



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0073217
(43) 공개일자 2017년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0181856

(22) 출원일자 2015년12월18일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성전자주식회사

경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

최병진

서울특별시 성북구 아리랑로5길 25, 101동 502호
(동소문동7가, 브라운스톤 동선아파트)

카필로 안드레이

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

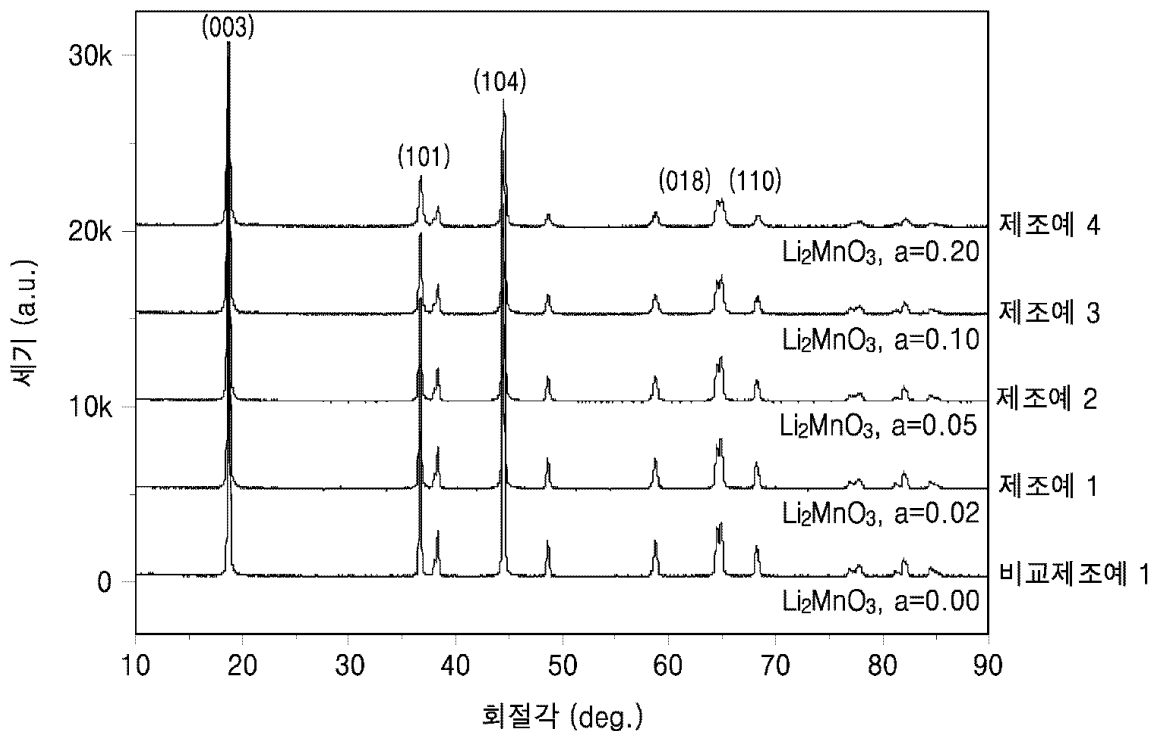
전체 청구항 수 : 총 32 항

(54) 발명의 명칭 복합 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 양극 및 리튬 전지

(57) 요약

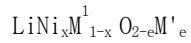
층상 구조를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 제1금속 산화물; 및 층상, 페로브스카이트, 암염 및 스피넬 중에서 선택된 하나 이상의 결정 구조를 갖는 제2금속 산화물을 포함하며, 상기 제1금속 산화물과 제2금속 산화물이 복합체를 형성하며, 제2금속 산화물의 물분율은 0보다 크고 0.2 이하인 복합 양극 활물질, 이를 포함한 양극과 상 (뒷면에 계속)

대표도



기 양극을 채용한 리튬 전지가 제시된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M^1 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M' 은 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고, $0.7 \leq x < 1$,

$0 \leq e < 1$ 이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/582 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

김동한

경기도 수원시 영통구 신원로 184, 202호 (신동)

박진환

서울특별시 중구 다산로 32, 22동 1404호 (신당동, 남산타운아파트)

송재혁

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

안성진

경기도 안양시 동안구 동안로 35, 108동 1201호 (호계동, 무궁화한양아파트)

연동희

서울특별시 강남구 압구정로 151, 111동 1202호 (압구정동, 현대아파트)

유병용

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

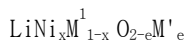
층상 구조를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 제1금속 산화물; 및

층상, 페로브스카이트, 암염 및 스피넬 중에서 선택된 하나 이상의 결정 구조를 갖는 제2금속 산화물을 포함하며,

상기 제1금속 산화물과 제2금속 산화물이 복합체를 형성하며,

제2금속 산화물의 물분율은 0보다 크고 0.2 이하인 복합 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 M^1 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

M' 은 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,

$0.7 \leq x < 1$,

$0 \leq e < 1$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합 양극 활물질에서 잔류 리튬의 함량이 15,000 ppm 이하인 복합 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 M^1 은 망간(Mn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 레늄(Re), 알루미늄(Al), 보론(B), 게르마늄(Ge), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo) 및 백금(Pt)에서 선택되는 하나 이상의 금속인 복합 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 복합 양극 활물질:

[화학식 2]



상기 화학식 2 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 \leq y < 1$, $0 < z < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 < x+y+z+c \leq 1$, $0 \leq e < 1$ 이고,

M^3 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택된 하나 이상이고,

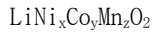
M' 은 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3로 표시되는 화합물인 복합 양극 활물질:

[화학식 3]



상기 화학식 3 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2금속 산화물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 화학식 7로 표시되는 화합물인 복합 양극 활물질:

[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



상기 화학식 4 내지 7 중, A는 1족 내지 3족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

M^2 은 2족 내지 16족 원소 및 희토류 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 4 내지 7 에서, A는 Li, Na, La, Sr, Ba, H, K, Ca, 및 Y 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

M^2 은 은 Al, Ga, Ge, Mg, Nb, Zn, Cd, Ti, Co, Ni, Mn, K, Na, Ca, Si, Fe, Cu, Sn, V, B, P, Se, Bi, As, Zr, Re, Ru, Cr, Sr, Sc, Y 중에서 선택된 하나 이상의 원소이다.

청구항 8

제1항에 있어서,

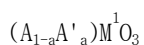
상기 화학식 4로 표시되는 화합물이 Li_2MnO_3 , Li_2TiO_3 , Li_2SnO_3 , Li_2ZrO_3 , Li_2MoO_3 , 또는 Li_2RuO_3 인 복합 양극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 화학식 5로 표시되는 화합물이 하기 화학식 8로 표시되는 화합물인 복합 양극 활물질.

[화학식 8]



상기 화학식 8 중, A는 La, Sr, Ba, Ce, Y, 및 Sc중에서 선택된 하나 이상의 금속이고,

A' 는 Li, Na, Ca, Ag, K, Mg, 및 Cu 중에서 선택된 하나 이상이고,

M^1 은 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Ti, Mg, Cu, Nb, Ta, Ru, W 및 Sn중에서 선택된 하나 이상이고,
 $0 < a \leq 0.3$ 이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 화학식 6로 표시되는 화합물이 (Li,Ni)O, (Li,Co)O, (Li,Fe)O, (Li,Cu)O, (Li,Zn)O, (Li,Ca)O, (Li,Sr)O, (Li,Mg)O, (Li,Cr)O,)인 복합 양극 활물질:

청구항 11

제1항에 있어서,

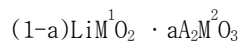
상기 화학식 7로 표시되는 화합물이 $LiMn_2O_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $[Li,Co][Co,Ni,Mn]_2O_4$, 또는 $[Li,Cu][Cu,Mn]_2O_4$ 인 복합 양극 활물질.

청구항 12

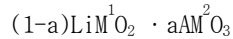
제1항에 있어서,

상기 복합 양극 활물질이 하기 화학식 9 내지 12로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 복합 양극 활물질:

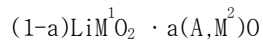
[화학식 9]



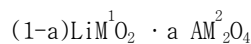
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 화학식 9 내지 12 중, A는 Li, Na, La, Sr, Ba, H, K, Ca,

및 Y 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 금속이고,

M^2 은 은 Al, Ga, Ge, Mg, Nb, Zn, Cd, Ti, Co, Ni, Mn, K, Na, Ca, Si, Fe, Cu, Sn, V, B, P, Se, Bi, As, Zr, Re, Ru, Cr, Sr, Sc, Y, 및 희토류 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 금속이고,

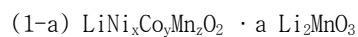
$0 < a \leq 0.2$ 이다.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 복합 양극 활물질이 하기 화학식 9-1 내지 12-1로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상인 복합 양극 활물질:

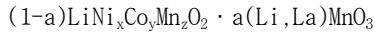
[화학식 9-1]



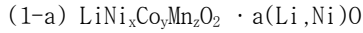
[화학식 10-1]



[화학식 10-2]



[화학식 11-1]



[화학식 12-1]



상기 화학식 9-1 내지 12-1 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이고,

$0 < a \leq 0.2$ 이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 화학식 9-1 내지 12-1에서 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 은 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 인 복합 양극 활물질.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 제 1 금속산화물의 층상 구조 내에 제 2 금속산화물이 혼입된(intermixed) 복합 양극 활물질.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 복합 양극 활물질은 $0.98\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.8\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.98\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.8\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.98\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.8\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.98\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 또는 $0.8\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 인 복합 양극 활물질.

청구항 17

제1항에 있어서,

Cu-k α 선을 이용한 X선 회절 측정에 있어서 2θ 값이 18.5° 내지 19.0° 에서 나타나는 회절 피크의 반치폭이 0.1968° 내지 0.2362° 인 복합 양극 활물질.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 복합 양극 활물질을 포함하는 양극, 리튬 금속을 상대금속으로 채용한 반전지에 대한 충방전 테스트를 실시한 경우, 50번째 사이클에서의 평균방전전압이 첫번째 사이클에서의 평균방전전압을 기준으로 하여 92.5% 내지 99.95% 인 복합 양극 활물질.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 제2금속 산화물은 복합 양극 활물질의 표면에 존재하는 복합 양극 활물질.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 복합 양극 활물질의 표면에 전도성 물질, 금속 산화물 및 무기 불화물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 코팅막이 형성된 복합 양극 활물질.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 전도성 물질은 탄소계 물질, 인듐 주석 산화물(Indium Tin Oxide: ITO, RuO₂ 및 ZnO 에서 선택된 하나 이상인 복합 양극 활물질.

청구항 22

제20항에 있어서,

상기 금속 산화물은 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 지르코늄 산화물(ZrO₂), 티타늄 산화물(TiO₂) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상인 복합 양극 활물질.

청구항 23

제20항에 있어서,

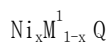
상기 무기 불화물은 AlF₃, CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, VOF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆ 및 WF₆ 중에서 선택된 하나 이상인 복합 양극 활물질.

청구항 24

하기 화학식 13으로 표시되는 제1금속 산화물 전구체, 리튬 전구체 및 망간 전구체를 혼합하여 복합 양극 활물질 형성용 조성물을 제조하는 단계;

상기 복합 양극 활물질 형성용 조성물을 열처리하는 단계를 포함하는 제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 복합 양극 활물질을 제조하는 복합 양극 활물질의 제조방법.

[화학식 13]



상기 화학식 13중, M¹은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

Q는 -OH, -CO₃, -OC(=O)C(=O)O, 또는 -(C₂O₄)이고

0.7 ≤ x < 1,

0 ≤ e < 1이다.

청구항 25

제24항에 있어서,

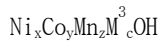
상기 망간 전구체가 망간 나이트레이트 및 망간 아세테이트 중에서 선택된 하나 이상인 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 26

제21항에 있어서,

상기 화학식 13으로 표시되는 제1금속 산화물 전구체가 하기 화학식 14로 표시되는 화합물인 복합 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 14]



상기 화학식 14 중, $0.7 \leq x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 < x+y+z+c \leq 1$, $0 \leq e < 1$ 이고,

M^3 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택된 하나 이상이고,

M' 은 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이다.

청구항 27

제26항에 있어서,

상기 화학식 14로 표시되는 화합물은 하기 화학식 15로 표시되는 화합물인 복합 양극 활물질:

[화학식 15]



상기 화학식 15 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다.

청구항 28

제27항에 있어서,

상기 화학식 14로 표시되는 화합물이 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{OH}$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{OH}$, $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{OH}$, 또는 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{OH}$ 인 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 29

제26항에 있어서,

상기 열처리가 700 내지 1000℃의 온도에서 실시되는 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 30

제26항에 있어서,

상기 복합 양극 활물질 형성용 조성물에 음이온 도핑 물질 전구체를 더 부가하는 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 31

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 따른 복합 양극 활물질을 포함하는 양극.

청구항 32

제31항에 따른 양극을 채용한 리튬 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합 양극 활물질, 그 제조방법, 이를 포함하는 양극 및 리튬 전지를 제시한다.

배경 기술

[0002] 휴대전자기기는 물론 자동차의 구동전원으로서 리튬 전지가 사용되면서 이들 리튬 전지의 용량을 개선하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 각종 기기가 복합화 및 고기능화됨에 따라 기기의 에너지원으로 사용되는 리튬 전지는 소형화 및 경량화 외에 고전압화에 대한 필요성이 점차 높아지고 있다. 이러한 필요성에 부합된 리튬 전지를 구현하기 위해서는 수명 특성 및 용량 특성이 우수함과 동시에 충방전이 반복됨에 따라 전압 특성 감소가 완화된 양극 활물질이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 한 측면은 충방전시 구조적으로 안정한 양극 활물질 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0004] 다른 측면은 상기 복합 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.

[0005] 또 다른 측면은 상술한 양극을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일측면에 따라

[0007] 층상 구조를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 제1금속 산화물; 및

[0008] 층상, 페로브스카이트, 암염 및 스피넬 중에서 선택된 하나 이상의 결정 구조를 갖는 제2금속 산화물을 포함하며,

[0009] 상기 제1금속 산화물과 제2금속 산화물이 복합체를 형성하며,

[0010] 제2금속 산화물의 몰분율은 0보다 크고 0.2 이하인 복합 양극 활물질이 제공된다.

[0011] [화학식 1]

[0012] $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-e}\text{M}'_e$

[0013] 상기 화학식 1에서 M^1 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

[0014] M' 은 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고,

[0015] $0.7 \leq x < 1$,

[0016] $0 \leq e < 1$ 이다.

[0017] 다른 측면에 따라

[0018] 하기 화학식 13으로 표시되는 제1금속 산화물 전구체, 리튬 전구체 및 망간 전구체를 혼합하여 복합 양극 활물질 형성용 조성물을 제조하는 단계;

[0019] 상기 복합 양극 활물질 형성용 조성물을 열처리하는 단계를 포함하는 상술한 복합 양극 활물질을 제조하는 복합 양극 활물질의 제조방법이 제공된다.

[0020] [화학식 13]

[0021] $\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{Q}$

[0022] 상기 화학식 13에서 M^1 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,

[0023] Q는 -OH, -CO₃, -OC(=O)C(=O)O, 또는 -(C₂O₄)이고

[0024] $0.7 \leq x < 1$,

[0025] $0 \leq e < 1$ 이다.

[0026] 또 다른 측면은 상기 복합 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.

[0027] 또 다른 측면은 상술한 양극을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.

발명의 효과

[0028] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질은 잔류 리튬 함량이 감소되어 충방전시 부반응이 억제됨으로써 구조적 안정성이 향상된다. 이러한 복합 양극 활물질을 포함한 양극을 채용하면 수명특성이 우수하고 충방전이 반복적으로 실시될 때 전압 감소 현상이 완화될 뿐만 아니라 고출력 및 고용량 리튬 전지를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 일구현예에 따른 리튬 전지의 분해 사시도이다.

도 2에는 제조예 1-4의 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1의 양극 활물질에 대한 X선 회절 (X-ray diffraction: XRD) 분석 결과를 함께 나타낸 것이다.

도 3은 도 2에서 (003)면에 대한 영역을 확대하여 나타낸 것이다.

도 4a는 (018) 및 (110)면에 대한 영역을 확대하여 나타낸 것이다.

도 4 b는 도 2의 제조예 4의 복합 양극 활물질에 대한 XRD 분석 결과에서 (110)면 영역을 확대하여 나타낸 것이다.

도 5a 내지 도 5e는 각각 제조예 1 내지 4에 따라 제조된 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대한 전자주사현미경 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6a 내지 도 6c는 제조예 3에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 EPMA(전자선 마이크로 애널라이저: Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 중심으로부터 표면으로 이동하면서 니켈, 코발트 및 망간 원소비(atomic ratio)를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

도 6d 및 도 7d는 제조예 3에 따라 제조된 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질 입자에 대한 단면 SEM 사진이다.

도 7a 내지 도 7c는 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 EPMA(전자선 마이크로 애널라이저: Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 중심으로부터 표면으로 이동하면서 니켈, 코발트 및 망간 원소비(atomic ratio)를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

도 7e는 도 6a 내지 도 6c, 도 7a 내지 도 7c의 EPMA 분석 결과에서 원소비 측정 결과와 연관된 정보를 알려주는 도면이다.

도 8은 제조예 1 내지 3에 따라 제조된 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬의 함량을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 복합 양극 활물질에서 잔류리튬을 측정할 때 이용되는 염산 적정 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 첨부된 도면들을 참조하면서 이하에서 예시적인 복합 양극 활물질, 그 제조방법, 상기 복합 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이를 채용한 리튬 전지에 대하여 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0031] 층상 구조를 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 제1금속 산화물; 및 층상, 페로브스카이트(perovskite), 암염(rock salt) 및 스핀넬(spinel) 중에서 선택된 하나 이상의 결정 구조를 갖는 제2금속 산화물을 포함하며, 상기 제1금속 산화물과 제2금속 산화물이 복합체를 형성하며, 제2금속 산화물의 물분율은 0보다 크고 0.2 이하인 복합 양극 활물질이 제공된다.

[0032] [화학식 1]

[0033] $\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-e}\text{M}'_e$

- [0034] 상기 화학식 1에서 M^1 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M' 은 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이고, $0.7 \leq x < 1$, $0 \leq e < 1$ 이다.
- [0035] 본 명세서에서 용어 "몰분율(mole fraction)"은 복합 양극 활물질에서 제1
- [0036] 금속 산화물과 제2금속 산화물 각각이 전체 물수에서 차지하는 몰수의 비를 나타낸 것이다.
- [0037] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질에서 제1금속 산화물의 몰분율은 0.8 이상 1 미만이다.
- [0038] 복합 양극 활물질에서 제2금속 산화물의 몰분율이 0.2 보다 큰 경우에는 잔류 리튬의 함량이 감소되지만, 제2금속 산화물이 상대적으로 많이 함유됨으로써 이 복합 양극 활물질을 이용하여 얻어진 전극을 채용한 리튬전지는 용량, 전도도, 출력 등의 셀 성능이 저하될 수 있다.
- [0039] 고출력 및 고용량을 갖는 리튬이차전지를 제조하기 위하여 양극 활물질로서 니켈의 함량이 높은 리튬 니켈계 산화물을 사용하는 연구가 많이 이루어지고 있다. 그런데 니켈의 함량이 높은 리튬 니켈계 산화물은 용량 및 출력 특성은 우수하지만 충방전시 구조적 안정성이 충분치 않고 잔류리튬의 함량이 높아 수명 특성이 만족할만한 수준에 이르지 못하다. 지금까지 알려진 니켈의 함량이 높은 리튬 니켈계 산화물을 이용하는 경우에는 잔류 리튬의 제거공정을 반드시 거쳐야 한다.
- [0040] 이에 본 발명자들은 전이금속 총합을 기준으로 하여 니켈의 함량이 0.7 이상으로 높은 상기 화학식 1로 표시되는 제1금속 산화물에 충방전시 구조적인 안정성을 도모할 수 있고 잔류 리튬을 제거할 수 있는 2차상(secondary phase)인 제2금속 산화물을 도입함으로써 잔류 리튬의 함량을 감소시킴으로써 수명 특성을 개선한 복합 양극 활물질을 제공한다.
- [0041] 상기 복합 양극 활물질에서 잔류 리튬의 함량은 15,000 ppm 이하이고, 예를 들어 5,000 내지 14600 ppm, 구체적으로 9,810 내지 14,571ppm이다. 잔류 리튬의 함량은 수산화리튬과 탄산리튬의 합으로부터 정해지며 수산화리튬(LiOH)의 함량은 0.30 내지 0.90 중량%, 예를 들어 0.446 내지 0.866 중량%이고, 탄산리튬(Li_2CO_3)의 함량은 0.45 내지 0.60 중량%, 예를 들어 0.535 내지 0.591 중량%이다.
- [0042] 상기 화학식 1에서 M^1 은 망간(Mn), 바나듐(V), 크롬(Cr), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 지르코늄(Zr), 레늄(Re), 알루미늄(Al), 보론(B), 게르마늄(Ge), 루테튬(Ru), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 니오븀(Nb), 몰리브덴(Mo) 및 백금(Pt)에서 선택되는 하나 이상의 금속이다.
- [0043] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 예를 들어 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다.
- [0044] [화학식 2]
- [0045] $LiNi_xCo_yMn_zM^3_cO_{2-e}M'e$
- [0046] 상기 화학식 2 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 \leq y < 1$, $0 < z < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 < x+y+z+c \leq 1$, $0 \leq e < 1$ 이고, M^3 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택된 하나 이상이고, M' 은 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합의 음이온 원소이다.
- [0047] 다른 일구현예에 의하면, 화학식 2에서 코발트의 함량은 망간의 함량에 비하여 크다($y > z$). 이와 같이 코발트의 함량이 망간에 비하여 큰 경우에는 이러한 복합 양극 활물질을 채용한 양극을 구비한 리튬이차전지는 전도도 및 용량 특성이 더 우수하다.
- [0048] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 예를 들어 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0049] [화학식 3]
- [0050] $LiNi_xCo_yMn_zO_2$
- [0051] 상기 화학식 3 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다.
- [0052] 층상, 페로브스카이트, 암염 및 스핀넬 중에서 선택된 하나 이상의 결정 구조를 갖는 제2금속 산화물은 하기 화학식 4로 표시되는 화합물, 화학식 5로 표시되는 화합물, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 화학식 7로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0053] [화학식 4]

- [0054] $A_2M^2O_3$
- [0055] [화학식 5]
- [0056] AM^2O_3
- [0057] [화학식 6]
- [0058] $(A,M^2)O$
- [0059] [화학식 7]
- [0060] $AM^2_2O_4$
- [0061] 상기 화학식 4 내지 7 중, A는 1족 내지 3족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, M^2 은 2족 내지 16족 원소 및 희토류 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이다.
- [0062] 상기 화학식 4 내지 7 에서, A는 Li, Na, La, Sr, Ba, H, K, Ca 및 Y 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이다. 그리고 M^2 은 Al, Ga, Ge, Mg, Nb, Zn, Cd, Ti, Co, Ni, Mn, K, Na, Ca, Si, Fe, Cu, Sn, V, B, P, Se, Bi, As, Zr, Re, Ru, Cr, Sr, Sc, Y 중에서 선택된 하나 이상의 원소이다.
- [0063] 화학식 4로 표시되는 화합물은 층상 결정 구조를 가지며, 예를 들어 Li_2MnO_3 , Li_2TiO_3 , Li_2SnO_3 , Li_2ZrO_3 , Li_2MoO_3 , 또는 Li_2RuO_3 을 들 수 있다.
- [0064] 화학식 5로 표시되는 화합물은 페로브스카이트 결정 구조를 갖는 물질이다. 예를 들어 하기 화학식 8로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0065] [화학식 8]
- [0066] $(A_{1-a}A'_a)M^1O_3$
- [0067] 상기 화학식 8 중, A는 La, Sr, Ba, Ce, Y, 및 Sc 중에서 선택된 하나 이상의 금속이고, A' 는 Li, Na, Ca, Ag, K, Mg, 및 Cu 중에서 선택된 하나 이상이고, M^1 은 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Ti, Mg, Cu, Nb, Ta, Ru, W 및 Sn중에서 선택된 하나 이상이고, $0 < a \leq 0.3$ 이다.
- [0068] 상기 화학식 8로 표시되는 화합물의 예로는, $LiMnO_3$, $(Li_{1-a}La_a)MnO_3(0 < a \leq 0.3)$, $(Li_{1-a}Sr_a)MnO_3(0 < a \leq 0.3)$, $(Li_{1-a}, Ba_a)MnO_3(0 < a \leq 0.3)$ 등이 있다.
- [0069] 화학식 6으로 표시되는 화합물은 암염 결정 구조를 갖는 물질로서, 예를 들어 $(Li,Ni)O$, $(Li,Co)O$, $(Li,Fe)O$, $(Li,Cu)O$, $(Li,Zn)O$, $(Li,Ca)O$, $(Li,Sr)O$, $(Li,Mg)O$, 또는 $(Li,Cr)O$ 을 들 수 있다.
- [0070] 화학식 7로 표시되는 화합물은 스피넬 결정 구조를 갖는 물질이며, 예를 들어
- [0071] $LiMn_2O_4$, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $[Li,Co][Co,Ni,Mn]_2O_4$, 또는 $[Li,Cu][Cu,Mn]_2O_4$ 을 들 수 있다.
- [0072] 상술한 층상 구조를 갖는 제1금속 산화물은 제2금속 산화물과 복합체를 형성한다. 상기 복합 양극 활물질은 예를 들어 제 1 금속산화물이 C2/m 공간군에 속하는 결정상 및 R-3m 공간군에 속하는 결정상을 포함할 수 있다. 여기에서 C2/m 공간군에 속하는 결정상은 Li_2MO_3 이고, R-3m 공간군에 속하는 층상 결정상은 $LiNi_xM^{1-x}_{1-x}O_{2-x}M'^x$ 이다.
- [0073] 일구현예에 의하면, 상기 제1금속산화물의 층상 구조 내의 층상 결정상 내에 제 2 금속산화물이 혼입된 (intermixed) 구조를 가질 수 있다.
- [0074] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질은 하기 화학식 9 내지 12로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [0075] [화학식 9]

- [0076] $(1-a)\text{LiM}^1\text{O}_2 \cdot a\text{A}_2\text{M}^2\text{O}_3$
- [0077] [화학식 10]
- [0078] $(1-a)\text{LiM}^1\text{O}_2 \cdot a\text{AM}^2\text{O}_3$
- [0079] [화학식 11]
- [0080] $(1-a)\text{LiM}^1\text{O}_2 \cdot a(\text{A}, \text{M}^2)\text{O}$
- [0081] [화학식 12]
- [0082] $(1-a)\text{LiM}^1\text{O}_2 \cdot a \text{AM}_2\text{O}_4$
- [0083] 상기 화학식 9 내지 12 중, A는 는 Li, Na, La, Sr, Ba, H, K, Ca, 및 Y 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 금속이고, M^2 은 은 Al, Ga, Ge, Mg, Nb, Zn, Cd, Ti, Co, Ni, Mn, K, Na, Ca, Si, Fe, Cu, Sn, V, B, P, Se, Bi, As, Zr, Re, Ru, Cr, Sr, Sc, Y, 및 희토류 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 금속이고, $0 < a \leq 0.2$ 이다.
- [0084] 상기 복합 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 9-1 내지 12-1로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.
- [0085] [화학식 9-1]
- [0086] $(1-a)\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot a\text{Li}_2\text{MnO}_3$
- [0087] [화학식 10-1]
- [0088] $(1-a)\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot a\text{LiMnO}_3$
- [0089] [화학식 10-2]
- [0090] $(1-a)\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot a(\text{Li}, \text{La})\text{MnO}_3$
- [0091] [화학식 11-1]
- [0092] $(1-a)\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot a(\text{Li}, \text{Ni})\text{O}$
- [0093] [화학식 12-1]
- [0094] $(1-a)\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2 \cdot a\text{LiMn}_2\text{O}_4$
- [0095] 상기 화학식 9-1 내지 12-1 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이고, $0 < a \leq 0.2$ 이다.
- [0096] 상기 화학식 9-1 내지 12-1에서 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 은 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ 이다.
- [0097] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질은 일예에 따르면 $0.98\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.8\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.98\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.8\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.98\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.8\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.98\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.95\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$, $0.9\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 또는 $0.8\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 이다.
- [0098] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질은 X선 회절 분석을 통하여 조성을 확인할 수 있다. 이를 부연 설명하면, 상기 화학식 1로 표시되는 제1금속 산화물과 제2금속 산화물에 해당하는 피크의 세기비를 통하여 이들의 혼합비를

파악할 수 있다.

- [0099] 일구현예에 따른 화학식 9-1로 표시되는 복합 양극 활물질은 Cu-k α 선을 이용한 X선 회절 측정에 있어서 2θ 값이 18.5 내지 19.0° 에서 회절피크가 나타난다. 그 중에서도 2θ 값이 18.5 내지 19° 에서 나타나는 회절피크는 복합 양극 활물질에서 층상 구조를 구성하는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 의 (003)면에 대한 것이다.
- [0100] 또한 일구현예에 따른 복합체에서 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 의 (003)면에 대한 피크는 2차상의 도입으로 최대세기를 나타내는 회절각 2θ이 저각(low angle)쪽으로 시프트된다.
- [0101] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질에서 제2금속 산화물은 복합 양극 활물질의 표면에 일부 또는 대부분 존재할 수 있다. 이러한 조성을 갖는 복합 양극 활물질은 용융 함침 공정 등의 제조공정을 단계적으로 실시하여 제조할 수 있다. 표면 영역에 제2금속 산화물이 존재하는 복합 양극 활물질은 제1금속 산화물을 제2금속 산화물로 표면 처리한 효과를 나타낼 수 있고 복합 양극 활물질 표면에서 잔류 리튬의 함량이 최소화될 수 있다.
- [0102] 다른 일구현예에 따른 복합 양극 활물질에서 제2금속 산화물은 농도 구배를 갖는다. 또 다른 일구현예에 따른 복합 양극 활물질에서 망간(Mn)은 농도 구배를 가질 수 있다. 이러한 구조를 갖는 복합 양극 활물질은 제2금속 산화물 및/또는 망간이 농도 구배를 가질 수 있도록 망간 전구체 부가 순서 등의 제조공정이 제어되어 제조될 수 있다.
- [0103] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질을 포함하는 양극, 리튬 금속을 상대금속으로 채용한 반전지에 대한 충방전 테스트를 실시한 경우, 50번째 사이클에서의 평균방전전압은 첫번째 사이클에서의 평균방전전압을 기준으로 하여 92.5 내지 99.95%이다. 이와 같이 화학식 4의 복합 양극 활물질은 평균방전전압 강하(voltage decay)가 감소됨을 확인할 수 있다.
- [0104] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질은 1차 입자의 평균입경이 100 내지 500nm일 수 있다.
- [0105] 상기 복합 양극 활물질의 1차 입자는 100 내지 500nm이고 2차 입자는 1 내지 30μm이다. 상기 복합 양극 활물질의 평균입경이 상기 범위를 가질 때 향상된 물성을 가지는 리튬전지가 제공될 수 있다.
- [0106] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질은 탭 밀도가 0.5 내지 3g/cm³이다. 이러한 탭밀도를 갖는 복합 양극 활물질을 이용하면 전압 및 수명 특성이 향상된 리튬 전지를 얻을 수 있다.
- [0107] 상기 복합 양극 활물질의 표면에는 코팅막이 형성될 수 있다. 이와 같이 코팅막을 더 형성하면 이러한 복합 양극 활물질을 함유한 양극을 채용하면 충방전 특성, 수명 특성 및 고전압 특성을 개선할 수 있다.
- [0108] 상기 코팅막은 일구현예에 의하면 전도성 물질, 금속 산화물 및 무기 불화물 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0109] 상기 전도성 물질은 탄소계 물질, 전도성 고분자, ITO, RuO₂, ZnO 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [0110] 상기 탄소계 물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(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, 그래핀, 카본블랙, 풀러렌 수트(fullerene soot), 카본나노튜브, 및 탄소섬유로 동일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0111] 상기 탄소계 물질의 예로는 카본나노튜브, 풀러렌, 그래핀, 탄소 섬유 등이 있다. 그리고 전도성 고분자로는 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리피롤 또는 그 혼합물이 있다.
- [0112] 상기 금속 산화물은 예를 들어 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 지르코늄 산화물(ZrO₂), 티타늄 산화물(TiO₂) 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된 하나 이상을 들 수 있다.
- [0113] 상기 무기 불화물은 AlF₃, CsF, KF, LiF, NaF, RbF, TiF, AgF, AgF₂, BaF₂, CaF₂, CuF₂, CdF₂, FeF₂, HgF₂, Hg₂F₂, MnF₂, MgF₂, NiF₂, PbF₂, SnF₂, SrF₂, XeF₂, ZnF₂, AlF₃, BF₃, BiF₃, CeF₃, CrF₃, DyF₃, EuF₃, GaF₃, GdF₃, FeF₃, HoF₃, InF₃, LaF₃, LuF₃, MnF₃, NdF₃, VOF₃, PrF₃, SbF₃, ScF₃, SmF₃, TbF₃, TiF₃, TmF₃, YF₃, YbF₃, TlF₃, CeF₄, GeF₄, HfF₄, SiF₄, SnF₄, TiF₄, VF₄, ZrF₄, NbF₅, SbF₅, TaF₅, BiF₅, MoF₆, ReF₆, SF₆ 및 WF₆ 중에서 선택된 하나 이상이다.

- [0114] 일구현예에 의하면, 상기 코팅막은 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 Sc, Y, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, B, In, C, Sb, La, Ce, Sm, Gd, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅막 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 생략하기로 한다.
- [0115] 일구현예에 의하면 상기 코팅막은 연속적인 막 형태를 가지거나 또는 불연속적인 막 예를 들어 아일랜드(island) 형태를 가질 수도 있다.
- [0116] 이하, 일구현예에 따른 복합 양극 활물질의 제조방법을 살펴 보기로 한다.
- [0117] 복합 양극 활물질을 제조하는 방법은 특별하게 제한되지는 않지만 예를 들어 공침법, 고상법 등을 이용할 수 있다.
- [0118] 먼저 공침법에 대하여 설명하기로 한다. 공침법에 따라 제조하면 균일한 조성을 갖는 복합 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0119] 하기 화학식 13으로 표시되는 제1금속 산화물 전구체를 리튬 전구체 및 망간 전구체와 혼합하고 이를 열처리하는 단계를 거쳐 하기 화학식 4로 표시되는 복합 양극 활물질을 얻을 수 있다.
- [0120] [화학식 13]
- [0121] $Ni_xM_{1-x}^1 Q$
- [0122] 상기 화학식 13에서 M^1 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고,
- [0123] Q는 $-OH$, $-CO_3$, $-OC(=O)C(=O)O$, 또는 $-(C_2O_4)$ 이고
- [0124] $0.7 \leq x < 1$,
- [0125] $0 \leq e < 1$ 이다.
- [0126] 상기 화학식 13으로 표시되는 제1금속 산화물 전구체는 하기 화학식 13a로 표시되는 제1금속 하이드록사이드, 화학식 14으로 표시되는 제1금속 카보네이트, 화학식 15 또는 화학식 16으로 표시되는 제1금속 옥살레이트 중에서 선택된 하나를 사용하는 것도 가능하다.
- [0127] [화학식 13a]
- [0128] $Ni_xM_{1-x}^1 OH$
- [0129] [화학식 14]
- [0130] $Ni_xM_{1-x}^1 CO_3$
- [0131] [화학식 15]
- [0132] $Ni_xM_{1-x}^1 OC(=O)C(=O)O$
- [0133] [화학식 16]
- [0134] $Ni_xM_{1-x}^1 (C_2O_4)$
- [0135] 상기 화학식 13a, 14 내지 16중, 14 내지 16에서 M^1 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, $0.7 \leq x < 1$, $0 \leq e < 1$ 이다.
- [0136] 상기 리튬 전구체는 예를 들어 탄산리튬(Li_2CO_3), 황산리튬(Li_2SO_4), 질산리튬($LiNO_3$), 수산화리튬($LiOH$) 등을

사용한다. 여기에서 리튬 전구체는 화학식 9-1, 10-1, 11-1, 12-1로 표시되는 복합 양극 활물질의 조성이 얻어 지도록 상기 화학식 13 내지 16으로 표시되는 금속 화합물에 화학양론적으로 혼합된다.

- [0137] 망간 전구체는 예를 들어 열처리로 용융되어 제1금속 산화물의 기공에 함침될 수 있는 특성을 갖고 있고 열처리 후 잔류물이 남지 않는 것을 사용한다. 예를 들어 망간 나이트레이트 및 망간 아세테이트 중에서 선택된 하나 이상을 사용한다. 이러한 망간 전구체를 사용하면 다른 망간 전구체에 비하여 열처리시 잔류물이 남지 않을 뿐만 아니라 열처리시 제1금속 산화물 전구체의 기공에 용융 함침(melt impregnation)됨으로써 리튬과 망간의 반응으로 열역학적으로 안정한 화합물이 형성된다. 이러한 화합물의 형성으로 2차상이 도입되지 않은 제1금속 산화물의 경우와 비교하여 XRD 특성 등이 달라지게 된다. 따라서 양극 활물질 표면에 존재하는 잔류 리튬을 제거 하게 됨으로써 잔류 리튬의 함량이 15,000 ppm 이하로 감소될 수 있다.
- [0138] 상기 열처리는 산화성 가스 분위기 예를 들어 공기 또는 산소 분위기에서 750 내지 1200° C, 예를 들어 800 내지 1000℃, 구체적으로 900℃에서 실시한다. 열처리 온도가 상기 범위일 때 잔류 리튬의 함량이 감소된 복합 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0139] 열처리시간은 열처리온도에 따라 가변적이지만, 예를 들어 5분 내지 20 시간 범위에서 실시한다.
- [0140] 상술한 열처리를 실시하면, 망간 전구체는 용융되어 상기 화학식 13으로 표시되는 제1금속 산화물 전구체의 기공내로 함침된다. 이와 같은 용융 함침 과정을 통하여 제1금속 산화물 전구체에 존재하는 잔류리튬이 망간과 반응하여 안정상을 형성한다. 그 결과 복합 양극 활물질의 표면에 잔류 리튬의 함량이 크게 감소된다.
- [0141] 상기 화학식 13 내지 16으로 표시되는 화합물은 니켈 전구체, M^1 전구체 및 용매를 혼합하여 전구체 혼합물을 얻을 수 있다. 여기에서 용매로는 물, 알코올계 용매 등을 사용한다. 알코올계 용매로는 에탄올 등을 이용한다.
- [0142] 용매의 함량은 니켈 전구체, M^1 전구체의 총함량 100 중량부를 기준으로 하여 200 내지 3000 중량부이다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 각 전구체가 골고루 혼합된 혼합물을 얻을 수 있다. 상기 혼합은 예를 들어 20 내지 80℃, 예를 들어 40 내지 60℃에서 실시한다.
- [0143] M^1 전구체는 M^1 카보네이트, M^1 설페이트, M^1 나이트레이트, M^1 클로라이드 등을 사용한다.
- [0144] 상기 M^1 전구체는 예를 들어 코발트 전구체, 망간 전구체 등을 들 수 있다. 코발트 전구체는 예를 들어 황산코발트, 질산코발트, 염화코발트, 아세트산코발트 등을 사용하고 망간 전구체로는 황산망간, 질산망간, 염화망간, 아세트산망간, 염화망간 등을 사용한다.
- [0145] 상기 전구체 혼합물에 킬레이트제 및 pH 조절제(침전제)를 부가하여 공침 반응을 실시하는 단계를 거쳐 침전물을 얻는다. 이렇게 얻어진 침전물을 여과 및 열처리한다. 열처리는 40 내지 110℃, 예를 들어 40 내지 80℃에서 실시한다. 열처리온도가 상기 범위일 때 공침 반응의 반응성이 우수하다.
- [0146] 킬레이트제는 공침반응에서 침전물의 형성 반응 속도를 조절해주는 역할을 하며, 암모늄 하이드록사이드(NH_4OH), 시트르산(citric acid) 등이 있다. 킬레이트제의 함량은 통상적인 수준으로 사용된다.
- [0147] 만약 pH 조절제(침전제)로서 수산화나트륨을 사용하는 경우에는 상기 화학식 8a로 표시되는 금속 하이드록사이드가 얻어진다. 그리고 pH 조절제로서 탄산나트륨을 사용하는 경우에는 상기 화학식 8b로 표시되는 금속 카보네이트가 수득된다. pH 조절제로서 옥살산나트륨을 사용하는 경우에는 화학식 8d로 표시되는 금속 옥살레이트가 얻어진다.
- [0148] pH 조절제는 반응 혼합물의 6 내지 13, 예를 들어 10.5-12.5로 조절하는 역할을 하며, 예로는 암모늄 하이드록사이드, 수산화나트륨($NaOH$), 탄산나트륨(Na_2CO_3), 옥살산나트륨($Na_2C_2O_4$) 등을 사용한다.
- [0149] 상기 제1금속 산화물 전구체는 예를 들어 하기 화학식 14로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0150] [화학식 14]
- [0151] $Ni_xCo_yMn_zM^3_cOH$
- [0152] 상기 화학식 14 중, $0.7 \leq x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 < x+y+z+c \leq 1$, M^3 은 4 내지 14족 원소 중에서 선택된 하나 이상이다.

- [0153] 상기 화학식 14로 표시되는 화합물은 하기 화학식 15로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [0154] [화학식 15]
- [0155] $Ni_xCo_yMn_zOH$
- [0156] 상기 화학식 15 중, $0.7 \leq x \leq 0.99$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < x+y+z \leq 1$ 이다.
- [0157] 상기 제1금속 산화물 전구체는 예를 들어 $LiNi_{0.85}Co_{0.10}Mn_{0.05}OH$, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}OH$, $LiNi_{0.75}Co_{0.20}Mn_{0.05}OH$, 또는 $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}OH$ 등을 들 수 있다.
- [0158] 일구현예에 따른 복합 양극 활물질은 상술한 공침법 이외에 고상법, 분무 열분해법 등의 일반적인 제조방법에 따라서도 제조 가능하다.
- [0159] 다른 측면에 따라 상술한 복합 양극 활물질을 포함하는 양극이 제공된다.
- [0160] 또 다른 측면에 따라 상기 양극을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.
- [0161] 하기 방법에 따라 양극이 준비된다.
- [0162] 양극 활물질, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다.
- [0163] 양극 활물질 조성물에는 도전제가 더 추가될 수 있다.
- [0164] 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.
- [0165] 상기 양극 활물질로서 일구현예에 따른 복합 양극 활물질을 이용할 수 있다.
- [0166] 양극 활물질로서 복합 양극 활물질 이외에 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 양극 활물질인 제1양극 활물질을 더 포함할 수 있다.
- [0167] 상기 제1양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.
- [0168] 예를 들어, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (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, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (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); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (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); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (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); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (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); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (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.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (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.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $LiCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $LiMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $LiMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 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.
- [0169] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

- [0170] 상기 양극 활물질은 예를 들어 하기 화학식 17 내지 19로 표시되는 화합물중에서 선택된 하나가 이용될 수 있다.
- [0171] [화학식 17]
- [0172] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_2$
- [0173] 상기 화학식 17 중, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.9$ 이다.
- [0174] [화학식 18]
- [0175] Li_2MnO_3
- [0176] [화학식 19]
- [0177] LiMO_2
- [0178] 상기 화학식 19 중, M은 Mn, Fe, Co, 또는 Ni이다.
- [0179] 상기 도전제로는 카본 블랙, 흑연 미립자 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 카본나노튜브, 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 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0180] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리이미드, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 카르복시메틸 셀룰로오스-스티렌 부타디엔 러버(carboxymethyl cellulose-styrene-butadiene rubber: SMC/SBR) 공중합체, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 또는 그 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0181] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이
- [0182] 들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 다 사용가능하다.
- [0183] 상기 복합 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0184] 음극은 상술한 양극 제조과정에서 양극 활물질 대신 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 거의 동일한 방법에 따라 실시하여 얻을 수 있다.
- [0185] 음극 활물질로는 탄소계 재료, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘계 합금, 실리콘-탄소계 재료 복합체, 주석, 주석계 합금, 주석-탄소 복합체, 금속 산화물 또는 그 조합을 사용한다.
- [0186] 상기 탄소계 재료는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 인편상(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, 그래핀, 카본블랙, 플러렌 수트(fullerene soot), 카본나노튜브, 및 탄소섬유로 동일할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0187] 상기 음극 활물질은 Si, SiO_x ($0 < x < 2$, 예를 들어 0.5 내지 1.5), Sn, SnO_2 , 또는 실리콘 함유 금속 합금 및 이들이 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 합금을 형성할 수 있는 금속으로는 Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [0188] 상기 음극 활물질은 리튬과 합금 가능한 금속/준금속, 이들의 합금 또는 이의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, SbSi-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), MnO_x ($0 < x \leq 2$) 동일할 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. 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물,

SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.

- [0189] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 원소 주기율표의 13족 원소, 14족 원소 및 15족 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0190] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0191] 상기, 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다.
- [0192] 세퍼레이타는 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다.
- [0193] 세퍼레이타의 기공 직경은 일반적으로 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 이다. 이러한 세퍼레이타로는, 예를 들어, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 고분자; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 고체 고분자 전해질이 사용되는 경우에는 고체 고분자 전해질이 세퍼레이타를 겸할 수도 있다.
- [0194] 상기 세퍼레이타 중에서 올레핀계 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이타, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이타, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이타 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.
- [0195] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은 비수 전해질과 리튬염으로 이루어져 있다.
- [0196] 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 또는 무기 고체 전해질 사용된다.
- [0197] 상기 비수 전해액은 유기용매를 포함한다. 이러한 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, 플루오로에틸렌카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0198] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 고분자, 폴리 에지테이션 리신, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0199] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로젠화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0200] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 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, y 는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 그리고 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사메틸포스포아미드(hexamethyl phosphoramidate), 니트로벤젠유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N, N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있다.
- [0201] 도 1에서 보여지는 바와 같이, 상기 리튬 전지(11)는 양극(13), 음극(12) 및 세퍼레이터(34)를 포함한다. 상술한 양극(13), 음극(12) 및 세퍼레이터(14)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(15)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(15)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(16)로 밀봉되어 리튬전지(11)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 전지는 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

- [0202] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지 구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다.
- [0203] 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.
- [0204] 일구현예에 따른 리튬 전지는 고율특성 및 수명특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle)(PHEV) 등의 하이브리드 차량에 적합하다.
- [0205] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 한정되는 것이 아니다.
- [0206] 하기 실시예는 하나의 실험예이므로 가능한 각 사용함량과 반응조건 등을 구체적으로 기술하여 주시기 바랍니다.
- [0207] 제조예 1: 복합 양극 활물질의 제조
- [0208] 후술하는 공침법을 통해 합성하였다.
- [0209] 출발물질로서 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 사용하여 복합 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$)이 얻어지도록 상기 출발물질을 화학양론적으로 혼합하였다.
- [0210] 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 2M 농도로 증류수에 용해하여 전구체 혼합물을 얻었다. 이 전구체 혼합물에 킬레이트화제로 NH_4OH , 침전제로 NaOH 를 부가하여 pH 약 11.5 조건에서 50℃에서 연속 공침반응을 실시하여 침전물 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 을 얻었다.
- [0211] 상기 과정에 따라 얻은 침전물 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 을 증류수로 세정 및 80℃, 24시간 건조 하였다. $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 50g을 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 23.58g 및 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 2.71g과 혼합하였다. 이어 상기 혼합물을 산소 분위기하에서 약 750℃에서 12 시간 동안 열처리하여 용융 함침 반응(melt-impregnation)을 실시하여 복합 양극 활물질($0.98\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)을 얻었다.
- [0212] 제조예 2: 복합 양극 활물질의 제조
- [0213] Li_2MnO_3 가 5 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.95\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.
- [0214] 제조예 3: 복합 양극 활물질의 제조
- [0215] Li_2MnO_3 가 10 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.9\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.
- [0216] 제조예 4: 복합 양극 활물질의 제조
- [0217] Li_2MnO_3 가 20 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.8\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.
- [0218] 제조예 5: 복합 양극 활물질의 제조
- [0219] 복합 양극 활물질($0.98\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)을 제조하기 위하여 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 화학양론적인 조성으로 선정되도록 변화된 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.98\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)을 얻었다.
- [0220] 제조예 6: 복합 양극 활물질의 제조
- [0221] 복합 양극 활물질($0.98\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)을 제조하기 위하여 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 화학양론적인 조성으로 선정되도록 변화된 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질

($0.98\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)을 얻었다.

[0222] 제조예 7: 복합 양극 활물질의 제조

[0223] 복합 양극 활물질($0.98\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)을 제조하기 위하여 황산니켈, 황산코발트, 황산망간을 화학양론적인 조성으로 선정되도록 변화된 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.98\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)을 얻었다.

[0224] 제조예 8: 복합 양극 활물질의 제조

[0225] Li_2MnO_3 가 5 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.95\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0226] 제조예 9: 복합 양극 활물질의 제조

[0227] Li_2MnO_3 가 10 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.9\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0228] 제조예 10: 복합 양극 활물질의 제조

[0229] Li_2MnO_3 가 20 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 5와 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.8\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0230] 제조예 11: 복합 양극 활물질의 제조

[0231] Li_2MnO_3 가 5 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 6과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.95\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0232] 제조예 12: 복합 양극 활물질의 제조

[0233] Li_2MnO_3 가 10 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 6과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.9\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0234] 제조예 13: 복합 양극 활물질의 제조

[0235] Li_2MnO_3 가 20 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 6과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.8\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0236] 제조예 14: 복합 양극 활물질의 제조

[0237] Li_2MnO_3 가 5 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 7과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.95\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.05\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0238] 제조예 15: 복합 양극 활물질의 제조

[0239] Li_2MnO_3 가 10 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 7과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.9\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.1\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0240] 제조예 16: 복합 양극 활물질의 제조

[0241] Li_2MnO_3 가 20 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정한 것을 제외하고는, 제조예 7과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.8\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.2\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0242] 제조예 17: 양극 활물질의 제조

[0243] 상기 과정에 따라 얻은 침전물 ($(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})(\text{OH})_2$, 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) 및

[0244] 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)의 혼합시 질산망간 대신 아세트산망간을 사용한 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일한 방법에

따라 실시하였다.

[0245] 비교제조예 1: 양극 활물질의 제조

[0246] 후술하는 공침법을 통해 합성하였다.

[0247] 출발물질로서 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 사용하여 복합 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$)이 얻어지도록 상기 출발물질을 화학양론적으로 혼합하였다.

[0248] 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 2M 농도로 증류수에 용해하여 전구체 혼합물을 얻었다. 이 전구체 혼합물에 킬레이트화제로 NH_4OH , 침전제로 NaOH 를 부가하여 pH10.5-12.5 조건에서 40-60℃에서 연속공침반응을 실시하여 침전물 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 을 얻었다.

[0249] 상기 과정에 따라 얻은 침전물 $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})(\text{OH})_2$ 을 증류수로 세정 및 80℃, 24시간 건조하였다. $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 50g을 수산화리튬($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)과 혼합하였다. 여기에서 수산화리튬은 복합 양극 활물질($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$)이 얻어지도록 화학양론적으로 혼합하였다.

[0250] 상기 혼합물을 산소 분위기하에서 750℃에서 12시간 열처리하여 목적물인 양극 활물질 ($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$)을 얻었다.

[0251] 비교제조예 2: 양극 활물질의 혼합물의 제조

[0252] 상기 비교제조예 1에 따라 얻은 양극 활물질 ($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$)과 Li_2MnO_3 을 99.8: 0.02 몰비로 혼합하여 양극 활물질 ($\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$)과 Li_2MnO_3 의 혼합물을 얻었다.

[0253] 비교제조예 3: 복합 양극 활물질의 제조

[0254] Li_2MnO_3 가 2 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정하고 이들 함량을 변화시킨 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.98\text{LiNi}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2 \cdot 0.02\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0255] 비교제조예 4: 복합 양극 활물질의 제조

[0256] Li_2MnO_3 가 30 mol% 되는 조성으로 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 질산망간을 선정하고 이들 함량을 변화시킨 것을 제외하고는, 제조예 1과 동일하게 실시하여 복합 양극 활물질($0.7\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2 \cdot 0.3\text{Li}_2\text{MnO}_3$)를 제조하였다.

[0257] 실시예 1

[0258] 제조예 1에 따라 복합 양극 활물질, 탄소 도전제(Denka Black) 및 바인더인 PVDF를 NMP 용매를 사용해 90:5:5 중량비로 균일하게 혼합 한 슬러리를 제조하였다.

[0259] 제조된 슬러리를 Al 기판 (두께: 15 μm)에 닥터블레이드를 사용하여 코팅하고 이를 120℃에서 감압 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 시트 형태로 만들어 전기화학셀을 제조하였다.

[0260] 셀 제조시 대극(Counter electrode)로는 금속 리튬을 사용하였으며, 전해질로는 1.3M LiPF_6 을 혼합용매 (EC:EMC:DEC=3:5:2 부피비)에 용해하여 얻은 전해액을 이용하였다.

[0261] 실시예 2-17

[0262] 제조예 1에 따라 복합 양극 활물질 대신 제조예 2-17에 따라 얻어진 복합 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 전기화학셀을 제조하였다.

[0263] 비교예 1-4

[0264] 제조예 1에 따라 복합 양극 활물질 대신 비교제조예 1 내지 4에 따라 얻어진 복합 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 전기화학셀을 제조하였다.

[0265] 평가예 1: X선 회절 분석

- [0266] 제조예 1-4의 복합양극활물질 및 비교제조예 1의 양극 활물질에 대하여 CuK α 를 이용한 X-선 회절 분석을 실시하였다. X선 회절 분석은 Cu K α radiation(1.540598Å)을 이용한 Rigaku RINT2200HF+ 회절계(diffractometer)를 이용하여 실시하였다.
- [0267] 상기 X선 회절 분석 결과는 도 2, 도 3, 도 4a 및 도 4b에 나타난 바와 같다. 도 2에는 제조예 1-4의 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1의 양극 활물질에 대한 것을 함께 나타냈고 도 3은 도 2에서 (003)면에 대한 영역을 확대하여 나타낸 것이고, 도 4a는 (018) 및 (110)면에 대한 영역을 확대하여 나타낸 것이다. 그리고 도 4 b는 도 2의 제조예 4의 복합 양극 활물질에 대한 XRD 분석 결과에서 (110)면 영역을 확대하여 나타낸 것이다.
- [0268] 도 2 및 도 3을 참조하여, 복합 양극 활물질에서 Li₂MnO₃의 함량이 증가할수록 복합화 효과로 인하여 (003) 피크가 저각(low angle)쪽으로 시프트(shift)하고 (003)면에 대한 반치폭(full width at half maximum: FWHM)이 증가됨을 알 수 있었다.
- [0269] 하기 표 1에는 (003)면에 대한 FWHM을 나타내었다.

표 1

구분	2theta (degree)	FWHM(°)
제조예 1	18.7014	0.1968
제조예 2	-	0.2165
제조예 3	18.7034	0.2362
제조예 4	18.7001	0.2362
비교제조예 1	18.6931	0.1969

- [0271] 상기 표 1을 참조하여, 제조예 1, 3 내지 제조예 4에 따라 제조된 복합 양극 활물질은 비교제조예 1의 경우와 비교하여 (003) 피크가 저각(low angle)쪽으로 시프트하였다. 그리고 제조예 1 내지 제조예 4에 따라 제조된 복합 양극 활물질은 비교제조예 1의 경우와 비교하여 (003)면에 대한 FWHM이 증가됨을 알 수 있었다.
- [0272] 도 4a를 참조하여, 제조예 4에 따라 제조된 복합 양극 활물질은 20몰%의 Li₂MnO₃을 함유하며 이 경우 Li₂MnO₃의 (110)면에 대한 피크가 20-25° 부근에서 확인되었다.
- [0273] 평가예 2: 전자주사현미경
- [0274] 제조예 1 내지 4에 따라 제조된 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대한 전자주사현미경 분석을 실시하였다.
- [0275] 상기 전자주사현미경 분석 결과를 도 5a 내지 도 5e에 나타내었다.
- [0276] 도 5a 내지 도 5d를 참조하여, 제조예 1 내지 4에 따라 제조된 양극 활물질은 도 5e의 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질과 비교하여 1차 입자 크기 변화가 미미하여 거의 동일한 1차 입자 크기인 약 300nm이었다. 여기에서 1차 입자의 크기는 장축 길이를 나타낸다.
- [0277] 평가예 3: 전자선 마이크로 애널라이저(Electron Probe Micro-Analyzer: EPMA)
- [0278] 제조예 3에 따라 제조된 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 EPMA를 이용하여 중심으로부터 표면으로 이동하면서 원소비를 측정된 결과를 나타내었다. EPMA 측정은 JEOL社의 JXA-8530F 기기를 이용하였다.
- [0279] 도 6a 내지 도 6c는 제조예 3에 따라 제조된 복합 양극 활물질에 대하여 EPMA(전자선 마이크로 애널라이저: Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 중심으로부터 표면으로 이동하면서 니켈, 코발트 및 망간 원소비(atomic ratio)를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그리고 도 7a 내지 도 7c는 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 EPMA(전자선 마이크로 애널라이저: Electron Probe Micro Analyzer)를 이용하여 중심으로부터 표면으로 이동하면서 니켈, 코발트 및 망간 원소비(atomic ratio)를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그리고 도 6d 및 도 7d는 제조예 3에 따라 제조된 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질 입자에 대한 단면 전자주사현미경(SEM) 사진이다.
- [0280] 도 7e는 도 6a 내지 도 6c, 도 7a 내지 도 7c의 EPMA 분석 결과에서 원소비 측정 결과와 연관된 정보를 알려준다.

[0281] 이를 참조하면, 제조예 3에 따라 얻어진 복합 양극 활물질은 니켈, 코발트 및 망간이 활물질 입자내에 균일하게 분포된다는 것을 알 수 있었다. 그리고 도 6c에 나타난 바와 같이 질산망간으로부터 온 망간이 입자 내부로 용융 함침되어 복합화된 구조를 형성한다는 것을 알 수 있었다.

[0282] 평가예 4: 잔류리튬 함량 평가

[0283] 제조예 1 내지 3에 따라 제조된 복합 양극 활물질 및 비교제조예 1, 2 및 4에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬을 하기 방법에 따라 측정하였다.

[0284] 시료 10g에 탈이온수 100g을 부가하고 이를 약 250rpm으로 30분동안 교반하였다. 상기 결과물을 여과한 다음 0.1M 염산 수용액을 이용하여 적정을 실시하였다. 적정후 도 9에 나타난 바와 같이 두 개의 변곡점이 생기는데 이 때 변곡점이 생기는 부분에서의 염산 수용액이 첨가된 양을 확인하여 잔류 리튬의 함량을 계산하였다.

[0285] 상기 방법에 따라 측정된 LiOH 및 Li_2CO_3 결과는 하기 표 2 및 도 8과 같다.

표 2

구분		Li_2CO_3 의 함량(중량%)	LiOH의 함량(중량%)	Free Li의 함량(ppm)
제조예 1	a=0.02	0.591	0.866	14,571
제조예 2	a=0.05	0.537	0.801	13,382
제조예 3	a=0.10	0.535	0.446	9,810
비교제조예 1	a=0.00	1.372	0.918	22,899

[0287] 상기 표 2 및 도 8에 나타난 바와 같이, 제조예 1 내지 3에 따라 제조된 복합 양극 활물질은 비교제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질과 비교하여 잔류 리튬의 함량이 감소됨을 알 수 있었고 양극 활물질 표면에서 탄산리튬 감소 효과가 크게 나타났다.

[0288] 또한 비교제조예 2 및 4에 따라 제조된 양극 활물질에 대하여 잔류 리튬의 함량을 측정한 결과는 다음과 같다.

[0289] 비교제조예 2에 따라 제조된 양극 활물질은 잔류 리튬의 함량이 비교제조예 1의 경우와 비교하여 거의 동일한 수준을 나타냈다. 그리고 비교제조예 4에 따라 제조된 양극 활물질은 잔류 리튬의 함량은 제조예 1의 경우와 비슷한 수준을 나타냈다.

[0290] 또한 제조예 17에 따라 제조된 복합 양극 활물질의 잔류리튬의 함량을 평가하였다. 그 결과, 제조예 1의 경우와 비교하여 동등한 수준의 잔류 리튬의 함량을 확인할 수 있었다.

[0291] 평가예 5: 충방전 특성

[0292] 실시예 1-4 및 비교예 1-4에 따라 제조된 리튬전지에 대하여 25℃에서 첫번째 및 두번째 충방전 및 사이클 충방전을 실시하였다.

[0293] 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제조된 전지를 각각 4.7V까지 0.1C로 CC 충전후 2.5V까지 0.1C의 정전류로 방전하였다.

[0294] 두번째 충전부터는 4.6V CC/CV 0.5C 충전후 0.05C 전류까지 충전후 2.5V 0.2C/1C/2C 방전을 실시하였다. 사이클 평가는 4.6V CC 1C 충전후 2.5V 1C 50회 방전을 실시하였다.

[0295] 상술한 사이클을 50회 실시하였다.

[0296] 초기효율, 율속 성능, 방전 전압 강하(voltage decay), 용량유지율(capacity retention rate)은 하기 식 1 내지 4로 표시된다. 초기 방전용량은 첫번째 사이클에서의 방전용량이다.

[0297] [식 1]

[0298] 초기효율=((1차 사이클 방전용량)/(1차 사이클 충전용량))×100

[0299] [식 2]

[0300] 율속 성능(rate capability)={(2C 방전용량)/(0.2C 방전용량)}×100

[0301] [식 3]

[0302] 방전 전압 강하[mV]=[50th 사이클에서의 평균방전전압 - 1th 사이클에서의 평균방전전압]

[0303] 상기 평균방전 전압은 각 사이클에서 방전용량의 중간값에 대응하는 방전전압이다.

[0304] [식 4]

[0305] 용량유지율[%]=[50th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100

[0306] 상기 실시예 1-4 및 비교예 1에 따라 제조된 리튬전지에 대한 충방전 특성 평가 결과 얻은 초기 효율 및 율속 성능은 하기 표 3에 나타내었다. 그리고 상기 실시예 1-6 및 비교예 1 및 3에 따라 제조된 리튬전지에 대한 충방전 특성 평가 결과 중 용량유지율 및 방전전압 강하를 하기 표 4에 나타내었다. 여기에서 방전전압 강하는 50회 사이클시 방전전압과 1회 사이클시 방전전압의 차이를 말한다

표 3

구 분	1차 사이클			율속 성능
	0.1C 충전용량 (mAh/g)	0.1C 방전용량 (mAh/g)	초기효율(%)	2C/0.2C(%)
실시예 1	235	225	95.9	90.6
실시예 2	221	211	95.2	89.4
실시예 3	211	199	94.4	87.0
실시예 4	195	178	91.1	88.0
비교예 1	240	230	95.8	91.4

표 4

구 분	평균전압 (V)		방전전압 강하 (△)(mV)	수명 (50th) (%)
	1회 사이클	50회 사이클		
실시예 1	3.821	3.795	-25	91.9
실시예 2	3.829	3.808	-22	96.0
실시예 3	3.826	3.807	-18	95.5
실시예 4	3.831	3.808	-23	92.5
비교예 1	3.828	3.788	-40	91.0

[0309] 상기 표 3로부터 실시예 1-4에 따라 제조된 리튬 전지는 Li_2MnO_3 를 함유한 복합 양극 활물질을 이용한 양극을 채용한 경우 초기효율 및 율속 성능이 비교제조예 1과 비교하여 다소 감소된 결과를 보여주고 있다.

[0310] 표 4를 참조하여, 실시예 1-4의 리튬 전지는 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라, 비교예 1에 따라 얻어진 리튬 전지에 비교하여 전압 강하 현상이 개선되었다.

[0311] 한편, 비교예 2에 따라 제조된 리튬전지에 대하여 수명 특성 및 전압 강하 현상을 평가한 결과, 실시예 2-4의 경우와 비교하여 불량하게 나타났다.

[0312] 비교예 3 및 4에 따라 제조된 리튬전지는 실시예 2-4의 경우와 비교하여 방전용량을 비롯한 상기 셀 성능이 전반적으로 실시예 1-3의 경우에 비하여 감소된 결과를 나타냈다.

[0313] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 일구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

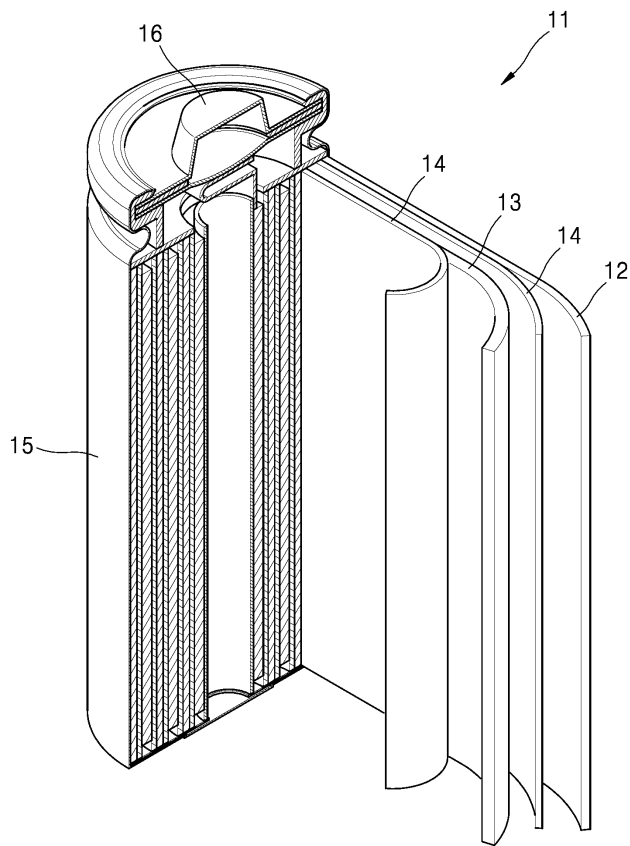
[0314] 11: 리튬전지 12: 음극

13: 양극 14: 세퍼레이터

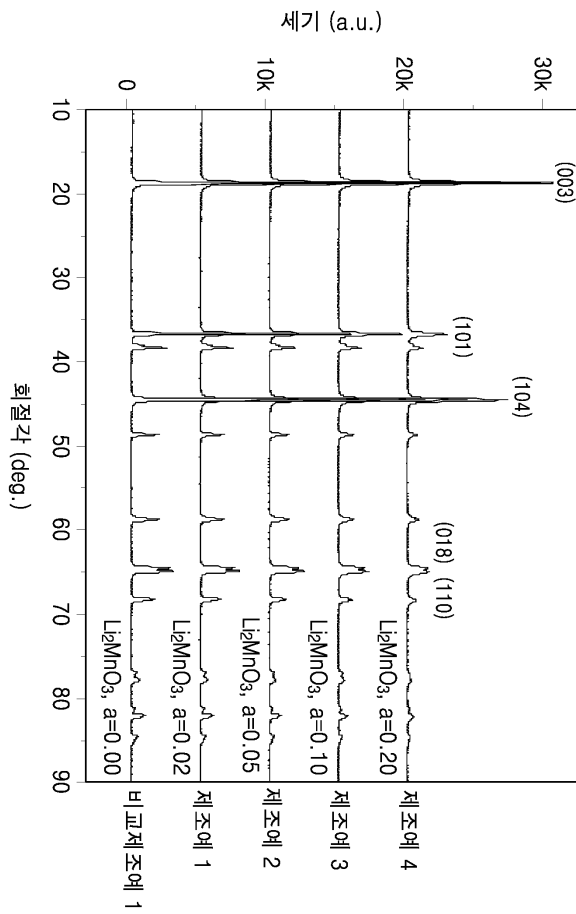
15: 전지케이스 16: 캡 어셈블리

도면

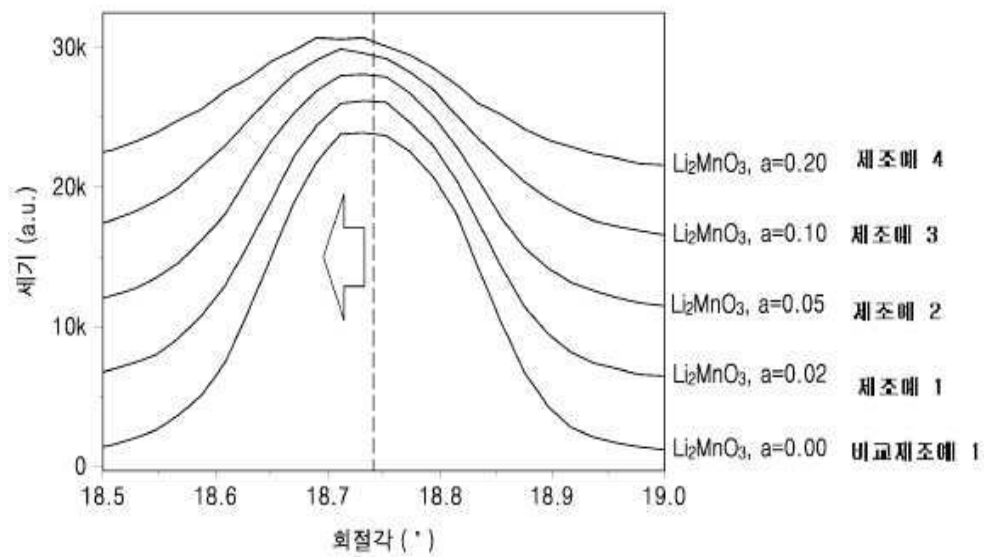
도면1



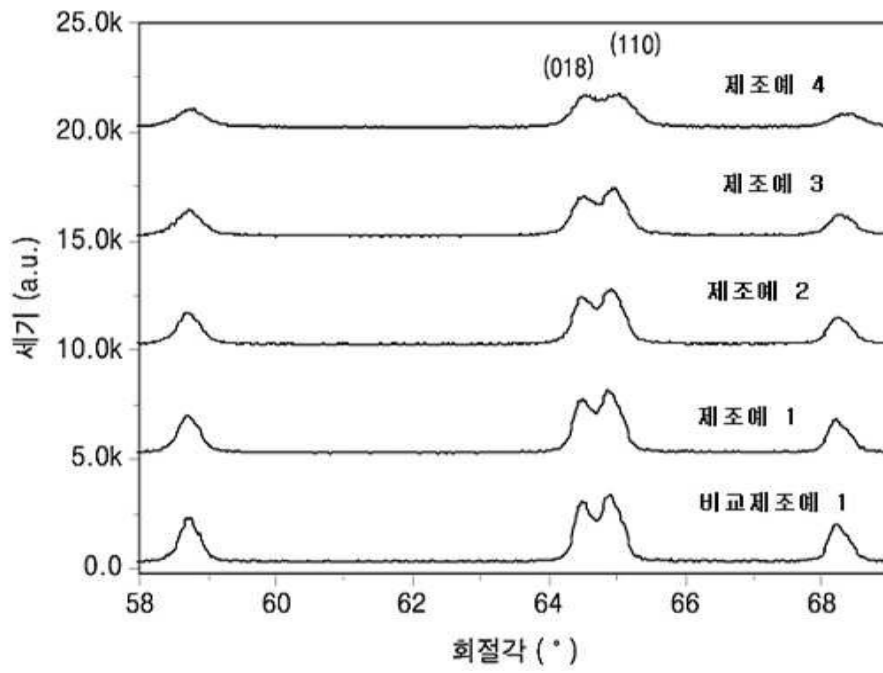
도면2



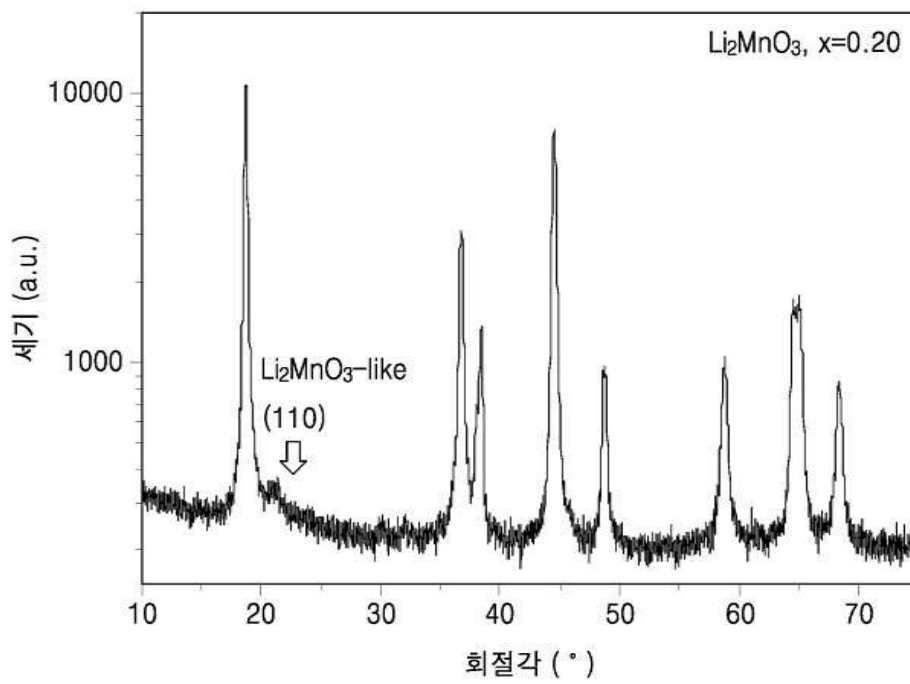
도면3



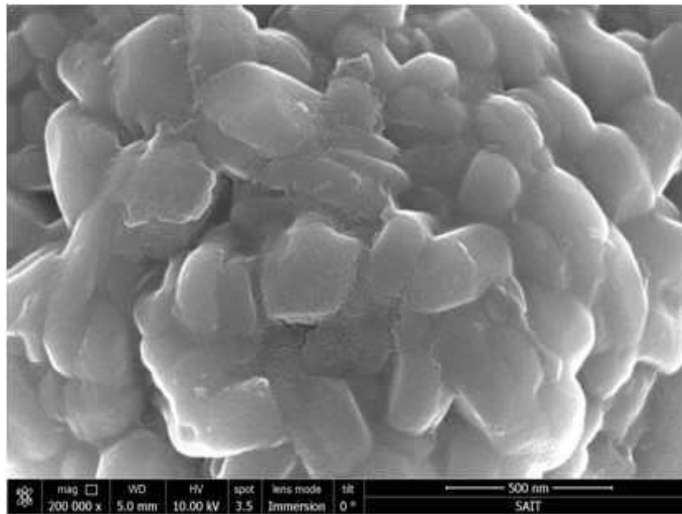
도면4a



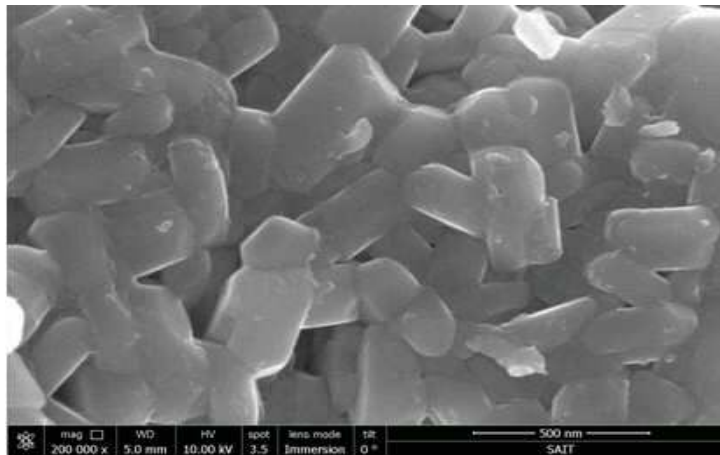
도면4b



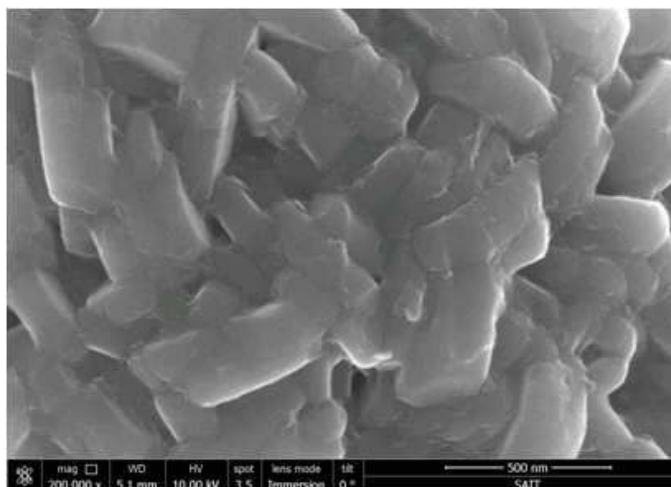
도면5a



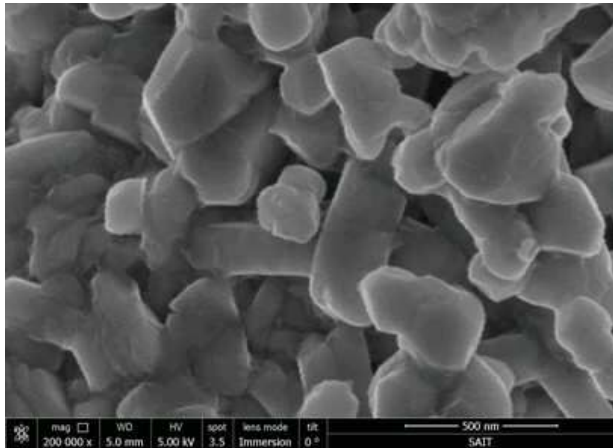
도면5b



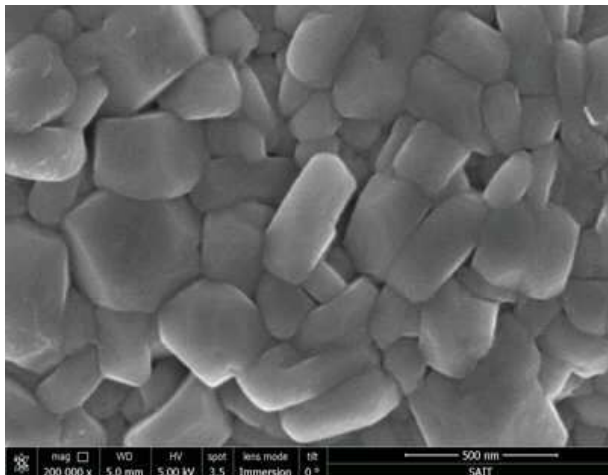
도면5c



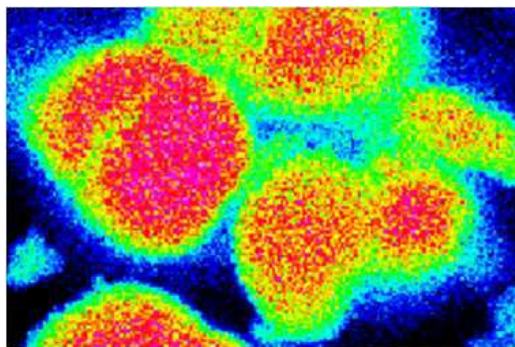
도면5d



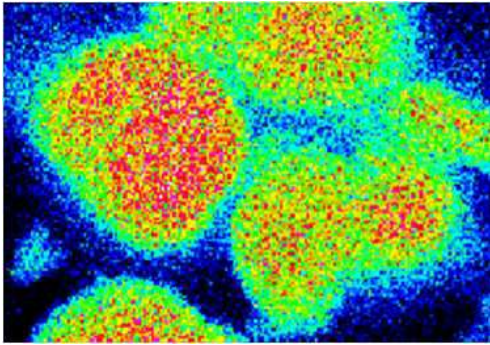
도면5e



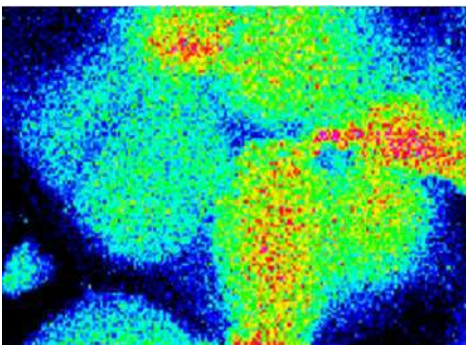
도면6a



도면6b



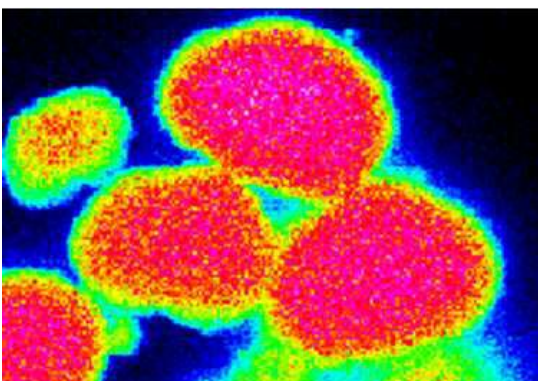
도면6c



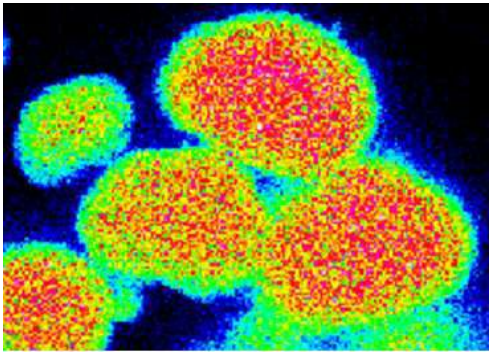
도면6d



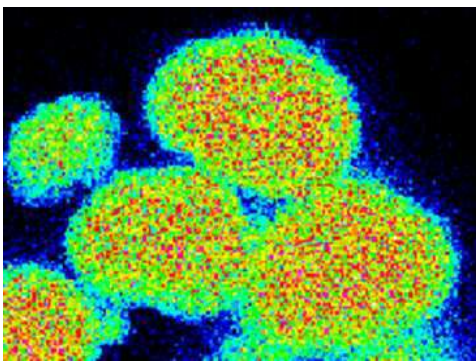
도면7a



도면7b



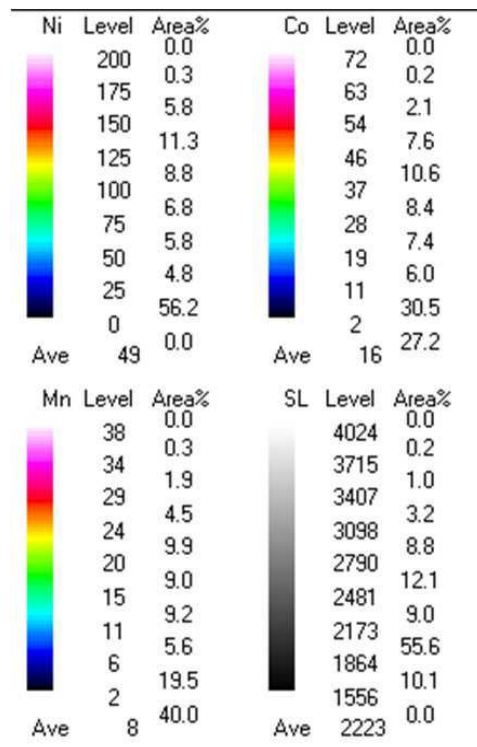
도면7c



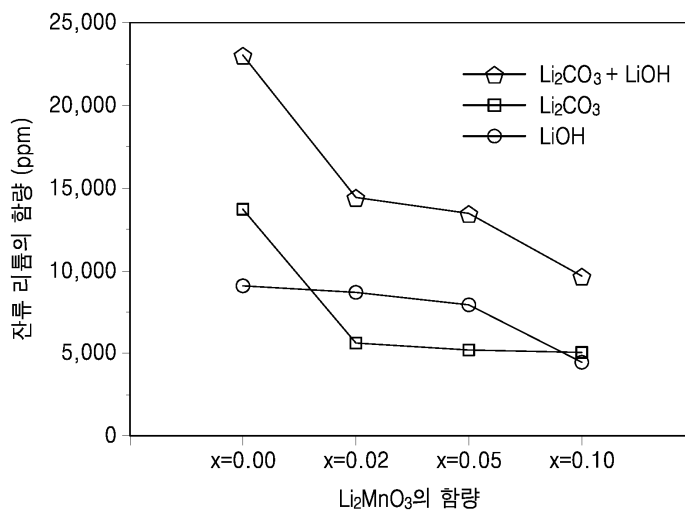
도면7d



도면7e



도면8



도면9

