



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0126351
(43) 공개일자 2020년11월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0137761(분할)
- (22) 출원일자 2020년10월22일
심사청구일자 2020년10월22일
- (62) 원출원 특허 10-2014-0016788
원출원일자 2014년02월13일
심사청구일자 2018년12월27일

- (71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
- (72) 발명자
이순률
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
최익규
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
리엔목특허법인

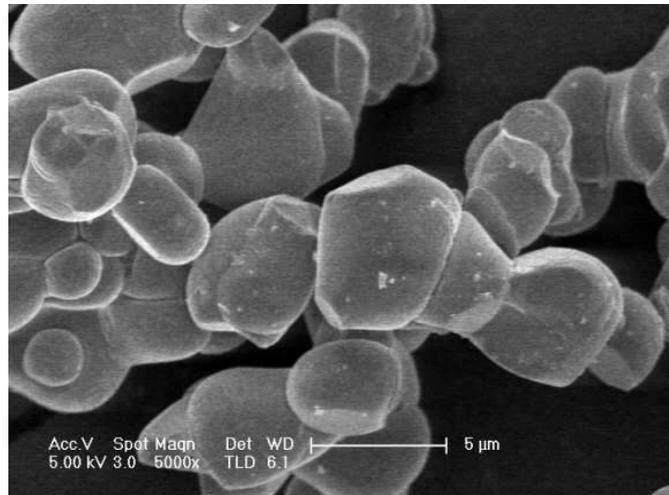
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬전지

(57) 요약

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하며, 상기 양극이 일차입자의 평균입경 2 μ m 이상인 니켈계 리튬전이금속산화물을 포함하며, 상기 음극이 흑연 및 실리콘계 화합물을 포함하는 리튬전지가 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자

김영기

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

박나리

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

박용철

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

이영훈

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

최홍규

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하며,
 상기 양극이 일차입자의 평균입경 $2\mu\text{m}$ 이상인 니켈계 리튬전이금속산화물 및을 리튬코발트산화물을 포함하며,
 상기 음극이 흑연 및 실리콘계 화합물을 포함하며,
 상기 실리콘계 화합물의 함량이 흑연 및 실리콘계 화합물 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 20 중량% 미만인,
 리튬전지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 양극의 초기충방전 효율이 상기 음극의 초기충방전효율과 같거나 더 높은 리튬전지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘계 화합물이 실리콘, 실리콘합금 또는 실리콘산화물인 리튬전지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 실리콘계 화합물이 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 산화물인 리튬전지:

<화학식 1>



상기 식에서, $0 < x < 2.0$ 이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 니켈계 리튬전이금속산화물이 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 리튬전지:

<화학식 2>



상기 식에서, $0.9 < x < 1.5$, $0 < a < 0.5$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $-0.1 \leq a \leq 0.1$ 이고,

M은 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 니켈계 리튬전이금속산화물이 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 리튬전지:

<화학식 3>



상기 식에서, $0.9 < x < 1.1$, $0 < a < 0.5$, $0.4 < b < 1$, $0 < c < 0.5$, $-0.1 \leq a \leq 0.1$ 이다.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 니켈계 리튬전이금속산화물의 시차주사열량계 분석에서 온셋 포인트 온도가 250 내지 270°C인 리튬전지.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 리튬코발트산화물의 함량은 니켈계 리튬전이금속산화물과 리튬코발트산화물의 총중량을 기준으로 65 중량% 이상인 리튬전지.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 리튬코발트산화물의 함량은 니켈계 리튬전이금속산화물과 리튬코발트산화물의 총중량을 기준으로 90 내지 70 중량%인 리튬전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 리튬코발트산화물의 적어도 일부에 니켈이 도핑된 리튬전지.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 니켈의 함량이 니켈과 코발트 총몰수에 대하여 20몰% 이하인 리튬전지.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 양극의 초기 충방전효율이 91.5% 이하인 리튬전지.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 양극의 합제밀도가 3.5g/cc 이상인 리튬전지.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 상기 음극의 초기 충방전효율이 88.0% 이하인 리튬전지.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 양극의 초기 충전용량이 200mAh/g 이상인 리튬전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬전지에 관한 것이다.

배경 기술

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

[0003] 상기 용도에 부합하는 리튬전지를 구현하기 위하여 고용량을 가지면서도 수명특성이 우수한 양극활물질 및 음극 활물질을 포함하는 리튬전지가 검토되고 있다.

[0004] 리튬전지용 음극활물질의 대표적인 예는 흑연과 같은 탄소계 재료이다. 흑연은 용량 유지 특성 및 전위 특성이 우수하며, 리튬과 합금 형성시 부피 변화가 없어 전지의 안정성이 높으나 전기 용량이 작다.

[0005] 탄소계 재료에 비하여 전기 용량이 높은 음극활물질로서 리튬과 합금가능한 금속, 이들의 합금, 또는 이들의 산화물이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al 등이다. 리튬과 합금가능한 금속은 전기용량이 매우 크나 수명 특성이 부진하다.

[0006] 리튬전지용 양극활물질의 대표적인 예는 LiCoO₂이다. LiCoO₂는 수명특성이 우수하나 전기용량이 작다.

[0007] LiNi_xCo_yMn_zO₂(0<x<1, 0<y<1, 0<z<1) 등의 복합전이금속산화물은 LiCoO₂의 에 비하여 증가된 전기용량을 가지나 수명특성이 부진하다.

[0008] 따라서, 고용량을 가지면서도 수명특성이 개선된 리튬전지가 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 한 측면은 새로운 조성의 리튬전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 한 측면에 따라,

[0011] 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하며,

[0012] 상기 양극이 일차입자의 평균입경 $2\mu\text{m}$ 이상인 니켈계 리튬전이금속산화물 및 리튬코발트산화물을 포함하며,

[0013] 상기 음극이 흑연 및 실리콘계 화합물을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

발명의 효과

[0014] 한 측면에 따르면 새로운 조성의 양극 및 음극을 포함함에 의하여 리튬전지의 방전용량 및 수명특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 제조에 1에서 제조된 니켈계 리튬전이금속산화물의 SEM 이미지이다.

도 2는 비교제조예 1에 따른 니켈계 리튬전이금속산화물의 SEM 이미지이다.

도 3은 제조에 1 및 비교제조예 1에서 제조된 니켈계 리튬전이금속산화물의 시차주사열량계 분석 그래프이다.

도 4는 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

1: 리튬전지 2: 음극

3: 양극 4: 세퍼레이터

5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하에서 예시적인 구현예에 따른 리튬전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0017] 일구현예에 따른 리튬전지는 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하며, 상기 양극이 일차입자의 입경 $2\mu\text{m}$ 이상인 니켈계 리튬전이금속산화물 및 리튬코발트산화물을 포함하며, 상기 음극이 흑연 및 실리콘계 화합물을 포함한다.

[0018] 상기 리튬전지는 양극에서 양극활물질로서 일차입자의 입경이 $2\mu\text{m}$ 이상인 단일입자(one body) 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물 및 리튬코발트산화물을 포함하며, 음극에서 음극활물질로서 흑연과 실리콘계 화합물을 동시에 포함함에 의하여 높은 방전용량과 향상된 수명특성을 동시에 제공할 수 있다.

[0019] 상기 리튬전지의 양극에서 일차입자의 입경이 $2\mu\text{m}$ 이상인 단일입자(one body) 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물 및 리튬코발트산화물을 포함함에 의하여 양극의 합체밀도가 증가하여 결과적으로 리튬전지의 방전용량이 증가될 수 있다. 또한, 상기 양극을 사용함에 의하여 고전압에서의 가스발생이 감소하고 열안정성이 향상되어 수명특성이 향상된 리튬전지가 얻어질 수 있다.

[0020] 상기 리튬전지에서 일차입자의 입경이 $2\mu\text{m}$ 이상인 단일입자(one body) 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물 및 리튬코발트산화물을 포함하는 양극의 초기충방전 효율이 상기 음극의 초기충방전효율과 같거나 더 높을 수 있다. 상기 리튬전지에서 양극의 초기충방전 효율이 음극의 초기충방전효율에 비하여 낮을 경우 일차입자의 입경이 $2\mu\text{m}$ 이상인 단일입자(one body) 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물이 가지는 높은 합체밀도에 의한 단위부피당 방전용량의 증가가 낮은 충방전효율에 의하여 상쇄될 수 있다.

[0021] 상기 리튬전지에서 실리콘계 화합물의 함량이 흑연 및 실리콘계 화합물 총 중량을 기준으로 5 중량% 이상일 수 있다. 예를 들어, 리튬전지에서 실리콘계 화합물의 함량이 흑연 및 실리콘계 화합물 총 중량을 기준으로 5 내지 25 중량%일 수 있다. 상기 리튬전지에서 실리콘계 화합물의 함량이 5중량% 미만이면 음극의 초기충방전효율

이 양극에 비하여 높아 리튬전지의 방전용량이 감소될 수 있다.

- [0022] 예를 들어, 상기 실리콘계 화합물이 실리콘 금속(준금속), 실리콘과 다른 금속의 합금 또는 실리콘산화물일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 실리콘계 화합물로서 사용될 수 있는 것이라면 가능하다.
- [0023] 예를 들어, 상기 실리콘계 화합물은 Si, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), SiO_a ($0 < a < 3$) 등일 수 있다.
- [0024] 예를 들어, 상기 실리콘계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 실리콘 산화물일 수 있다:
- [0025] <화학식 1>
- [0026] SiO_x
- [0027] 상기 식에서, $0 < x < 2.0$ 이다.
- [0028] 예를 들어, 상기 리튬전지에서 니켈계 리튬전이금속산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0029] <화학식 2>
- [0030] $Li_xCo_aNi_bM_cO_{2+a}$
- [0031] 상기 식에서, $0.9 < x < 1.5$, $0 < a < 0.5$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $-0.1 \leq a \leq 0.1$ 이고, M은 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al, Si, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.
- [0032] 예를 들어, 상기 리튬전지에서 니켈계 리튬전이금속산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0033] <화학식 3>
- [0034] $Li_xCo_aNi_bMn_cO_{2+a}$
- [0035] 상기 식에서, $0.9 < x < 1.1$, $0 < a < 0.5$, $0.4 < b < 1$, $0 < c < 0.5$, $-0.1 \leq a \leq 0.1$ 이다.
- [0036] 예를 들어, 상기 리튬전지에서 니켈계 리튬전이금속산화물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0037] <화학식 4>
- [0038] $Li_xCo_aNi_bMn_cO_2$
- [0039] 상기 식에서, $0 \leq x < 1.1$, $0.1 < a < 0.3$, $0.4 < b < 0.6$, $0.2 < c < 0.4$ 이다.
- [0040] 상기 리튬전지에서 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물의 시차주사열량계 분석에서 온셋 포인트 온도가 250 내지 270°C로서 종래의 일반적인 NCM에 비하여 온셋 포인트 온도가 높고 주 피크의 순간 발열량이 감소하는 특징을 가진다. 이러한 특성을 나타냄에 의하여 상기 니켈계 리튬전이금속산화물을 포함하는 리튬전지의 고온 안정성이 향상될 수 있다.
- [0041] 예를 들어, 상기 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물의 1차 입자 평균입경은 입경이 2 μ m 내지 5 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물의 1차 입자 평균입경은 입경이 3 μ m 내지 5 μ m일 수 있다. 상기 1차 입자 입경이 1 μ m 미만이면 합제밀도가 낮아지거나 고율 특성이 저하될 수 있다. 상기 1차 입자 입경이 지나치게 크면 합제밀도가 낮아질 수 있다.
- [0042] 상기 리튬전지에서 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물의 1차 입자의 크기를 조절하여 이를 이용한 리튬전지 구현 시 고전압에서의 가스 발생량이 감소하고 신뢰성 및 안전성을 확보할 수 있다.
- [0043] 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물은 1000°C 이상의 고온에서 소성됨에 의하여 비표면적을 감소시키고 잔류 리튬을 최대한 제거하여 잔류 리튬과 전해액의 표면 부반응이 억제될 수 있다. 그리고 상기한 바와 같이 고온에서 소성됨에 의하여 니켈계 리튬전이금속산화물의 결정성이 향상되면서 고전압에서의 안정성이 확보될 수 있다.
- [0044] 상기 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물에서 잔류 리튬인 LiOH의 함량이 0.01 내지 0.06 중량%이고 Li_2CO_3 의 함량은 0.05 내지 0.1 중량%일 수 있다. 여기서 LiOH 및 Li_2CO_3 의 함량은 적정법을 통하여 측정된 것이

다.

- [0045] 상기 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물에서 GC-MS 분석을 통한 탄산리튬의 함량은 0.01 내지 0.05 중량%일 수 있다.
- [0046] 상술한 바와 같이 잔류 리튬의 함량이 적으면 잔류 리튬과 전해액의 부반응을 억제하여 고전압 및 고온에서의 가스 발생을 억제할 수 있다. 또한 LiOH의 함량이 적으면 양극 슬러리 제조 공정에서 슬러리의 pH 값을 낮춰주어 양극 슬러리를 안정한 상태로 만들어 균일한 극판 코팅 작업이 가능하다.
- [0047] 상기 리튬전지에서 양극은 리튬코발트산화물을 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 리튬코발트산화물을 추가적으로 적절히 포함함에 의하여 리튬전지의 충방전 특성이 추가적으로 향상될 수 있다.
- [0048] 예를 들어, 상기 리튬전지의 양극에서 리튬코발트산화물의 함량은 니켈계 리튬전이금속산화물과 리튬코발트산화물의 총중량을 기준으로 65 중량% 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지의 양극에서 리튬코발트산화물의 함량은 니켈계 리튬전이금속산화물과 리튬코발트산화물의 총중량을 기준으로 65 중량% 내지 95중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지의 양극에서 리튬코발트산화물의 함량은 니켈계 리튬전이금속산화물과 리튬코발트산화물의 총중량을 기준으로 70 중량% 내지 90중량%일 수 있다. 상기 함량 범위에서 더욱 향상된 전지특성이 구현될 수 있다.
- [0049] 상기 리튬코발트산화물의 적어도 일부에 니켈이 도핑될 수 있다. 상기 리튬코발트산화물에 니켈이 추가적으로 도핑됨에 의하여 리튬코발트산화물의 충전용량이 증가할 수 있다.
- [0050] 상기 리튬코발트산화물에 도핑되는 니켈의 함량은 니켈과 코발트 총몰수에 대하여 20몰% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬코발트산화물에 도핑되는 니켈의 함량은 니켈과 코발트 총몰수에 대하여 0.5몰% 내지 20몰%일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬코발트산화물에 도핑되는 니켈의 함량은 니켈과 코발트 총몰수에 대하여 0.5몰% 내지 10몰%일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬코발트산화물에 도핑되는 니켈의 함량은 니켈과 코발트 총몰수에 대하여 0.5몰% 내지 5몰%일 수 있다.
- [0051] 상기 리튬코발트산화물에 도핑되는 니켈의 함량이 너무 작으면 충전용량 증가가 미미하며, 상기 리튬코발트산화물에 도핑되는 니켈의 함량이 너무 크면 리튬코발트산화물의 충방전 전압이 저하될 수 있다. 상기 리튬코발트산화물에 니켈을 도핑하는 경우 리튬코발트산화물을 리튬니켈산화물을 단순히 혼합하는 경우에 비하여 합제밀도가 증가할 수 있다.
- [0052] 상기 리튬전지에서 양극의 초기 충방전효율이 91.5 % 이하일 수 있다. 상기 양극을 포함하는 반전지(half cell)를 리튬 금속에 대하여 0.1C의 전류로 전압이 4.4V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.4V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C의 정전류로 방전하는 경우에 초기충방전효율이 88.5% 이상일 수 있다. 상기 양극의 초기 충방전효율이 88.5% 초과이면 방전용량이 저하될 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지에서 양극의 초기 충방전효율이 88% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지에서 양극의 초기 충방전효율이 87% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지에서 양극의 초기 충방전효율이 87% 이하일 수 있다.
- [0053] 상기 리튬전지에서 양극의 합제밀도가 3.5g/cc 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지에서 양극의 합제밀도가 3.5g/cc 내지 3.9g/cc일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지에서 양극의 합제밀도가 3.7g/cc 내지 3.9g/cc일 수 있다. 상기 양극이 단일입자 형태의 니켈계 리튬전이금속산화물을 포함함에 의하여 종래의 일반적인 e단일입자가 아닌 니켈계 리튬전이금속산화물을 포함하는 양극의 3.3 내지 3.5g/cc에 비하여 증가된 합제밀도를 가짐에 의하여 향상된 부피당 방전용량을 제공할 수 있다.
- [0054] 상기 리튬전지에서 음극의 초기충방전효율이 88.0% 이하일 수 있다. 상기 음극을 포함하는 반전지(half cell)를 리튬 금속에 대하여 리튬 금속에 대하여 0.1C의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C의 정전류로 방전하는 경우에 초기충방전효율이 88.0% 이하일 수 있다. 상기 리튬전지에서 음극이 88.0%이하의 낮은 초기 충방전효율을 가짐에 의하여 초기충방전효율이 낮은 양극이 방전용량의 손실 없이 사용될 수 있다.
- [0055] 상기 리튬전지에서 양극의 초기 충전용량이 200mAh/g 이상일 수 있다. 상기인 양극을 포함하는 반전지(half cell)를 리튬금속에 대하여 리튬 금속에 대하여 0.1C의 전류로 전압이 4.5V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.5V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를

때까지 0.1C의 정전류로 방전하는 경우에 초기충전용량이 200mAh/g 이상일 수 있다.

- [0056] 상기 리튬전지는 다음과 같이 제조될 수 있다.
- [0057] 먼저 양극은 양극활물질로서 상술한 일차입자의 입경 1 μ m 이상인 니켈계 리튬전이금속산화물 및 리튬코발트산화물을 포함한다.
- [0058] 양극은 예를 들어, 상술한 양극활물질, 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.
- [0059] 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.
- [0060] 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.
- [0061] 경우에 따라서는 양극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0062] 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.
- [0063] 또한, 상기 양극은 상술한 일차입자의 입경 1 μ m 이상인 니켈계 리튬전이금속산화물 외에 조성, 입경 및 물성 등에서 하나 이상이 다른 일반적인 양극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0064] 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, $Li_aAl_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-d}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (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); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (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); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bEcG_dO_2$ (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.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (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.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (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 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0065] 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, 또

는 이들의 조합이다.

- [0066] 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.
- [0067] 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.
- [0068] 다음으로, 음극이 다음과 같이 제조될 수 있다. 음극은 양극활물질 대신에 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 양극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 음극활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 상기 음극은 음극활물질로서 흑연 및 실리콘계 화합물을 포함한다.
- [0069] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 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.
- [0070] 또한, 상기 음극은 상술한 흑연 및 실리콘계 화합물과 조성, 입경 및 물성 등에서 하나 이상이 다른 일반적인 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0071] 상기 다른 일반적인 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.
- [0072] 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.
- [0073] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0074] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.
- [0075] 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.
- [0076] 상기 음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.
- [0077] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부식포 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.
- [0078] 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.

- [0079] 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.
- [0080] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0081] 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.
- [0082] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0083] 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, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0084] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 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.
- [0085] 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.
- [0086] 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.
- [0087] 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.
- [0088] 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.
- [0089] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0090] (니켈계 전이금속산화물의 제조)
- [0091] 제조예 1: one body NCM
- [0092] 니켈 전구체인 NiSO_4 , 코발트 전구체인 CoSO_4 및 망간 전구체인 MnSO_4 를 0.5:0.2:0.3의 몰비로 물에 첨가하여 니켈코발트망간 수산화물 전구체 수용액을 제조하였다. 상기 수용액을 교반하면서 여기에 수산화나트륨 수용액을 천천히 적하하여 반응 혼합물을 5시간 동안 교반함으로써 상기 전구체 수용액을 중화시켜 니켈코발트망간 수산화물인 $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$ 를 침전시켰다. 이 침전물을 여과, 수세하고 얻어진 결과물을 80°C, 대기 분위기에서

건조하여 평균 입경이 약 6 μ m의 소입경 입자인 Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂ 분말을 제조하였다.

- [0093] 상기 Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)₂ 분말을 600℃로 대기분위기에서 1시간 동안 열처리하여 수분이 제거되고 리튬이 쉽게 침투될 수 있는 모양을 갖는 전이금속 산화물을 얻었다.
- [0094] 상기 전이금속 산화물 및 리튬 전구체인 Li₂CO₃를 1: 0.525의 몰비가 되도록 준비하였다. 상기 전이금속인 니켈, 코발트 및 망간 각각에 대한 리튬의 중량비는 약 1.05이 되도록 하였다.
- [0095] 상기 준비된 전구체들을 유발에서 혼합한 후, 노(furnace)에 넣고 O₂를 흘려주면서 1040℃에서 10 시간 동안 2차 열처리하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [0096] 상기 제조방법에 따라 얻어진 양극 활물질은 Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O₂이었고, 양극 활물질의 단일(one body) 입자 형태인 1차 입자의 평균 입경은 4 μ m이고 2차 입자의 평균 입경 6 μ m의 소구경 입자 상태를 나타냈다.
- [0097] 상기 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경은 SEM (FEI sirion)을 통하여 측정하였으며, 2차 입자의 평균 입경은 입도 분석기(Beckman Coulter LS13 320)를 통하여 측정하였다.
- [0098] 제조예 2: Ni 도핑된 LCO
- [0099] 기존 LCO 제조 시 Ni를 도핑하여 제조하였다. Ni 공급원은 Ni(OH)₂를 사용하였다. Li₂CO₃, Co₃O₄, 및 Ni(OH)₂를 혼합하여 열처리 하였다. 열처리 온도는 1000~1100℃ 사이였다.
- [0100] 상기에서 제조된 Ni 도핑된 LCO에서 Ni함량은 Ni과 Co 총 몰수에 대하여 5몰%이었다.
- [0101] 비교제조예 1: 상용 523 NCM
- [0102] 2차입자의 평균입경이 6 μ m인 Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O₂를 양극 활물질로 사용하였다.
- [0103] 비교제조예 2: 상용 LCO
- [0104] 2차입자 평균입경 16 μ m의 LiCoO₂를 양극활물질로 사용하였다.
- [0105] (양극, 음극 및 리튬전지(full cell)의 제조)
- [0106] 비교예 1: 양극 (one body NCM 단독) + 음극 (흑연:SiOx=90:10)
- [0107] 제조예 1에서 합성된 양극활물질 분말과 탄소 도전제(Super P)를 97:1.5의 중량비로 균일하게 혼합하였다. 이 혼합물에 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더 용액을 첨가하여 활물질:탄소도전제:바인더=97:1.5:1.5의 중량비가 되도록 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 후막 코팅기를 사용하여 두께 12 μ m의 알루미늄 집전체 위에 로딩 레벨>Loading level)이 40mg/cm²이 되도록 코팅하고 120℃에서 1시간 이상 건조시킨 후 압연하여 합제밀도가 3.7g/cc인 양극을 제조하였다.
- [0108] (음극 제조)
- [0109] 음극 활물질인 흑연분말(Japan carbon)과 SiOx(0<x<2)(ShinEtsu)를 90:10의 중량비로 혼합한 혼합물에 SBR(styrene butadiene rubber)과 CMC(carboxymethyl cellulose)를 1:1의 중량비로 혼합한 혼합물을 98:2 중량비로 혼합하여 음극활물질 슬러리를 준비하였다.
- [0110] 준비한 음극활물질 슬러리를 두께가 8 μ m인 구리 호일 집전체에 16mg/cm² 수준으로 코팅하였다. 코팅이 완료된 극판을 100℃에서 1시간 이상 건조시킨 다음, 압연하여 합제밀도가 1.6 g/cc인 음극을 제조하였다.
- [0111] (전지 조립)
- [0112] 상기 양극 및 음극을 사용하고, 격리막으로 폴리에틸렌 격리막(separator, STAR 20, Asahi)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DMC(디메틸카보네이트):(3:3:4 부피비) 혼합 용매에 1.15M LiPF₆이 용해된 것을 사용하여 리튬전지 (full cell)을 제조하였다.
- [0113] 실시예 1 : 양극 (one body NCM +Ni-doped LCO) + 음극 (흑연:SiOx=90:10)
- [0114] 양극활물질로서 제조예 1에서 합성된 양극활물질 분말 대신에 제조예 1에서 합성된 양극활물질 분말(one body

NCM)과 제조예 2에서 합성된 양극활물질 분말(Ni doped LCO)을 10:90의 중량비로 혼합한 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.

- [0115] 실시예 2: 양극 (one body NCM +Ni-doped LCO) + 음극 (흑연:SiO_x=90:10)
- [0116] 양극활물질로서 제조예 1에서 합성된 양극활물질 분말 대신에 제조예 1에서 합성된 양극활물질 분말(one body NCM)과 제조예 2에서 합성된 양극활물질 분말(Ni doped LCO)을 20:80의 중량비로 혼합한 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.
- [0117] 실시예 3: 양극 (one body NCM +Ni-doped LCO) + 음극 (흑연:SiO_x=90:10)
- [0118] 양극활물질로서 제조예 1에서 합성된 양극활물질 분말 대신에 제조예 1에서 합성된 양극활물질 분말(one body NCM)과 제조예 2에서 합성된 양극활물질 분말(Ni doped LCO)을 30:70의 중량비로 혼합한 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.
- [0119] 비교예 2: 양극 (one body NCM 단독) + 음극 (흑연:SiO_x=80:20)
- [0120] 음극 활물질인 흑연분말(Japan carbon)과 SiO_x(0<x<2)(ShinEtsu)의 혼합 중량비 를 90:10에서 80:20으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 사용하여 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.
- [0121] 비교예 3: 양극 (상용 NCM 단독) + 음극 (흑연:SiO_x=90:10)
- [0122] 제조예 1에서 제조된 양극활물질(one body NCM) 대신 비교제조예 1에 따른 양극 활물질(상용 NCM)을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 사용하여 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.
- [0123] 비교예 4: 양극 (상용 LCO 단독) + 음극 (흑연:SiO_x=90:10)
- [0124] 제조예 1에서 제조된 양극활물질(one body NCM) 대신 비교제조예 1에 따른 양극활물질(상용 LCO)을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 사용하여 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.
- [0125] 비교예 5: 양극 (one body NCM 단독) + 음극 (흑연:SiO_x=97:03)
- [0126] 음극 활물질인 흑연분말(Japan carbon)과 SiO_x(0<x<2)(ShinEtsu)의 혼합 중량비 를 90:10에서 97:3으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 사용하여 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.
- [0127] 비교예 6: 양극 (one body NCM 단독) + 음극 (흑연:SiO_x=70:30)
- [0128] 음극 활물질인 흑연분말(Japan carbon)과 SiO_x(0<x<2)(ShinEtsu)의 혼합 중량비 를 90:10에서 70:30으로 변경한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 사용하여 동일한 용량의 리튬전지(full cell)를 제조하였다.
- [0129] 평가예 1: SEM 실험
- [0130] 상기 제조예 1에서 제조된 양극활물질, 비교제조예 1에서 제조된 양극활물질 입자에 대한 SEM 이미지를 측정하였다. SEM 측정 기기는 FEI(USA)사의 모델명(Sirion)을 사용하였다.
- [0131] 도 1은 제조예 1에서 제조된 양극활물질의 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- [0132] 도 2는 비교제조예 1에서 제조된 양극활물질의 SEM 사진이다.
- [0133] 도 1에 나타난 제조예 1에 따른 양극활물질은 도 2의 비교제조예 1의 양극활물질과 비교하여 1차 입자의 평균 입경이 증가함을 보여준다.
- [0134] 비교제조예 1의 양극활물질인 리튬전이금속산화물은 1 μ m 정도의 1차 입자를 갖으며, 이러한 1차 입자들이 모여 2차 입자를 이루고 있다.
- [0135] 평가예 2: pH 및 잔류 리튬 측정
- [0136] 제조예 1 및 비교제조예 1에서 제조된 양극활물질의 pH를 측정하여 그 결과를 하기 표 1 에 나타내었다. pH 평가는 순수 100g 에 양극 활물질 2g을 10분간 교반 후, pH meter [eutech , pH 6000] 를 사용하여 측정하였다.
- [0137] 제조예 1 및 비교제조예 1에서 제조된 양극 활물질의 잔류 리튬량을 측정하여 표 1 에 나타내었다. 잔류 리튬 평가는 적정법으로 평가하였으며, 양극 활물질 분말을 물에 용해시킨 후 염산으로 적정하여 양극 활물질 분말에 포함된 LiOH 및 Li₂CO₃의 함량을 계산하고, 이로부터 양극 활물질 표면에 잔류하는 LiOH 또는 Li₂CO₃의 함량을 계산하였다.

[0138] 한편, 제조예 1 및 비교제조예 1에서 제조된 양극 활물질에서 탄산리튬의 함량을 확인하기 위해 GC-MS [gas chromatograph-mass spectrometer, Agilent 7000] 분석을 실시하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	pH	잔류 리튬 (중량%)		GC-MS 분석 탄산리튬의 함량 (중량%)
		LiOH	Li ₂ CO ₃	
비교제조예 1	11.1	0.086	0.135	0.09
제조예 1	10.3	0.02	0.085	0.03

[0140] 표 1을 참조하여, 제조예 1의 양극활물질은 비교제조예 1의 양극활물질과 비교하여 양극 활물질 표면에 존재하는 잔류 리튬 화합물의 양이 적음을 확인할 수 있다. 이러한 잔류 리튬량의 감소는 활물질 표면의 pH 감소로도 확인하였으며, 이러한 활물질 표면의 pH의 감소는 양극 슬러리 제조 시, 슬러리 안정성을 향상시키고, 코팅 중 발생 될 수 있는 극판 상의 돌기, 끌림 등의 문제를 예방할 수 있다.

[0141] 평가예 3: DSC 실험

[0142] 상기 제조예 1 및 비교제조예 1에 따라 얻은 양극 활물질의 열적 안정성을 시차주사열량계를 이용하여 분석하였고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0143] 도 3을 참조하여, 제조예 1의 양극 활물질은 비교제조예 1의 상용 양극활물질과 비교하여 온셋포인트(onset point) 온도가 높아지고 주피크 발열량이 감소하면서 브로드한 피크를 나타냈다. 이로부터 제조예 1의 양극활물질의 열안정성이 보다 우수하다는 것을 알 수 있었다.

[0144] 평가예 4: 양극의 합제밀도 측정

[0145] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~6에서 제조된 폴셀에 사용된 것과 동일한 양극 에 포함된 양극활물질층을 압연한 후, 이를 30mm X 30mm 크기로 자른 후, 두께와 무게를 측정하여 합제밀도를 구하였다. 상기 합제밀도는 하기 표 1에 나타내었다.

[0146] 하기 표 1에서 보여지는 바와 같이 제조예 1에서 제조된 양극활물질과 리튬코발트산화물을 동시에 포함하는 실시예 1의 양극은 비교제조예 1에서 제조된 양극활물질을 포함하는 비교예 1에 비하여 합제밀도가 높았다.

[0147] 평가예 5: 리튬전지 하프셀(half cell)의 충방전 특성 평가

[0148] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~6에서 제조된 폴셀에 사용된 것과 동일한 양극 및 음극에 대하여 리튬금속을 상대 전극으로 한 것을 제외하고는 폴셀과 동일하게 하프셀을 제조하였다.

[0149] 상기 양극에 대하여 25℃에서 0.1C의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.3V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C의 정전류로 방전하였다. 상기 충방전에서 얻어진 충전용량과 충전용량으로부터 초기충방전용량을 측정하였다.

[0150] 상기 음극에 대하여 25℃에서 0.1C의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C의 정전류로 방전하였다. 상기 충방전에서 얻어진 충전용량과 충전용량으로부터 초기충방전용량을 측정하였다.

[0151] 상기 충방전 실험 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 초기충방전효율은 하기 수학적 식 1로 표시된다.

[0152] <수학적 식 1>

[0153] 초기충방전효율[%]=[방전용량/충전용량]×100

표 2

	초기충방전효율 [%]		양극합제밀도 [g/cc]
	양극	음극	
비교예 1	85	85	3.4

실시예 1	91.2	85	3.95
실시예 2	90.5	85	3.95
실시예 3	89.7	85	3.9
비교예 2	85	81	3.4
비교예 3	89	85	3.3
비교예 4	95	85	3.95
비교예 5	85	88	3.4
비교예 6	85	79	3.4

[0155] 상기 표 2에서 보여지는 바와 같이 실시예 1~3의 양극은 음극보다 초기충방전효율이 더 높았다. 그리고, 실시예 1~5의 양극의 초기충방전 효율은 91.2% 이하이었다. 또한, 실시예 1~5의 양극의 합제밀도는 3.5 g/cc 이상이었다.

[0156] 또한, 상기 표에는 기재되지 않았으나 실시예 1~3의 양극의 초기 충전용량은 200mAh/g 이상이었다.

[0157] 평가예 6: 리튬전지 풀셀(full cell)의 충방전 특성 평가

[0158] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~6에서 제조된 상기 풀셀을 25℃에서 0.2C의 전류로 전압이 4.3V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.3V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.75V에 이를 때까지 0.2C의 정전류로 방전하였다.

[0159] 이어서, 0.5C의 전류로 전압이 4.3V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.3V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.75V에 이를 때까지 0.5C의 정전류로 방전하였다(이상 화성 단계).

[0160] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25℃에서 1.0C rate의 전류로 전압이 4.3V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.3V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.75V에 이를 때까지 1.0C의 정전류로 방전하는 사이클을 100회 반복하였다.

[0161] 상기 충방전 실험 결과를 하기 표 3 나타내었다. 초기방전용량은 첫번째사이클에서의 방전용량이며 용량유지율은 하기 수학적 식 2로 표시된다.

[0162] <수학적 식 2>

[0163] 용량 유지율[%]=[100th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100

표 3

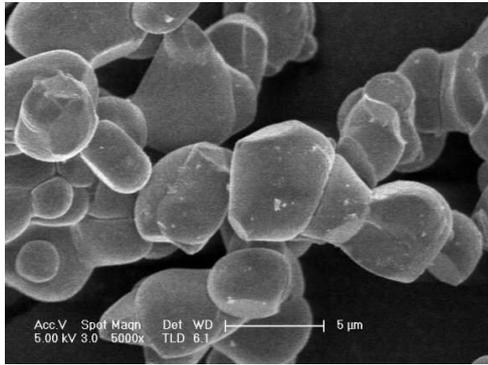
[0164]

	1 th 사이클에서 방전용량 [mAh]	100 th 사이클에서 용량유지율 [%]
비교예 1	1335	93
실시예 2	1420	95
실시예 3	1448	96
실시예 4	1485	95
비교예 2	1341	93
비교예 3	1375	91
비교예 4	1393	93
비교예 5	1339	93
비교예 6	1337	89

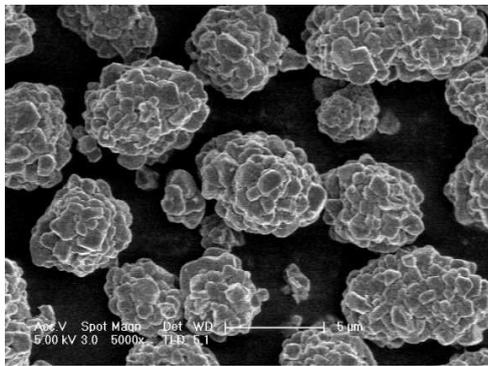
[0165] 상기 표 3에서 보여지는 바와 같이 실시예 1~3의 리튬전지는 비교예 1~6의 리튬전지에 비하여 방전용량 및 수명 특성이 향상되었다.

도면

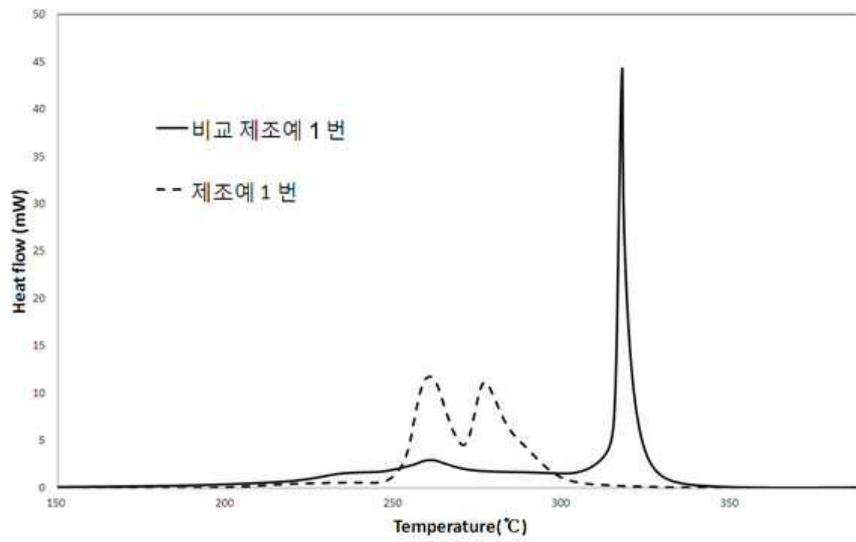
도면1



도면2



도면3



도면4

