



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년06월20일
 (11) 등록번호 10-1156540
 (24) 등록일자 2012년06월08일

- | | |
|--|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2010-0069173
(22) 출원일자 2010년07월16일
심사청구일자 2010년07월16일
(65) 공개번호 10-2012-0008361
(43) 공개일자 2012년01월30일
(56) 선행기술조사문헌
JP2010080394 A | (73) 특허권자
삼성에스디아이 주식회사
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
(72) 발명자
박도형
경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5
김창혁
경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인 |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 19 항

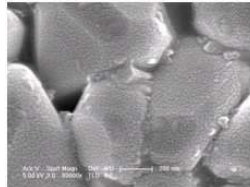
심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 양극 활물질, 이의 제조 방법, 이를 구비한 리튬 전지

(57) 요약

양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 구비한 리튬 전지가 제시된다.

대표도 - 도2a



(72) 발명자

김지현

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

이정섭

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

김민한

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

권선영

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

김윤창

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

특허청구의 범위

청구항 1

Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 황산 리튬의 함량이 상기 코어 100중량부 당 0.1중량부 내지 0.3중량부인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

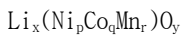
상기 황산 리튬이 입자 형태이고, 상기 황산 리튬이 상기 코어의 1차 입자들 사이에 존재하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Li, Ni 및 제1원소를 함유한 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 양극 활물질:

<화학식 1>



상기 화학식 1 중, $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0 < p < 1$ 이고, $0 < q < 1$ 이고, $0 < r < 1$ 이고, $p+q+r=1$ 이고, $0 < y \leq 2.025$ 이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 $1 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0.5 \leq p \leq 0.6$ 이고, $0.2 \leq q \leq 0.3$ 이고, $0.1 \leq r \leq 0.3$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 6

제4항에 있어서,

$x=1$, $p=0.5$, $q=0.2$, $r=0.3$ 및 $y=2$ 이거나, $x=1.05$, $p=0.6$, $q=0.2$, $r=0.2$ 및 $y=2$ 인 것을 특징으로 하는 양극 활물질.

청구항 7

Ni-함유 화합물, Li-함유 화합물 및 제1원소-함유 화합물을 혼합 및 제1열처리하여, 제1혼합물을 제공하는 단계; 및

상기 제1혼합물과 황산 리튬 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 황-함유 화합물을 혼합한 후 제2열처리하여, Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질을 수득하여는 단계;

를 포함하고, 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함하는, 양극 활물질 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 Ni-함유 화합물은 Ni 황산염, Ni 질산염 및 Ni 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이고, 상기 제1원소-함유 화합물은 제1원소-함유 황산염, 제1원소-함유 질산염 및 제1원소-함유 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 Ni-함유 화합물은 $NiSO_4 \cdot xH_2O$ 을 포함하고, 상기 제1원소-함유 화합물은 $CoSO_4 \cdot xH_2O$ 및 $MnSO_4 \cdot xH_2O$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

1°C/min 내지 3°C/min 범위의 제1승온 속도로 800°C 내지 1000°C 범위의 제1열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제1열처리 온도를 5시간 내지 20시간 범위의 제1열처리 시간동안 유지함으로써, 상기 제1열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 제1혼합물과 황-함유 화합물의 혼합 시, 황-함유 화합물의 함량은 상기 제1혼합물 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 12

제7항에 있어서,

1°C/min 내지 3°C/min 범위의 제2승온 속도로 400°C 내지 700°C 범위의 제2열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제2열처리 온도를 1시간 내지 5시간 범위의 제2열처리 시간동안 유지함으로써, 상기 제2열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 제1열처리 및 상기 제2열처리의 분위기가 서로 독립적으로, 대기 분위기 또는 산소 분위기인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 14

Ni-함유 화합물; Li-함유 화합물; 제1원소-함유 화합물; 및 황산 리튬 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 황-함유 화합물;을 혼합 및 제3열처리하여, Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함하는, 양극 활물질 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 Ni-함유 화합물은 Ni 황산염, Ni 질산염 및 Ni 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이고, 상기 제1원소-함유 화합물은 Ni-함유 황산염, Ni-함유 질산염 및 Ni-함유 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 Ni-함유 화합물은 $NiSO_4 \cdot xH_2O$ 을 포함하고, 상기 제1원소-함유 화합물은 $CoSO_4 \cdot xH_2O$ 및 $MnSO_4 \cdot xH_2O$ 을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

$1^\circ C/min$ 내지 $3^\circ C/min$ 범위의 제3승온 속도로 $400^\circ C$ 내지 $1000^\circ C$ 범위의 제3열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제3열처리 온도를 1시간 내지 20시간 범위의 제3열처리 시간동안 유지함으로써, 상기 제3열처리를 수행하는 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 제3열처리 공정의 분위기가 대기 분위기 또는 산소 분위기인 것을 특징으로 하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함한 양극;

음극 활물질을 포함한 음극; 및

전해액;

을 포함한 리튬 전지.

명세서

기술분야

[0001] 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 구비한 리튬 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화학물질의 전기 화학적 산화 환원 반응시 발생하는 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치인 전지 중 리튬 전지는 양극, 음극 및 전해액을 포함한다.

[0003] 최근, 각종 전자 기기의 고기능화가 진행됨에 따라, 고용량을 제공할 수 있고, 고전압 하에서도 사용될 수 있는 리튬 전지가 요구되고 있다. 이를 위하여, 다양한 성능이 고려된 양극 활물질이 개발되고 있으나, 충방전 효율, 수명 특성 등의 측면에서 개선이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 신규한 구성의 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0005] 또한, 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 상기 양극 활물질을 포함한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질이 제공된다.
- [0008] 상기 황산 리튬의 함량이 상기 코어 100중량부 당 0.1중량부 내지 0.3중량부일 수 있다.
- [0009] 상기 황산 리튬은 입자 형태이고, 상기 황산 리튬이 상기 코어의 1차 입자들 사이에 존재할 수 있다.
- [0010] 상기 Li, Ni 및 제1원소를 함유한 화합물이 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0011] <화학식 1>
- [0012] $Li_x(Ni_pCo_qMn_r)_O_y$
- [0013] 상기 화학식 1 중, $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0 < p < 1$ 이고, $0 < q < 1$ 이고, $0 < r < 1$ 이고, $p+q+r=1$ 이고, $0 < y \leq 2.025$ 이다.
- [0014] 상기 화학식 1 중, $1 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0.5 \leq p \leq 0.6$ 이고, $0.2 \leq q \leq 0.3$ 이고, $0.1 \leq r \leq 0.3$ 일 수 있다. 또는, 상기 화학식 1 중, $x=1$, $p=0.5$, $q=0.2$, $r=0.3$ 및 $y=2$ 이거나, $x=1.05$, $p=0.6$, $q=0.2$, $r=0.2$ 및 $y=2$ 일 수 있다.
- [0015] 또한, Ni-함유 화합물, Li-함유 화합물 및 제1원소-함유 화합물을 혼합 및 제1열처리하여, 제1혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0016] 상기 제1혼합물과 황산 리튬 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 황-함유 화합물을 혼합한 후 제2열처리하여, Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질을 수득하여는 단계;
- [0017] 를 포함하고, 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함하는, 양극 활물질 제조 방법이 제공된다.
- [0018] 상기 Ni-함유 화합물은 Ni 황산염, Ni 질산염 및 Ni 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물이고, 상기 제1원소-함유 화합물은 제1원소-함유 황산염, 제1원소-함유 질산염 및 제1원소-함유 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물일 수 있다.
- [0019] 상기 Ni-함유 화합물은 $NiSO_4 \cdot xH_2O$ 을 포함하고, 상기 제1원소-함유 화합물은 $CoSO_4 \cdot xH_2O$ 및 $MnSO_4 \cdot xH_2O$ 을 포함할 수 있다.
- [0020] 1°C/min 내지 3°C/min 범위의 제1승온 속도로 800°C 내지 1000°C 범위의 제1열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제1열처리 온도를 5시간 내지 20시간 범위의 제1열처리 시간동안 유지함으로써, 상기 제1열처리를 수행할 수 있다.
- [0021] 상기 제1혼합물과 황-함유 화합물의 혼합 시, 황-함유 화합물의 함량은 상기 제1혼합물 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부일 수 있다.
- [0022] 1°C/min 내지 3°C/min 범위의 제2승온 속도로 400°C 내지 700°C 범위의 제2열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제2열처리 온도를 1시간 내지 5시간 범위의 제2열처리 시간동안 유지함으로써, 상기 제2열처리를 수행할 수 있다.
- [0023] 상기 제1열처리 및 상기 제2열처리의 분위기가 서로 독립적으로, 대기 분위기 또는 산소 분위기일 수 있다.
- [0024] 또한, Ni-함유 화합물; Li-함유 화합물; 제1원소-함유 화합물; 및 황산 리튬 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 황-함유 화합물;을 혼합 및 제3열처리하여, Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함하는, 양극 활물질 제조 방법이 제공될 수 있다.
- [0025] 1°C/min 내지 3°C/min 범위의 제3승온 속도로 400°C 내지 1000°C 범위의 제3열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제3열처리 온도를 1시간 내지 20시간 범위의 제3열처리 시간동안 유지함으로써, 상기 제3열처리를 수행할 수

있다.

- [0026] 또한, 상기 양극 활물질을 포함한 양극;
- [0027] 음극 활물질을 포함한 음극; 및
- [0028] 전해액;
- [0029] 을 포함한 리튬 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0030] 상기 양극 활물질은 우수한 열안정성, 고용량 특성, 전기 전도도를 갖추고 있는 바, 이를 채용한 리튬 전지는 우수한 전기적 특성을 갖출 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0031] 도 1은 일구현예에 따른 리튬 전지의 개략적인 구조를 나타낸 개략도이다.
- 도 2a 및 2b는 합성에 1로부터 수득한 양극 활물질을 관찰한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 상기 양극 활물질은 코어 및 황산 리튬을 포함한다.
- [0033] 상기 코어는 Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성되어 있다. 예를 들어, 상기 코어는 상기 1차 입자가 복수 개 응집되어 형성된 응집체일 수 있다. 상기 1차 입자는 예를 들면, 구형, 계란형 등의 다양한 형태를 가질 수 있다. 상기 1차 입자의 장방향 평균 입경은 상기 양극 활물질의 제조 조건에 따라 상이할 수 있으나, 예를 들면, 0.1 μ m 내지 2 μ m의 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0034] 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함할 수 있다. 상기 제1원소는 구현하고자 하는 양극 활물질의 성능에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1원소는 Co, Mn 및 O를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0035] 상기 황산 리튬은 양극 활물질에 포함되어, 양극 활물질의 고용량 특성 및 열안정성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.
- [0036] 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부, 예를 들면, 0.1중량부 내지 0.5중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.1중량부 내지 0.3중량부일 수 있다.
- [0037] 상기 황산 리튬의 함량이 상술한 바와 같은 범위를 만족할 경우, 양극 활물질의 용량 및 열안정성이 효과적으로 개선될 수 있다. 따라서, 이를 구비한 리튬 전지는 장수명, 우수한 충방전 효율 등을 가질 수 있다.
- [0038] 상기 양극 활물질 중 상기 황산 리튬은 입자 형태일 수 있다. 예를 들어, 상기 황산 리튬 입자는 상기 코어의 표면에 존재할 수 있다. 또한, 예를 들어, 상기 황산 리튬 입자는 상기 코어 중 상기 1차 입자들 사이에 존재할 수 있는 등 다양한 위치에 존재할 수 있다.
- [0039] 상기 Li, Ni 및 제1원소를 함유한 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [0040] <화학식 1>
- [0041] $Li_x(Ni_pCo_qMn_r)O_y$
- [0042] 상기 화학식 1 중, $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0 < p < 1$ 이고, $0 < q < 1$ 이고, $0 < r < 1$ 이고, $p+q+r=1$ 이고, $0 < y \leq 2.025$ 이다.
- [0043] 상기 화학식 1 중, 상기 $1 \leq x \leq 1.05$ 이고, $0.5 \leq p \leq 0.6$ 이고, $0.2 \leq q \leq 0.3$ 이고, $0.1 \leq r \leq 0.3$ 일 수 있다.
- [0044] 예를 들어, 상기 화학식 1 중, $x=1$, $p=0.5$, $q=0.2$, $r=0.3$ 및 $y=2$ 이거나, $x=1.05$, $p=0.6$, $q=0.2$, $r=0.2$ 및 $y=2$ 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 또는, 상기 Li, Ni 및 제1원소를 함유한 화합물은 하기 화학식 2 내지 23 중 어느 하나로 표시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

- [0046] <화학식 2>
- [0047] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다)
- [0048] <화학식 3>
- [0049] $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)
- [0050] <화학식 4>
- [0051] $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다)
- [0052] <화학식 5>
- [0053] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)
- [0054] <화학식 6>
- [0055] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- [0056] <화학식 7>
- [0057] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_2$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- [0058] <화학식 8>
- [0059] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다)
- [0060] <화학식 9>
- [0061] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_a$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- [0062] <화학식 10>
- [0063] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{M}_2$ (상기 식에서, $0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다)
- [0064] <화학식 11>
- [0065] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.)
- [0066] <화학식 12>
- [0067] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.)
- [0068] <화학식 13>
- [0069] $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- [0070] <화학식 14>
- [0071] $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- [0072] <화학식 15>
- [0073] $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- [0074] <화학식 16>
- [0075] $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.)
- [0076] <화학식 17>
- [0077] LiQS_2

- [0078] <화학식 18>
- [0079] LiV_2O_5
- [0080] <화학식 19>
- [0081] $LiZO_2$
- [0082] <화학식 20>
- [0083] $LiNiVO_4$
- [0084] <화학식 21>
- [0085] $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$
- [0086] <화학식 22>
- [0087] $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3(0 \leq f \leq 2)$
- [0088] <화학식 23>
- [0089] $LiFePO_4$
- [0090] 상기 화학식 2 내지 23 중,
- [0091] A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; M은 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0092] 상기 양극 활물질은, Ni-함유 화합물, Li-함유 화합물 및 제1원소-함유 화합물을 혼합 및 제1열처리하여, 제1 혼합물을 제공하는 단계; 및 상기 제1혼합물과 황산 리튬 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 황-함유 화합물을 혼합한 후 제2열처리하는 단계;를 포함할 수 있다. 그 결과, 상술한 바와 같이, Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질을 수득할 수 있다.
- [0093] 상기 Ni-함유 화합물은 Ni 황산염, Ni 질산염 및 Ni 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물일 수 있다.
- [0094] 제1원소-함유 화합물 중 상기 제1원소에 대한 설명은 상술한 바를 참조한다. 상기 제1원소는 2 이상의 원소의 조합일 수 있는 바, 상기 제1원소-함유 화합물은 2 이상의 서로 다른 화합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1원소가 Mn 및 Co를 포함할 경우, 상기 제1원소-함유 화합물은 Mn-함유 화합물 및 Co-함유 화합물을 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 제1원소-함유 화합물은 제1원소-함유 황산염, 제1원소-함유 질산염 및 제1원소-함유 염소화물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물일 수 있다.
- [0096] 예를 들어, 상기 Ni-함유 화합물은 Ni-함유 황산염이고, 상기 제1원소-함유 화합물은 제1원소-함유 황산염일 수 있다. 상기 제1원소가 Mn 및 Co인 경우, 상기 Ni-함유 화합물로서 $NiSO_4 \cdot xH_2O$, Co-함유 화합물로서 $CoSO_4 \cdot xH_2O$, Mn-함유 화합물로서 $MnSO_4 \cdot xH_2O$ 를 이용할 수 있다. 상기 $NiSO_4 \cdot xH_2O$, $CoSO_4 \cdot xH_2O$, 및 $MnSO_4 \cdot xH_2O$ 는 Ni 황화물, Co 황화물, 및 Mn 황화물 각각을 공지된 공침법을 이용하여 수화물 형태로 합성한 것일 수 있다.
- [0097] 상기 제1열처리는, 1°C/min 내지 3°C/min 범위(예를 들면, 1.5°C/min 내지 2.5°C/min 범위)의 제1승온 속도로 800°C 내지 1000°C 범위(예를 들면, 900°C 내지 1000°C 범위)의 제1열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제1열처리 온도를 5시간 내지 20시간(예를 들면, 10시간 내지 15시간) 범위의 제1열처리 시간동안 유지함으로써 수행될 수 있다. 상술한 바와 같은 제1열처리 조건을 만족함으로써, 우수한 용량 특성 및 충방전 효율을 갖는 제

1혼합물, 즉, 1차 입자의 집합으로 이루어진 코어를 얻을 수 있다.

- [0098] 이 후, 상기 제1혼합물을 황-함유 화합물과 혼합하여 제2열처리한다. 상기 황-함유 화합물은 황산 리튬, 황 또는 황산 리튬과 황의 혼합물일 수 있다. 상기 제1혼합물(즉, 상기 코어)과 황-함유 화합물의 혼합 시, 황-함유 화합물의 함량은 상기 제1혼합물 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부, 예를 들면, 0.1중량부 내지 0.5중량부(예를 들면, 0.1중량부 내지 0.3중량부)일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상술한 바와 같은 황-함유 화합물의 함량을 만족함으로써, 상술한 바와 같은 함량의 황산 리튬을 갖는 양극 활물질을 수득할 수 있다.
- [0099] 상기 제2열처리는, 1°C/min 내지 3°C/min 범위(예를 들면, 1.5°C/min 내지 2.5°C/min 범위)의 제2승온 속도로 400°C 내지 700°C 범위(예를 들면, 500°C 내지 700°C 범위)의 제2열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제2열처리 온도를 1시간 내지 5시간 범위(예를 들면, 2시간 내지 4시간 범위)의 제2열처리 시간동안 유지함으로써, 상기 제2열처리를 수행할 수 있다. 상술한 바와 같이 제2열처리 조건을 조절함으로써, 황산 리튬과 코어와의 접촉성이 향상될 수 있고, 열안정성이 우수한 양극 활물질을 수득할 수 있다.
- [0100] 한편, 예를 들어, 상기 제2열처리 온도 범위를 조절함으로써, 양극 활물질 중 황산 리튬의 함량을 추가적으로 제어될 수도 있다. 황산 리튬의 녹는점은 약 859°C이나, 황산 리튬을 산화물과 함께 열처리할 경우, 황산 리튬은 보다 낮은 온도에서 주위 물질, 예를 들면 산소 등과 반응할 수 있다. 예를 들어, 상기 제2열처리 온도를 약 700°C로 선택할 경우, 제2열처리 전 제1혼합물과 혼합된 황산 리튬의 일부 이상(예를 들면, 제2열처리 전 제1혼합물과 혼합된 황산 리튬의 50중량% 가량)이 제2열처리시, 제거될 수 있다.
- [0101] 예를 들어, 상기 제1혼합물(즉, 상기 코어)과 황-함유 화합물을 황-함유 화합물의 함량을 상기 제1혼합물 100중량부 당 0.5중량부로 조절하여 혼합한 후, 제2열처리 온도를 700°C로 선택하여 제2열처리를 수행할 경우, 제2열처리 종료 후 잔류하는 황산 리튬의 함량은 코어(즉, 제1혼합물) 100중량부당 약 0.25중량부일 수 있다.
- [0102] 상기 제1열처리 및 상기 제2열처리의 분위기는 서로 독립적으로, 대기 분위기 및 산소 분위기 중에서 선택될 수 있다. 상기 제1열처리 및 상기 제2열처리의 분위기가 상술한 바와 같은 조건을 만족할 경우, 우수한 전기 화학적 특성(예를 들면, 충방전 효율)을 제공할 수 있는 활물질을 얻을 수 있다.
- [0103] 이와는 별개로(alternatively), 상기 양극 활물질은, Ni-함유 화합물; Li-함유 화합물; 제1원소-함유 화합물; 및 황산 리튬 및 황으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 황-함유 화합물;을 혼합 및 제3열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 그 결과, 상술한 바와 같이, Ni, Li 및 제1원소를 함유한 화합물인 1차 입자의 집합으로 형성된 코어 및 황산 리튬을 포함하고, 상기 황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.01중량부 내지 0.5중량부인 양극 활물질을 수득하는 단계를 포함하고, 상기 제1원소는 Co, Mn, Al, Cr, Fe, Mg, Sr, V, La, Ce, Sr, Ti, Mo, Y, Cu, O, F, S, P, 및 이들 중 2 이상의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 원소를 포함하는 양극 활물질을 수득할 수 있다.
- [0104] 상기 Ni-함유 화합물, Li-함유 화합물 및 제1원소-함유 화합물에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.
- [0105] 상기 제3열처리를, 1°C/min 내지 3°C/min 범위(예를 들면, 1.5°C/min 내지 2.5°C/min 범위)의 제3승온 속도로 400°C 내지 1000°C 범위(예를 들면, 600°C 내지 800°C 범위)의 제3열처리 온도에 도달한 다음, 상기 제3열처리 온도를 1시간 내지 20시간 범위(예를 들면, 5시간 내지 20시간 범위)의 제3열처리 시간동안 유지함으로써, 수행할 수 있다.
- [0106] 상기 제3열처리 공정의 분위기는 대기 분위기 또는 산소 분위기일 수 있다. 상기 제3열처리 공정의 분위기가 상술한 바를 만족할 경우, 우수한 전기화학적 특성(예를 들면, 충방전 효율)을 제공할 수 있는 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0107] 상기 양극 활물질은 리튬 전지에 사용할 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질을 포함한 양극, 음극 및 전해액을 포함한 리튬 전지가 제공된다.
- [0108] 상기 리튬 전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들어, 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 리튬 설퍼전지 등과 같은 리튬 2차 전지는 물론, 리튬 1차 전지를 포함할 수 있다.
- [0109] 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 형성 방법의 일례로서, 먼저 상술한 바와 같은 양극 활물질, 바인더 및 용매를 포함한 양극 활물질층 형성용 조성물을 준비한다. 이 후, 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 집전체(예를 들면, 알루미늄 집전체) 상에 직접 코팅 및 건조하여 양극 활물질층을 형성함으로써 양극 극판을 제조하거나, 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지

체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 집전체 상에 라미네이션하여 양극 활물질층을 형성함으로써 양극 극판을 제조할 수 있다. 이와 같은 양극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용 이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 물 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0110] 상기 양극 활물질층에는 상술한 바와 같은 양극 활물질 외에, 공지된 통상의 양극 활물질이 1종 이상 더 포함될 수 있다. 공지된 통상의 양극 활물질의 화학식으로는 상기 화학식 2 내지 23을 참조한다. 상기 통상의 양극 활물질 표면에는 선택적으로, 코팅층이 더 구비될 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 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 이들 중 2 이상의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0111] 상기 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0112] 상기 양극 활물질층에 포함되는 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0113] 상기 양극 활물질층은 도전제를 더 포함할 수 있다. 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0114] 상기 집전체로는 알루미늄을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0115] 상술한 양극 극판 제조시와 마찬가지로, 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조하며, 이를 집전체(예를 들면, 구리 집전체)에 직접 코팅하거나, 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 이때 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준일 수 있다.

[0116] 상기 음극 활물질로는 천연 흑연, 실리콘/탄소 복합체(SiO_x), 실리콘 금속, 실리콘 박막, 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소재 또는 그래파이트를 사용할 수 있다. 음극 활물질 조성물에서 도전제, 바인더 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 경우에 따라서는 상기 양극 전극 활물질 조성물 및 음극 전극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성할 수 있다.

[0117] 리튬 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 있다. 이와 같은 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용할 수 있다. 특히, 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 적합하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 이들 중 임의의 조합 중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이여도 무방하다. 이를 보다 상세하게 설명하면 리튬 이온 전지의 경우에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 재료로 된 권취가능한 세퍼레이터를 사용할 수 있고, 리튬 이온 폴리머 전지의 경우에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터를 사용하는데, 이러한 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조할 수 있다.

[0118] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물을 준비한 다음, 상기 세퍼레이터 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 세퍼레이터 필름을 형성하거나, 또는 상기 세퍼레이터 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조한 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수

있다.

- [0119] 상기 고분자 수지는 특별히 한정되지는 않으며, 전극판의 결합체에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들면 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 및 그 혼합물을 사용할 수 있다. 특히, 헥사플루오로프로필렌 함량이 8 내지 25중량%인 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머를 사용할 수 있다.
- [0120] 상술한 바와 같은 양극 극판과 음극 극판 사이에 세퍼레이터를 배치하여 전지 구조체를 형성한다. 이러한 전지 구조체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스나 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 전해액을 주입하면 리튬 이온 전지가 완성된다. 또한 상기 전지 구조체를 바이셀 구조로 적층한 다음, 이를 본 발명의 일실시예에 따른 유기 전해액에 함침시키고, 얻어진 결과물을 파우치에 넣어 밀봉하면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다.
- [0121] 상기 전해액은 비수계 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0122] 상기 전해액 중 비수계 유기 용매는 리튬 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0123] 이와 같은 비수계 유기 용매의 예로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0124] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0125] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0126] 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산논 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0128] 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0129] 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] 상기 비수계 유기 용매는 단일 물질로 이루어지거나, 2종 이상의 용매의 혼합물일 수 있다. 상기 비수계 유기 용매가 2종 이상의 용매의 혼합물일 경우, 상기 2종 이상의 용매들 간의 혼합비는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0131] 예를 들어, 상기 비수계 유기 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC) (1:1:1의 부피비)의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 상기 전해액 중 리튬염은 비수계 유기 용매에 용해되어, 리튬 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.
- [0133] 예를 들어, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 지지(supporting) 전해염을 포함한다.
- [0134] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M, 예를 들면, 0.6M 내지 2.0M일 수 있다. 상기 리튬염의 농도가 상기 범위를 만족하면, 전해액의 적절한 전도도 및 점도를 달성할 수 있으며 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0135] 상기 전해액은, 리튬 전지의 저온 특성, 고온 스웰링 특성 등을 향상시킬 수 있는 첨가제를 더 포함할 수 있

다. 상기 첨가제의 예로서, 카보네이트계 물질을 사용할 수 있다.

[0136] 예를 들어, 상기 카보네이트계 물질은, 비닐렌 카보네이트(VC); 할로젠(예를 들면, -F, -Cl, -Br, -I 등), 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 비닐렌 카보네이트 유도체; 및 할로젠(예를 들면, -F, -Cl, -Br, -I 등), 시아노기(CN) 및 니트로기(NO₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 갖는 에틸렌 카보네이트 유도체;으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0137] 상기 첨가제는 1종의 물질로만 이루어질 수 있거나, 2종 이상의 물질의 혼합물일 수 있다.

[0138] 구체적으로, 상기 전해액은 비닐렌 카보네이트(VC) 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0139] 도 1에 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 것이다. 도 1에 나타난 것과 같이 상기 리튬 전지(30)는 양극(23), 음극(22) 및 상기 양극(23)과 음극(22) 사이에 배치된 세퍼레이터(24), 상기 양극(23), 음극(22) 및 세퍼레이터(24)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(25), 및 상기 전지 용기(25)를 봉입하는 봉입 부재(26)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 전지(30)는, 양극(23), 음극(22) 및 세퍼레이터(24)를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(25)에 수납하여 구성될 수 있다.

[0140] 이하 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0141] [실시예]

[0142] **합성예 1**

[0143] Li-함유 화합물로서 Li₂CO₃, Ni-함유 화합물로서 NiSO₄·xH₂O, Co-함유 화합물로서 CoSO₄·xH₂O, Mn-함유 화합물로서 MnSO₄·xH₂O를 이용(이상의 Co-함유 화합물 및 Mn-함유 화합물은 제1원소-함유 화합물에 해당함)하였다. 상기 NiSO₄·xH₂O, CoSO₄·xH₂O, 및 MnSO₄·xH₂O는 Ni 황화물, Co 황화물, 및 Mn 황화물 각각을 공침법을 통하여 수화물 형태로 합성한 것이다.

[0144] Li: Ni: Co: Mn의 몰비가 1.05:0.6:0.2:0.2가 되도록 Li₂CO₃, NiSO₄·xH₂O, CoSO₄·xH₂O 및 MnSO₄·xH₂O를 혼합한 후, 대기 분위기 하에서 950℃까지 승온(2℃/min의 승온 속도)시킨 다음, 950℃를 10시간 동안 유지하여 제1 열처리 공정을 수행하였다. 이로부터 수득한 혼합물과 황산 리튬을 혼합(여기서, 상기 혼합물과 혼합된 황산 리튬의 함량은 상기 혼합물 100중량부 당 0.1중량부임)한 후 대기 분위기 하에서 500℃까지 승온(2℃/min의 승온 속도)시킨 다음, 500℃를 2시간 동안 유지하여 제2열처리 공정을 수행함으로써, 1차 입자들(Li-Ni-Co-Mn 계 산화물)의 집합으로 이루어진 코어 및 황산 리튬(황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.1중량부임)을 포함한 양극 활물질 수득하였다. 상기 양극 활물질의 표면을 관찰한 SEM 사진은 도 2a 및 2b를 참조한다. 도 2a 및 2b에 따르면, 1차 입자들 사이에 황산 리튬 입자가 존재하는 것을 관찰할 수 있다.

[0145] **합성예 2**

[0146] 상기 혼합물과 혼합된 황산 리튬의 함량을 상기 혼합물 100중량부 당 0.3중량부로 조절하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 수행하여, 1차 입자들의 집합으로 이루어진 코어 및 황산 리튬(황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.3중량부임)을 포함한 양극 활물질을 수득하였다.

[0147] **합성예 3**

[0148] 상기 혼합물과 혼합된 황산 리튬의 함량을 상기 혼합물 100중량부 당 0.5중량부로 조절하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 수행하여, 1차 입자들의 집합으로 이루어진 코어 및 황산 리튬(황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.5중량부임)을 포함한 양극 활물질을 수득하였다.

[0149] **비교 합성예 A**

[0150] 상기 실시예 1 중 제1열처리 공정까지만 수행하여 1차 입자의 집합으로 형성된 코어를 포함한 양극 활물질(즉, 황산 리튬을 포함하지 않음)을 수득하였다.

[0151] **비교 합성예 B**

[0152] 상기 혼합물과 혼합된 황산 리튬의 함량을 상기 혼합물 100중량부 당 0.7중량부로 조절하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 수행하여, 1차 입자들의 집합으로 이루어진 코어 및 황산 리튬(황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 0.7중량부임)을 포함한 양극 활물질을 수득하였다.

[0153] **비교 합성예 C**

[0154] 상기 혼합물과 혼합된 황산 리튬의 함량을 상기 혼합물 100중량부 당 1중량부로 조절하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 수행하여, 1차 입자들의 집합으로 이루어진 코어 및 황산 리튬(황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 1중량부임)을 포함한 양극 활물질을 수득하였다.

[0155] **비교 합성예 D**

[0156] 상기 혼합물과 혼합된 황산 리튬의 함량을 상기 혼합물 100중량부 당 10중량부로 조절하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 수행하여, 1차 입자들의 집합으로 이루어진 코어 및 황산 리튬(황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 10중량부임)을 포함한 양극 활물질을 수득하였다.

[0157] **비교 합성예 E**

[0158] 상기 혼합물과 혼합된 황산 리튬의 함량을 상기 혼합물 100중량부 당 20중량부로 조절하였다는 점을 제외하고는 상기 합성예 1과 동일한 방법을 수행하여, 1차 입자들의 집합으로 이루어진 코어 및 황산 리튬(황산 리튬의 함량은 상기 코어 100중량부 당 20중량부임)을 포함한 양극 활물질을 수득하였다.

[0159] **실시예 1**

[0160] 천연 흑연 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 96:4의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 14 μ m의 두께로 구리박(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후, 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시킨 다음, 압연(pressing)하여 음극을 제조하였다.

[0161] 상기 합성예 1의 양극 활물질, 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더, 및 카본 도전제를 96:2:2의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에서 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 60 μ m의 두께로 알루미늄 박위에 코팅하여 얇은 극판 형태로 만든 후, 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시킨 후, 압연(pressing)하여 양극을 제조하였다.

[0162] 에틸렌카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 및 디메틸카보네이트(DMC)를 1:1:1의 부피비로 혼합한 용매에 1.3M LiPF₆를 첨가하여 전해액을 제조하였다. 상기 제조된 음극 및 양극을 다공질 폴리에틸렌(PE) 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 사용하여 권취 및 압축하여 전지 케이스에 넣은 다음, 상기 전해액을 주입하여 2600mAh 용량의 리튬 전지를 제조하였다.

[0163] **실시예 2**

[0164] 상기 합성예 2의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전지를 제조하였다.

[0165] **실시예 3**

[0166] 상기 합성에 3의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 전지를 제조하였다.

[0167] **비교예 1**

[0168] 양극 활물질로서 비교 합성에 A의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 전지를 제조하였다.

[0169] **비교예 2**

[0170] 양극 활물질로서 비교 합성에 B의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 전지를 제조하였다.

[0171] **비교예 3**

[0172] 양극 활물질로서 비교 합성에 C의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 전지를 제조하였다.

[0173] **비교예 4**

[0174] 양극 활물질로서 비교 합성에 D의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 전지를 제조하였다.

[0175] **비교예 5**

[0176] 양극 활물질로서 비교 합성에 E의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 리튬 전지를 제조하였다.

[0177] **평가예**

[0178] 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 5로부터 제조된 리튬 전지에 대하여 상온에서 520mA 충전 속도로 4.3V CC(Constant Current)/CV(Constant Voltage) 20mA 컷-오프(cut-off) 충전한 후 520mA 충전 속도로 2.75V 컷-오프(cut-off) 방전하는 충전 과정을 3회 반복함으로써化成 공정을 수행하였다.

[0179] **수명 평가**

[0180] 상술한 바와 같이化成 공정이 수행된 실시예 1 내지 3과 비교예 1 내지 5의 리튬 전지들을 상온(약 25℃)에서 2080mA 충전속도로 4.3V CC(Constant Current)/CV(Constant Voltage) 100mA 컷-오프(cut-off) 충전한 후, 2600mA의 충전속도로 3V 컷-오프(cut-off) 방전하는 1사이클 수행 후 초기 용량 및 충전 효율을 측정하였다. 이 후 각 리튬 전지에 대하여 100사이클을 수행하여, 100사이클 후 용량을 측정하였다. 이로부터 용량 유지율((100사이클 후 용량/초기 용량) x 100)(%)을 계산하여 상온-수명 특성(100사이클)을 평가하였다.

표 1

[0181]	양극 활물질 중 코어 100중량부 당 황산 리튬의 함량	상온-수명 특성 (100사이클)(%)	전기 전도도	충방전효율(%)
실시예 1	0.1중량부	90	5.5×10^{-2}	91
실시예 2	0.3중량부	89	3.5×10^{-2}	90.5
실시예 3	0.5중량부	88.7	2.1×10^{-3}	89

비교예 1	-	88	2.1×10^{-3}	88
비교예 2	0.7중량부	87	1.9×10^{-3}	87
비교예 3	1중량부	85	1.8×10^{-3}	87
비교예 4	10중량부	85	1.5×10^{-3}	82
비교예 5	20중량부	82	1.1×10^{-3}	85

[0182] 표 1로부터, 실시예 1 내지 3의 리튬 전지는 비교예 1 내지 5의 리튬 전지에 비하여 우수한 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있었다.

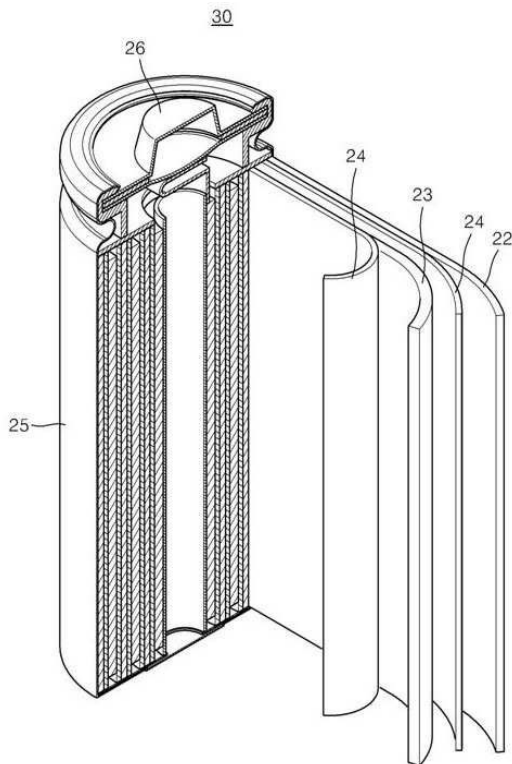
[0183] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허 청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

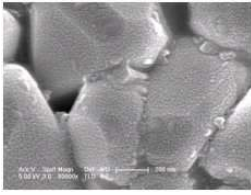
- [0184] 30: 리튬 전지
- 23: 양극
- 22: 음극
- 24: 세퍼레이터
- 25: 전지 용기

도면

도면1



도면2a



도면2b

