



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0085323  
(43) 공개일자 2013년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-0006405

(22) 출원일자 2012년01월19일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

이중희

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

(74) 대리인

리엔목특허법인

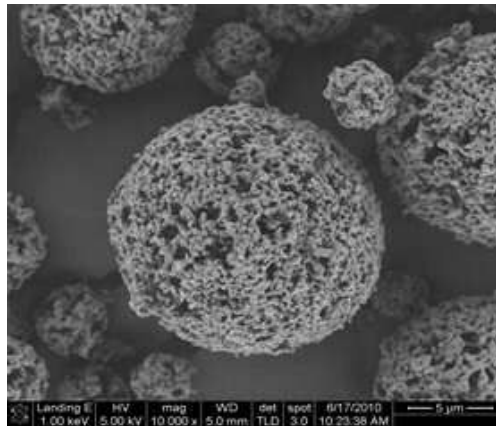
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 복합음극활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지

**(57) 요약**

일차 입자가 조립되어 형성된 다공성 이차 입자를 포함하며, 상기 다공성 이차 입자가 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자와 티탄산리튬을 포함하는 복합음극활물질이 제시된다.

**대표도** - 도1



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

일차 입자가 조립되어 형성된 다공성 이차 입자를 포함하며,

상기 다공성 이차 입자가 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자와 티탄산리튬을 포함하는 복합음극활물질.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 금속나노입자가 상기 티탄산리튬으로 피복된 복합음극활물질.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 이차 입자의 직경이 1 내지 40 $\mu\text{m}$ 인 복합음극활물질.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 이차 입자의 구형도가 0.90 이상인 복합음극활물질.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 이차 입자의 형태가 비구형인 복합음극활물질.

### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 이차 입자의 기공의 형태가 불규칙적(irregular)인 복합음극활물질.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 이차 입자의 기공의 크기가 1 $\mu\text{m}$  미만인 복합음극활물질.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 금속나노입자의 함량이 복합음극활물질 총 중량의 5 내지 60중량%인 복합음극활물질.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 금속나노입자가 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 복합음극활물질.

### 청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 금속나노입자의 평균 입경이 500nm 미만인 복합음극활물질.

### 청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 티탄산리튬이 하기 화학식 1로 표시되는 복합음극활물질:

<화학식 1>



상기 화학식 1에서,  $0.8 \leq x \leq 1.4$ ,  $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다.

### 청구항 12

제 1 항에 있어서, 탄소계 재료를 추가적으로 포함하는 복합음극활물질.

### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 탄소계 재료가 결정면간간격  $d_{002}$ 가 3.45 Å 이상의 저결정성 또는 비정질(amorphous) 탄소인 복합음극활물질.

**청구항 14**

리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자, 리튬을 포함하는 전구체, 티탄을 포함하는 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합물 슬러리를 준비하는 단계;

상기 혼합물 슬러리를 건조시켜 구형 입자를 제조하는 단계; 및

상기 구형 입자를 소성시켜 티탄산리튬을 포함하는 구형 다공성 이차 입자를 제조하는 단계를 포함하는 복합음극활물질 제조방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 상기 티탄을 포함하는 전구체가 티타늄이소프로폭사이드, 티타늄에톡사이드, 티타늄프로폭사이드 및 티타늄테트라클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 제조방법.

**청구항 16**

제 14 항에 있어서, 상기 건조가 분무건조기를 사용하여 수행되는 제조방법.

**청구항 17**

제 14 항에 있어서, 상기 혼합물 슬러리의 용매 함량이 슬러리 총 중량의 20 내지 60중량%인 제조방법.

**청구항 18**

제 14 항에 있어서, 상기 구형 다공성 이차 입자를 분쇄하는 단계를 추가적으로 포함하는 제조방법.

**청구항 19**

제 14 항에 있어서, 상기 혼합물 슬러리가 탄소 전구체를 추가적으로 포함하는 제조방법.

**청구항 20**

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 복합음극활물질을 포함하는 리튬전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 복합음극활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬전지용 음극활물질의 대표적인 예는 흑연과 같은 탄소계 재료이다. 흑연은 용량 유지 특성 및 전위 특성이 우수하며, 리튬과 합금 형성시 부피 변화가 없어 전지의 안정성이 높다. 흑연의 이론적인 전기 용량은 372mAh/g 정도이고 비가역 용량이 크다.

[0003] 탄소계 재료에 비하여 전기 용량이 높은 음극활물질로서 리튬과 합금가능한 금속이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al 등이다. 리튬과 합금가능한 금속은 전기용량이 매우 크다. 예를 들어, Si의 이론적 리튬 저장 용량은 4,200mAh/g이다. 리튬과 합금 가능한 금속은 충방전시에 부피 팽창을 수반하여 전극 내에서 고립되는 활물질을 발생시키며 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응이 심화된다. 리튬과 합금가능한 금속을 포함하는 리튬전지는 용량 유지 특성이 저하된다. 예를 들어, Si는 충방전이 반복됨에 따라 Si 입자들의 응집(aggregation) 및 파쇄 과정이 반복되어 집전체와 전기적으로 단절된다. 리튬과 합금 가능한 금속은 열적으로 불안정하여 열폭주 등의 문제가 발생할 수 있다. 리튬과 합금 가능한 금속은 충방전시에 표면에서의 부반응 및 전해질막 형성 등에 의하여 고율특성이 저하될 수 있다.

[0004] 고용량인 리튬과 합금가능한 금속을 포함하면서도 우수한 수명 특성, 고율 특성 및 열안정성을 가지는 리튬 전

지를 구현할 수 있는 방법이 요구된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0005] 한 측면은 금속나노입자 및 티탄산리튬을 포함하는 새로운 다공성 복합양극활물질을 제공하는 것이다.
- [0006] 다른 한 측면은 상기 복합양극활물질 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0007] 또 다른 한 측면은 상기 복합양극활물질을 포함하는 음극을 제공하는 것이다.
- [0008] 또 다른 한 측면은 상기 음극을 채용한 리튬전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 한 측면에 따라
- [0010] 일차 입자가 조립되어 형성된 다공성 이차 입자를 포함하며,
- [0011] 상기 다공성 이차 입자가 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자와 티탄산리튬을 포함하는 복합음극활물질이 제공된다.
- [0012] 다른 한 측면에 따라
- [0013] 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자, 리튬을 포함하는 전구체, 티탄을 포함하는 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합물 슬러리를 준비하는 단계;
- [0014] 상기 혼합물 슬러리를 건조시켜 구형 입자를 제조하는 단계; 및
- [0015] 상기 구형 입자를 소성시켜 티탄산리튬을 포함하는 구형 다공성 이차 입자를 제조하는 단계를 포함하는 복합음극활물질 제조방법이 제공된다.
- [0016] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0017] 상기 복합음극활물질을 포함하는 음극이 제공된다.
- [0018] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0019] 상기 음극을 채용한 리튬전지가 제공된다.

**발명의 효과**

- [0020] 한 측면에 따르면, 금속나노입자와 티탄산리튬을 포함하는 다공성 복합음극활물질을 사용함에 의하여, 리튬전지의 방전 용량, 수명 특성, 고율 특성 및 열안정성이 향상될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0021] 도 1은 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.
- 도 2는 도 1의 확대도이다.
- 도 3은 예시적인 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0022] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합음극활물질, 이의 제조방법, 상기 활물질을 포함하는 음극 및 상기 음극을 채용한 리튬전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0023] 일 구현예에 따른 복합음극활물질은 일차 입자가 조립되어 형성된 다공성 이차 입자를 포함하며, 다공성 이차 입자가 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자와 티탄산리튬을 포함한다. 복합양극활물질에서 금속나노입자의 표면의 적어도 일부에 티탄산리튬이 형성될 수 있다. 복합양극활물질에서 금속나노입자의 일부 또는 전부가 티탄산리튬으로 완전히 피복될 수 있다.
- [0024] 복합음극활물질은 금속나노입자를 포함함에 의하여 향상된 전기 용량을 구현할 수 있으며, 다공성을 가지는 이

차 입자가 금속나노입자의 부피변화를 수용할 수 있으므로 향상된 수명 특성을 구현할 수 있다. 또한, 스피넬 구조를 가지는 티탄산리튬의 작동전압이 리튬 금속 대비 약 1.5V로 높고 열안정성이 높기 때문에 금속나노입자와 전해질과의 부반응을 억제하여 수명특성 및 열안정성이 향상될 수 있다. 특히 스피넬구조를 가지는 티탄산리튬은 결정구조학적으로 리튬 이온에 대한 전도성이 우수하므로 리튬전지의 고율 특성이 향상될 수 있다.

[0025] 다공성 이차 입자는 일차 입자가 조립되어 형성된 일차 입자의 조립체 또는 과립(granule)이다. 다공성 이차 입자는 직경 0.1 내지 1 $\mu$ m의 일차 입자의 조립체일 수 있다. 다공성 이차 입자의 직경은 1 내지 40 $\mu$ m일 수 있다. 상기 범위의 입자 직경을 가지는 다공성 이차 입자가 향상된 성능을 제공하는 리튬전지에 적합하다.

[0026] 다공성 이차 입자는 구형일 수 있다. 예를 들어, 다공성 이차 입자는 입자 투영상의 구형도 0.90 이상의 균일한 직경의 구형일 수 있다. 구형도가 0.90 미만이면 균일한 코팅이 어려울 수 있다. 상기 구형도는 하기 수학적 식 1로 정의될 수 있다.

[0027] <수학적 식 1>

[0028] 구형도= 해당 원의 원주 길이/입자 투영상의 원주 길이

[0029] 다공성 이차 입자는 비구형일 수 있다. 비구형 다공성 이차 입자는 구형 다공성 이차 입자를 분쇄하여 얻어질 수 있다

[0030] 다공성 이차 입자의 기공 형태는 불규칙적(irregular)일 수 있다. 기공의 형태는 구형, 비구형 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[0031] 다공성 이차 입자의 기공의 크기는 1 $\mu$ m 미만일 수 있다. 예를 들어, 기공의 크기는 0.01 내지 1 $\mu$ m일 수 있다. 기공의 크기는 다공성 이차 입자의 표면에서 보여지는 기공의 크기이다. 상기 범위의 기공 크기를 가지는 다공성 이차 입자가 향상된 성능을 제공하는 리튬전지에 적합하다.

[0032] 금속나노입자의 함량은 복합음극활물질 총 중량의 5 내지 60중량%일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 리튬 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 범위내에서 변경될 수 있다. 예를 들어, 금속나노입자의 함량은 복합음극활물질 총 중량의 10 내지 20중량%일 수 있다.

[0033] 금속나노입자는 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속으로서 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 상기 금속나노입자는 Si일 수 있다.

[0034] 금속나노입자의 평균 입경은 500nm 미만일 수 있다. 예를 들어, 금속나노입자의 평균입경이 10 내지 100nm일 수 있다. 상기 범위의 평균 입경을 가지는 금속나노입자가 향상된 성능을 제공하는 리튬전지에 적합하다.

[0035] 티탄산리튬을 스피넬 구조를 가질 수 있다. 스피넬 구조를 가짐에 의하여 충방전 과정에서 격자 사이의 부피변화가 억제되어 수명특성이 향상될 수 있고 우수한 이온 전도성으로 인하여 고율특성이 향상될 수 있다.

[0036] 티탄산리튬은 하기 화학식 1로 표시될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 티탄산리튬이라면 모두 가능하다:

[0037] <화학식 1>

[0038]  $Li_xTi_yO_4$

[0039] 상기 화학식 1에서,  $0.8 \leq x \leq 1.4$ ,  $1.6 \leq y \leq 2.2$ 이다.

[0040] 예를 들어, 티탄산리튬은  $Li_4Ti_5O_{12}$ 일 수 있다.

[0041] 복합양극활물질은 탄소계 재료를 추가적으로 포함할 수 있다. 탄소계 재료는 금속나노입자 표면의 일부 또는 전부에 형성될 수 있다. 탄소계 재료는 티탄산리튬 표면의 일부 또는 전부에 형성될 수 있다. 예를 들어, 탄소계 재료가 금속나노입자 및/또는 티탄산리튬의 일부 또는 전부를 피복할 수 있다. 탄소계 재료를 추가적으로 포함함에 의하여 복합양극활물질의 전도성이 추가적으로 향상될 수 있다.

[0042] 탄소계 재료는 결정면간간격  $d_{002}$ 가 3.45 Å 이상의 저결정성 또는 비정질(amorphous) 탄소일 수 있다. 저결정성 또는 비정질 탄소계 재료는 충방전시에 전해액과 부반응을 일으키지 않아 전해액의 분해가 억제되므로 높은 충방전 효율을 달성할 수 있다. 탄소계 재료는 탄소 전구체의 소성물일 수 있다. 저결정성 또는 비정질 탄소

는 전해액과 부반응을 일으키지 않는 것으로서 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용 가능하다.

- [0043] 다른 구현예에 따른 복합양극활물질 제조방법은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자, 리튬을 포함하는 전구체, 티탄을 포함하는 전구체 및 용매를 혼합하여 혼합물 슬러리를 준비하는 단계; 상기 혼합물 슬러리를 건조시켜 구형 입자를 제조하는 단계; 및 상기 구형 입자를 소성시켜 티탄산리튬을 포함하는 구형 다공성 이차 입자를 제조하는 단계를 포함한다.
- [0044] 복합양극활물질 제조방법에서 상기 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속나노입자의 함량은 혼합물 슬러리 건조분 총 중량의 10 내지 60중량%일 수 있으나, 반드시 이러한 범위로 한정되는 것은 아니며 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.
- [0045] 티탄을 포함하는 전구체는 이산화티탄, 티타늄이소프로폭사이드, 티타늄에톡사이드, 티타늄프로폭사이드 및 티타늄테트라클로라이드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 티탄 전구체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0046] 리튬을 포함하는 전구체는 리튬카보네이트, 리튬하이드록사이드, 리튬클로라이드 및 리튬나이트레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 리튬 전구체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0047] 용매는 물, 에탄올, 메탄올, 이소프로필알콜, 부탄올 및 펜탄올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0048] 혼합물 슬러리의 건조는 분무건조기를 사용하여 수행되는 분무건조법일 수 있다. 상기 분무건조법에 사용되는 분무건조기는 원심력형(centrifugal type), 압력노즐형(pressure nozzle type) 및 2유체형(two fluid type)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 분무건조기라면 모두 가능하다.
- [0049] 예를 들어, 조대 입자를 제조하기 위하여는 압력노즐형 분무건조기를 사용하고, 미세입자를 제조하기 위하여는 원심력형 분무건조기 또는 2유체형 분무건조기를 사용할 수 있다.
- [0050] 혼합물 슬러리에 포함된 용매 함량은 혼합물 슬러리 총 중량의 20 내지 60중량%일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 분산성이 우수하고 안정한 혼합물 슬러리를 제공할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다.
- [0051] 상기 혼합물 슬러리는 별도의 분산제 및 결합제 등의 첨가제를 추가적으로 포함할 수 있으나 이러한 첨가제 없이도 분산성이 우수하고 안정한 슬러리를 제공할 수 있다.
- [0052] 혼합물 슬러리를 건조시켜 제조된 구형 입자의 소성은 750 내지 950℃의 온도에서 수행될 수 있으나, 반드시 이러한 온도로 한정되지 않으며 티탄산리튬을 포함하는 구형 이차 다공성 입자를 제조할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다. 예를 들어, 구형 입자의 소성 온도는 800 내지 900℃일 수 있다.
- [0053] 혼합물 슬러리를 건조시켜 제조된 구형 입자의 소성은 1 내지 20 시간 동안 수행될 수 있으나, 반드시 이러한 시간 범위로 한정되지 않으며 티탄산리튬을 포함하는 구형 이차 다공성 입자를 제조할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다. 예를 들어, 구형 입자의 소성 시간은 3 내지 15 시간일 수 있다.
- [0054] 혼합물 슬러리를 건조시켜 제조된 구형 입자의 소성은 불활성 분위기에서 수행될 수 있으나, 반드시 이러한 분위기로 한정되지 않으며 티탄산리튬을 포함하는 구형 이차 다공성 입자를 제조할 수 있는 범위 내에서 적절히 변경될 수 있다. 예를 들어, 구형 입자의 소성은 Ar, Ne, N<sub>2</sub>, 및 이들의 혼합가스로 구성된 분위기에서 수행될 수 있다.
- [0055] 복합음극활물질 제조방법은 구형 다공성 이차 입자를 제조하는 단계 후에, 상기 구형 다공성 이차 입자를 분쇄하는 단계를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0056] 구형 다공성 이차 입자를 추가적으로 분쇄함에 의하여 비구형 다공성 이차 입자가 얻어질 수 있다.
- [0057] 복합음극활물질 제조방법에서 혼합물 슬러리는 탄소 전구체를 추가적으로 포함할 수 있다. 탄소 전구체를 포함함에 의하여 구형 다공성 이차 입자가 탄소계 재료를 포함할 수 있다. 상기 탄소계 재료는 구형 다공성 이차 입자의 도전성을 추가로 향상시킬 수 있다.

- [0058] 탄소 전구체는 고분자 및 폴리올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 소성에 의하여 탄소계 재료가 얻어지는 탄소 전구체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 고분자는 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 페놀계 수지, 피치계 수지 및 타르계 수지 등일 수 있다. 예를 들어, 탄소 전구체는 폴리비닐알코올 또는 설탕(sucrose)일 수 있다.
- [0059] 다른 일구현예에 따른 음극은 복합음극활물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 음극은 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0060] 복합음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조할 수 있다.
- [0061] 도전재로는 카본 블랙, 흑연 미립자 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 탄소나노튜브 등의 탄소계 재료; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속분말, 금속섬유 또는 금속 튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0062] 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 당해 기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0063] 경우에 따라서는 음극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0064] 복합음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0065] 또한, 음극은 복합음극활물질 외에 다른 일반적인 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 일반적인 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 일반적인 음극활물질은 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0066] 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.
- [0067] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>(0<x<2) 등일 수 있다.
- [0069] 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.
- [0070] 또한, 상기 음극은 리튬전지 외에 슈퍼캐패시터 등 다른 전기화학전지(electrochemical cell)에 사용되기 위하여 복합음극활물질을 포함하는 것을 제외하고는 제조방법, 전극 조성, 전극 구조 등이 적절히 변경될 수 있다.
- [0071] 또 다른 일구현예에 따른 리튬전지는 복합음극활물질을 포함하는 음극을 채용한다. 리튬전지는 예를 들어 다음과 같이 제조할 수 있다.
- [0072] 먼저 상술한 바와 같이 일 구현예에 따른 음극을 제조한다.

- [0073] 다음으로, 양극이 다음과 같이 제조될 수 있다. 양극은 복합음극활물질 대신에 양극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 음극과 동일한 방법을 제조될 수 있다.
- [0074] 양극활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 음극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비한다. 양극활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다.
- [0075] 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,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ , 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,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$  이다);  $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$  (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,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a \leq 2$  이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$  이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$  이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a \leq 2$  이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$  이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.05$ ,  $0 < a < 2$  이다);  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_4$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0.001 \leq d \leq 0.1$  이다.);  $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0 \leq b \leq 0.9$ ,  $0 \leq c \leq 0.5$ ,  $0 \leq d \leq 0.5$ ,  $0.001 \leq e \leq 0.1$  이다.);  $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$  이다.);  $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$  이다.);  $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$  이다.);  $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$  (상기 식에서,  $0.90 \leq a \leq 1.8$ ,  $0.001 \leq b \leq 0.1$  이다.);  $\text{QO}_2$ ;  $\text{QS}_2$ ;  $\text{LiQS}_2$ ;  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiIO}_2$ ;  $\text{LiNiVO}_4$ ;  $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq f \leq 2$ );  $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ( $0 \leq f \leq 2$ );  $\text{LiFePO}_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0076] 상술한 화학식들에 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.
- [0077] 예를 들어, 양극활물질은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$  ( $x=1, 2$ ),  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$  ( $0 < x < 1$ ),  $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ),  $\text{LiFePO}_4$  등이다.
- [0078] 양극활물질로 사용되는 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 코팅층이 없는 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트 등의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 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 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.
- [0079] 양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.
- [0080] 다음으로, 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 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.

- [0081] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 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.
- [0082] 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 코폴리머, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0083] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0084] 예를 들어, 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0085] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0086] 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, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란,  $\gamma$ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0087] 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$  (단 x,y는 자연수),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0088] 도 3에서 보여지는 바와 같이 예시적인 일 구현예에 따른 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 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. 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 리튬전지는 대형박막형전지일 수 있다. 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.
- [0089] 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.
- [0090] 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.
- [0091] 복합음극활물질을 포함하는 음극을 채용한 리튬전지는 열안정성, 수명특성 및 고출특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV), 전동공구, 휴대용 전자기기 등에 사용될 수 있다.
- [0092] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0093] (복합음극활물질의 제조)
- [0094] 실시예 1

- [0095] 평균 입경 30nm의 Si 나노입자 분말 125g을 증류수 2887g에 투입하여 분산시키고, 여기에 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 416g 및 티타니아(TiO<sub>2</sub>) 1100g을 추가로 투입한 후 교반기로 상온에서 30분간 교반하였다. 교반된 용액을 비즈 밀(beads-mill)로 40분 동안 습식 혼합하여 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 혼합물 슬러리를 분무건조기(spray drier)를 사용하여 분무건조시켜 구형 입자 분말을 제조하였다. 분무 조건은 분무기 입구 온도 200℃, 분무기 출구 온도 150℃, 회전 디스크의 회전 속도는 10,000rpm이었다. 사용된 분무 건조기는 (pressure nozzle type, 동진기연, FCNM-017PN)이었다. 얻어진 구형 입자 분말을 알루미늄 도가니에 넣고 불활성 분위기에서 분당 5℃로 830℃까지 승온시키고 상기 온도에서 5시간 동안 소결시켰다. 소결물을 해체(disintegration) 및 분급하여 Si 나노입자를 포함하는 다공성 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 이차 입자 분말인 복합음극활물질을 제조하였다. 복합음극활물질에 포함된 Si 함량은 복합음극활물질 총 중량의 10중량%이었다.
- [0096] 제조된 복합음극활물질의 SEM 이미지가 도 1 및 2에 보여진다. 제조된 복합음극활물질은 구형 다공성 이차 입자 형태이었다.
- [0097] 구형 다공성 이차 입자의 직경은 2 내지 20μm 이었으며, 구형 다공성 이차 입자의 기공의 크기는 1μm 미만이었다. 구형 다공성 이차 입자의 표면에는 요철이 형성되었다. 구형 다공성 이차 입자를 형성하는 일차 입자의 입경은 0.1 내지 1μm이었다. 구형 다공성 이차 입자의 구형도는 0.94 이었다.
- [0098] 실시예 2
- [0099] 복합음극활물질에 포함된 Si 함량이 50%이 되도록 반응물의 조성을 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0100] 실시예 3
- [0101] 복합음극활물질에 포함된 Si 함량이 2%이 되도록 반응물의 조성을 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0102] 실시예 4
- [0103] 복합음극활물질에 포함된 Si 함량이 65%이 되도록 반응물의 조성을 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다.
- [0104] 비교예 1
- [0105] 평균 입경 30nm의 Si 나노입자 분말을 그대로 음극활물질로 사용하였다.
- [0106] 비교예 2
- [0107] Si 나노분말을 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합음극활물질을 제조하였다. Si 나노입자를 포함하지 않는 다공성 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> 이차 입자 분말인 복합음극활물질이 얻어졌다.
- [0108] (음극 및 리튬 전지의 제조)
- [0109] 실시예 5
- [0110] 실시예 1에서 제조된 복합음극활물질, 탄소 도전제(Super-P, Timcal Inc.) 및 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF))를 90:4:6의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 마노 유발에서 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 음극활물질 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 구리 집전체 위에 약 50μm 두께로 도포하고 상온에서 2시간 동안 건조한 후 압연하였다. 압연된 전극을 진공, 130℃의 조건에서 12시간 동안 건조하여 음극판을 제조하였다.
- [0111] 상기 음극판을 사용하여, 리튬 금속을 상대 전극으로 하고, 격리막으로 폴리프로필렌 격리막(separator, Cellgard<sup>®</sup> 3510)을 사용하고, 1M LiPF<sub>6</sub>가 EC(에틸렌 카보네이트)+DMC(디메틸 카보네이트)(1:1 무게비)에 녹아 있는 용액을 전해질로 사용하여 코인 셀을 제조하였다.
- [0112] 실시예 6~8
- [0113] 실시예 2-4에서 제조된 복합음극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 리튬전지를

제조하였다.

[0114] 비교예 3~4

[0115] 비교예 1~2에서 제조된 음극활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 8과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.

[0116] 평가예 1: 충방전 실험

[0117] 상기 실시예 5~8 및 비교예 3~4에서 제조된 리튬전지에 0.1C로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 충전하고, 다시 동일한 전류로 전압이 3V(vs. Li)에 이를 때까지 방전하였다. 이어서, 동일한 전류와 전압 구간에서 충전 및 방전을 50회 반복하였다.

[0118] 실시예 5~8 및 비교예 3~4의 리튬전지의 첫번째 사이클에서의 방전용량, 초기 충방전 효율 및 용량유지율을 하기 표 1에 나타내었다. 용량유지율은 하기 수학적 식 1로 정의되며, 초기 충방전 효율을 하기 수학적 식 2로 정의된다.

[0119] <수학적 식 1>

[0120] 용량유지율[%]=[50th 사이클 방전용량/2nd 사이클 방전용량]×100

[0121] <수학적 식 2>

[0122] 초기 충방전 효율[%]=[1<sup>st</sup> 사이클 방전용량/1<sup>st</sup> 사이클 충전용량]×100

**표 1**

[0123]

	1 <sup>st</sup> 사이클 방전용량 [mAh/g]	초기 충방전 효율 [%]	용량유지율 [%]
실시예 5	982	92	95
실시예 6	1094	90	94
실시예 7	673	93	92
실시예 8	1154	81	83
비교예 3	1283	56	14
비교예 4	173	99	99

[0124] 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 5~8의 리튬전지는 비교예 3의 리튬전지에 비하여 초기충방전효율 및 용량유지율이 향상되었고, 비교예 4의 리튬전지에 비하여 초기방전용량이 향상되었다.

[0125] 평가예 2: 발열량 측정 실험

[0126] 상기 실시예 8~14 및 비교예 4~6에서 제조된 상기 코인셀을 25℃에서 리튬 금속 대비 0.01~3V의 전압 범위에서 0.05C의 정전류로 1회 충방전하였다.

[0127] 이어서 상기 코인셀을 25℃에서 리튬 금속 대비 0.01V의 전압까지 0.1C의 정전류로 1회 충전시켰다.

[0128] 이어서, 상기 충전된 코인셀을 파괴한 후 음극활물질을 추출하여 DSC(Dynamic Scanning Calorimeter) 분석을 실시하였다. 분석결과를 하기 표 2에 나타내었다. 표 2에서 발열량은 발열 곡선의 적분량으로 계산하였다.

**표 2**

[0129]

	발열량 [J/g]
실시예 5	135
실시예 6	277
실시예 7	96
실시예 8	345
비교예 3	634
비교예 4	67

[0130] 표 2에서 보여지는 바와 같이 실시예 5~8의 리튬전지에 사용된 실시예 1~4에서 제조된 음극활물질은 비교예 3의 리튬전지에 사용되는 비교예 1에서 제조된 음극활물질에 비하여 전체적으로 감소된 발열량을 나타내었다.

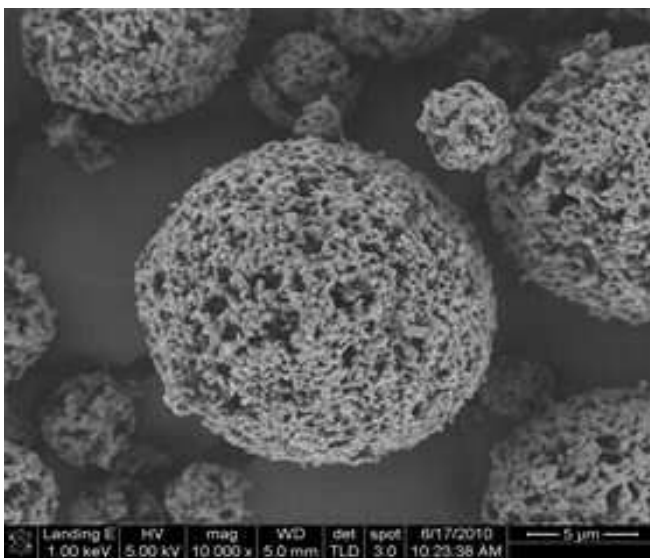
[0131] 결과적으로, 실시예 1~7의 음극활물질은 비교예 1의 음극활물질에 비하여 열안정성이 향상되었다.

**부호의 설명**

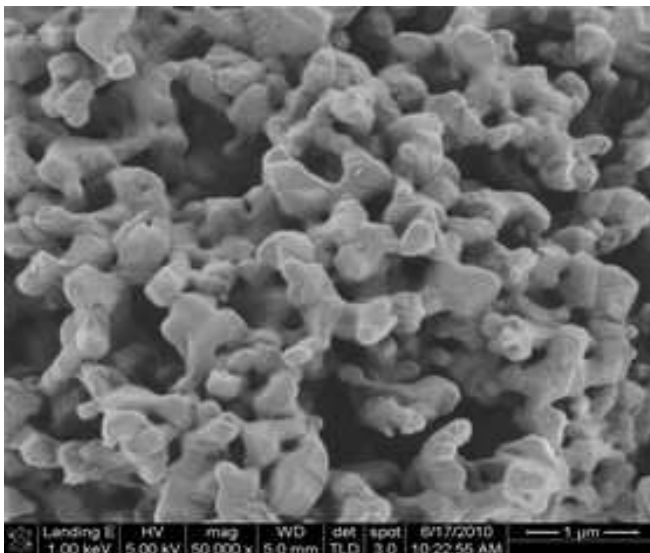
[0132]	리튬전지	1	양극	3
	음극	2	세퍼레이터	4
	전지케이스	5	캡 어셈블리	5

**도면**

**도면1**



**도면2**



도면3

