



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월25일

(11) 등록번호 10-2331069

(24) 등록일자 2021년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0162294

(22) 출원일자 2016년11월30일

심사청구일자 2019년09월27일

(65) 공개번호 10-2018-0062237

(43) 공개일자 2018년06월08일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130098928 A*

KR1020150100406 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

송유미

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

권선영

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 18 항

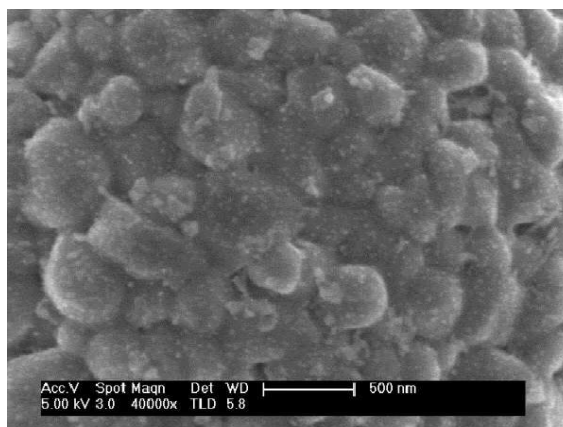
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 복합양극활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬전지

(57) 요약

리튬금속산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 코팅층을 포함하며, 상기 리튬금속산화물이 포함하는 2 이상의 전이금속 중에서 Ni의 함량이 0.65 몰 이상이며, 상기 코팅층이 LiF를 포함하며, 상기 코어에 비하여 저항이 더 낮은 복합양극활물질, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지가 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/362 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김기현

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김수현

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김진화

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

문중호

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

이재호

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

조광환

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

최순봉

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

홍명자

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬금속산화물을 포함하는 코어; 및

상기 코어 상에 배치된 코팅층을 포함하며,

상기 리튬금속산화물이 포함하는 2 이상의 전이금속 중에서 Ni의 함량이 0.65 몰 이상이며,

상기 코팅층이 결정성 LiF를 포함하는 제1 코팅층 및 탄소계 재료를 포함하는 제2 코팅층을 포함하는 다층구조를 가지며,

상기 코어의 저항에 비하여 더 낮은 저항을 가지는 복합양극활물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1 항에 있어서, 상기 제2 코팅층이 비정질 탄소를 포함하는 복합양극활물질.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 제2 코팅층이 탄화된 열처리 전해질을 포함하는 복합층인 복합양극활물질.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층 중 하나 이상이 코어 상에 불연속적으로 배치되는 복합양극활물질.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층 중 하나 이상이 코어를 완전히 피복하는 복합양극활물질.

청구항 8

제1 항에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 포함하는 코팅층의 두께가 2nm 내지 500nm인 복합양극활물질.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 제2 코팅층의 두께가 1nm 내지 100nm인 복합양극활물질.

청구항 10

제1 항에 있어서, 상기 제1 코팅층이, 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물의 반응 생성물인 복합양극활물질.

청구항 11

제10 항에 있어서, 상기 전해액이 불소 함유 리튬염 및 비수 용매를 포함하는 복합양극활물질.

청구항 12

제1 항에 있어서, 상기 제1 코팅층이 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물의 혼합 및 건조에 의하여 형성되는 복합양극활물질.

청구항 13

제1 항에 있어서, 상기 제1 코팅층 및 제2 코팅층을 포함하는 코팅층이 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물의 혼합, 건조 및 열처리에 의하여 형성되는 복합양극활물질.

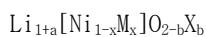
청구항 14

제13 항에 있어서, 상기 열처리의 온도가 400 내지 800 °C 인 복합양극활물질.

청구항 15

제1 항에 있어서, 상기 리튬금속산화물이 하기 화학식 1로 표시되는 복합양극활물질:

<화학식 1>

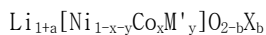


상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $M = Al, Co, Mn, Mg, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo, W, Ti, Sc, V, Cr, Fe, B, Si, Ga, Ge, As, Zr, Ru, Rh, Pt, Ag$ 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, $X = F$ 또는 S 이다.

청구항 16

제1 항에 있어서, 상기 리튬금속산화물이 하기 화학식 2로 표시되는 복합양극활물질:

<화학식 2>

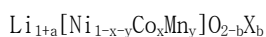


상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$, $M = Al, Mn, Mg, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo, W, Ti, Sc, V, Cr, Fe, B, Si, Ga, Ge, As, Zr, Ru, Rh, Pt, Ag$ 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, $X = F$ 또는 S 이다.

청구항 17

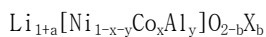
제1 항에 있어서, 상기 리튬금속산화물이 하기 화학식 3 내지 6으로 표시되는 복합양극활물질:

<화학식 3>



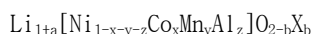
상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$, $X = F$ 또는 S 이다.

<화학식 4>



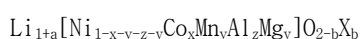
상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$, $X = F$ 또는 S 이다.

<화학식 5>



상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y-z \leq 0.95$, $X = F$ 또는 S 이다.

<화학식 6>



상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.35$, $0.01 \leq v \leq 0.15$, $0.65 \leq 1-x-y-z-v \leq 0.95$, $X = F$ 또는 S 이다.

청구항 18

제1 항에 있어서, 상기 코어가 복수의 1차 입자가 결합된 2차 입자인 복합양극활물질.

청구항 19

제1 항, 제3 항 내지 제4 항 및 제6 항 내지 제18 항 중 어느 한 항에 따른 복합양극활물질을 포함하는 양극.

청구항 20

제19 항에 따른 양극을 포함하는 리튬전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합양극활물질, 및 이를 포함하는 양극과 리튬전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가짐에 의하여 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, 전기자동차(HEV, PHEV) 등의 분야는 고온에서 작동할 수 있고, 많은 양의 전기를 충전하거나 방전하여야 하고 장시간 사용되어야 하므로 방전용량 및 수명특성이 우수한 리튬전지가 요구된다.

[0003] 리튬전지 양극활물질로서 LiCoO_2 가 널리 사용되나, 보다 증가된 용량을 제공하는 양극활물질이 요구된다.

[0004] 양극활물질의 용량을 증가시키기 위하여 증가된 Ni 함량을 가지는 양극활물질이 사용된다. 증가된 Ni 함량을 가지는 양극활물질은 낮은 온도에서 소성되어야 하므로, 양극활물질 표면에 Li_2CO_3 , LiOH 등의 잔류 Li 함량이 증가하여 리튬전지의 안정성이 저하된다. 양극활물질 표면에 잔류하는 리튬 함량을 감소시키기 위하여 수세할 경우 양극활물질 내부의 리튬이 용출되어 양극활물질의 충방전 특성이 저하된다.

[0005] 따라서, 낮은 표면 잔류 리튬 함량을 가지면서도 충방전 특성 저하가 억제되는 양극활물질을 포함함에 의하여, 향상된 충방전 특성 및 고온 안정성을 제공하는 리튬전지가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 한 측면은 새로운 복합양극활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 다른 한 측면은 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 한 측면은 상기 양극을 채용한 리튬전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 한 측면에 따라,

[0010] 리튬금속산화물을 포함하는 코어; 및

[0011] 상기 코어 상에 배치된 코팅층을 포함하며,

[0012] 상기 리튬금속산화물이 포함하는 2 이상의 전이금속 중에서 Ni의 함량이 0.65 몰 이상이며,

[0013] 상기 코팅층이 LiF 를 포함하며,

[0014] 상기 코어에 비하여 저항이 더 낮은 복합양극활물질이 제공된다.

[0015] 다른 한 측면에 따라,

[0016] 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극이 제공된다.

[0017] 또 다른 한 측면에 따라,

[0018] 상기 양극을 채용한 리튬전지가 제공된다.

발명의 효과

[0019] 한 측면에 따르면, 표면에 LiF 함유 코팅층이 배치됨에도 불구하고 저항이 감소된 복합양극활물질을 채용함에 의하여, 이러한 복합양극활물질을 채용한 리튬전지의 수명 특성 및 고온 저장 안정성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질 표면의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 2는 실시예 3에서 제조된 복합양극활물질 표면의 투과전자현미경(TEM) 이미지이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 복합양극활물질에 대한 X-선광전스펙트럼(XPS, X-ray photoelectron spectrum)이다.

도 4는 예시적인 구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|----------|-----------|
| 1: 리튬전지 | 2: 음극 |
| 3: 양극 | 4: 세퍼레이터 |
| 5: 전지케이스 | 6: 캡 어셈블리 |

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합양극활물질, 이를 채용한 양극 및 리튬전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0022] 일 구현예에 따른 복합양극활물질은 리튬금속산화물을 포함하는 코어; 및 상기 코어 상에 배치된 코팅층을 포함하며, 상기 리튬금속산화물이 포함하는 2 이상의 전이금속 중에서 Ni의 함량이 0.65 몰 이상이며, 상기 코팅층이 LiF를 포함하며, 상기 코어에 비하여 저항이 더 낮다. 복합양극활물질은 리튬금속산화물 코어 상에 LiF를 포함하는 코팅층이 추가됨에 의하여 리튬금속산화물 표면 상에 잔류하는 Li_2CO_3 , LiOH와 같은 리튬 함유 불순물의 함량이 감소하여 전해액과의 부반응이 감소하고 복합양극활물질의 안정성이 향상된다. 또한, 복합양극활물질은 리튬금속산화물 코어 상에 LiF를 포함하는 코팅층이 추가됨에도 불구하고, 리튬금속산화물 코어에 비하여 저항이 더 낮으므로, 복합양극활물질을 포함하는 리튬전지의 충방전특성 및 고온 저장 특성이 향상될 수 있다. 도 1에 보여지는 바와 같이 리튬금속산화물 코어 상에 LiF를 포함하는 코팅층이 배치된다.

[0023] 상기 복합양극활물질의 코팅층은 X-선광전스펙트럼에서 684~685eV 범위에서 나타나는 F1s 오비탈에서 기인하는 피크를 포함할 수 있다. 상기 피크는 LiF를 포함하는 코팅층에서 유래한다.

[0024] 리튬금속산화물이 포함하는 전이금속 1몰 중에서 Ni 함량은 0.65 내지 0.99 몰일 수 있다. 예를 들어, 리튬금속산화물이 포함하는 전이금속 1몰 중에서 Ni 함량은 0.70 내지 0.99 몰일 수 있다. 예를 들어, 리튬금속산화물이 포함하는 전이금속 1몰 중에서 Ni 함량은 0.75 내지 0.99 몰일 수 있다. 리튬금속산화물이 높은 Ni 함량을 가짐에 의하여 복합양극활물질의 방전용량이 증가될 수 있다.

[0025] 복합양극활물질에서 코팅층이 탄소계 재료를 추가적으로 포함할 수 있다. 코팅층이 도전성이 우수한 탄소계 재료를 추가적으로 포함함에 의하여 복합양극활물질의 저항이 감소할 수 있다. 탄소계 재료의 종류는 특별히 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 전도성을 가지는 탄소계 재료로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 코팅층이 포함하는 탄소계 재료는 예를 들어 유기화합물 전구체의 소성물, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 석유계 피치, 석탄계 피치, 탄소섬유 등일 수 있다.

[0026] 복합양극활물질에서 코팅층은 비정질 탄소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 코팅층은 결정면간간격 d_{002} 가 3.45 Å 이상이거나 XRD 스펙트럼에서 특성 피크가 나타나지 않는 저결정성 또는 비정질(amorphous) 탄소를 포함할 수 있다. 코팅층이 고결정성을 가질 경우 흑연과 표면에서 전해액과 부반응을 일으킬 수 있다. 코팅층이 저결

정성 또는 비정질 탄소를 포함함에 의하여, 충방전시에 탄소계 코팅층과 전해액의 부반응이 억제되므로 향상된 충방전 특성을 제공할 수 있다.

- [0027] 복합양극활물질에서 코팅층이 LiF와 탄소계 재료를 동시에 포함하는 복합층일 수 있다. 예를 들어, 코팅층은 LiF와 탄소계 재료를 하나의 층 내에 포함하는 단층구조를 가질 수 있다. 코팅층에서 LiF와 탄소계 재료가 균일하게 또는 불균일하게 혼합된 조성을 가질 수 있다. 다르게는, 코팅층은 LiF를 포함하는 제1 코팅층층 및 탄소계 재료를 포함하는 제2 코팅층을 포함하는 다층구조를 가질 수 있다.
- [0028] 복합양극활물질에서 코팅층이 코어 상에 불연속적으로 배치되는 아일랜드(island)구조를 가질 수 있다. 코팅층이 코어 상의 결합 부분에 선택적으로 배치됨에 의하여 코어 상의 결합에서 주로 발생하는 전이금속의 용출을 억제하고 전이금속산화물과 전해액의 부반응을 억제할 수 있다. 또한, 코팅층의 코어 상에 부분적으로 코팅되므로 복합양극활물질의 저항 증가를 억제할 수 있다. 코팅층이 코어의 보호층으로 작용할 수 있다.
- [0029] 또한, 복합양극활물질에서 코팅층이 코어 상에 연속적으로 배치되어 코팅층이 코어를 완전히 피복할 수 있다. 코팅층이 코어를 완전히 피복함에 의하여 코어와 전해액의 부반응 및 코어에서 전이금속의 용출이 보다 효과적으로 억제될 수 있다.
- [0030] 복합양극활물질에서 코팅층의 두께가 2nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 코팅층의 두께가 2nm 내지 300nm일 수 있다. 예를 들어, 코팅층의 두께가 2nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 코팅층의 두께가 2nm 내지 50nm일 수 있다. 상술한 코팅층 두께 범위에서 복합양극활물질의 저항 증가를 억제하면서도 코어와 전해액의 부반응을 방지할 수 있다.
- [0031] 복합양극활물질에서 제2 코팅층의 두께가 1nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 제2 코팅층의 두께가 2nm 내지 70nm일 수 있다. 예를 들어, 제2 코팅층의 두께가 2nm 내지 50nm일 수 있다. 예를 들어, 제2 코팅층의 두께가 2nm 내지 30nm일 수 있다. 예를 들어, 제2 코팅층의 두께가 2nm 내지 20nm일 수 있다. 예를 들어, 제2 코팅층의 두께가 2nm 내지 10nm일 수 있다. 상술한 제2 코팅층 두께 범위에서 복합양극활물질의 저항 증가를 억제하면서도 코어와 전해액의 부반응을 방지할 수 있다.
- [0032] 복합양극활물질에서 코팅층이, 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물의 반응 생성물일 수 있다. LiF를 포함하는 코팅층이 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물 입자가 접촉하여 발생하는 반응 생성물일 수 있다. 예를 들어, LiF를 포함하는 코팅층이 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액으로 리튬금속산화물 입자를 세정함에 의하여 얻어지는 반응 생성물일 수 있다.
- [0033] 혼합액이 포함하는 알코올은 실질적으로 알코올 함량이 99% 이상일 수 있다. 알코올이 미량의 수분을 포함할 수 있으나 이러한 수분은 의도적으로 첨가되지 않는다. 알코올은 탄소수 1 내지 10의 알코올로서 직쇄형 또는 분지형일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 알코올로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 알코올은 메탄올, 에탄올, 프로판올, 또는 부탄올 일 수 있다.
- [0034] 혼합액이 포함하는 전해액은 불소 함유 리튬염 및 비수 용매를 포함할 수 있다. 불소 함유 리튬염은 당해 기술분야에서 전해액의 리튬염으로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , 또는 이들의 혼합물 등이다. 리튬염의 함량은 특별히 한정되지 않으며 리튬전지 전해액으로 사용되는 농도라면 모두 가능하다. 예를 들어, 혼합액이 포함하는 리튬염의 함량은 0.1M 내지 10M일 수 있다. 비수 용매는 당해 기술 분야에서 전해액의 비수 용매로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 비수 용매는 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.
- [0035] 따라서, 알코올 및 전해액을 포함하는 혼합액은 실질적으로 비수 용액이므로, 리튬금속산화물 입자가 물로 세정되는 경우에서와 같이 Li_2CO_3 , LiOH 등의 잔류 리튬의 제거되나, 리튬금속산화물 입자가 물로 세정되는 경우에서와 달리 리튬금속산화물 조성에 포함된 리튬 이온이 용출되는 부작용은 방지할 수 있다. 리튬금속산화물 조성에 포함된 리튬 이온이 용출되면 용량이 감소하고 리튬금속산화물의 표면 저항이 증가할 수 있다.
- [0036] 복합양극활물질에서 코팅층은 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물의 혼합 및 건조에 의하여

형성될 수 있다. 예를 들어, 리튬금속산화물 분말을 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액에 투입한 후 교반하여 이들을 혼합하여 리튬금속산화물 표면에서 잔류 리튬을 제거하고, 혼합액에서 리튬금속산화물 분말을 꺼낸 후 건조시켜 제조할 수 있다.

[0037] 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물이 혼합되는 온도는 10도 내지 70도 일 수 있다. 이러한 온도 범위에서 리튬염으로부터 LiF의 생성이 촉진되고, 결과적으로 HF의 생성이 촉진되어 LiF를 포함하는 코팅층이 효과적으로 얻어질 수 있다.

[0038] LiF를 포함하는 코팅층이 형성되는 메커니즘을 이하에서 보다 구체적으로 설명하나 이는 단지 본 창의적 사상의 이해를 돕기 위한 것이며 어떠한 이유로도 본 창의적 사상의 범위를 한정하기 위한 것이 아니다.

[0039] 예를 들어, 60℃ 정도의 온도를 가지는 혼합액에서 LiPF₆가 LiF 및 PF₅로 분해되고, PF₅가 알코올에 포함된 미량의 잔류 수분과 반응하여 PF₃O와 HF로 분해되고, 생성된 HF가 리튬금속산화물 표면에 잔류하는 Li₂CO₃, LiOH과 반응하여 이들을 분해하고, 특히 HF가 LiOH와 반응하여 LiF 코팅층을 형성할 수 있다. 비록 이러한 반응과정에서 H₂O가 생성되나 이들이 함량이 매우 낮으므로 리튬금속산화물 조성에 포함된 리튬이 용출되는 것이 억제될 수 있다.

[0040] 또한, 복합양극활물질에서 코팅층이 알코올과 전해액을 포함하는 혼합액과 리튬금속산화물의 혼합, 건조 및 열처리에 의하여 형성될 수 있다. 즉, 건조 후에 열처리 과정이 추가될 수 있다. 이러한 열처리에 의하여 리튬금속산화물에 잔류하는 유기물이 탄화된 탄소계 재료를 포함하는 코팅층이 추가적으로 형성될 수 있다.

[0041] 열처리의 온도는 400 내지 800 ℃ 일 수 있으나 반드시 이러한 범위로 한정되지 않으며 리튬금속산화물 표면에 탄소계 재료를 포함하는 코팅층을 형성할 수 있는 온도로서 복합양극활물질의 물성을 저하시키지 않는 온도라면 모두 가능하다. 예를 들어, 열처리의 온도는 500 내지 800 ℃ 일 수 있다. 예를 들어, 열처리의 온도는 600 내지 800 ℃ 일 수 있다. 예를 들어, 열처리의 온도는 650 내지 750 ℃ 일 수 있다. 열처리 분위기는 공기 또는 산소 분위기일 수 있다. 열처리 시간은 1시간 내지 15시간일 수 있다. 예를 들어, 열처리 시간은 1시간 내지 10시간일 수 있다. 예를 들어, 열처리 시간은 1시간 내지 5시간일 수 있다. 예를 들어, 열처리 시간은 2시간 내지 4시간일 수 있다.

[0042] 복합양극활물질에서 리튬금속산화물이 하기 화학식 1로 표시될 수 있다:

[0043] <화학식 1>

[0044] $Li_{1+a}[Ni_{1-x}M_x]O_{2-b}X_b$

[0045] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, M=Al, Co, Mn, Mg, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo, W, Ti, Sc, V, Cr, Fe, B, Si, Ga, Ge, As, Zr, Ru, Rh, Pt, Ag 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, X = F 또는 S이다.

[0046] 예를 들어, 복합양극활물질에서 리튬금속산화물이 하기 화학식 2로 표시될 수 있다:

[0047] <화학식 2>

[0048] $Li_{1+a}[Ni_{1-x-y}Co_xM'_y]O_{2-b}X_b$

[0049] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$, M=Al, Mn, Mg, Zn, Fe, Cr, Ga, Mo, W, Ti, Sc, V, Cr, Fe, B, Si, Ga, Ge, As, Zr, Ru, Rh, Pt, Ag 및 Sn 중에서 선택된 하나 이상이며, X = F 또는 S이다.

[0050] 예를 들어, 복합양극활물질에서 리튬금속산화물이 하기 화학식 3 내지 6으로 표시될 수 있다:

[0051] <화학식 3>

[0052] $Li_{1+a}[Ni_{1-x-y}Co_xMn_y]O_{2-b}X_b$

[0053] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$, X = F 또는 S이다.

[0054] <화학식 4>

[0055] $Li_{1+a}[Ni_{1-x-y}Co_xAl_y]O_{2-b}X_b$

- [0056] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$, $X = F$ 또는 S이다.
- [0057] <화학식 5>
- [0058] $Li_{1+a}[Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_z]O_{2-b}X_b$
- [0059] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y-z \leq 0.95$, $X = F$ 또는 S이다.
- [0060] <화학식 6>
- [0061] $Li_{1+a}[Ni_{1-x-y-z-v}Co_xMn_yAl_zMg_v]O_{2-b}X_b$
- [0062] 상기 식에서, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.01 \leq b \leq 0.1$, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.35$, $0.01 \leq v \leq 0.15$, $0.65 \leq 1-x-y-z-v \leq 0.95$, $X = F$ 또는 S이다.
- [0063] 예를 들어, 복합양극활물질에서 리튬금속산화물이 하기 화학식 7 내지 10으로 표시될 수 있다:
- [0064] <화학식 7>
- [0065] $Li[Ni_{1-x-y}Co_xMn_y]O_2$
- [0066] 상기 식에서, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$ 이다.
- [0067] <화학식 8>
- [0068] $Li[Ni_{1-x-y}Co_xAl_y]O_2$
- [0069] 상기 식에서, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y \leq 0.95$.
- [0070] <화학식 9>
- [0071] $Li[Ni_{1-x-y-z}Co_xMn_yAl_z]O_2$
- [0072] 상기 식에서, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.35$, $0.65 \leq 1-x-y-z \leq 0.95$ 이다.
- [0073] <화학식 10>
- [0074] $Li[Ni_{1-x-y-z-v}Co_xMn_yAl_zMg_v]O_2$
- [0075] 상기 식에서, $0.01 \leq x \leq 0.35$, $0.01 \leq y \leq 0.35$, $0.01 \leq z \leq 0.35$, $0.01 \leq v \leq 0.15$, $0.65 \leq 1-x-y-z-v \leq 0.95$.
- [0076] 복합양극활물질에서 코어가 복수의 1차 입자가 결합된 2차 입자일 수 있다. 예를 들어, 리튬금속산화물 코어가 입경 $1\mu m$ 미만의 1차 입자가 복수개 결합되어 형성된 입경 $1\mu m$ 초과 2차 입자일 수 있다. 2차 입자의 입경은 2 내지 $50\mu m$ 일 수 있다. 도 1에서 보여지는 바와 같이 복합금속산화물이 포함하는 코어는 복수의 1차 입자가 결합하여 형성된 2차 입자이다.
- [0077] 복합양극활물질에서 코팅층이 복수의 1차 입자가 결합한 경계면에 배치되어 1차 입자 사이의 틈을 코팅함에 의하여 2차 입자 표면의 비표면적을 감소시키고 결과적으로 2차 입자와 전해액의 부반응을 억제할 수 있다.
- [0078] 다른 일구현예에 따르는 양극은 상술한 복합양극활물질을 포함한다. 양극은 예를 들어 상술한 복합양극활물질, 도전재 및 결합제 등을 포함하는 양극활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기 양극활물질 조성물이 동박(copper foil), 알루미늄박 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0079] 구체적으로, 복합양극활물질, 도전재, 결합제 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0080] 또한, 양극은 상술한 복합양극활물질 외에 당해 기술분야에서 알려진 통상의 양극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다.

- [0081] 통상의 양극활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극활물질이 추가적으로 사용될 수 있다.
- [0082] 예를 들어, $\text{Li}_a\text{Al}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); 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.
- [0083] 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.
- [0084] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0085] 예를 들어, LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFePO_4 등이 사용될 수 있다.
- [0086] 도전재로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 재료, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 등의 금속계 재료를 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또한, 상술한 결정성 탄소계 재료가 도전재로 추가될 수 있다.
- [0087] 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 추가적으로 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 추가적으로 사용될 수 있다.
- [0088] 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서

사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

- [0089] 양극활물질 조성물에 사용되는 양극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0090] 다른 일구현예에 따른 리튬전지는 상술한 복합양극활물질을 포함하는 양극을 채용한다. 리튬전지는 예를 들어 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0091] 먼저, 상술한 양극 제조방법에 따라 양극이 제조된다.
- [0092] 다음으로 음극 제조방법에 따라 음극이 제조된다.
- [0093] 음극은 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물을 제조하며, 이를 동박(copper foil) 등의 집전체에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.
- [0094] 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0095] 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) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0096] 전이금속 산화물은 예를 들어 리튬 티탄 산화물, 마나튬 산화물, 리튬 마나튬 산화물 등일 수 있다.
- [0097] 비전이금속 산화물은 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.
- [0098] 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이즈 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0099] 음극활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0100] 또한, 상기 양극활물질 조성물 및/또는 음극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다. 음극활물질 조성물에 사용되는 음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0101] 다음으로, 양극과 음극 사이에 삽입되는 세퍼레이터가 준비된다.
- [0102] 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다.
- [0103] 세퍼레이터는 예를 들어 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0104] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 양극판 또는 음극판의 결합제에 사용되는

물질이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 고분자 수지로서 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0105] 다음으로, 전해질이 준비된다.

[0106] 전해질은 예를 들어 액체 전해질일 수 있다. 액체 전해질은 예를 들어 유기전해액일 수 있다.

[0107] 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다. 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다. 리튬염은 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0108] 다르게는, 전해질은 고체 전해질일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 음극상에 배치될 수 있다.

[0109] 도 4에서 보여지는 바와 같이 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기 전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 리튬전지는 박막형 전지일 수 있다. 예를 들어, 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.

[0110] 한편, 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0111] 또한, 전지구조체가 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0112] 리튬전지는 고율특성 및 수명특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 적합하다.

[0113] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0114] (복합양극활물질의 제조)

[0115] 비교예 1: NCA bare

[0116] NiSO_4 , CoSO_4 , 및 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 각각 0.66몰, 0.22몰, 및 0.06몰의 몰비로 증류수에 용해하여 2.5M의 $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$)용액, 2.5M의 $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7$)용액, 및 2.5M의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 각각 준비하였다. 반응기에서 상기 $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=6-7$)용액, $\text{CoSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=7$)용액, 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 용액을 혼합하여 혼합액을 얻었다. 이후, 45℃의 항온조에서 상기 혼합액에 6M의 수산화 나트륨 수용액 및 적정량의 암모니아수를 첨가한 후 600rpm의 속도로 교반하였고, pH 11.2에서 8시간 동안 교반을 계속하여 공침물을 얻었다. 상기 공침물을 세척하고 건조하였다. 건조한 공침물에 Li_2CO_3 를 1:1의 몰비로 혼합하고 공기 분위기 하에서 5℃/min의 승온 속도로 30℃에서 800℃까지 가열한 후 800℃에서 10시간 동안 열처리하여 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ 의 양극활물질을 준비하였다.

[0117] 비교예 2: NCA bare 수세정품

[0118] 비교예 1에서 제조된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ 양극활물질을 물로 2 차례 세정하여 잔류 리튬을 제거한

$\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ 양극활물질을 준비하였다.

[0119] 비교예 3: HF 수용액으로 세정+열처리

[0120] 비교예 1에서 제조된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ 양극활물질과 에탄올을 1:1의 중량비로 혼합하여 혼합액을 준비하였다. 상기 혼합액에 HF수용액 0.1wt%를 투입하고 60℃에서 1시간 동안 교반하여 양극활물질을 세정한 후, 양극활물질을 분리하여 상온에서 건조시켰다. 건조된 양극활물질을 공기 분위기에서 700℃에서 3시간 동안 열처리하여 열처리된 양극활물질을 준비하였다.

[0121] 실시예 1: 전해액 함유 에탄올로 세정(전해액 0.1wt%)

[0122] 비교예 1에서 제조된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ 양극활물질과 에탄올을 1:1의 중량비로 혼합하여 혼합액을 준비하였다. 상기 혼합액에 전해액 0.1wt%를 투입하고 60℃에서 1시간 동안 교반하여 양극활물질을 세정한 후, 양극활물질을 분리하여 상온에서 건조시켰다.

[0123] 상기 전해액은 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DMC(디메틸카보네이트)의 3:4:3 부피비 혼합물이며, 1.3M의 LiPF_6 를 포함하였다.

[0124] 상기 세정 과정에서 양극활물질 표면에 LiF 코팅층이 형성되었다.

[0125] 도 1에서 보여지는 바와 같이, 리튬금속산화물 코어 표면에 LiF 코팅층이 불연속적으로 아일랜드(island) 형태로 형성되었다

[0126] 실시예 2: 전해액 함유 에탄올로 세정(전해액 0.2wt%)

[0127] 혼합액에 투입되는 전해액의 함량을 0.2wt%로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극활물질을 준비하였다.

[0128] 실시예 3: 전해액 함유 에탄올로 세정(전해액 0.1wt%) + 열처리

[0129] 비교예 1에서 제조된 $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.22}\text{Al}_{0.12}\text{O}_2$ 양극활물질과 에탄올을 1:1의 중량비로 혼합하여 혼합액을 준비하였다. 상기 혼합액에 전해액 0.1wt%를 투입하고 60℃에서 1시간 동안 교반하여 양극활물질을 세정한 후, 양극활물질을 분리하여 상온에서 건조시켰다.

[0130] 건조된 양극활물질을 공기 분위기에서 700℃에서 3시간 동안 열처리하여 열처리된 양극활물질을 준비하였다.

[0131] 상기 전해액은 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DMC(디메틸카보네이트)의 3:4:3 부피비 혼합물이며, 1.3M의 LiPF_6 를 포함하였다. 상기 열처리 과정에서 양극활물질 표면에 LiF 및 비정질 탄소를 포함하는 복합코팅층이 형성되었다.

[0132] 도 2에서 보여지는 바와 같이 리튬전이금속산화물 코어 상에 배치된 복합코팅층은 LiF를 포함하는 제1 코팅층 및 비정질 탄소를 포함하는 제2 코팅층을 포함하는 다층구조를 가졌다. 제1 코팅층의 두께는 12 nm 이었고, 제2 코팅층의 두께는 5 nm 이었다.

[0133] (양극 및 리튬 전지의 제조)

[0134] 실시예 4

[0135] 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질 분말 5g, 도전재로서 카본 도전재 0.15g 및 결합제로서 불화폴리비닐리덴(PVdF) 0.15g을 혼합하고 2.5g의 N-메틸피롤리돈을 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 10분간 교반하여 슬러리를 제조하였다.

[0136] 상기 슬러리를 닥터 블레이드(doctor blade)를 사용하여 알루미늄(Al) 집전체 위에 약 200 μm 의 두께로 도포하고 건조한 후 진공, 섭씨 110℃의 조건에서 다시 한번 건조하여 양극판을 제조하였다. 상기 양극판을 롤 프레스(roll press)로 압연하여 시트 형태로 만들었다. 상기 양극판을 사용하여 지름 16mm의 코인셀(2016 type)을 제조하였다. 셀 제조시 대극(counter electrode)로는 금속 리튬을 사용하였으며, 격리막으로 두께 20 μm 폴리에틸렌 격리막(separator, Celgard[®] C2320)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DEC(디에틸카보네이트)(3:4:3 부피비) 혼합 용매에 1.15M LiPF_6 이 용해된 것을 사용하였다.

- [0137] 실시예 5
- [0138] 실시예 2에서 제조된 복합양극활물질 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 및 리튬 전지를 제조하였다.
- [0139] 실시예 6
- [0140] 실시예 3에서 제조된 복합양극활물질 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 및 리튬 전지를 제조하였다.
- [0141] 비교예 4
- [0142] 비교예 1에서 제조된 복합양극활물질 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 및 리튬 전지를 제조하였다.
- [0143] 비교예 5
- [0144] 비교예 2에서 제조된 복합양극활물질 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 및 리튬 전지를 제조하였다.
- [0145] 비교예 6
- [0146] 비교예 3에서 제조된 복합양극활물질 분말을 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 양극 및 리튬 전지를 제조하였다.
- [0147] 평가예 1: XPS 분석
- [0148] 비교예 1에서 제조된 복합양극활물질 및 실시예 1에서 제조된 복합양극활물질 분말에 대하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 측정하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.
- [0149] 도 3에 보여지는 바와 같이 실시예 1의 복합양극활물질은 685eV 근처에서 LiF에서 유래하는 F1s 오비탈에 대한 피크가 나타났으나, 비교예 1의 복합양극활물질에서는 이러한 피크가 관찰되지 않았다.
- [0150] 따라서, LiF의 코팅층의 존재를 확인하였다.
- [0151] 평가예 2: 임피던스(impedance, Rct) 측정
- [0152] 실시예 4 내지 6 및 비교예 4 내지 6의 코인셀에 대하여 임피던스 분석기(Material Mates 7260 impedance analyzer)를 사용하여 2-프로브(probe)법으로 상기 리튬전지의 임피던스를 측정하였다. 주파수 범위는 100kHz 내지 10mHz, Va(sinus amplitude)는 10mV, Pw(period before the measurement at each frequency)는 0.1 이었다. 측정결과를 하기 표 2에 나타내었다. 측정된 임피던스는 전자전달 저항인 Rct(charge transfer resistance)이다.

표 1

[0153]

	임피던스[Ω]
실시예 4	3.66
실시예 5	3.83
실시예 6	3.03
비교예 4	4.08
비교예 5	4.23
비교예 6	3.99

- [0154] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이, 실시예 4 내지 6의 리튬전지가 포함하는 실시예 1 내지 3의 복합양극활물질은 비교예 4 내지 6의 리튬전지가 포함하는 비교예 1 내지 3의 복합양극활물질에 비하여 감소된 임피던스를 보여주었다. 특히, 실시예 6의 리튬전지는 실시예 4 내지 5의 리튬전지에 비하여도 임피던스가 더욱 감소되었다.
- [0155] 비교예 5의 리튬전지가 포함하는 복합양극활물질은 수세에 의하여 비교예 4의 리튬전지가 포함하는 복합양극활물질에 비하여 임피던스가 오히려 증가하였다.
- [0156] 비교예 6의 리튬전지가 포함하는 복합양극활물질은 수용액을 사용하여 LiF 코팅층이 형성되므로 수세 과정에서

복합양극활물질 표면에서 리튬 이온이 과량 용출됨에 의하여 임피던스가 오히려 증가하였다.

[0157] 평가예 3: 상온(25℃) 충방전 특성 평가

[0158] 상기 실시예 4 내지 6 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 상기 리튬전지를 25℃에서 0.1C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.1C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 1st 사이클).

[0159] 상기 화성단계의 1st 사이클을 거친 리튬전지를 25℃에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 2nd 사이클).

[0160] 상기 화성단계의 2nd 사이클을 거친 리튬전지를 25℃에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.5C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계, 3rd 사이클).

[0161] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25℃에서 1.0C rate의 전류로 전압이 4.3V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.3V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 1.0C rate의 정전류로 방전하는 사이클을 50th 사이클까지 반복하였다.

[0162] 상기 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다.

[0163] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 2에 나타내었다. 50th 사이클에서의 용량유지율은 하기 수학적 식 1로 정의된다.

[0164] <수학적 식 1>

[0165] 용량 유지율 = [50th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100

표 2

	50 th 사이클에서 용량유지율
실시예 4	97.2
실시예 5	94.3
실시예 6	98.8
비교예 4	91.6
비교예 5	89.6
비교예 6	92.1

[0167] 상기 표 2에서 보여지는 바와 같이 실시예 4 내지 6의 리튬전지는 비교예 4 내지 6의 리튬전지에 비하여 수명특성이 현저히 향상되었다.

[0168] 평가예 4: 60℃ 고온 안정성 실험

[0169] 실시예 4 내지 6 및 비교예 4 내지 6에서 제조된 리튬전지에 대하여 상온(25℃)에서, 1st 사이클에서 0.5C의 속도(rate)로 4.3V까지 정전류 충전하고, 이어서 4.3V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정전압 충전하였으며, 0.5C의 속도로 2.8 V까지 정전류 방전하였다.

[0170] 2nd 사이클은 0.5C의 속도로 4.3V까지 정전류 충전하고, 이어서 4.3V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정전압 충전하였으며 0.2C의 속도로 2.8 V까지 정전류 방전하였다.

[0171] 3rd 사이클은 0.5C의 속도로 4.3V까지 정전류 충전하고 이어서 4.3V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정

전압 충전하였으며 0.2C의 속도로 2.8 V까지 정전류 방전하였다. 상기 3rd 사이클에서의 방전용량을 표준용량으로 간주하였다.

[0172] 4th 사이클에서 0.5C의 속도로 4.3 V까지 충전하고 이어서 4.3 V로 유지하면서 전류가 0.05C가 될 때까지 정전압 충전한 후, 상기 충전된 전지를 60℃ 오븐에 7일 동안 보관한 후, 상기 전지를 꺼내 0.1C의 속도로 2.8 V까지 4th 사이클의 방전을 진행하였다. 충방전 결과의 일부를 하기 표 3에 나타내었다. 고온 보관 후 용량유지율은 하기 수학적 식 2로 정의된다.

[0173] <수학적 식 2>

[0174] 고온 보관 후 용량유지율[%] = [4th 사이클에서 고온방치 후 방전용량 / 표준용량] × 100

[0175] (상기 표준용량은 3rd 사이클에서의 방전용량이다)

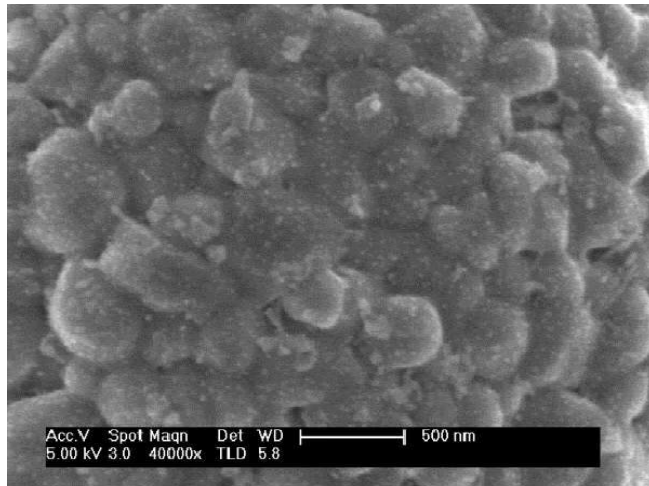
표 3

	7일 보관 후 용량유지율 [%]
실시예 4	92.1
실시예 5	90.1
실시예 6	95.3
비교예 4	88.5
비교예 5	85.4
비교예 6	90.0

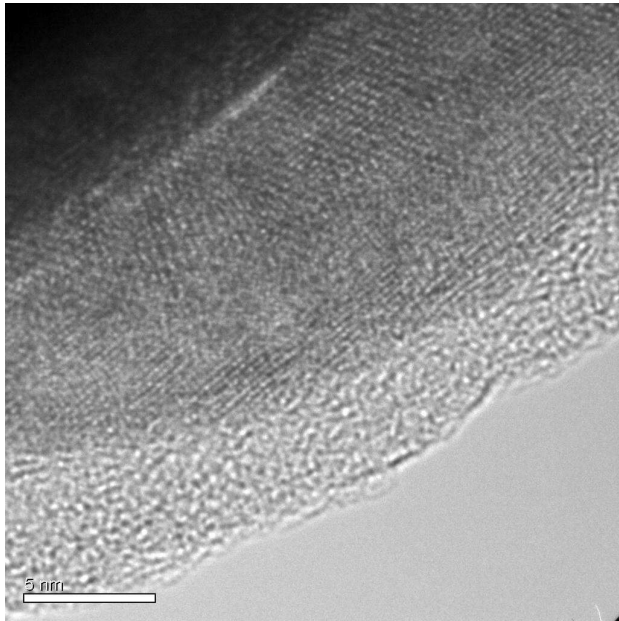
[0177] 상기 표 3에서 보여지는 바와 같이 실시예 4 내지 6의 리튬전지는 비교예 4 내지 6의 리튬전지에 비하여 고온 안정성이 현저히 증가하였다.

도면

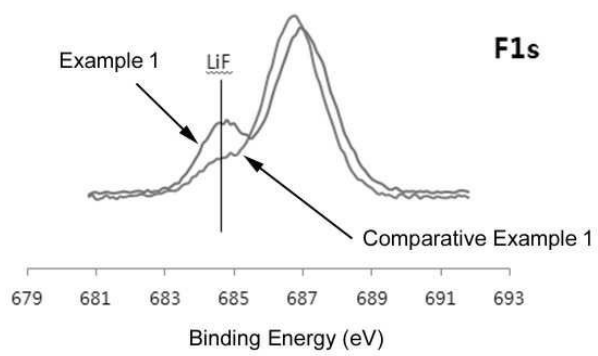
도면1



도면2



도면3



도면4

