



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0136751
(43) 공개일자 2022년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2022.01)
C01G 53/42 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0042809

(22) 출원일자 2021년04월01일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

카필로 안드레이

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

문중석

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

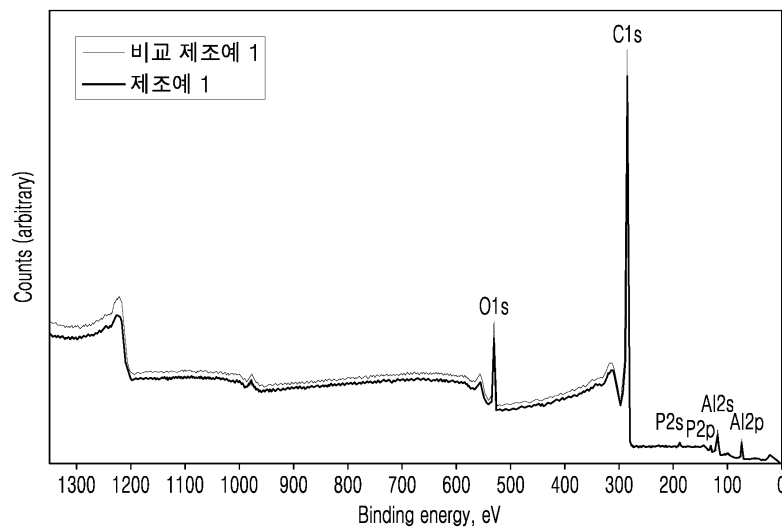
전체 청구항 수 : 총 19 항

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

(57) 요약

리튬전이금속산화물을 포함하는 코어(core); 및 상기 코어의 표면을 따라 배치되는 셸(shell);을 포함하며, 상기 셸이 화학식 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a 가 1, 2, 또는 3 이면, b 는 정수가 아님)로 표시되는 1종 이상의 제1 금속산화물; 탄소계 재료; 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하며, 상기 제1 금속산화물이 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속인, 복합양극활물질, 이를 포함하는 양극과 리튬전지 및 복합양극활물질 제조방법이 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

C01P 2004/80 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

손인혁

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김규성

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

마상국

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

조성님

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬전이금속산화물을 포함하는 코어(core); 및

상기 코어의 표면을 따라 배치되는 셸(shell);을 포함하며,

상기 셸이 화학식 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a 가 1, 2, 또는 3 이면, b 는 정수가 아님)로 표시되는 1종 이상의 제1 금속산화물; 탄소계 재료; 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하며,

상기 제1 금속산화물이 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속인, 복합양극활물질.

청구항 2

제1 항에 있어서, 상기 셸이 포함하는 도핑된 인(P) 원소의 함량이 셸의 전체 원자 수에 대하여 0 초과 내지 5at% 인, 복합양극활물질.

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 셸이 포함하는 제1 금속의 함량이 셸의 전체 원자 수에 대하여 0 초과 내지 10at% 이며, 상기 셸이 포함하는 산소 함량이 셸의 전체 원자 수에 대하여 0 초과 내지 10at% 인, 복합양극활물질.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 셸이 포함하는 탄소 함량이 셸의 전체 원자 수에 대하여 80 내지 99at%인, 복합양극활물질.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 제1 금속산화물이 포함하는 금속이 Al, Nb, Mg, Sc, Ti, Zr, V, W, Mn, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Zn, Sb, 및 Se 중에서 선택된 하나 이상의 금속인, 복합양극활물질.

청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 제1 금속산화물이 Al_2O_3 ($0 < z < 3$), NbO_x ($0 < x < 2.5$), MgO_x ($0 < x < 1$), Sc_2O_3 ($0 < z < 3$), TiO_y ($0 < y < 2$), ZrO_y ($0 < y < 2$), V_2O_5 ($0 < z < 3$), WO_3 ($0 < y < 2$), MnO_x ($0 < y < 2$), Fe_2O_3 ($0 < z < 3$), Co_3O_4 ($0 < w < 4$), PdO_x ($0 < x < 1$), CuO_x ($0 < x < 1$), AgO_x ($0 < x < 1$), ZnO_x ($0 < x < 1$), Sb_2O_3 ($0 < z < 3$), 및 SeO_y ($0 < y < 2$) 중에서 선택되는 하나 이상인, 복합양극활물질.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 셸이 화학식 M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a 가 1, 2, 또는 3 이면, c 는 정수임)로 표시되는 제2 금속산화물을 더 포함하며,

상기 제2 금속산화물이 상기 제1 금속산화물과 동일한 금속을 포함하며,

상기 제2 금속산화물의 a 와 c 의 비율인 c/a 가 상기 제1 금속산화물의 a 와 b 의 비율인 b/a 에 비하여 더 큰 값을 가지는, 복합양극활물질.

청구항 8

제7 항에 있어서, 상기 제2 금속산화물이 Al_2O_3 , NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 , MgO , Sc_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_3 , WO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , PdO , CuO , AgO , ZnO , Sb_2O_3 , 및 SeO_2 중에서 선택되며,

상기 제1 금속산화물이 상기 제2 금속산화물의 환원 생성물인, 복합양극활물질.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 셀의 두께가 1 nm 내지 5um 인, 복합양극활물질.

청구항 10

제1 항에 있어서, 상기 탄소계 재료는 그래핀인 복합양극활물질.

청구항 11

제1 항에 있어서, 상기 셀이 상기 제1 금속산화물과 탄소계 재료와 도핑된 인(P) 원소를 포함하는 복합체 및 상기 복합체의 밀링(milling) 결과물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하며,

상기 복합체 및 상기 복합체의 밀링 결과물 중에서 선택된 하나 이상의 함량이 복합양극활물질 전체 중량의 3wt% 이하인, 복합양극활물질.

청구항 12

제11 항에 있어서, 상기 탄소계 재료는 분지된 구조(branched structure)를 가지며, 상기 금속산화물이 상기 분지된 구조 내에 분포되며,

상기 분지된 구조는 서로 접촉하는 복수의 탄소계 재료 입자를 포함하는, 복합양극활물질.

청구항 13

제11 항에 있어서, 상기 탄소계 재료는 구형 구조(spherical structure), 상기 구형 구조가 연결된 나선형 구조(spiral structure), 및 상기 구형 구조가 응집된 클러스터 구조(cluster structure) 중에서 선택된 하나 이상의 구조를 가지며,

상기 제1 금속산화물은 상기 구형 구조 내에 분포되며, 상기 구형 구조의 크기가 50nm 내지 300 nm이며, 상기 나선형 구조의 크기가 500nm 내지 100um이며, 상기 클러스터 구조의 크기가 0.5mm 내지 10cm이며,

상기 복합체는 구면체-볼 구조체(faceted-ball structure) 또는 평면 구조체(planar structure)이며, 상기 구조체 내부 또는 표면에 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상이 분포되며,

상기 탄소계 재료는 제1 금속산화물에서 10nm 이하의 거리만큼 연장되고, 적어도 1 내지 20개의 탄소계 재료층을 포함하고 상기 탄소계 재료의 총두께는 0.6 내지 12nm인, 복합양극활물질.

청구항 14

제1 항에 있어서, 상기 리튬전이금속산화물이 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 복합양극활물질:

<화학식 1>



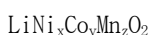
상기 화학식 1에서,

$1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.8 \leq x < 1$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$, 및 $x+y+z=1$ 이고,

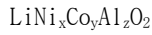
M은 망간(Mn), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이며,

<화학식 2>

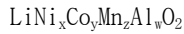


<화학식 3>



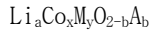
상기 화학식 2 내지 3에서, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$ 및 $x+y+z=1$ 이며,

<화학식 4>



상기 화학식 4에서, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$, $0 < w \leq 0.2$, 및 $x+y+z+w=1$ 이며,

<화학식 5>



상기 화학식 5에서,

$1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.9 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.1$, 및 $x+y=1$ 이고,

M은 망간(Mn), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al) 및 보론(B)으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이다.

청구항 15

제1 항 내지 제14 항 중 어느 한 항에 따른 복합양극활물질을 포함하는 양극.

청구항 16

제15 항의 양극; 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 리튬 전지.

청구항 17

리튬전이금속산화물을 제공하는 단계;

복합체를 제공하는 단계; 및

상기 리튬전이금속산화물과 복합체를 기계적으로 밀링하는 단계;를 포함하며,

상기 복합체가 화학식 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a가 1, 2, 또는 3 이면, b는 정수가 아님)로 표시되는 1종 이상의 제1 금속산화물; 탄소계 재료; 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하며,

상기 제1 금속산화물이 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속인, 복합양극활물질 제조방법.

청구항 18

제17 항에 있어서, 상기 복합체를 제공하는 단계가,

M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a가 1, 2, 또는 3 이면, c는 정수임)로 표시되는 1종 이상의 제2 금속산화물에 탄소 공급원 기체로 이루어진 반응 가스를 공급하고 열처리하여 미도핑(undoped) 복합체를 제공하는 단계; 및

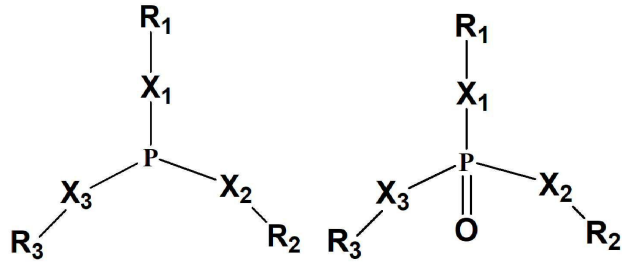
미도핑 복합체와 인(P) 함유 화합물을 혼합하고 열처리하여 복합체를 준비하는 단계를 포함하며,

상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속인, 복합양극활물질 제조방법.

청구항 19

제18 항에 있어서, 상기 인(P) 함유 화합물이 하기 화학식 6 내지 7로 표시되는 화합물인, 복합양극활물질 제조방법:

<화학식 6> <화학식 7>



상기 식들에서,

X_1 , X_2 및 X_3 가 서로 독립적으로 공유 결합, O, S 또는 NR_4 이며,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 시아노알킬기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 또는 $-Si(R_5)(R_6)(R_7)$ 이며,

R_5 , R_6 및 R_7 이 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합양극활물질, 이를 채용한 양극과 리튬전지 및 그 제조 방법에 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 리튬 전지를 구현하기 위하여 고용량을 가지는 양극활물질이 검토되고 있다.

[0004] 종래의 니켈계 양극활물질은 부반응에 의하여 수명특성이 저하되고 열안정성도 부진하였다.

[0005] 따라서, 니켈계 양극활물질을 포함하면서 전지 성능의 열화를 방지할 수 있는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한 측면은 복합양극활물질의 부반응을 억제하고 전극반응의 가역성을 향상시켜 리튬 성능의 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 리튬 전지를 제공하는 것이다.

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

과제의 해결 수단

[0010] 한 측면에 따라

[0011] 리튬전이금속산화물을 포함하는 코어(core); 및

[0012] 상기 코어의 표면을 따라 배치되는 셸(shell);을 포함하며,

[0013] 상기 셸이 화학식 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a 가 1, 2, 또는 3 이면, b 는 정수가 아님)로 표시되는 1종 이상의 제1

금속산화물; 탄소계 재료; 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하며,

- [0014] 상기 제1 금속산화물이 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속인, 복합양극활물질이 제공된다.
- [0015] 다른 한 측면에 따라
- [0016] 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극이 제공된다.
- [0017] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0018] 상기 양극을 포함하는 리튬전지가 제공된다.
- [0019] 또 다른 한 측면에 따라
- [0020] 리튬전이금속산화물을 제공하는 단계;
- [0021] 복합체를 제공하는 단계; 및
- [0022] 상기 리튬전이금속산화물과 복합체를 기계적으로 밀링하는 단계;를 포함하며,
- [0023] 상기 복합체가 화학식 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a 가 1, 2, 또는 3 이면, b 는 정수가 아님)로 표시되는 1종 이상의 제1 금속산화물; 탄소계 재료; 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하며,
- [0024] 상기 제1 금속산화물이 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속인, 복합양극활물질 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0025] 한 측면에 따르면 복합양극활물질이, 제1 금속산화물과 탄소계 재료와 도핑된 인(P) 원소를 포함하는 셀을 구비함에 의하여 리튬전지의 고온 사이클 특성이 향상되고 내부 저항의 증가가 억제된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 비교 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체 및 제조예 1에서 제조된 인(P) 원소 도핑된 복합체의 XPS 스펙트럼이다.

도 2는 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

- [0027] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0028] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다.

- [0029] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체

를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0030] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합양극활물질, 이를 포함하는 양극과 리튬전지 및 그 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0031] 복합양극활물질은, 리튬전이금속산화물을 포함하는 코어(core); 및 상기 코어의 표면을 따라 배치되는 셸(shell);을 포함하며, 상기 셸이 화학식 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a 가 1, 2, 또는 3 이면, b 는 정수가 아님)로 표시되는 1종 이상의 제1 금속산화물; 탄소계 재료; 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하며, 상기 제1 금속산화물이 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속이다.

[0032] 이하에서 일구현예에 따른 복합양극활물질이 우수한 효과를 제공하는 이론적인 근거에 대하여 설명하나 이는 본 창의적 사상에 대한 이해를 돕기 위한 것으로서 어떠한 방식으로든 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다.

[0033] 복합양극활물질의 코어 상에 제1 금속산화물과 탄소계 재료와 인(P) 원소를 포함하는 셸이 배치된다. 셸이 포함하는 인(P) 원소는 셸에 도핑된 인(P) 원소이다. 셸에 도핑된 인(P) 원소는 셸이 포함하는 탄소계 재료 및/또는 제1 금속산화물과 화학 결합을 형성한다. 셸에 도핑된 인(P) 원소는 복합양극활물질 주변에 물리적으로 배치되는 인(P) 원소와 구별된다. 셸에 도핑된 인(P) 원소는 예를 들어, 복합양극활물질과 인(P) 함유 화합물 또는 이를 포함하는 조성물(예를 들어, 바인더, 도전제, 전해액 등)의 혼합에 의하여 복합양극활물질 주변에 배치되는 인(P) 원소와 구별된다. 인(P) 원자는 탄소(C) 원자에 비하여 원자 반경이 더 크고 전기음성도가 더 낮다. 따라서, 탄소계 재료인 탄소계 재료를 주성분으로 포함하는 셸에서, 탄소계 재료의 구조적 결합 및 이에 의한 전하 캐리어 밀도의 불균일성을 보완해 줄 수 있다. 예를 들어, 셸 내에 인(P) 원소가 포함됨에 의하여 예를 들어 탄소계 재료의 파이 전자 시스템(π -electron system)에 인(P) 원소의 전자가 추가됨에 전하 캐리어(charge carrier)의 밀도가 증가되고 전하 캐리어 밀도의 불균일성도 완화될 수 있다. 따라서, 셸이 도핑된 인(P) 원소를 포함함에 의하여 복합양극활물질 표면에서 전극 반응의 가역성이 증가하고 전극의 내부 저항이 감소됨에 의하여 이러한 복합양극활물질을 포함하는 전지의 사이클 특성이 향상될 수 있다.

[0034] 종래의 탄소계 재료는 쉽게 응집됨에 의하여 코어 상에 균일한 코팅이 어렵다. 이에 반해, 복합양극활물질은 탄소계 재료 매트릭스에 배치된 복수의 제1 금속산화물을 포함하는 복합체를 사용함에 의하여, 탄소계 재료의 응집을 방지하면서 코어 상에 균일한 셸이 배치된다. 따라서, 코어와 전해액의 접촉을 효과적으로 차단함에 의하여 코어와 전해질의 접촉에 의한 부반응을 방지한다. 또한, 전해액에 의한 양이온 믹싱(cation mixing)이 억제됨에 의하여 저항층의 생성이 억제된다. 또한, 전이금속 이온의 용출도 억제된다. 상기 탄소계 재료는 예를 들어 결정성 탄소계 재료일 수 있다. 탄소계 재료는 예를 들어 탄소계 나노구조체일 수 있다. 탄소계 재료는 예를 들어 탄소계 2차원 나노구조체일 수 있다. 탄소계 재료는 일 예로, 그래핀일 수 있다. 이 경우, 그래핀 및/또는 이의 매트릭스를 포함하는 셸(shell)은 유연성을 가지므로 충방전시 복합양극활물질의 부피 변화를 용이하게 수용함에 의하여 복합양극활물질 내부의 크랙(crack) 발생이 억제된다. 탄소계 재료는 높은 전자전도성을 가지므로, 복합양극활물질과 전해액 사이의 계면 저항이 감소한다. 따라서, 탄소계 재료를 포함하는 셸(shell)이 도입됨에도 불구하고 리튬전지의 내부 저항이 유지되거나 감소된다.

[0035] 복합양극활물질의 셸이 포함하는 탄소계 재료는 그래핀 매트릭스에서 유래하므로, 흑연계 재료에서 유래한 종래의 탄소계 재료에 비하여 상대적으로 밀도가 낮으며, 기공율이 높다. 복합양극활물질의 셸이 포함하는 탄소계 재료의 d002 면간 거리(interplanar distance)는 예를 들어 3.38 Å 이상, 3.40 Å 이상, 3.45 Å 이상, 3.50 Å 이상, 3.60 Å 이상, 3.80 Å 이상, 또는 4.00 Å 이상일 수 있다. 복합양극활물질의 셸이 포함하는 탄소계 재료의 d002 면간 거리(interplanar distance)는 예를 들어 3.38 내지 4.0 Å, 3.38 내지 3.8 Å, 3.38 내지 3.6 Å, 3.38 내지 3.5 Å, 또는 3.38 내지 3.45 Å일 수 있다. 이에 반해, 흑연계 재료에서 유래한 종래의 탄소계 재료의 d002 면간 거리는 예를 들어 3.38 Å 이하, 또는 3.35 내지 3.38 Å 일 수 있다.

[0036] 제1 금속산화물은 내전압성을 가지므로 고전압에서의 충방전 시에 코어가 포함하는 리튬전이금속산화물의 열화를 방지할 수 있다. 셸은 예를 들어 1종의 제1 금속산화물 또는 2종 이상의 서로 다른 제1 금속산화물을 포함

할 수 있다.

- [0037] 결과적으로, 상술한 복합양극활물질을 포함하는 리튬전지의 내부 저항 증가가 억제되며, 고온 및 고전압 사이클 특성이 향상된다.
- [0038] 복합양극활물질에서, 예를 들어, 셀의 함량은 상기 복합양극활물질 전체 중량의 0.5wt% 내지 3wt%, 0.5wt% 내지 2.5wt%, 0.5wt% 내지 2wt%, 또는 0.5wt% 내지 1.5wt%이다. 또한, 제1금속산화물의 함량은 예를 들어 복합양극활물질 전체 중량의 0.3wt% 내지 1.8wt%, 0.3wt% 내지 1.5wt%, 0.3wt% 내지 1.2wt%, 또는 0.3wt% 내지 0.9wt% 일 수 있다. 복합양극활물질이 이러한 함량 범위의 셀 및 제1 금속산화물을 각각 포함함에 의하여 리튬전지의 사이클 특성이 더욱 향상된다.
- [0039] 셀이 포함하는 도핑된 인(P) 원소의 함량은 예를 들어 셀의 전체 원자 수에 대하여 0 초과 내지 5at%, 0.01 내지 4at%, 0.1 내지 3at%, 0.1 내지 2at%, 0.1 내지 1.5at%, 또는 0.3 내지 1at%일 수 있다. 셀이 이러한 함량 범위를 가지는 인(P) 원소로 도핑됨에 의하여 복합양극활물질을 포함하는 리튬전지의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다. 셀이 포함하는 도핑된 인(P) 원소의 함량은 예를 들어 복합양극활물질 표면에 대한 XPS 스펙트럼을 측정하여 얻어지는 피크로부터 구할 수 있다.
- [0040] 셀이 포함하는 제1 금속의 함량은 예를 들어 셀의 전체 원자 수에 대하여 0 초과 내지 10at%, 0.1 내지 9.5at%, 1 내지 9at%, 2 내지 9at%, 3 내지 9at%, 3 내지 8at%, 또는 4 내지 8at%일 수 있다. 셀이 이러한 함량 범위를 가지는 제1 금속을 포함함에 의하여 복합양극활물질을 포함하는 리튬전지의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다. 셀이 포함하는 제1 금속 원소의 함량은 예를 들어 복합양극활물질 표면에 대한 XPS 스펙트럼을 측정하여 얻어지는 피크로부터 구할 수 있다.
- [0041] 셀이 포함하는 탄소의 함량은 예를 들어 셀의 전체 원자 수에 대하여 80 내지 99at%, 80 내지 95at%, 80 내지 93at%, 80 내지 91at%, 또는 83 내지 90at%일 수 있다. 셀이 이러한 함량 범위를 가지는 탄소를 포함함에 의하여 복합양극활물질을 포함하는 리튬전지의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다. 셀이 포함하는 탄소의 함량은 예를 들어 복합양극활물질 표면에 대한 XPS 스펙트럼을 측정하여 얻어지는 피크로부터 구할 수 있다.
- [0042] 제1 금속산화물이 포함하는 금속은 예를 들어, Al, Nb, Mg, Sc, Ti, Zr, V, W, Mn, Fe, Co, Pd, Cu, Ag, Zn, Sb, 및 Se 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 제1 금속산화물은 예를 들어 Al_2O_z ($0 < z < 3$), NbO_x ($0 < x < 2.5$), MgO_x ($0 < x < 1$), Sc_2O_z ($0 < z < 3$), TiO_y ($0 < y < 2$), ZrO_y ($0 < y < 2$), V_2O_z ($0 < z < 3$), WO_y ($0 < y < 2$), MnO_y ($0 < y < 2$), Fe_2O_z ($0 < z < 3$), Co_3O_w ($0 < w < 4$), PdO_x ($0 < x < 1$), CuO_x ($0 < x < 1$), AgO_x ($0 < x < 1$), ZnO_x ($0 < x < 1$), Sb_2O_z ($0 < z < 3$), 및 SeO_y ($0 < y < 2$) 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 탄소계 재료 매트릭스 내에 이러한 제1 금속산화물이 배치됨에 의하여 코어 상에 배치된 셀의 균일성이 향상되고, 복합양극활물질의 내전압성이 더욱 향상된다. 예를 들어, 셀은 제1 금속산화물로서 Al_2O_x ($0 < x < 3$)를 포함한다.
- [0043] 셀은 화학식 M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a가 1, 2, 또는 3이면, c는 정수임)로 표시되는 1종 이상의 제2 금속산화물을 더 포함할 수 있다. 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속이다. 예를 들어, 제2 금속산화물은 상기 제1 금속산화물과 동일한 금속을 포함하며, 제2 금속산화물의 a와 c의 비율인 c/a가 상기 제1 금속산화물의 a와 b의 비율인 b/a에 비하여 더 큰 값을 가진다. 예를 들어, $c/a > b/a$ 이다. 제2 금속산화물은 예를 들어 Al_2O_3 , NbO, NbO_2 , Nb_2O_5 , MgO, Sc_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_3 , WO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , PdO, CuO, AgO, ZnO, Sb_2O_3 , 및 SeO_2 중에서 선택된다. 제1 금속산화물은 제2 금속산화물의 환원 생성물이다. 제2 금속산화물의 일부 또는 전부가 환원됨에 의하여 제1 금속산화물이 얻어진다. 따라서, 제1 금속산화물은 제2 금속산화물에 비하여 산소 함량이 낮고, 금속의 산화수가 더 높다. 예를 들어, 셀은 제1 금속산화물인 Al_2O_x ($0 < x < 3$) 및 제2 금속산화물인 Al_2O_3 를 포함한다.
- [0044] 복합양극활물질에서 예를 들어 셀이 포함하는 탄소계 재료와 코어가 포함하는 리튬전이금속산화물의 전이금속이 화학 결합을 통하여 화학적으로 결합된다(bound). 셀이 포함하는 탄소계 재료의 탄소 원자(C)와 상기 리튬전이금속산화물의 전이금속(Me)은 예를 들어 산소 원자를 매개로 C-O-Me 결합(예를 들어, C-O-Ni 결합, 또는 C-O-Co 결합)을 통하여 화학적으로 결합된다(bound). 셀이 포함하는 탄소계 재료와 코어가 포함하는 리튬전이금속산화물이 화학 결합을 통하여 화학적으로 결합됨에 의하여 코어와 셀이 복합화된다. 따라서, 탄소계 재료와 리튬전이금속산화물의 단순한 물리적 혼합물과 구별된다.
- [0045] 또한, 셀이 포함하는 제1 금속산화물과 탄소계 재료도 화학 결합을 통하여 화학적으로 결합된다(bound). 여기

서, 화학결합은 예를 들어 공유결합 또는 이온결합이다. 공유결합은 예를 들어 에스테르기, 에테르기, 카르보닐기, 아미드기, 카보네이트 무수물기 및 산무수물기 중 적어도 하나를 포함하는 결합이다. 이온결합은 예를 들어 카르복실산 이온, 암모늄 이온, 아실 양이온기 등을 포함하는 결합이다.

[0046] 셀의 두께는 예를 들어 1 nm 내지 5 μm , 1 nm 내지 1 μm , 1 nm 내지 500 nm, 1 nm 내지 200 nm, 1 nm 내지 100 nm, 1 nm 내지 90 nm, 1 nm 내지 80 nm, 1 nm 내지 70 nm, 1 nm 내지 60 nm, 1 nm 내지 50 nm, 1 nm 내지 40 nm, 1 nm 내지 30 nm, 1 nm 내지 20 nm이다. 셀이 이러한 범위의 두께를 가짐에 의하여 복합양극활물질을 포함하는 리튬전지의 내부 저항 증가가 억제된다.

[0047] 복합양극활물질에서 예를 들어 코어 상에 도핑되는 제3 금속 또는 상기 코어 상에 코팅되는 제3 금속산화물을 더 포함할 수 있다. 그리고, 도핑된 제3 금속 또는 코팅된 제3 금속산화물 상에 상기 셀이 배치될 수 있다. 예를 들어, 코어가 포함하는 리튬전이금속산화물의 표면에 제3 금속이 도핑되거나 리튬전이금속산화물의 표면 상에 제3 금속산화물이 코팅된 후, 상기 제3 금속 및/또는 제3 금속산화물 상에 셀에 배치될 수 있다. 예를 들어, 복합양극활물질은 코어; 상기 코어 상에 배치되는 중간층; 및 상기 중간층 상에 배치되는 셀을 포함하며, 상기 중간층이 제3 금속 또는 제3 금속산화물을 포함할 수 있다. 제3 금속은 Al, Zr, W, 및 Co 중에서 선택되는 하나 이상의 금속이며, 제3 금속산화물은 Al_2O_3 , $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$, WO_2 , CoO, Co_2O_3 , Co_3O_4 등일 수 있다.

[0048] 복합양극활물질이 포함하는 셀은, 예를 들어 제1 금속산화물, 탄소계 재료 예를 들어 그래핀 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하는 복합체 및 상기 복합체의 밀링(milling) 결과물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하며, 제1 금속산화물이 탄소계 재료의 매트릭스 예를 들어 그래핀 매트릭스 내에 배치된다. 셀은, 예를 들어, 제1 금속산화물, 탄소계 재료 예를 들어 그래핀 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하는 복합체로부터 제조된다. 복합체는 제1 금속산화물 외에 제2 금속산화물을 더 포함할 수 있다. 복합체는 예를 들어 2종 이상의 제1 금속산화물을 포함할 수 있다. 복합체는 예를 들어 2종 이상의 제1 금속산화물 및 2종 이상의 제2 금속산화물을 포함할 수 있다.

[0049] 복합체가 포함하는 도핑된 인(P) 원소의 함량은 예를 들어 복합체의 전체 원자 수에 대하여 0 초과 내지 5at%, 0.01 내지 4at%, 0.1 내지 3at%, 0.1 내지 2at%, 0.1 내지 1.5at%, 또는 0.3 내지 1at%일 수 있다. 복합체가 이러한 함량 범위를 가지는 인(P) 원소로 도핑됨에 의하여 복합체 및/또는 이의 밀링 결과물을 포함하는 셀을 가지는 복합양극활물질을 채용한 리튬전지의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다. 복합체가 포함하는 도핑된 인(P) 원소의 함량은 예를 들어 복합체 표면 또는 복합체가 코팅된 복합양극활물질 표면에 대한 XPS 스펙트럼을 측정하여 얻어지는 피크로부터 구할 수 있다.

[0050] 복합양극활물질이 포함하는 복합체 및 이의 밀링 결과물 중 하나 이상의 함량은 복합양극활물질 전체 중량의 3wt% 이하, 2wt% 이하, 1wt% 이하, 0.5wt% 이하, 0.2wt% 이하일 수 있다. 복합체 및 이의 밀링 결과물 중 하나 이상의 함량은 복합양극활물질 전체 중량의 0.01wt% 내지 3wt%, 0.01wt% 내지 1wt%, 0.01wt% 내지 0.7wt%, 0.01wt% 내지 0.5wt%, 0.01wt% 내지 0.2wt%, 0.01wt% 내지 0.1wt%, 또는 0.03wt% 내지 0.07wt%일 수 있다. 복합양극활물질이 이러한 범위의 복합체 및 이의 밀링 결과물 중 하나 이상을 포함함에 의하여 복합양극활물질을 포함하는 리튬전지의 사이클 특성이 더욱 향상된다.

[0051] 복합체가 포함하는 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 평균입경은 1 nm 내지 1 μm , 1 nm 내지 500 nm, 1 nm 내지 200 nm, 1 nm 내지 100 nm, 1 nm 내지 70 nm, 1 nm 내지 50 nm, 1 nm 내지 30 nm, 3 nm 내지 30 nm, 3 nm 내지 25 nm, 5 nm 내지 25 nm, 5 nm 내지 20 nm, 또는 7 nm 내지 20 nm일 수 있다. 제1 금속산화물 및/또는 제2 금속산화물이 이러한 나노 범위의 입경을 가짐에 의하여 복합체의 탄소계 재료 매트릭스 내에 보다 균일하게 분포될 수 있다. 따라서, 이러한 복합체가 응집 없이 코어 상에 균일하게 코팅되어 셀을 형성할 수 있다. 또한, 제1 금속산화물 및/또는 제2 금속산화물이 이러한 범위의 입경을 가짐에 의하여 코어 상에 보다 균일하게 배치될 수 있다. 따라서, 코어 상에 제1 금속산화물 및/또는 제2 금속산화물이 균일하게 배치됨에 의하여 내전압 특성을 보다 효과적으로 발휘할 수 있다.

[0052] 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물의 평균 입경은 예를 들어 레이저 회절 방식이나 동적 광산란 방식의 측정 장치를 사용하여 측정한다. 평균 입경은 예를 들어 레이저 산란 입도 분포계(예를 들어, 호리바사 LA-920)를 이용하여 측정하고, 부피 환산에서의 소입자 측에서부터 50% 누적되었을 때의 메디안 입자경(D50)의 값이다.

[0053] 복합체가 포함하는 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 균일도 편차가 3% 이하, 2% 이하, 또는 1% 이하일 수 있다. 균일도는 예를 들어 XPS에 의하여 구할 수 있다. 따라서, 복합체 내에서 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상이 3% 이하, 2% 이하, 또는 1% 이하의 편차를 가지며 균일하게 분포될 수 있다.

- [0054] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 분지된 구조(branched structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물이 탄소계 재료의 분지된 구조 내에 분포될 수 있다. 탄소계 재료의 분지된 구조는 예를 들어 서로 접촉하는 복수의 탄소계 재료 입자를 포함한다. 탄소계 재료가 분지된 구조를 가짐에 의하여 다양한 전도성 경로를 제공할 수 있다.
- [0055] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 그래핀일 수 있다. 상기 그래핀은 예를 들어 분지된 구조(branched structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물이 그래핀의 분지된 구조 내에 분포될 수 있다. 그래핀의 분지된 구조는 예를 들어 서로 접촉하는 복수의 그래핀 입자를 포함한다. 그래핀이 분지된 구조를 가짐에 의하여 다양한 전도성 경로를 제공할 수 있다.
- [0056] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 구형 구조(spherical structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물은 상기 구형 구조 내에 분포될 수 있다. 탄소계 재료의 구형 구조의 크기가 50nm 내지 300 nm일 수 있다. 구형 구조를 가지는 탄소계 재료가 복수 개일 수 있다. 탄소계 재료가 구형 구조를 가짐에 의하여 복합체가 견고한 구조를 가질 수 있다.
- [0057] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 그래핀일 수 있다. 상기 그래핀은 예를 들어 구형 구조(spherical structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물은 상기 구형 구조 내에 분포될 수 있다. 그래핀의 구형 구조의 크기가 50nm 내지 300 nm일 수 있다. 구형 구조를 가지는 그래핀이 복수 개일 수 있다. 그래핀이 구형 구조를 가짐에 의하여 복합체가 견고한 구조를 가질 수 있다.
- [0058] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 복수의 구형 구조(spherical structure)가 연결된 나선형 구조(spiral structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물은 상기 나선형 구조의 구형 구조 내에 분포될 수 있다. 탄소계 재료의 나선형 구조의 크기가 500nm 내지 100 μ m일 수 있다. 탄소계 재료가 나선형 구조를 가짐에 의하여 복합체가 견고한 구조를 가질 수 있다.
- [0059] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 그래핀일 수 있다. 상기 그래핀은 예를 들어 복수의 구형 구조(spherical structure)가 연결된 나선형 구조(spiral structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물은 상기 나선형 구조의 구형 구조 내에 분포될 수 있다. 그래핀의 나선형 구조의 크기가 500nm 내지 100 μ m일 수 있다. 그래핀이 나선형 구조를 가짐에 의하여 복합체가 견고한 구조를 가질 수 있다.
- [0060] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 복수의 구형 구조(spherical structure)가 응집된 클러스터 구조(cluster structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물은 상기 클러스터 구조의 구형 구조 내에 분포될 수 있다. 탄소계 재료의 클러스터 구조의 크기가 0.5 mm 내지 10 cm일 수 있다. 탄소계 재료가 클러스터 구조를 가짐에 의하여 복합체가 견고한 구조를 가질 수 있다.
- [0061] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 그래핀일 수 있다. 상기 그래핀은 예를 들어 복수의 구형 구조(spherical structure)가 응집된 클러스터 구조(cluster structure)를 가지며, 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상의 금속산화물은 상기 클러스터 구조의 구형 구조 내에 분포될 수 있다. 그래핀의 클러스터 구조의 크기가 0.5 mm 내지 10 cm일 수 있다. 그래핀이 클러스터 구조를 가짐에 의하여 복합체가 견고한 구조를 가질 수 있다.
- [0062] 복합체는 예를 들어 구겨진 다면체-볼 구조체(faceted-ball structure)이며, 구조체 내부 또는 표면에 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상이 분포될 수 있다. 복합체가 이러한 다면체-볼 구조체임에 의하여 복합체가 코어의 불규칙적인 표면요철에 상응하여 용이하게 피복될 수 있다.
- [0063] 복합체는 예를 들어 평면 구조체(planar structure)이며, 구조체 내부 또는 표면에 제1 금속산화물 및 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상이 분포될 수 있다. 복합체가 이러한 2차원 평면 구조체임에 의하여 복합체가 코어의 불규칙적인 표면요철에 상응하여 용이하게 피복될 수 있다.
- [0064] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 제1 금속산화물에서 10nm 이하의 거리만큼 연장되고, 적어도 1 내지 20개의 탄소계 재료층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 복수의 탄소계 재료층이 적층됨에 의하여 제1 금속산화물 상에 12nm 이하의 총 두께를 가지는 탄소계 재료가 배치될 수 있다. 예를 들어, 탄소계 재료의 총 두께는 0.6 내지 12nm일 수 있다.
- [0065] 복합체가 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 그래핀일 수 있다. 상기 그래핀은 제1 금속산화물에서 10nm 이하의 거리만큼 연장되고, 적어도 1 내지 20개의 그래핀층을 포함할 수 있다. 예를 들어, 복수의 그래핀층이 적층

됨에 의하여 제1 금속산화물 상에 12nm 이하의 총 두께를 가지는 그래핀이 배치될 수 있다. 예를 들어, 그래핀의 총 두께는 0.6 내지 12nm일 수 있다.

[0066] 복합양극활물질이 포함하는 코어는 예를 들어 하기 화학식 1로 표시되는 리튬전이금속산화물을 포함한다:

[0067] <화학식 1>

[0068] $\text{Li}_a\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-b}\text{A}_b$

[0069] 상기 화학식 1에서,

[0070] $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.9 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.1$, 및 $x+y=1$ 이고,

[0071] M은 망간(Mn), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 보론(B) 또는 이들의 조합이고, A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이다

[0072] 복합양극활물질이 포함하는 코어는 예를 들어 하기 화학식 2 내지 4으로 표시되는 리튬전이금속산화물을 포함한다:

[0073] <화학식 2>

[0074] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$

[0075] <화학식 3>

[0076] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$

[0077] 상기 화학식 2 내지 3에서, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$ 및 $x+y+z=1$ 이다.

[0078] <화학식 4>

[0079] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_v\text{Al}_w\text{O}_2$

[0080] 상기 화학식 4에서, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 < y \leq 0.2$, $0 < v \leq 0.2$, $0 < w \leq 0.2$, 및 $x+y+v+w=1$ 이다.

[0081] 화학식 1 내지 4의 리튬전이금속산화물은 전체 전이금속 몰수에 대하여 80mol% 이상, 85mol% 이상, 또는 90mol% 이상의 높은 니켈 함량을 가지면서도, 우수한 초기 용량, 상온 수명 특성 및 고온 수명 특성을 제공할 수 있다.

[0082] 예를 들어, 화학식 1 내지 4의 리튬전이금속산화물에서 니켈 함량은 전체 전이금속 몰수에 대하여 80mol% 내지 95mol%, 85mol% 내지 95mol%, 또는 90mol% 내지 95mol% 일 수 있다.

[0083] 복합양극활물질이 포함하는 코어는 예를 들어 하기 화학식 5 내지 6으로 표시되는 리튬전이금속산화물을 포함한다:

[0084] <화학식 5>

[0085] $\text{Li}_a\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-b}\text{A}_b$

[0086] 상기 화학식 5에서,

[0087] $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.9 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.1$, 및 $x+y=1$ 이고,

[0088] M은 망간(Mn), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 보론(B) 또는 이들의 조합이고, A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이다.

[0089] <화학식 6>

[0090] LiCoO_2

[0091] 다른 일구현예에 따른 양극은 상술한 복합양극활물질을 포함한다. 양극이 상술한 복합양극활물질을 포함함에 의하여 향상된 사이클 특성과 감소된 내부 저항을 제공한다.

[0092] 양극은 예를 들어 하기의 예시적인 방법으로 제조되나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않으며 요구되는 조건

에 따라 조절된다.

- [0093] 먼저, 상술한 복합양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비한다. 준비된 양극활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조한다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조한다.
- [0094] 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 사용되으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 도전제로 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [0095] 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 전술한 고분자들의 혼합물, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용되며, 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용되나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해기술 분야에서 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [0096] 양극활물질 조성물에 가소제 또는 기공 형성제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0097] 양극에 사용되는 복합양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상의 생략이 가능하다.
- [0098] 양극이 포함하는 바인더 함량은 양극활물질층 전체 중량의 0.1 내지 10wt% 또는 0.1 내지 5wt%일 수 있다. 양극이 포함하는 복합양극활물질 함량은 양극활물질층 전체 중량의 90wt% 내지 99wt% 또는 95wt% 내지 99wt%일 수 있다.
- [0099] 또한, 양극은 상술한 복합양극활물질 외에 다른 일반적인 양극활물질을 추가적으로 포함하는 것이 가능하다.
- [0100] 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); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (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, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 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.
- [0101] 상술한 화합물을 표현하는 화학식에서, 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.
- [0102] 상술한 화합물 표면에 코팅층이 부가된 화합물의 사용도 가능하며, 상술한 화합물과 코팅층이 부가된 화합물의

혼합물의 사용도 가능하다. 상술한 화합물의 표면에 부가되는 코팅층은 예를 들어 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함한다. 이러한 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질이다. 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물이다. 코팅층 형성 방법은 양극활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 범위 내에서 선택된다. 코팅 방법은 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등이다. 구체적인 코팅 방법은 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [0103] 또 다른 구현예에 따른 리튬전지는 상술한 복합양극활물질을 포함하는 양극을 채용한다.
- [0104] 리튬전지가 상술한 복합양극활물질을 포함하는 양극을 채용함에 의하여 향상된 사이클 특성과 열안정성을 제공한다.
- [0105] 리튬전지는 예를 들어 하기의 예시적인 방법으로 제조되나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않으며 요구되는 조건에 따라 조절된다.
- [0106] 먼저, 상술한 양극 제조방법에 따라 양극이 제조된다.
- [0107] 다음으로, 음극이 다음과 같이 제조된다. 음극은 예를 들어 복합양극활물질 대신에 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 양극과 실질적으로 동일한 방법으로 제조된다. 또한, 음극활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 양극에서와 실질적으로 동일한 것을 사용하는 것이 가능하다.
- [0108] 예를 들어, 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조한다. 다르게는, 제조된 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조한다.
- [0109] 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0110] 리튬과 합금가능한 금속은 예를 들어 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 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) 등이다. 원소 Y는 예를 들어 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 조합이다.
- [0111] 상기 전이금속 산화물은 예를 들어 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등이다.
- [0112] 비전이금속 산화물은 예를 들어 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등이다.
- [0113] 탄소계 재료는 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물이다. 결정질 탄소는 예를 들어 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연이다. 비정질 탄소는 예를 들어 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등이다.
- [0114] 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상의 생략이 가능하다.
- [0115] 음극이 포함하는 바인더 함량은 예를 들어 음극활물질층 전체 중량의 0.1 내지 10wt% 또는 0.1 내지 5wt%일 수 있다. 음극이 포함하는 도전제 함량은 예를 들어 음극활물질층 전체 중량의 0.1 내지 10wt% 또는 0.1 내지 5wt%일 수 있다. 음극이 포함하는 음극활물질 함량은 예를 들어 음극활물질층 전체 중량의 90wt% 내지 99wt% 또는 95wt% 내지 99wt%일 수 있다. 음극활물질이 리튬 금속일 경우 음극은 바인더 및 도전제를 포함하지 않을 수 있다.
- [0116] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다.
- [0117] 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 가능하다. 세퍼레이터는 예를 들어 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용된다. 세퍼레이터는 예를 들어, 유리

섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이다. 리튬이온전지에는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용된다.

- [0118] 세퍼레이터는 하기의 예시적인 방법으로 제조되나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않으며 요구되는 조건에 따라 조절된다.
- [0119] 먼저, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성된다. 다르게는, 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성된다.
- [0120] 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합제에 사용되는 고분자라면 모두 가능하다. 예를 들어, 비닐리덴폴루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴폴루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용된다.
- [0121] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0122] 전해질은 예를 들어 유기전해액이다. 유기전해액은 예를 들어 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조된다.
- [0123] 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 유기용매는 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.
- [0124] 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 리튬염은 예를 들어, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, LiC₄F₉SO₃, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(단 x, y는 1 내지 20의 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0125] 다르게는, 전해질은 고체전해질이다. 고체전해질은 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등이나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 고체전해질은 예를 들어 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성되거나 별도의 고체전해질 시트가 음극 상에 적층된다.
- [0126] 고체전해질은 예를 들어 산화물계 고체전해질 또는 황화물계 고체전해질이다.
- [0127] 고체전해질은 예를 들어 산화물계 고체전해질이다. 산화물계 고체전해질은 Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂ (0<x<2, 0≤y<3), BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT)(0≤x<1, 0≤y<1), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), HfO₂, SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, Na₂O, MgO, NiO, CaO, BaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, Li₃PO₄, Li_xTi_y(PO₄)₃(0<x<2, 0<y<3), Li_xAl_yTi₂(PO₄)₃ (0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂(0≤x≤1 0≤y≤1), Li_xLa_yTiO₃ (0<x<2, 0<y<3), Li₂O, LiOH, Li₂CO₃, LiAlO₂, Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂-GeO₂, Li_{3+x}La₃M₂O₁₂(M = Te, Nb, 또는 Zr, x는 1 내지 10의 정수)중에서 선택된 하나 이상이다. 고체전해질은 소결법에 의하여 제작된다. 예를 들어, 산화물계 고체전해질은 Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZO) 및 Li_{3+x}La₃Zr_{2-a}M_aO₁₂(M doped LLZO, M=Ga, W, Nb, Ta, 또는 Al, x는 1 내지 10의 정수) 중에서 선택된 가넷계(Garnet-type) 고체전해질이다.
- [0128] 황화물(sulfide)계 고체전해질은, 예컨대 황화 리튬, 황화 규소, 황화 인, 황화 붕소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 황화물계 고체전해질 입자는 Li₂S, P₂S₅, SiS₂, GeS₂, B₂S₃ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 황화물계 고체전해질 입자는 Li₂S 또는 P₂S₅일 수 있다. 황화물계 고체전해질 입자는 다른 무기 화합물에 비해 높은 리튬 이온 전도도를 갖는 것으로 알려져있다. 예를 들어, 황화물계 고체전해질은 Li₂S 및 P₂S₅를 포함한다. 황화물계 고체전해질을 구성하는 황화물 고체전해질 재료가 Li₂S-P₂S₅를 포함하는 경우, Li₂S 대 P₂S₅의 혼합 몰비는 예를 들면 약 50:50 내지 약 90:10의 범위일 수 있다. 또한, Li₃PO₄, 할로젠, 할로젠 화합물,

$\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-2x}\text{GeO}_4$ ("LISICON", $0 \leq x < 1$), $\text{Li}_{3+y}\text{PO}_4\text{-N}_x$ ("LIPON", $0 < x < 4$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ ("ThioLISICON"), $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ("LATP") 등을 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, SiS_2 , GeS_2 , B_2S_3 , 또는 이들의 조합의 무기 고체전해질에 첨가하여 제조된 무기 고체전해질이 황화물 고체전해질로서 사용될 수 있다. 황화물 고체전해질 재료의 비제한적인 예들은 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$; $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiX}$ (X=할로겐 원소); $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$; $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$; $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$; $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$; $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$; $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$; $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$; $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$; $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$; $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZmS}_n$ ($0 < m < 10$, $0 < n < 10$, Z=Ge, Zn 또는 Ga); $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$; $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$; 및 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_p\text{MO}_q$ ($0 < p < 10$, $0 < q < 10$, M=P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는 In)을 포함한다. 이와 관련하여, 황화물계 고체전해질 재료는 황화물계 고체전해질 물질의 원료 시작 물질(예를 들면, Li_2S , P_2S_5 , 등)을 용융 담금질법(melt quenching method), 기계적 밀링법 등에 의해 처리함으로써 제조될 수 있다. 또한, 소성(calcinations) 공정이 상기 처리 후에 수행될 수 있다. 황화물계 고체전해질은 비정질이거나, 결정질이거나, 이들이 혼합된 상태일 수 있다.

[0129] 도 2에서 보여지는 바와 같이 예시적인 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접해서 전지케이스(5)에 수용된다. 전지케이스(5)에 유기 전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 전지케이스(5)는 원통형이나 반드시 이러한 형태로 한정되지 않으며 예를 들어, 각형, 박막형, 등이다.

[0130] 파우치형 리튬전지는 하나 이상의 전지구조체를 포함한다. 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성된다. 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 파우치에 수용 및 밀봉되어 파우치형 리튬전지가 완성된다.

[0131] 리튬전지가 복수개 적층되어 전지모듈 및/또는 전지팩을 형성하고, 이러한 전지모듈 및/또는 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용된다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용된다.

[0132] 고체전해질을 사용하는 리튬전지는 고체 전지 또는 전고체 전지일 수 있다. 고체전해질을 사용하는 리튬전지는 양극 및 음극 중 하나 이상에 고체전해질을 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 황화물계 고체전해질을 포함하는 전해질층이 양극 및 음극 사이에 배치되는 리튬전지에서, 양극 및 음극 중 하나 이상이 황화물계 고체전해질을 포함할 수 있다.

[0133] 리튬전지는 수명특성 및 효율특성이 우수하므로 예를 들어 전기차량(electric vehicle, EV), 에너지 저장 장치(ESS, Energy Storage System) 등에 사용된다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용된다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용된다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용된다.

[0134] 또 다른 일구현예에 따른 복합양극활물질 제조방법은, 리튬전이금속산화물을 제공하는 단계; 복합체를 제공하는 단계; 및 리튬전이금속산화물과 복합체를 기계적으로 밀링하는 단계;를 포함하며, 복합체가 화학식 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a는 1, 2 또는 3이며, b는 정수가 아님)로 표시되는 1종 이상의 제1 금속산화물; 탄소계 재료; 및 도핑된 인(P) 원소를 포함하며, 제1 금속산화물이 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속이다. 기계적으로 밀링하는 단계에서 밀링 방법은 특별히 한정되지 않으며, 리튬전이금속산화물과 복합체를 기계를 사용하여 접촉시키는 방법으로서 당해 기술 분야에서 사용 가능한 방법이라면 모두 가능하다.

[0135] 리튬전이금속산화물이 제공된다. 리튬전이금속산화물은 예를 들어 상술한 화학식 1 내지 6으로 표시되는 화합물이다.

[0136] 복합체를 제공하는 단계는 예를 들어 금속산화물을 포함하는 구조체에 탄소 공급원 기체로 이루어진 반응 가스를 공급하고 열처리하여 미도핑(undoped) 복합체를 제공하는 단계; 및 미도핑 복합체와 인(P) 함유 화합물을 혼합하고 열처리하여 복합체를 준비하는 단계를 포함한다.

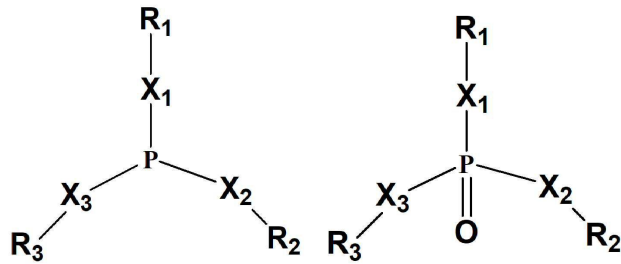
[0137] 복합체를 제공하는 단계는 예를 들어, M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a가 1, 2 또는 3인 경우, b가 정수임)로 표시되는 1종 이상의 제2 금속산화물에 탄소 공급원 기체로 이루어진 반응 가스를 공급하고 열처리하여 미도핑 복합체를 제조하는 단계를 포함하며, 상기 M은 원소주기율표 2족 내지 13족, 제15족 및 16족 중에서 선택된 하나 이상의 금속이다.

[0138] 탄소 공급원 가스는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물이거나, 또는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물과, 하기

화학식 8로 표시되는 화합물과 하기 화학식 9로 표시되는 산소 함유 기체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 혼합 가스이다.

- [0139] <화학식 7>
- [0140] $C_nH_{(2n+2-a)}[OH]_a$
- [0141] 상기 화학식 7 중, n은 1 내지 20, a는 0 또는 1이며;
- [0142] <화학식 8>
- [0143] C_nH_{2n}
- [0144] 상기 화학식 8 중, n은 2 내지 6이며;
- [0145] <화학식 9>
- [0146] $C_xH_yO_z$
- [0147] 상기 화학식 9 중, x는 0 또는 1 내지 20의 정수이고, y는 0 또는 1 내지 20의 정수이고, z은 1 또는 2이다.
- [0148] 화학식 7로 표시되는 화합물 및 화학식 8로 표시되는 화합물이 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 메탄올, 에탄올, 프로판올로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이다. 화학식 9로 표시되는 산소 함유 기체는 예를 들어 이산화탄소(CO_2) 및 일산화탄소(CO), 수증기(H_2O) 또는 그 혼합물을 포함한다.
- [0149] M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a가 1, 2, 또는 3이면, c는 정수임)로 표시되는 제2 금속산화물에 탄소 공급원 기체로 이루어진 반응 가스를 공급하고 열처리하는 단계 이후에 질소, 헬륨 및 아르곤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 불활성 기체를 이용한 냉각 단계를 더 거칠 수 있다. 냉각 단계는 상온($20-25^\circ C$)으로 조절하는 단계를 말한다. 탄소 공급원 기체는 질소, 헬륨, 아르곤으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 불활성 기체를 포함할 수 있다.
- [0150] 복합체의 제조방법에서 기상 반응에 따라 탄소계 재료 예를 들어 그래핀이 성장하는 과정은 다양한 조건에서 수행될 수 있다.
- [0151] 제1 조건에 의하면 예를 들어 M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a가 1, 2, 또는 3이면, c는 정수임)로 표시되는 제2 금속산화물이 배치된 반응기에 먼저 메탄을 공급하고 열처리온도(T)까지 승온처리한다. 열처리 온도(T)까지의 승온 시간은 10분 내지 4시간이고 열처리온도(T)는 700 내지 $1100^\circ C$ 범위이다. 열처리온도(T)에서 반응 시간 동안 열처리를 실시한다. 반응시간은 예를 들어 4 내지 8시간이다. 열처리된 결과물을 상온으로 냉각시켜 복합체를 제조한다. 열처리온도(T)에서 상온까지 냉각하는 과정에 걸치는 시간은 예를 들어 1 내지 5 시간이다.
- [0152] 제2 조건에 의하면 예를 들어 M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a가 1, 2, 또는 3이면, c는 정수임)로 표시되는 제2 금속산화물이 배치된 반응기에 먼저 수소를 공급하고 열처리온도(T)까지 승온 처리한다. 열처리 온도(T)까지의 승온 시간은 10분 내지 4시간이고 열처리온도(T)는 700 내지 $1100^\circ C$ 범위이다. 열처리온도(T)에서 일정 반응 시간 동안 열처리한 후 메탄 가스를 공급하고 잔여 반응 시간 동안 열처리를 실시한다. 반응시간은 예를 들어 4 내지 8시간이다. 열처리된 결과물을 상온으로 냉각시켜 복합체를 제조한다. 냉각하는 과정에서 질소를 공급한다. 열처리온도(T)에서 상온까지 냉각하는 과정에 걸치는 시간은 예를 들어 1 내지 5 시간이다.
- [0153] 제3 조건에 의하면 예를 들어 M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a가 1, 2, 또는 3이면, c는 정수임)로 표시되는 제2 금속산화물이 배치된 반응기에 먼저 수소를 공급하고 열처리온도(T)까지 승온 처리한다. 열처리 온도(T)까지의 승온 시간은 10분 내지 4시간이고 열처리온도(T)는 700 내지 $1100^\circ C$ 범위이다. 열처리온도(T)에서 일정 반응 시간 동안 열처리한 후 메탄과 수소의 혼합 가스를 공급하고 잔여 반응 시간 동안 열처리를 실시한다. 반응시간은 예를 들어 4 내지 8시간이다. 열처리된 결과물을 상온으로 냉각시켜 복합체를 제조한다. 냉각하는과정에서 질소를 공급한다. 열처리온도(T)에서 상온까지 냉각하는 과정에 걸치는 시간은 예를 들어 1 내지 5 시간이다.
- [0154] 복합체를 제조하는 과정에서, 탄소 공급원 기체가 수증기를 포함하는 경우, 매우 우수한 전도도를 갖는 복합체를 얻을 수 있다. 기체 혼합물 내의 수증기의 함량은, 제한되지 않으며, 예를 들어, 탄소 공급원 기체 전체 100 부피%를 기준으로 하여 0.01 내지 10 부피%이다. 탄소 공급원 기체는 예를 들어 메탄; 메탄과 불활성 기체를 포함하는 혼합기체; 또는 메탄과 산소 함유 기체를 포함하는 혼합기체이다.

- [0155] 탄소 공급원 기체는 예를 들어 메탄; 메탄과 이산화탄소의 혼합 기체; 또는 메탄과, 이산화탄소와 수증기의 혼합기체일 수 있다. 메탄과 이산화탄소의 혼합 기체에서 메탄과 이산화탄소의 몰비는 약 1: 0.20 내지 1:0.50, 약 1: 0.25 내지 1:0.45, 또는 약 1:0.30 내지 1: 0.40이다. 메탄과 이산화탄소와 수증기의 혼합기체에서 메탄과 이산화탄소와 수증기의 몰비는 약 1:0.20 내지 0.50: 0.01 내지 1.45, 약 1 : 0.25 내지 0.45 : 0.10 내지 1.35, 또는 약 1 : 0.30 내지 0.40 : 0.50 내지 1.0 이다.
- [0156] 탄소 공급원 기체는 예를 들어 일산화탄소 또는 이산화탄소이다. 탄소 공급원 기체는 예를 들어 메탄과 질소의 혼합기체이다. 메탄과 질소의 혼합 기체에서 메탄과 질소의 몰비는 약 1 : 0.20 내지 1: 0.50, 약 1 : 0.25 내지 1: 0.45, 약 1 : 0.30 내지 1: 0.40이다. 탄소 공급원 기체는 질소와 같은 불활성 기체를 포함하지 않을 수 있다.
- [0157] 열처리 압력은 열처리 온도, 기체 혼합물의 조성 및 소망하는 탄소 코팅의 양 등을 고려하여 선택할 수 있다. 열처리 압력은, 유입되는 기체혼합물의 양과 유출되는 기체 혼합물의 양을 조정하여 제어할 수 있다. 열처리 압력은 예를 들어, 0.5atm 이상, 1atm 이상, 2 atm 이상, 3 atm 이상, 4 atm 이상, 또는 5 atm 이상이다.
- [0158] 열처리 시간은 특별히 제한되지 않으며, 열처리 온도, 열처리시 압력, 기체 혼합물의 조성 및 소망하는 탄소 코팅의 양에 따라 적절히 조절할 수 있다. 예를 들어, 열처리 온도에서의 반응 시간은 예를 들어 10분 내지 100 시간, 30분 내지 90시간, 또는 50분 내지 40 시간이다. 예를 들어 열처리 시간이 증가할수록 침적되는 탄소량 예를 들어 그래핀량이 많아지고, 이에 따라 복합체의 전기적 물성이 향상될 수 있다. 다만, 이러한 경향이 시간에 반드시 정비례되는 것은 아닐 수 있다. 예컨대. 소정의 시간 경과 후에는 더 이상 탄소 침적 예를 들어 그래핀 침적이 일어나지 않거나 침적율이 낮아질 수 있다.
- [0159] 상술한 탄소 공급원 기체의 기상 반응을 통하여 비교적 낮은 온도에서도 M_aO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a 가 1, 2, 또는 3이면, c 는 정수임)로 표시되는 제2 금속산화물 및 그 환원 생성물인 M_bO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a 는 1, 2, 또는 3이며, b 는 정수가 아님)로 표시되는 제1 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상에 균일한 탄소계 재료의 코팅 예를 들어 그래핀 코팅을 제공함에 의하여 미도핑 복합체가 얻어진다.
- [0160] 미도핑 복합체는 예를 들어 구형 구조(spherical structure), 복수의 구형 구조(spherical structure)가 연결된 나선형 구조(spiral structure), 복수의 구형 구조(spherical structure)가 응집된 클러스터 구조(cluster structure) 및 스폰지 구조(sponge structure) 중에서 선택된 하나 이상의 구조를 가지는 탄소계 재료의 매트릭스 예를 들어 그래핀 매트릭스와 상기 탄소계 재료 매트릭스 내에 배치되는 M_aO_b ($0 < a \leq 3$, $0 < b < 4$, a 는 1, 2, 또는 3이며, b 는 정수가 아님)로 표시되는 제1 금속산화물 및 M_cO_c ($0 < a \leq 3$, $0 < c \leq 4$, a 가 1, 2, 또는 3이면, c 는 정수임)로 표시되는 제2 금속산화물 중에서 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0161] 다음으로, 미도핑 복합체와 인(P) 함유 화합물을 혼합하고 열처리하여 인(P) 도핑된 복합체를 준비한다.
- [0162] 예를 들어, 미도핑 복합체와 인(P) 함유 화합물을 용매 하에서 혼합한 후 용매를 제거하고 열처리하여 인(P) 도핑된 복합체를 준비할 수 있다. 열처리에 의하여 인(P) 함유 화합물이 포함하는 인(P) 원소가 복합체에 도핑된다.
- [0163] 열처리는 예를 들어 불활성 분위기에서 수행될 수 있다. 불활성 분위기는 예를 들어 질소 분위기, 아르곤 분위기 등이나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 불활성 분위기라면 모두 가능하다.
- [0164] 열처리 온도는 인(P) 함유 화합물을 열분해되어, 인(P)이 복합체에 도핑될 수 있는 온도라면 특별히 한정되지 않는다. 열처리 온도는 예를 들어 700 내지 1200℃, 700 내지 1100℃, 800 내지 1100℃, 또는 900 내지 1100℃일 수 있다.
- [0165] 열처리 시간은 인(P) 함유 화합물을 열분해되어, 인(P)이 복합체에 도핑될 수 있는 시간이라면 특별히 한정되지 않는다. 열처리 시간은 예를 들어 0.5 시간 내지 5시간 일 수 있다.
- [0166] 인(P) 함유 화합물은 인(P) 원자를 함유하는 화합물이라면 특별히 한정되지 않으며 인(P) 함유 유기화합물, 인(P) 함유 무기화합물일 수 있다.
- [0167] 인(P) 함유 화합물은 예를 들어 하기 화학식 6 내지 7로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [0168] <화학식 6> <화학식 7>



[0169]

[0170]

[0171]

[0172]

[0173]

[0174]

[0175]

[0176]

[0177]

[0178]

상기 식들에서,

X_1 , X_2 및 X_3 가 서로 독립적으로 공유 결합, O, S 또는 NR_4 이며,

R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 가 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 시아노알킬기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 5 내지 20의 아릴기, 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴기, 또는 $-Si(R_5)(R_6)(R_7)$ 이며, R_5 , R_6 및 R_7 이 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이다.

인(P) 함유 화합물은 예를 들어, 트리페닐포스핀(triphenyl phosphine), 트리페닐포스핀 옥사이드(triphenyl phosphine oxide), 트리페닐포스페이트(triphenyl phosphate), 트리페닐포스파이트(triphenyl phosphite) 등일 수 있다.

다음으로, 리튬전이금속산화물과 복합체를 기계적으로 밀링(milling)한다. 밀링 시에 노빌타 믹서 등을 사용할 수 있다. 밀링 시의 믹서의 회전 수는 예를 들어 1000 rpm 내지 2500 rpm이다. 밀링 속도가 1000rpm 미만이면 리튬전이금속산화물과 복합체에 가해지는 전단력이 약하므로 리튬전이금속산화물과 복합체가 화학결합을 형성하기 어렵다. 밀링 속도가 지나치게 높으면 복합화가 지나치게 단시간에 진행됨에 의하여 리튬전이금속산화물 상에 복합체가 균일하게 코팅되어 균일하고 연속적인 셀을 형성하기 어려울 수 있다. 밀링 시간은 예를 들어 5분 내지 100분, 5분 내지 60분, 또는 5분 내지 30분이다. 밀링 시간이 지나치게 짧으면 리튬전이금속산화물 상에 복합체가 균일하게 코팅되어 균일하고 연속적인 셀을 형성하기 어려울 수 있다. 밀링 시간이 지나치게 길어지면 생산 효율이 저하될 수 있다. 복합체의 함량은 리튬전이금속산화물과 복합체의 전체 중량의 3wt% 이하, 2wt% 이하, 1wt% 이하일 수 있다. 복합체의 함량은 예를 들어 리튬전이금속산화물과 복합체의 전체 중량의 0.01 내지 3wt%, 0.1 내지 2wt%, 0.1 내지 1wt%일 수 있다. 예를 들어, 리튬전이금속산화물과 복합체의 혼합물 100 중량부에 대하여 복합체 함량은 0.01 내지 3 중량부, 0.1 내지 3 중량부, 0.1 내지 2 중량부, 또는 0.1 내지 1 중량부일 수 있다.

리튬전이금속산화물과 복합체의 기계적 밀링(milling)에 사용되는 복합체의 평균 입경(D50)은 예를 들어 1 μm 내지 20 μm , 3 μm 내지 15 μm , 또는 5 μm 내지 10 μm 이다.

본 명세서에서, "탄소수 a 내지 b"의 a 및 b는 특정 작용기(group)의 탄소수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 a부터 b까지의 탄소 원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 4의 알킬기"는 1 내지 4의 탄소를 가지는 알킬기, 즉, CH_3- , CH_3CH_2- , $CH_3CH_2CH_2-$, $(CH_3)_2CH-$, $CH_3CH_2CH_2CH_2-$, $CH_3CH_2CH(CH_3)-$ and $(CH_3)_3C-$ 를 의미한다.

특정 라디칼에 대한 명명법은 문맥에 따라 모노라디칼(mon-radical) 또는 디라디칼(di-radical)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기가 나머지 분자에 대하여 두개의 연결지점을 요구하면, 상기 치환기는 디라디칼로 이해되어야 한다. 예를 들어, 2개의 연결지점을 요구하는 알킬기로 특정된 치환기는 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, 등과 같은 디라디칼을 포함한다. "아킬렌"과 같은 다른 라디칼 명명법은 명확하게 상기 라디칼이 디라디칼임을 나타낸다.

본 명세서에서, "알킬기" 또는 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서 알킬기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 선택적으로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서 알킬기는 1 내지 5의 탄소 원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 5의 알킬

기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, sec-부틸, 펜틸, 3-펜틸 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.

[0179] 본 명세서에서, "시아노알킬기"라는 용어는 시아노기가 연결된 알킬기를 의미한다. 예를 들어, 시아노메틸, 시아노부틸, 시아노펜틸을 의미한다.

[0180] 본 명세서에서, "알케닐기"라는 용어는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 2 내지 20의 탄소원자를 포함하는 탄화수소기로서 에테닐기, 1-프로페닐기, 2-프로페닐기, 2-메틸-1-프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 시클로프로페닐기, 시클로펜테닐기, 시클로헥세닐기, 시클로헵테닐기 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 일 구현예에서, 알케닐기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서, 알케닐기는 2 내지 40의 탄소원자를 가질 수 있다.

[0181] 본 명세서에서, "방향족"이라는 용어는 공액(conjugated) 파이 전자 시스템을 가지는 고리 또는 고리 시스템을 의미하며, 탄소고리 방향족(예를 들어, 페닐기) 및 헤테로고리 방향족기(예를 들어, 피리딘)를 포함한다. 상기 용어는 전체 고리 시스템이 방향족이라면, 단일환고리 또는 융화된 다환고리(즉, 인접하는 원자쌍을 공유하는 고리)를 포함한다.

[0182] 본 명세서에서, "아릴기"라는 용어는 고리 골격이 오직 탄소만을 포함하는 방향족 고리 또는 고리 시스템(즉, 2 개의 인접하는 탄소 원자들을 공유하는 2 이상의 융화된(fused) 고리)을 의미한다. 상기 아릴기가 고리 시스템이면, 상기 시스템에서 각각의 고리는 방향족이다. 예를 들어, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페날트레닐기(phenanthrenyl), 나프타세닐기(naphthacenyl) 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 상기 아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0183] 본 명세서에서, "헤테로아릴기"라는 용어는 하나의 고리 또는 복수의 융화된 고리를 가지며, 하나 이상의 고리 원자가 탄소가 아닌, 즉 헤테로원자인, 방향족 고리 시스템을 의미한다. 융화된 고리 시스템에서, 하나 이상의 헤테로원자는 오직 하나의 고리에 존재할 수 있다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 퓨라닐기(furanyl), 티에닐기(thienyl), 이미다졸릴기(imidazolyl), 퀴나졸리닐기(quinazolinyl), 퀴놀리닐기(quinolinyl), 이소퀴놀리닐기(isoquinolinyl), 퀴녹살리닐기(quinoxaliny), 피리디닐기(pyridinyl), 피롤릴기(pyrrolyl), 옥사졸릴기(oxazolyl), 인돌릴기(indolyl), 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않는다.

[0184] 본 명세서에서 "할로젠"은 원소주기율표의 17족에서 속하는 안정한 원소로서 예를 들어, 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이며, 특히 불소 및/또는 염소이다.

[0185] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0186] (복합체의 제조)

[0187] 참고 제조예 1: 미도핑(undoped) $Al_2O_3@Gr$ 복합체

[0188] Al_2O_3 입자 (평균 입경: 약 20 nm)를 반응기 내에 위치시킨 다음, 반응기 내로 CH_4 를 약 300sccm, 1atm에서 약 30분 동안 공급한 조건에서 반응기 내부 온도를 1000℃로 상승시켰다.

[0189] 이어서 상기 온도에서 7시간 동안 유지하여 열처리를 수행하였다. 이어서 반응기 내부 온도를 상온(20-25℃)으로 조절하여 Al_2O_3 입자 및 그 환원 생성물인 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 입자가 탄소계 재료에 매립된 미도핑 복합체를 얻었다.

[0190] 미도핑 복합체가 포함하는 알루미늄 함량은 60 wt%이었다.

[0191] 제조예 1: 인(P) 도핑된 $Al_2O_3@Gr$ 복합체

[0192] 참고 제조예 1에서 얻어진 복합체 5g과 트리페닐포스핀(triphenyl phosphine, TPP) 2g을 에탄올 100ml에 투입하고 상온에서 교반하였다. 에탄올을 증발시켜 제거한 후, 얻어진 혼합물을 150℃ 오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후, 질소 분위기의 반응기에 투입한 후 1000℃에서 1 시간 동안 열처리를 수행하였다. 이어서, 반응기 내부 온도를 상온(20-25℃)으로 조절하여 인(P) 원소가 도핑된 복합체를 얻었다. 상술한 고온 열처리에 의하여 인(P) 원소가 복합체 내에 도핑된다.

- [0193] (복합양극활물질의 제조)
- [0194] 실시예 1: 인(P) 도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 0.4 wt% (알루미나 0.24wt%) 코팅 NCA91
- [0195] $LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O_2$ (이하, NCA91이라고 함)과 제조예 1에서 준비된 복합체를 노빌타 믹서(Nobilta Mixer, Hosokawa, Japan)를 이용하여 약 1000~2000 rpm의 회전수로 약 5~30 분 동안 밀링을 실시하여 복합양극활물질을 얻었다.
- [0196] NCA와 제조예 1에 따라 얻은 복합체의 혼합 중량비는 99.6:0.4이었다.
- [0197] 실시예 2: 인(P) 도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 0.25 wt% 코팅 NCA91
- [0198] NCA91과 제조예 1에 따라 얻은 복합체의 혼합 중량비는 99.75:0.25로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0199] 실시예 3: 인(P) 도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 0.1 wt% 코팅 NCA91
- [0200] NCA91과 제조예 1에 따라 얻은 복합체의 혼합 중량비는 99.9:0.1로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0201] 실시예 4: 인(P) 도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 1.0 wt% 코팅 NCA91
- [0202] NCA91과 제조예 1에 따라 얻은 복합체의 혼합 중량비는 99.0:1.0으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0203] 비교예 1: bare NCA91
- [0204] NCA91을 그대로 양극활물질로 사용하였다.
- [0205] 참고예 1: 미도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 0.4 wt% 코팅 NCA91
- [0206] 제조예 1에서 제조된 인(P) 도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 대신 참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합양극활물질을 제조하였다.
- [0207] (리튬 전지(half cell)의 제조)
- [0208] 실시예 5
- [0209] (양극의 제조)
- [0210] 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질, 탄소도전재(Denka Black), 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)을 96:2:2의 중량비로 혼합한 혼합물을 N-메틸피롤리돈(NMP)과 함께 마노 유발에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다.
- [0211] 15 μm 두께의 알루미늄 집전체 위에 상기 슬러리를 바코팅(bar coating)하고 상온에서 건조한 후 진공, 120℃의 조건에서 다시 한번 건조하고, 압연 및 편칭하여 55 μm 두께의 양극판을 제조하였다.
- [0212] 전극의 로딩 레벨 10.5 mg/cm² 이었고, 전극의 합제 밀도는 3.6 g/cc 이었다.
- [0213] (코인 셀의 제조)
- [0214] 상기에서 제조된 양극판을 사용하여, 리튬 금속을 상대 전극으로 하고, PTFE 격리막(separator)과 1.15M LiPF₆ 및 비닐렌카보네이트(VC) 1.5wt%가 EC(에틸렌 카보네이트)+EMC(에틸메틸카보네이트)+DMC(디메틸 카보네이트)(2:4:4 부피비)에 녹아있는 용액을 전해질로 사용하여 코인 셀을 각각 제조하였다.
- [0215] 실시예 6 내지 8
- [0216] 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질 대신에 실시예 2 내지 4에서 준비된 복합양극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 코인 셀을 제조하였다.
- [0217] 비교예 2
- [0218] 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질 대신에 비교예 1에서 준비된 복합양극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고

는 실시예 5와 동일한 방법으로 코인 셀을 제조하였다.

참고예 2

실시예 1에서 제조된 복합양극활물질 대신에 참고예 1에서 준비된 복합양극활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 코인 셀을 제조하였다.

평가예 1: XPS 스펙트럼 평가

참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체의 제조 과정에서 시간 경과에 따른 Qunatum 2000 (Physical Electronics)를 사용하여 XPS 스펙트럼을 측정하였다. 승온 전, 1분 경과 후, 5분 경과 후, 30분 경과 후, 1시간 경과 후 및 4시간 경과 후의 시료에 대한 C 1s 오비탈 및 Al 2p 오비탈의 XPS 스펙트럼을 각각 측정하였다. 승온 초기에는 Al 2p 오비탈에 대한 피크만 나타나고 C 1s 오비탈에 대한 피크는 나타나지 않았다. 30분 경과 후에는 C 1s 오비탈에 대한 피크가 선명하게 나타나고, Al 2p 오비탈에 대한 피크의 크기가 현저히 감소하였다.

30분 경과 후에는 284.5eV 근처에서 그래핀의 성장에 의한 C-C 결합 및 C=C 결합에 기인한 C 1s 오비탈에 대한 피크가 선명하게 나타났다.

반응 시간이 경과함에 따라 알루미늄의 산화수가 감소함에 의하여 Al 2p 오비탈의 피크 위치가 더 낮은 결합에너지(binding energy, eV)쪽으로 쉬프트하였다.

따라서, 반응이 진행됨에 따라 Al_2O_3 입자 상에 그래핀이 성장하고, Al_2O_3 의 환원 생성물인 $Al_2O_x(0 < x < 3)$ 가 생성됨을 확인하였다.

참고 제조예 1에서 제조된 복합체 시료의 10개 영역에서의 XPS 분석 결과를 통하여 탄소 및 알루미늄의 평균 함량을 측정하였다. 측정 결과에 대하여 각 영역별 알루미늄 함량의 편차(deviation)를 계산하였다. 알루미늄 함량의 편차를 평균값에 대한 백분율로 나타내고 이를 균일도(uniformity)라고 하였다. 알루미늄 함량의 편차의 평균값에 대한 백분율 즉 알루미늄 함량의 균일도(uniformity)는 1% 이었다. 따라서, 참고 제조예 1에서 제조된 복합체 내에 알루미늄이 균일하게 분포됨을 확인하였다.

평가예 2: XPS 스펙트럼 평가

참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체 및 제조예 1에서 제조된 도핑된 복합체의 XPS 스펙트럼을 도 1에 각각 나타내었다.

도 1에 보여지는 바와 같이, 제조예 1에서 제조된 도핑된 복합체는 인(P) 원소에 대한 피크를 추가적으로 나타내었다. 따라서, 제조예 1에서 제조된 도핑된 복합체가 인(P) 원소로 도핑됨을 확인하였다.

이에 반해, 참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체는 인(P) 원소에 대한 피크를 나타내지 않았다.

참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체 및 제조예 1에서 제조된 도핑된 복합체의 XPS 스펙트럼에서 얻어지는 원소들의 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	참고 제조예 1 [at%]	제조예 1 [at%]
C 1s	87.2	86.9
O 1s	7.0	6.5
Al 2p	5.8	5.9
P 2p	-	0.7

표 1에 보여지는 바와 같이, 참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체는 인(P) 원소를 포함하지 않았다.

이에 반해, 제조예 1에서 제조된 인(P) 도핑 복합체의 인(P) 원소 함량은 0.7 at% 이었다.

평가예 3: SEM, HR-TEM 및 SEM-EDAX 분석

참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체, 제조예 1에서 제조된 인(P) 도핑 복합체, 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질 및 비교예 1의 bare NCA에 대한 주사전자현미경, 고해상도 투과전자현미경 및 EDAX 분석을 수행하였

다.

- [0237] SEM-EDAX 분석 시 Philips사의 FEI Titan 80-300을 사용하였다.
- [0238] 참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체는 Al_2O_3 입자 및 그 환원 생성물인 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 입자가 그래핀에 매립된 구조를 가짐을 보여주었다. Al_2O_3 입자 및 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 중에서 선택된 하나 이상의 입자의 외곽에 그래핀층이 배치됨을 확인하였다. Al_2O_3 입자 및 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 중에서 선택된 하나 이상의 입자는 그래핀 매트릭스 내에 균일하게 분산되었다. Al_2O_3 입자 및 Al_2O_z ($0 < z < 3$) 입자 중 하나 이상의 입경은 약 20nm 이었다. 참고 제조예 1에서 제조된 미도핑 복합체의 입경은 약 100nm 내지 200nm 이었다. 제조예 1에서 제조된 인(P) 도핑 복합체도 참고 제조예 1에서 제조된 복합체와 실질적으로 동일한 구조 및 입경을 나타내었다.
- [0239] 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질에서 NCA 코어 상에, 인(P)이 도핑된 그래핀을 포함하는 복합체에 의하여 형성된 셸(shell)이 배치됨을 확인하였다.
- [0240] 비교예 1의 bare NCA 및 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질에 대한 SEM-EDAX 분석을 실시하였다.
- [0241] 비교예 1의 bare NCA 복합양극활물질 표면에 비하여 실시예 1의 복합양극활물질 표면에 분포된 알루미늄(Al)의 농도가 증가함을 확인하였다.
- [0242] 따라서, 실시예 1의 복합양극활물질에서 NCA 코어 상에 제조예 1에서 제조된 인(P) 도핑 복합체가 균일하게 코팅되어 셸(shell)을 형성함을 확인하였다.
- [0243] 평가예 4: 상온(25℃) 충방전 특성 평가
- [0244] 실시예 5 내지 8, 비교예 2 및 참고예 2에서 제조된 리튬전지를 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.4V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.4V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성(formation) 사이클).
- [0245] 화성 사이클을 거친 리튬전지를 25℃에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.4V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.4V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C rate의 정전류로 방전하였다(1st 사이클). 이러한 사이클을 100th 사이클까지 동일한 조건으로 반복(100회 반복)하였다.
- [0246] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다. 상온 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 2에 나타내었다. 초기 효율은 하기 수학적 식 1로 정의된다.
- [0247] <수학적 식 1>
- [0248] 초기 효율[%] = [화성 사이클에서의 방전용량 / 화성 사이클에서의 충전용량] × 100

표 2

[0249]	초기 효율 [%]
실시예 5: 인(P) 도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 0.4wt% 코팅 / NCA91 코어	88.0
비교예 2: Bare NCA91 (no 코팅)	88.0
참고예 2: 미도핑 $Al_2O_3@Gr$ 복합체 0.4wt% 코팅 / NCA91 코어	87.7

- [0250] 표 2에 보여지는 바와 같이, 실시예 5의 리튬전지는 비교예 2의 리튬전지와 동등한 수준의 초기 효율을 나타내었고, 참고예 2에 비하여 향상된 초기 효율을 나타내었다.

[0251] 평가예 5: 고온(45℃) 충방전 특성 평가

- [0252] 실시예 5 내지 8, 비교예 2 및 참고예 2에서 제조된 리튬전지를 45℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.4V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.4V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화

성(formation) 사이클).

- [0253] 화성 사이클을 거친 리튬전지를 45℃에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.4V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.4V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C rate의 정전류로 방전하였다(1st 사이클). 이러한 사이클을 100th 사이클까지 동일한 조건으로 반복(100회 반복)하였다.
- [0254] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 3에 나타내었다. 100th 사이클에서의 용량유지율은 하기 수학적 식 2로 정의된다.
- [0255] <수학적 식 2>
- [0256] 용량유지율[%] = [100th 사이클에서의 방전용량 / 1st 사이클에서의 방전용량] × 100
- [0257] 평가예 6: 고온 충방전 전후의 직류 내부 저항(DC-IR, Direct Current Internal Resistance) 평가
- [0258] 실시예 5 내지 8, 비교예 2 및 참고예 2에서 제조된 리튬전지에 대하여, 고온 충방전 평가 전 및 고온 충방전 평가 후에, 직류 내부 저항(DC-IR)을 하기 방법으로 측정하였다.
- [0259] 1st 사이클에서 0.5C의 전류로 SOC(state of charge) 50%의 전압까지 충전한 후 0.02C에서 컷오프한 후 10분 휴지시킨 후,
- [0260] 0.5C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 30초 정전류 충전시키고 10분 휴지시키고,
- [0261] 1.0C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 1분 정전류 충전시키고 10분 휴지시키고,
- [0262] 2.0C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 2분 정전류 충전시키고 10분 휴지시키고,
- [0263] 3.0C로 30초간 정전류 방전한 후, 30초 휴지시킨 후, 0.5C로 3분 정전류 충전시키고 10분 휴지시켰다.
- [0264] 각각의 C-rate 에서 정전류 방전하는 동안의 평균 전압 변화(ΔV) 및 평균 전류 변화(ΔI)의 비율로부터 직류 내부 저항(DC-IR, $R = \Delta V / \Delta I$)을 계산하고, 이들의 평균값을 측정값으로 하였다.
- [0265] 측정된 고온 충방전 평가 전의 직류 내부 저항 및 고온 충방전 평가 후의 직류 내부 저항의 일부를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0266]

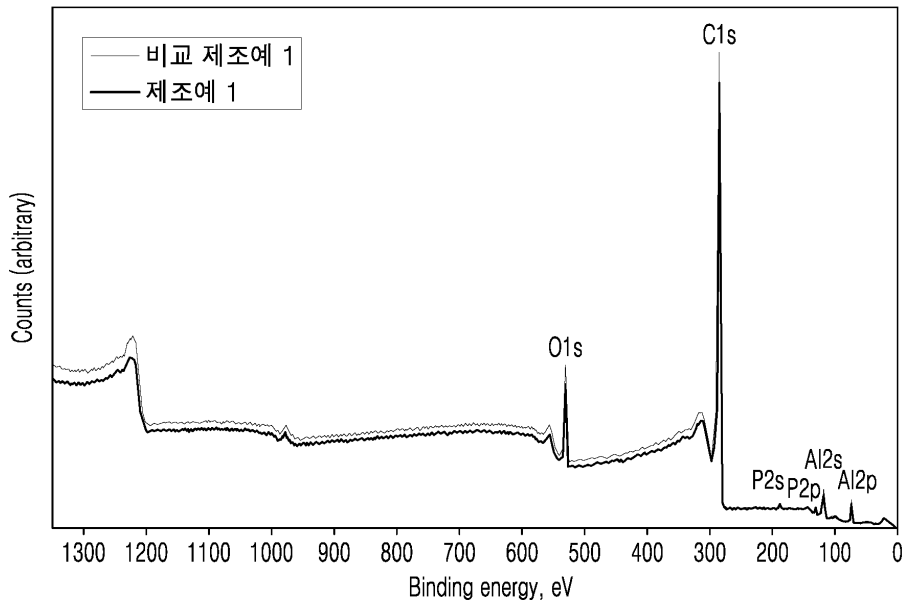
	고온 용량 유지율 [%]	초기 DC-IR [ohm]	100 사이클 후 DC-IR [ohm]
실시예 5: 인(P) 도핑Al ₂ O ₃ @Gr 복합체 0.4wt% 코팅 / NCA91 코어	82.5	4.0	8.6
실시예 6: 인(P) 도핑Al ₂ O ₃ @Gr 복합체 0.25wt% 코팅 / NCA91 코어	75.4	4.0	14.8
실시예 7: 인(P) 도핑Al ₂ O ₃ @Gr 복합체 0.1wt% 코팅 / NCA91 코어	68.3	4.1	25.6
실시예 8: 인(P) 도핑Al ₂ O ₃ @Gr 복합체 1.0wt% 코팅 / NCA91 코어	80.2	5.2	10.9
비교예 2: Bare NCA91 (no 코팅)	63.4	4.1	39.4
참고예 2: 미도핑Al ₂ O ₃ @Gr 복합체 0.4wt% 코팅 / NCA91 코어	80.4	4.2	9.9

[0267] 표 3에 보여지는 바와 같이, 실시예 5 내지 8의 리튬전지는 비교예 2의 리튬전지에 비하여 고온 수명 특성이 현저히 향상되었다.

[0268] 또한, 실시예 5 내지 8의 리튬전지는 비교예 2의 리튬전지에 비하여 고온 충방전 후의 직류 내부 저항의 증가가 현저히 억제되었다.

도면

도면1



도면2

