6
- [0149] Li_4SiO_4 입자 대신에 제조예 2에서 제조된 Li_4GeO_4 입자를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0150] 비교예 1

- [0151] 표면처리층 제조과정 없이 평균입경 10 μ m의 Li_{1.18}Ni_{0.17}Co_{0.1}Mn_{0.56}O₄ 분말을 그대로 양극활물질로 사용하였다.
- [0152] 제조된 양극활물질이 도 2d에 보여진다.
- [0153] 비교예 2
- [0154] 평균입경 300nm의 알루미늄(Al₂O₃) 입자 0.2중량부와 평균입경 10 μ m의 Li_{1.18}Ni_{0.17}Co_{0.1}Mn_{0.56}O₄ 분말 100중량부를 혼합하였다. 상기 혼합물을 건식 표면처리장치(Hosokawa Micron Corporation, Japan, Mechanofusion device, Nobilta-mini)에 넣고 20분간 3000rpm으로 처리하여 Li_{1.18}Ni_{0.17}Co_{0.1}Mn_{0.56}O₄ 코어 상에 Al₂O₃가 포함된 코팅층이 형성된 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0155] 비교예 3
- [0156] 알루미늄 입자의 첨가량을 1.0중량부로 변경한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0157] 비교예 4
- [0158] 알루미늄 입자의 첨가량을 1.7중량부로 변경한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0159] (양극의 제조)
- [0160] 실시예 7
- [0161] 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질, 탄소도전재(Denka Black), 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)을 94:3:2의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 마노 유발에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 15 μ m 두께의 알루미늄 집전체 위에 상기 슬러리를 닥터 블레이트를 사용하여 약 40 μ m 두께로 도포하고 상온에서 건조한 후 진공, 120 $^{\circ}$ C의 조건에서 다시 한번 건조하고, 압연 및 편칭하여 양극활물질층이 형성된 양극판을 제조하였다.
- [0162] 실시예 8~12
- [0163] 실시예 2 내지 6의 복합양극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 양극판을 제조하였다.
- [0164] 비교예 5~8
- [0165] 비교예 1~4의 양극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 양극판을 제조하였다.
- [0166] (리튬전지의 제조)
- [0167] 실시예 13
- [0168] 상기 실시예 7에서 제조된 양극판을 사용하여, 리튬 금속을 상대 전극으로 하고, PTFE 격리막(separator)과 1.3M LiPF₆가 EC(에틸렌 카보네이트)+DEC(디에틸 카보네이트)+EMC(에틸메틸카보네이트)(3:5:2 부피비)에 녹아있는 용액을 전해질로 사용하여 코인셀을 제조하였다.
- [0169] 실시예 14~18
- [0170] 실시예 8~12에서 제조된 양극을 각각 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0171] 비교예 9~12
- [0172] 비교예 5~8에서 제조된 양극을 각각 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 11과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0173] 평가예 1: XRD 실험
- [0174] 상기 제조예 1~3에서 제조된 Li₄SiO₄, Li₄TiO₄ 및 Li₄GeO₄ 입자 각각에 대하여 XRD(X-ray diffraction) 실험을 수행하여, 그 결과를 도 1a 내지 1c에 나타내었다. XRD는 Cu-K α 선을 사용하여 측정하였다.
- [0175] 도 1a 내지 1c에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬금속산화물들은 높은 결정성을 나타내는 날카로운(sharp) 피크를 보여주었다.

[0176] 평가예 2: XPS 실험

[0177] 상기 실시예 1~6에서 제조된 양극활물질 표면에 대하여 X-선 광전 실험(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 수행하여 얻어진 결과의 일부를 하기 표 1에 나타내었다. 표 1은 실시예 1~3에서 제조된 Li₄SiO₄에 대한 것이다.

표 1

	C 1s [원자%]	O 1s [원자%]	Si 2p [원자%]	Mn 2p [원자%]
실시예 3	12.94	69.20	7.72	10.15
실시예 2	12.78	69.69	7.71	9.83
실시예 1	26.69	58.37	0.97	13.97

[0179] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 1 내지 3의 복합양극활물질 표면에서 Si의 함량은 8원자% 이하이었다.

[0180] 평가예 3: 전지 특성 평가

[0181] 상기 실시예 13~18 및 비교예 9~12에서 제조된 코인셀에 대하여 1st 사이클에서 0.1C의 속도로 4.7V까지 정전류 충전하고, 0.1C의 속도로 3.0 V까지 정전류 방전하였다.

[0182] 2nd 사이클은 0.5C의 속도로 4.6V까지 정전류 충전하고, 이어서 4.6V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정전압 충전하였으며 0.2C의 속도로 3.0 V까지 정전류 방전하였다.

[0183] 3rd 사이클은 0.5C의 속도로 4.6V까지 정전류 충전하고 이어서 4.6V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정전압 충전하였으며 1.0C의 속도로 3.0 V까지 정전류 방전하였다.

[0184] 4th 사이클은 0.5C의 속도로 4.6V까지 정전류 충전하고 이어서 4.6V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정전압 충전하였으며 2.0C의 속도로 3.0 V까지 정전류 방전하였다.

[0185] 5th 사이클은 1C의 속도로 4.6V까지 정전류 충전하고 이어서 4.6V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정전압 충전하였으며 1C의 속도로 3.0 V까지 정전류 방전하였다.

[0186] 충방전 결과의 일부를 하기 표 2에 나타내었다. 초기 쿨롱 효율 및 고율특성이 하기 수학적 식 1 및 2로 각각 정의된다.

[0187] <수학적 식 1>

[0188] 초기 쿨롱 효율[%] = [1st 사이클에서의 방전용량 / 1th 사이클에서의 충전용량] × 100

[0189] <수학적 식 2>

[0190] 2C 용량유지율[%] = [4th 사이클에서의 방전용량 / 2nd 사이클에서의 방전용량] × 100

표 2

	초기 충방전 효율 [%]	2C 용량유지율 [%]
실시예 13	88.0	75.2
실시예 14	87.6	74.7
실시예 17	87.4	71.5
실시예 18	87.4	73.2
비교예 9	86.0	67.6
비교예 10	84.1	64.7
비교예 11	85.0	61.4
비교예 12	76.2	59.5

[0192] 상기 표 2에서 보여지는 바와 같이, 실시예 13, 14, 17, 18의 리튬전지는 비교예의 리튬전지에 비하여 초기 충전 방전 효율 및 고율 특성이 향상되었다.

[0193] 평가예 7: 고온 수명 특성 평가

[0194] 상기 실시예 13, 17, 18 및 비교예 9에서 제조된 상기 코인셀을 45°C의 고온에서 리튬 금속 대비 3.0 ~ 4.6V의 전압 범위에서 1C rate의 정전류로 70회 충방전시켰다. 70번째 사이클에서의 용량유지율은 하기 수학적 식 2로 표시된다. 초기 쿨롱 효율은 하기 수학적 식 3으로 표시된다. 70 번째 사이클에서의 용량유지율을 하기 표 3 및 도 3에 나타내었다.

[0195] <수학적 식 3>

[0196] 70^{th} 사이클에서의 용량유지율[%] = [70th 사이클에서의 방전용량 / 1st 사이클에서의 방전용량] × 100

표 3

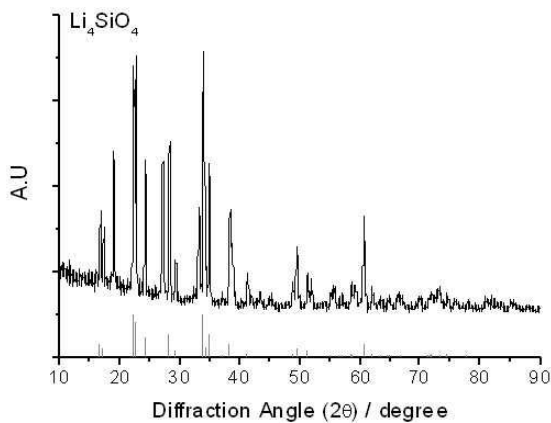
[0197]

	70 th 사이클에서의 용량유지율 [%]
실시예 13	82.5
실시예 17	81.9
실시예 18	84.1
비교예 9	56.8

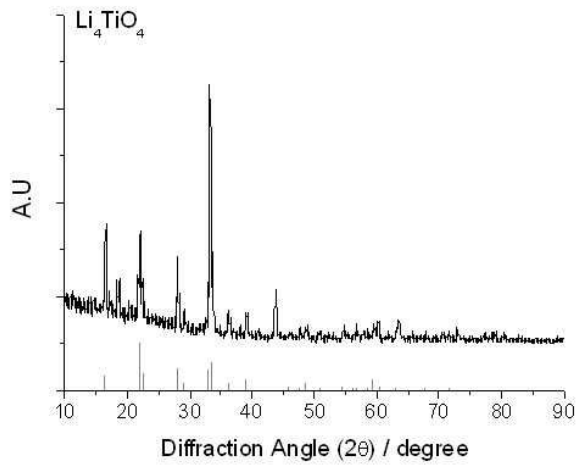
[0198] 상기 표 3 및 도 3에서 보여지는 바와 같이 실시예 13, 17, 18의 리튬전지는 비교예 9의 리튬전지에 비해 향상된 고온 수명특성을 나타내었다.

도면

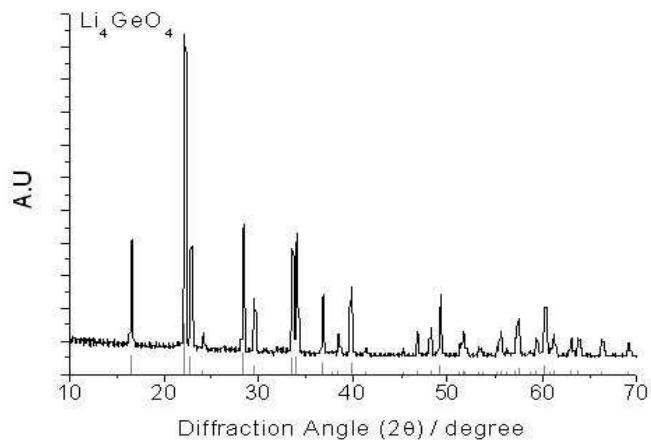
도면 1a



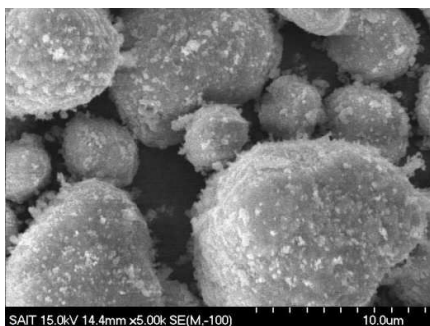
도면1b



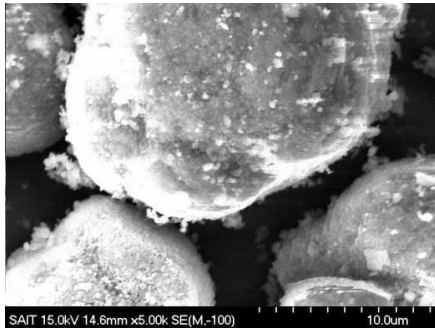
도면1c



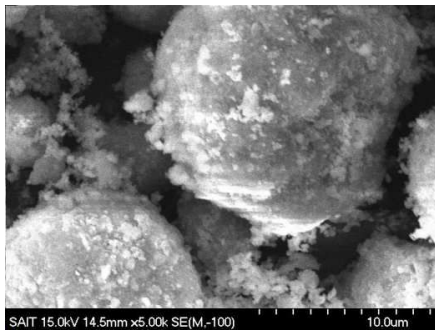
도면2a



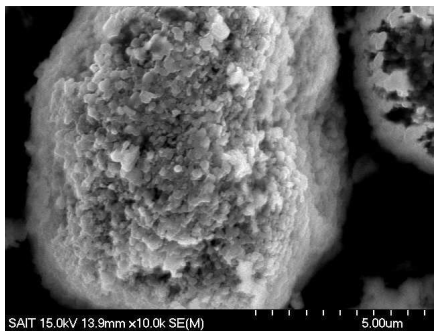
도면2b



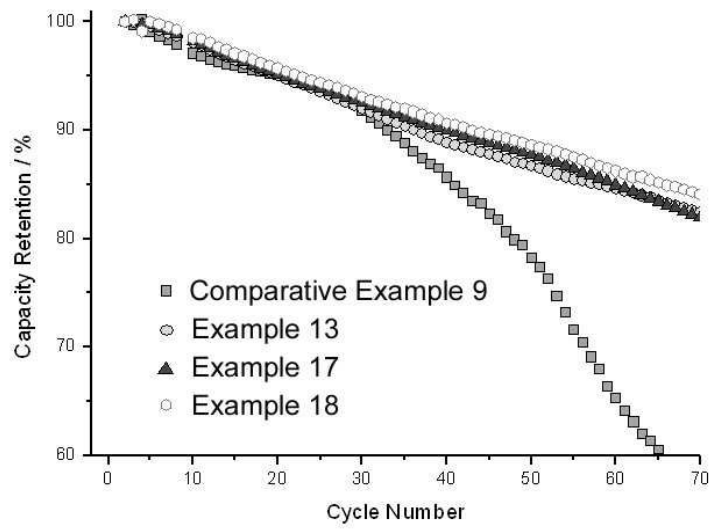
도면2c



도면2d



도면3



도면4

