

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2012년 10월 18일 (18.10.2012)



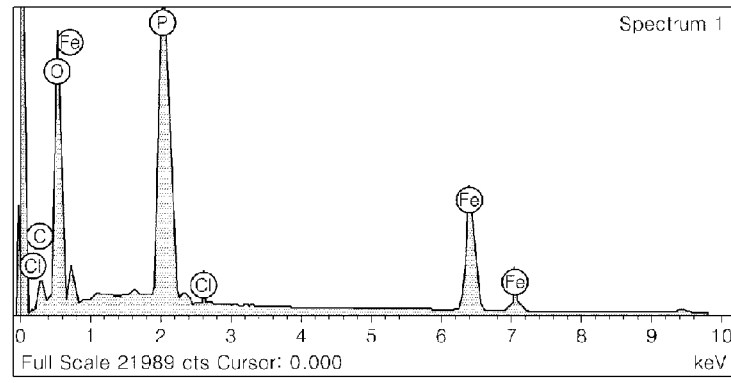
(10) 국제공개번호  
WO 2012/141503 A2

- (51) 국제특허분류: H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/002772
  - (22) 국제출원일: 2012년 4월 12일 (12.04.2012)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2011-0034865 2011년 4월 14일 (14.04.2011) KR
  - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **동진 세미켄 (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.)** [KR/KR]; 인천광역시 서구 가좌동 472-2, 404-250 Incheon (KR).
  - (72) 발명자; 겸
  - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **김윤미 (KIM, Yun Mee)** [KR/KR]; 인천광역시 서구 가좌동 472-2, 404-250 Incheon (KR). **최동웅 (CHOI, Dong Woong)** [KR/KR]; 인천광역시 서구 가좌동 472-2, 404-250 Incheon (KR). **최규범 (CHOI, Kyu Bum)** [KR/KR]; 인천광역시 서구 가좌동 472-2, 404-250 Incheon (KR). **김동일 (KIM, Dong Il)** [KR/KR]; 인천광역시 서구 가좌동 472-2, 404-250 Incheon (KR).
  - (74) 대리인: **리앤목특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS)**; 서울시 서초구 서초동 1575-1, 137-875 Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**  
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, METHOD FOR PREPARING SAME, AND POSITIVE ELECTRODE AND LITHIUM BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질, 그 제조 방법 및 이를 채용한 양극 및 리튬 전지

[Fig. 3]



(57) Abstract: Provided is a positive electrode active material, comprising: a core containing a material having an olivine structure; and a carbon-based coating layer formed on at least a portion of the surface of the core, wherein the carbon-based coating layer contains one or more selected from a group consisting of a conductive metal material and the non-metal heterogeneous elements of groups 15 to 17 of the periodic table of the elements. Also provided are a method for preparing the positive electrode active material, and an active electrode and a lithium battery using the positive electrode active material.

(57) 요약서: 올리빈 구조를 가지는 재료를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면의 적어도 일부에 형성된 탄소계 코팅층을 포함하며, 상기 탄소계 코팅층이 전도성 금속 물질 및 원소주기율표의 15 족 내지 17 족에 속하는 비금속 이종 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극 활물질, 그 제조 방법 및 이를 채용한 양극 및 리튬 전지가 제시된다.

WO 2012/141503 A2

## 명세서

### 발명의 명칭: 양극 활물질, 그 제조 방법 및 이를 채용한 양극 및 리튬 전지

#### 기술분야

- [1] 양극 활물질, 그 제조 방법 및 이를 채용한 양극과 리튬 전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 각종 기기의 소형화, 고성능화에 부합하기 위하여 리튬 전지의 소형화, 경량화 외에 고에너지 밀도화가 중요해지고 있다. 또한, 전기 차량(Electric Vehicle) 등의 분야에 적용을 위해서는 리튬 전지의 상온 및 고온에서의 사이클 특성도 중요해지고 있다.
- [3] 상기 용도에 부합하는 리튬 전지를 구현하기 위하여 다양한 양극 활물질이 검토되고 있다.
- [4] 올리빈계 양극 활물질은 인산화물로서  $\text{LiCoO}_2$ 에 비하여 고온 안정성이 우수하다.
- [5] 올리빈계 양극 활물질 중에서  $\text{LiFePO}_4$ 는 충방전시의 구조 변화가 없이 구조적으로 안정하고, 산소 발생 등의 부반응이 없으며 가격이 저렴하다. 그러나  $\text{LiFePO}_4$ 는 전도도가 낮고 에너지 용량이 낮다.
- [6] 따라서, 올리빈계 양극 활물질의 전도도를 향상시킬 수 있는 방법이 요구된다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 한 측면은 향상된 전도도를 가지는 양극 활물질을 제공하는 것이다.
- [8] 다른 한 측면은 상기 양극 활물질의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [9] 또 다른 한 측면은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.
- [10] 또 다른 한 측면은 상기 양극을 채용한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

##### 과제 해결 수단

- [11] 한 측면에 따라
- [12] 올리빈 구조를 가지는 재료를 포함하는 코어; 및
- [13] 상기 코어 표면의 적어도 일부에 형성된 탄소계 코팅층을 포함하며,
- [14] 상기 탄소계 코팅층이 전도성 금속 물질 및 원소 주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극 활물질이 제공된다.
- [15] 다른 한 측면에 따라
- [16] 올리빈 구조를 가지는 재료, 탄소 전구체 및 선택적으로 원소 주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소 및 전도성 금속 물질로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전구체를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및
- [17] 상기 혼합물을 불활성 분위기에서 소성하는 단계;를 포함하는 양극 활물질

제조 방법이 제공된다.

- [18] 또 다른 한 측면에 따라 상기 양극 활물질을 포함하는 양극이 제공된다.  
 [19] 또 다른 한 측면에 따라 상기 양극을 채용한 리튬 전지가 제공된다.

### 발명의 효과

- [20] 한 측면에 따르면 전도도가 향상된 양극 활물질을 포함함에 의하여 리튬 전지의 고율 특성이 향상될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [21] 도 1은 실시예 3에서 제조된 양극 활물질의 투과 전자현미경(TEM) 이미지이다.  
 [22] 도 2는 실시예 3에서 제조된 양극 활물질의 주사 전자현미경(SEM) 이미지이다.  
 [23] 도 3은 실시예 3에서 제조된 양극 활물질의 EDAX 스펙트럼이다.  
 [24] 도 4는 실시예 1 및 3에서 제조된 양극 활물질의 임피던스 측정 결과에 대한 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)이다.  
 [25] 도 5는 예시적인 일구현예에 따른 리튬 전지의 모식도이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [26] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 양극 활물질, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 양극과 리튬 전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [27] 일구현예에 따른 양극 활물질은 올리빈 구조를 가지는 재료를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면의 적어도 일부에 형성된 탄소계 코팅층을 포함하며, 상기 탄소계 코팅층이 전도성 금속 물질 및 원소주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다. 상기 양극 활물질은 향상된 전도도를 가질 수 있다.
- [28] 상기 양극 활물질이 향상된 전도도를 가지는 이유에 대하여 이하에서 보다 구체적으로 설명하나 하기 설명은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로서, 어떠한 의도에서도 본 발명의 범위를 한정하려는 것이 아니다.
- [29] 예를 들어, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료를 포함하는 코어의 표면에 형성된 탄소계 코팅층은 전도성 금속 물질 및/또는 비금속 이종 원소를 추가적으로 포함함에 의하여 전도도가 높고, 견고하며 열안정성이 우수할 수 있다. 따라서, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료 코어의 표면 전도성을 개선할 수 있다.
- [30] 상기 양극 활물질에서 상기 비금속 이종 원소는 P, S, F, Cl, Br, I 및 O로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 코팅층은 PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 치환기 및/또는 이온을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 탄소 및 금속을 제외한 비금속 이종 원소로서 상기 탄소계 코팅층의 전도성을 향상시킬 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [31] 또한, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료도 상기 전도성 금속 물질 및 비금속 이종 원소 중 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [32] 상기 양극 활물질에서, 상기 비금속 이종 원소의 함량은 양극 활물질 총 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량% 일 수 있다. 예를 들어, 상기 비금속 이종 원소의 함량은 양극 활물질 총 중량을 기준으로 5 내지 50000 ppm 일 수 있다. 상기 비금속 이종 원소의 함량이 지나치게 낮으면 고율 특성이 저하될 수 있으며, 상기 비금속 이종 원소의 함량이 지나치게 높으면 방전 용량이 감소할 수 있다.
- [33] 상기 양극 활물질에서 상기 전도성 금속 물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 준금속(metalloid) 및 원소의 주기율표의 13족 내지 15족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 전도성 금속 물질이 Ni, Co, Fe, Mo, Cr, B, Al, Ga, Si, Sn, Na, K, Mg 및 Ca으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 양극 활물질의 전도성을 향상시킬 수 있는 금속 물질이라면 모두 가능하다.
- [34] 상기 양극 활물질에서 상기 전도성 금속 물질의 함량은 양극 활물질 총 중량의 0.1 내지 10 중량%일 수 있다. 상기 전도성 금속 물질의 함량이 지나치게 낮으면 양극 활물질의 전도성이 저하될 수 있으며, 상기 전도성 금속 물질의 함량이 지나치게 높으면 방전 용량이 감소할 수 있다.
- [35] 상기 양극 활물질에서, 상기 전도성 금속 물질의 평균 입경은 0.1 nm 내지 100 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 물질의 평균 입경은 0.5 nm 내지 50 nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 전도성 금속 물질의 평균 입경은 1 nm 내지 10 nm일 수 있다. 상기 전도성 금속 물질은 입자상 분말일 수 있다. 상기 전도성 금속 물질의 평균 입경이 너무 작으면 전극 제조시 금속 물질의 저밀도화로 인한 전극 부피의 증가가 일어날 수 있어 부피당 용량이 감소할 수 있으며, 상기 전도성 금속 물질의 평균 입경이 너무 크면 전극 제조시 균질한 슬러리 형성이 어려울 수 있다.
- [36] 상기 양극 활물질에서 상기 전도성 금속 물질을 피복하고 있는 탄소계 코팅층은 글루코스과 같은 탄소 공급원의 소성물인 탄소 피막일 수 있다. 상기 탄소공급원은 해당 기술 분야에서 소성에 의하여 탄소 피막을 제공할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 탄소 공급원은 단량체, 올리고머, 천연 고분자, 합성 고분자 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 공급원은 글루코스, 수크로오스, 녹말, 올리고당, 폴리올리고당, 프럭토오스, 셀룰로오스, 푸르푸릴알코올의 중합체, 에틸렌과 에틸렌옥사이드의 블록 공중합체, 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 페놀계 수지, 피치계 수지 및 타르계 수지로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상일 수 있다. 또한, 각종 천연 재료도 사용될 수 있다. 예를 들어, 탈지면, 종이, 식물, 목재, 꽃가루, 사탕무, 풀, 곤충의 날개, 계란 속껍질, 머리카락, 오징어뼈, 키틴, 해조류, 성게 등도 사용될 수 있다.
- [37] 상기 양극 활물질에서 상기 전도성 금속 물질 및/또는 원소 주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소를 포함하는 탄소계 코팅층은 결정면간 간격  $d_{002}$ 가 3.45 Å 이상이거나 비정질(amorphous)일 수 있다. 또한, 상기 탄소계 코팅층의 결정면간 간격  $d_{002}$ 가 3.45 Å 내지 3.70 Å인 저결정성 탄소 또는 비정질

탄소로 구성될 수 있다.

- [38] 탄소계 코팅층이 고결정성을 가질 경우 일종의 흑연과 같은 역할을 하여 표면에서 전해액과 반응을 일으킬 수 있다. 저결정성 또는 비정질 탄소 피막은 충방전시에 상기 탄소 피막이 전해액과 반응을 일으키지 않아 전해액의 분해가 억제되므로 높은 충방전 효율을 달성할 수 있다.
- [39] 또한 탄소계 코팅층은 상기 코어와 전해액의 접촉을 차단할 정도로 그 구조가 치밀하여 전해액과 코어의 반응을 방지할 수 있다. 즉 상기 탄소 피막이 반응 방지층으로 작용하여 전해액과 올리빈 구조를 가지는 재료의 접촉을 차단할 수 있다. 상기 양극 활물질에서 상기 탄소계 코팅층의 평균 두께는 1 nm 내지 5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소계 코팅층의 두께는 2 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 평균 두께가 1 nm 미만이면 전도도가 저하될 수 있다. 상기 평균 두께가 20  $\mu\text{m}$  초과이면 양극 활물질의 밀도가 저하될 있다. 상기 탄소계 코팅층의 두께는 코어 주변의 전 영역에 걸쳐서 균일하게 유지되는 것이 가장 좋으나, 두께의 산포가 존재하거나 코어의 일부분에만 코팅될 수 있다.
- [40] 상기 양극 활물질에서, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료를 포함하는 코어의 평균 입경은 10 nm 내지 20  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어의 평균 입경은 50 nm 내지 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어의 평균 입경은 50 nm 내지 1000 nm일 수 있다. 상기 코어는 입자상 분말일 수 있다. 상기 코어의 평균 입경이 10 nm 미만이면 용량 구현에 문제가 발생할 수 있으며, 상기 코어의 평균 입경이 20  $\mu\text{m}$  초과이면 리튬의 확산에 문제가 발생할 수 있다.
- [41] 상기 양극 활물질에서, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료가 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [42] <화학식 1>
- [43]  $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{M}_z\text{PO}_{4-d}\text{X}_d$
- [44] 상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.2$ ,  $0 \leq d \leq 0.2$ 이며; Me는 Fe, Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며; M은 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며; X는 S 및 F로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.
- [45] 예를 들어, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료는  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$  ( $0 < a < 1$ ) 및  $\text{LiMnPO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [46] 다른 구현예에 따른 양극 활물질 제조 방법은 올리빈 구조를 가지는 재료, 탄소 전구체 및 선택적으로 원소 주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소 및 전도성 금속 물질로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전구체를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 혼합물을 불활성 분위기에서 소성하는 단계;를 포함한다. 상기 소성에 의하여 올리빈 구조를 가지는 재료의 표면의 일부 또는 전부에 탄소계 코팅층이 형성된다.
- [47] 상기 탄소 전구체는 탄화수소와 금속염의 복합물일 수 있다. 예를 들어, 글루코스포스페이트 이나트륨염, 글루코스포스페이트 마그네슘염, 및

글루코스포스페이트 철염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 즉, 상기 탄소 전구체는 전구체 분자 내에 이온 전도성 및/또는 도전성을 가지는 작용기를 포함한다. 따라서, 상기 탄소 전구체가 소성됨에 의하여 상기 탄소계 코팅층은 이온 전도성 및/또는 도전성을 가지는 성분을 포함하게 되어 도전성이 향상될 수 있다.

- [48] 상기 제조 방법에서 상기 탄소 전구체는 종래의 일반적인 탄소 전구체를 추가적으로 포함할 수 있다. 종래의 일반적인 탄소 전구체는, 예를 들어, 상기 탄소 공급원은 단량체, 올리고머, 천연 고분자, 합성 고분자 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 탄소 공급원은 글루코스, 수크로오스, 녹말, 올리고당, 폴리올리고당, 프럭토오스, 셀룰로오스, 푸르푸릴알코올의 중합체, 에틸렌과 에틸렌옥사이드의 블록 공중합체, 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 폐놀계 수지, 피치계 수지 및 타르계 수지로 이루어지는 군에서 선택된 1 종 이상일 수 있다. 또한, 각종 천연 재료도 사용될 수 있다. 예를 들어, 탈지면, 종이, 직물, 목재, 꽃가루, 사탕무, 풀, 곤충의 날개, 계란 속껍질, 머리카락, 오징어뼈, 키틴, 해조류, 성게 등도 사용될 수 있다.
- [49] 상기 제조 방법에서 상기 원소 주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소의 전구체는 인산(phosphoric acid,  $H_3PO_4$ ), 염화암모늄( $NH_4Cl$ ) 및 황산( $H_2SO_4$ )으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 해당 기술 분야에서 소성에 의하여 탄소계 코팅층 내에 이온 전도성 및/또는 도전성 성분을 잔류시킬 수 있는 전구체라면 모두 가능하다.
- [50] 상기 제조 방법에서 상기 전도성 금속 물질의 전구체는  $FeCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $NiCl_2$  및  $CoCl_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 소성에 의하여 도전성 금속 물질을 형성시킬 수 있는 전구체라면 모두 가능하다.
- [51] 상기 양극 활물질 제조 방법에서, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:
- [52] <화학식 1>
- [53]  $Li_xMe_yM_zPO_{4-d}X_d$
- [54] 상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.2$ ,  $0 \leq d \leq 0.2$ 이며; Me는 Fe, Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며; M은 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며; X는 S 및 F로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.
- [55] 예를 들어, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료는  $LiFePO_4$ ,  $LiFe_{1-a}Mn_aPO_4$  ( $0 < a < 1$ ) 및  $LiMnPO_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [56] 상기 제조 방법에서 소성 온도는 500 내지 1000°C일 수 있으나, 반드시 상기 온도 범위로 한정되는 것은 아니며 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서 적절히 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 온도는 500~800°C일 수 있다. 예를 들어, 상기 온도는 600 내지 750°C일 수 있다. 상기 소성 온도가 지나치게

낮으면 소성물의 결정성이 부족하거나 비표면적이 크고, 탭밀도가 낮아질 수 있다. 또한, 결정성 향상이 충분하지 못하고 물질이 충분히 안정화되지 못하여 방전 용량, 수명 특성 등이 저하될 수 있다. 상기 소성 온도가 지나치게 높으면 상분해가 발생할 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질 제조 방법에서 소정 범위의 소성 온도에서 더욱 향상된 물성을 가지는 양극 활물질이 제조될 수 있다.

[57] 상기 소성 시간은 1 내지 10 시간일 수 있다. 예를 들어, 상기 소성 시간은 1 내지 20 시간일 수 있다. 예를 들어, 상기 소성 시간은 3 내지 15 시간일 수 있다. 상기 소성 시간이 지나치게 짧으면 소성물의 결정성이 부족하거나 비표면적이 크고, 탭밀도가 낮아질 수 있다. 또한, 결정성 향상이 충분하지 못하고 물질이 충분히 안정화되지 못하여 방전 용량, 수명 특성 등이 저하될 수 있다. 상기 소성 시간이 지나치게 길면 제조 효율이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 양극 활물질 제조 방법에서 소정 범위의 소성 시간에서 더욱 향상된 물성을 가지는 양극 활물질이 제조될 수 있다.

[58] 다른 구현예에 따르는 양극은 상술한 양극 활물질을 포함한다. 상기 양극은 예를 들어 상기 양극 활물질 및 결합제 등을 포함하는 양극 활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기 양극 활물질 조성물이 동박(copper foil), 알루미늄박 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.

[59] 구체적으로, 상기 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매가 혼합된 양극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극 활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극 활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[60] 상기 도전제로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[61] 상기 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 해당 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[62] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

- [63] 상기, 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [64] 또 다른 구현예에 따른 리튬 전지는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 채용한다. 상기 리튬 전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [65] 먼저, 상기의 양극 제조 방법에 따라 양극이 제조된다.
- [66] 다음으로, 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극 활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극 활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.
- [67] 상기 음극 활물질로는 이 분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 보다 구체적으로, 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속, 전이금속 산화물, 전이금속 황화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리가 가능한 물질, 전도성 고분자 등이 사용될 수 있다.
- [68] 상기 전이금속 산화물은 예를 들어 텅스텐 산화물, 몰리브덴 산화물, 티탄 산화물, 리튬 티탄 산화물, 마나뎀 산화물, 리튬 마나뎀 산화물 등일 수 있다. 예를 들어,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuSO}_4$  등의 I족 금속 화합물,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{SnO}$  등의 IV족 금속 화합물,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{12}$ ,  $\text{VO}_x(0 < x < 6)$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  등의 V족 금속 화합물,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SeO}_2$  등의 VI족 금속 화합물,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , 등의 VII족 금속 화합물,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}_3$ ,  $\text{CoO}$  등의 VIII족 금속 화합물, 일반식  $\text{Li}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{X}_2$  ( $\text{M}$ ,  $\text{N}$ 은 I 내지 VIII 족의 금속,  $\text{X}$ 는 산소, 황,  $0.1 \leq x \leq 2$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ) 등으로 표시되며, 예를 들어,  $\text{Li}_y\text{TiO}_2(0 \leq y \leq 1)$ ,  $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_5\text{O}_{12}(0 \leq y \leq 1)$ ,  $\text{Li}_{4+y}\text{Ti}_{11}\text{O}_{20}(0 \leq y \leq 1)$  등과 같은 티탄산리튬일 수 있다.
- [69] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은 예를 들어  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_x(0 < x < 2)$ ,  $\text{Si-Y}$  합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님),  $\text{Sn}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sn-Y}$ (상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있으며, 이들 중 적어도 하나와  $\text{SiO}_2$ 를 혼합하여 사용할 수도 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.
- [70] 상기 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 탄소계 물질로서, 리튬 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물이다. 상기 결정질 탄소는 예를 들어 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의

천연 흑연; 또는 인조 흑연이며, 상기 비정질 탄소는 예를 들어 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

- [71] 상기 전도성 고분자로는 디설파이드(disulfide)계, PEDOT(polyethylenedioxythiophene), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아닐린, 폴리파라페닐렌, 폴리아세틸렌(polyacetylene), 폴리아센계 재료 등일 수 있다.
- [72] 음극 활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 상기 양극 활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질 조성물 및/또는 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [73] 상기 음극 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.
- [74] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테플론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬 이온 폴리머 전지에는 유기 전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [75] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [76] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [77] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [78] 예를 들어, 상기 전해질은 유기 전해액일 수 있다. 유기 전해액은 유기 용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [79] 상기 유기 용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트,

플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란,  $\gamma$ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

- [80] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y는 자연수),  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  또는 이들의 혼합물 등이다.
- [81] 또한, 상기 전해질은 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등의 고체 전해질일 수 있다. 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [82] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지태이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [83] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, 보론 산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 해당 기술 분야에서 고체 전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다. 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_3\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [84] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 케이스(5)에 유기 전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬 전지(1)가 완성된다. 상기 전지 케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 전지는 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [85] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지 구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지 구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다.
- [86] 또한, 상기 전지 구조체는 복수개 적층되어 직렬로 연결된 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다.

- 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전동 공구, 전기 차량 등에 사용될 수 있다.
- [87] 특히, 상기 리튬 전지는 고온 사이클 특성 및 고온 안정성이 우수하므로 중대형 에너지 저장 장치에 적합하다. 예를 들어, 전기 차량(electric vehicle, EV)의 전원으로 적합하다. 예를 들어, 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 전기 차량의 전원으로 적합하다.
- [88] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [89] (올리빈계 재료의 제조)
- [90] 제조예 1
- [91] 1 mol  $H_3PO_4$ , 1 mol  $FeSO_4$ 를 증류수에 교반 시킨 후, 1 mol  $NH_3$ 와 0.5 mol  $H_2O_2$ 를 넣어 비정질  $FePO_4 \cdot 2H_2O$ 를 형성시켰다.
- [92] (양극 활물질의 제조)
- [93] 실시예 1
- [94] 상온에서 에틸렌글리콜 45 g에 제조예 1에서 제조된  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  21.994 g,  $LiOH \cdot H_2O$  5.199 g, 및 글루코스-6-포스페이트 마그네슘염(glucose-6-phosphate magnesium salt) 1.275 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ C$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.
- [95] 실시예 2
- [96] 상온에서 에틸렌글리콜 45 g에 제조예 1에서 제조된  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  21.994 g,  $LiOH \cdot H_2O$  5.199 g, 인산( $H_3PO_4$ ) 0.067 g 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ C$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.
- [97] 실시예 3
- [98] 상온에서 에틸렌글리콜에 제조예 1에서 제조된  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  21.994 g,  $LiOH \cdot H_2O$  5.199 g,  $NH_4Cl$  0.629 g 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ C$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.
- [99] 실시예 4
- [100] 상온에서 에틸렌글리콜에 제조예 1에서 제조된  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  21.994 g,  $LiOH \cdot H_2O$  5.199 g,  $H_2SO_4$  0.061 g 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ C$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.
- [101] 실시예 5
- [102] 상온에서 에틸렌글리콜에 제조예 1에서 제조된  $FePO_4 \cdot 2H_2O$  21.994 g,  $LiOH \cdot H_2O$  5.199 g, 인산( $H_3PO_4$ ) 0.067 g,  $MgCl_2$  0.056 g 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ C$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.

[103] 실시예 6

[104] 상온에서 에틸렌글리콜에 제조예 1에서 제조된  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  21.994 g,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.199 g, 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0.067 g,  $\text{FeCl}_2$  0.074 g 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.

[105] 실시예 7

[106] 상온에서 에틸렌글리콜에 제조예 1에서 제조된  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  21.994 g,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.199 g,  $\text{MgCl}_2$  0.056 g 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.

[107] 실시예 8

[108] 상온에서 에틸렌글리콜에 제조예 1에서 제조된  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  21.994 g,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.199 g,  $\text{FeCl}_2$  0.074 g 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.

[109] 비교예 1

[110] 상온에서 에틸렌글리콜에 제조예 1에서 제조된  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  21.994 g,  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  5.199 g, 및 글루코스(glucose) 0.882 g을 첨가 및 혼합한 후  $600^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 아르곤 가스 분위기에서 소결시켜 양극 활물질을 제조하였다.

[111] (양극 및 리튬 전지의 제조)

[112] 실시예 9

[113] 실시예 1에서 합성된 양극 활물질 분말과 탄소 도전재(Super P)를 82:10의 무게비로 균일하게 혼합한 후 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더 용액을 첨가하여 활물질:탄소 도전제:바인더=82:10:8의 무게비가 되도록 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 집전체 위에  $100 \mu\text{m}$  갭을 주어 도포하고  $120^\circ\text{C}$ 에서 건조하여 양극판을 제조하였다.

[114] 상기 양극판을 사용하여, 리튬 금속을 상대 전극으로 하고, PE 격리막(separator)과 1.3 M  $\text{LiPF}_6$ 가 EC(에틸렌 카보네이트)+DEC(디에틸렌 카보네이트)(3:7 부피비)에 녹아있는 용액을 전해질로 사용하여 2032 규격의 코인 셀을 제조하였다.

[115] 실시예 10~16

[116] 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질 대신에 상기 실시예 2 내지 8에서 제조된 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 동일한 방법으로 제조하였다.

[117] 비교예 2

[118] 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질 대신에 상기 비교예 1의 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 제조하였다.

[119] 평가예 1: SEM, TEM 및 EDAX 평가

- [120] 상기 실시예 3에서 제조된 양극 활물질에 대하여 SEM 이미지, TEM 이미지 및 EDAX(Energy-dispersive X-ray) 스펙트럼을 측정하였다.
- [121] 도 1의 TEM 이미지에서 보여지는 바와 같이 올리빈 코어 상에 탄소계 코팅층이 형성되었다. 상기 코팅층의 두께는 약 5 nm이었다.
- [122] 도 2의 SEM 이미지에서 보여지는 바와 같이 양극 활물질의 입경은 약 200 nm이었다.
- [123] 도 3의 EDAX 스펙트럼에서 보여지는 바와 같이 탄소 원자 및 염소 원자의 존재가 검출되었다. 즉, 상기 양극 활물질 입자의 표면에 탄소계 코팅층이 형성되고, 상기 탄소계 코팅층 내에 Cl 원자가 존재하는 것으로 판단된다.
- [124] 평가예 2: XRD 실험
- [125] 실시예 1~8 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질 분말에 대한 XRD 회절패턴으로부터  $\text{LiFePO}_4$ 의 격자 크기를 계산하였다.
- [126] 하기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예들의 양극 활물질은 비교예 1에 비하여 격자 크기가 감소하였다. 즉, 전도성 금속 물질 및/또는 비금속 이종 원소의 첨가에 의하여 격자 크기가 감소하므로, 상기 양극 활물질의 올리빈 코어 내에도 상기 전도성 금속 물질 및/또는 비금속 이종 원소가 존재하는 것으로 판단된다.
- [127] 표 1

[Table 1]

	a[Å]	b[Å]	c[Å]	V[Å <sup>3</sup> ]
실시예 1	10.301	5.991	4.684	289.065
실시예 2	10.305	5.992	4.686	289.349
실시예 3	10.315	5.995	4.690	290.022
실시예 4	10.320	5.998	4.692	290.432
실시예 5	10.298	5.989	4.684	288.884
실시예 6	10.299	5.991	4.683	288.947
실시예 7	10.325	6.004	4.693	290.925
실시예 8	10.326	6.005	4.693	291.002
비교예 1	10.336	6.006	4.695	291.456

- [128] 상기 표 1에서, a, b, c는 사방정계(orthorhombic system) 격자 구조에서 각 축의 길이이며,  $V=abxc$ 이다.
- [129] 평가예 3: 임피던스 측정
- [130] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질에 대하여 임피던스를 측정하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [131] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 양극 활물질을 적용한 상기 코인셀을

이용하고 임피던스 분석을 위하여 PARSTAT 2273을 사용하여 2-프로브(probe)법으로 측정하였다. 주파수 범위는  $10^4$  Hz 내지 10 MHz 였다. 상기 임피던스 측정에서 얻어진 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 도 4에 도시하였다.

[132] 도 4에 보여지는 바와 같이 실시예 1의 양극 활물질은 비교예 1의 양극 활물질에 비하여 임피던스가 감소하여 전도도가 개선되었다.

[133] 평가에 4: 고율 충방전 실험

[134] 상기 실시예 9~16 및 비교예 2에서 제조된 상기 코인셀을 상온에서 리튬 금속 대비 2.0~4.0 V의 전압 범위에서 0.1 C-rate의 정전류로 9회 충방전 후, 10번째 사이클에서 0.1 C-rate의 정전류로 충전 후, 0.1 C-rate, 1.0 C-rate, 5.0 C-rate 및 10.0 C-rate의 정전류로 각각 방전하는 경우의 방전 용량을 하기 표 2에 나타내었다.

[135] 표 2

[Table 2]

	0.1 C-rate 에서의 방전 용량[mAh/g]	1.0 C-rate 에서의 방전 용량[mAh/g]	5 C-rate 에서의 방전 용량[mAh/g]	10 C-rate 에서의 방전 용량[mAh/g]
실시예 9	162	156	135	120
실시예 10	165	159	130	116
실시예 11	163	150	120	100
실시예 12	163	149	115	90
실시예 13	167	160	137	125
실시예 14	165	156	133	121
실시예 15	162	152	95	80
실시예 16	163	151	90	75
비교예 2	160	140	70	40

[136] 상기 표 2에서 보여지는 바와 같이 실시예 9~16의 리튬 전지는 비교예 2의 리튬 전지에 비하여 고율 특성이 현저히 향상되었다.

[137] 평가에 5: 수명 특성 실험

[138] 상기 실시예 9~16 및 비교예 2에서 제조된 상기 코인셀을 상온에서 리튬 금속 대비 2.0~4.0 V의 전압 범위에서 100 사이클까지 1.0 C-rate의 정전류로 충방전시키면서 방전 용량을 측정하여 하기 수학적 식 1로부터 용량유지율을 계산하여 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[139] <수학적 식 1>

[140] 용량 유지율[%]=[100번째 사이클 방전 용량/1번째 사이클 방전 용량]×100

[141] 표 3

[Table 3]

	용량 유지율[%]
실시예 9	99
실시예 10	98
실시예 11	97
실시예 12	90
실시예 13	99
실시예 14	99
실시예 15	90
실시예 16	89
비교예 1	80

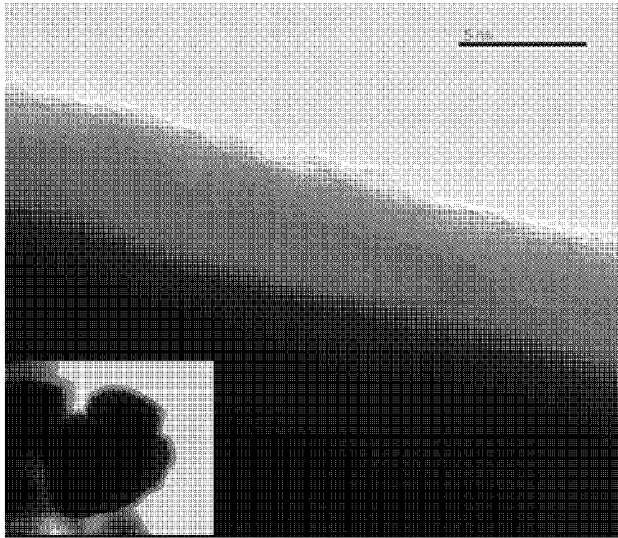
[142] 상기 표 2에서 보여지는 바와 같이 고율에서 실시예 9 내지 16의 리튬 전지는 비교예 2의 리튬 전지에 비하여 수명 특성이 향상되었다.

## 청구범위

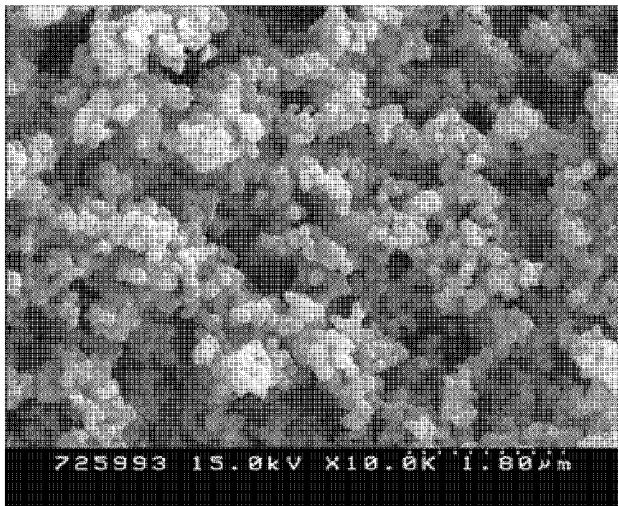
- [청구항 1] 올리빈 구조를 가지는 재료를 포함하는 코어; 및  
상기 코어 표면의 적어도 일부에 형성된 탄소계 코팅층을 포함하며,  
상기 탄소계 코팅층이 전도성 금속 물질 및 원소 주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극 활물질.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 비금속 이종 원소가 P, S, F, Cl, Br, I 및 O로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 양극 활물질.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 탄소계 코팅층이 PO<sub>4</sub>, SO<sub>4</sub>, F, Cl, Br 및 I로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극 활물질.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 비금속 이종 원소의 함량이 상기 활물질 총 중량의 0.05 내지 5 중량%인 양극 활물질.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 전도성 금속 물질이 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속, 준금속(metalloid) 및 원소 주기율표의 13족 내지 15족에 속하는 금속으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 양극 활물질.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 전도성 금속 물질이 Ni, Co, Fe, Mo, Cr, B, Al, Ga, Si, Sn, Na, K, Mg 및 Ca으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 양극 활물질.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 전도성 금속 물질의 함량이 상기 활물질 총 중량의 0.1 내지 10 중량%인 양극 활물질.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 탄소계 코팅층이 결정면간 간격 d<sub>002</sub>가 3.45 Å 이상인 저결정성 탄소 또는 비정질 탄소를 구성된 것을 특징으로 하는 양극 활물질.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서, 상기 탄소계 코팅층의 평균 두께가 1 nm 내지 5 μm인 양극 활물질.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 코어의 평균 입경이 10 nm 내지 20 μm인 양극 활물질.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료가 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질:  
<화학식 1>  
$$\text{Li}_x\text{Me}_y\text{M}_z\text{PO}_{4-d}\text{X}_d$$
  
상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.2$ ,  $0 \leq d \leq 0.2$ 이며;  
Me는 Fe, Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;  
M은 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al 및 Si로 이루어진

- 군에서 선택되는 하나 이상이며;  
X는 S 및 F로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료가  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{1-a}\text{Mn}_a\text{PO}_4$  ( $0 < a < 1$ ) 및  $\text{LiMnPO}_4$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 양극 활물질.
- [청구항 13] 올리빈 구조를 가지는 재료, 탄소 전구체 및 선택적으로 원소 주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소 및 전도성 금속 물질로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전구체를 혼합하여 혼합물을 준비하는 단계; 및 상기 혼합물을 불활성 분위기에서 소성하는 단계;를 포함하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 14] 제 13 항에 있어서, 상기 탄소 전구체가 글루코스포스페이트 이나트륨염, 글루코스포스페이트 마그네슘염 및 글루코스포스페이트 철염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 15] 제 13 항에 있어서, 상기 원소주기율표의 15족 내지 17족에 속하는 비금속 이종 원소의 전구체가 인산(phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), 염화암모늄( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 황산( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 16] 제 13 항에 있어서, 상기 전도성 금속 물질의 전구체가  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  및  $\text{CoCl}_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 17] 제 13 항에 있어서, 상기 올리빈 구조를 가지는 재료가 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질 제조 방법:  
<화학식 1>  
 $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{M}_z\text{PO}_{4+d}\text{X}_d$   
상기 식에서,  $0.9 \leq x \leq 1.1$ ,  $0.9 \leq y \leq 1.1$ ,  $0 \leq z \leq 0.2$ ,  $0 \leq d \leq 0.2$ 이며;  
Me는 Fe, Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;  
M은 Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Zr, Nb, Mo, W, Zn, Al 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;  
X는 S 및 F로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이다.
- [청구항 18] 제 13 항에 있어서, 상기 소성 온도가  $500^\circ\text{C}$  내지  $800^\circ\text{C}$ 이며, 상기 소성 시간이 1 내지 10 시간인 양극 활물질 제조 방법.
- [청구항 19] 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 20] 제 19 항에 따른 양극을 채용한 리튬 전지.

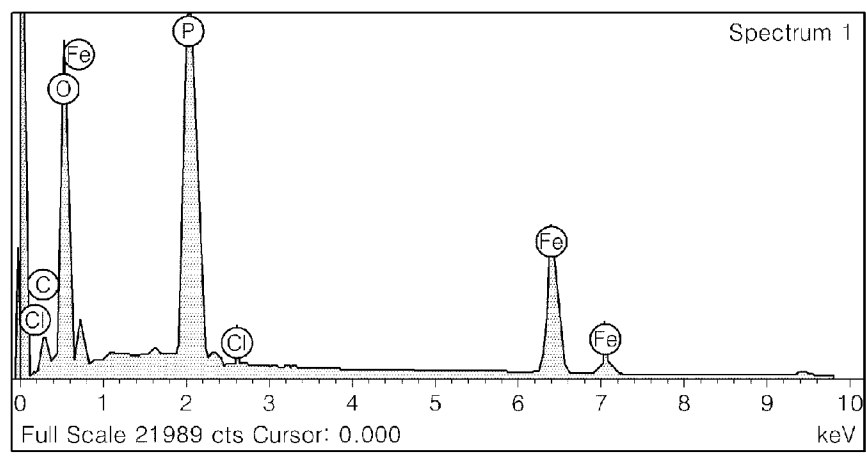
[Fig. 1]



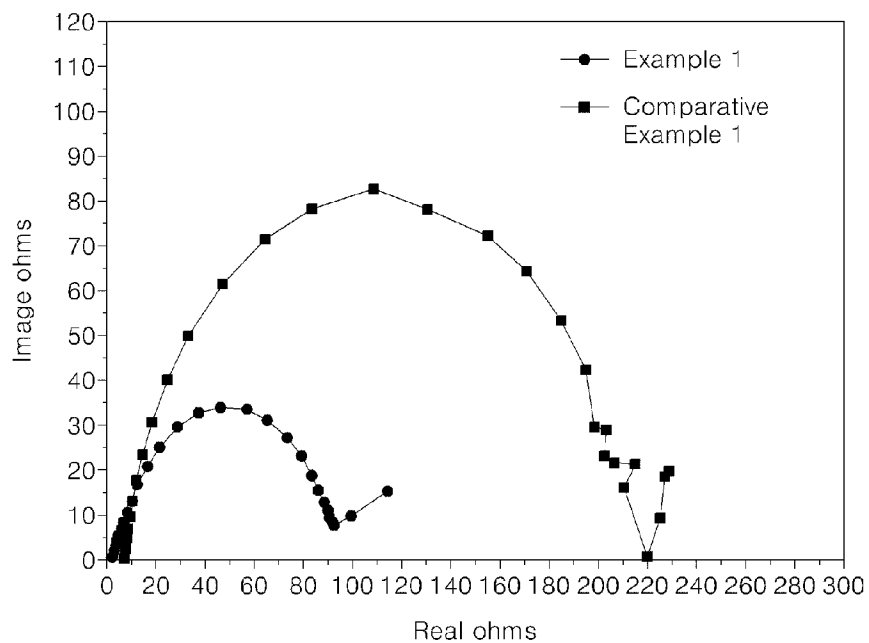
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

