(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0080104
(43) 공개일자 2017년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0191324
(22) 출원일자 2015년12월31일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
안성진
경기도 안양시 동안구 동안로 35, 108동 1201호 (호계동, 무궁화한양아파트)
박진환
서울특별시 중구 다산로 32, 22동 1404호 (신당동, 남산타운아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

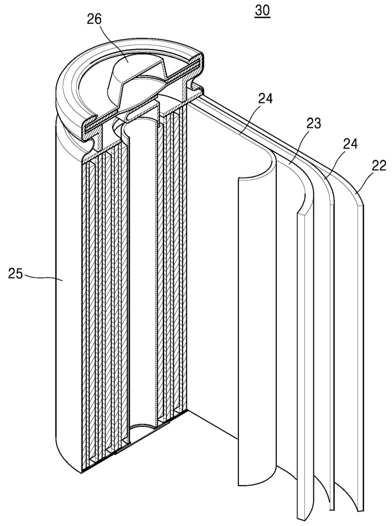
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **양극 활물질 및 상기 양극 활물질을 채용한 양극과 리튬 전지**

(57) 요 약

양극 활물질 및 상기 양극 활물질을 채용한 양극과 리튬 전지가 개시된다. 상기 양극 활물질은 금속 양이온이 도핑되고, 20 몰% 이내의 Li_2MO_3 (여기서, M은 평균 산화수 +4를 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속임) 상이 복합화되어 있는 과리튬화된(overlithiated) 리튬 전이금속 산화물을 포함한다. 상기 양극 활물질은 결정구조의 변이가 억제되어, 고용량을 가지면서도 리튬 전지의 수명 특성 및 열안정성을 개선시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/582 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자
송재혁
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
카필로 안드레이
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
유병용
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 양이온이 도핑되고, 20 몰% 이내의 Li_2MO_3 (여기서, M은 평균 산화수 +4를 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속임) 상이 복합화되어 있는 과리튬화된(overlithiated) 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 양이온은 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온인 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 양이온은 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 1몰 기준으로 0.1몰% 내지 10몰% 범위로 도핑된 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 M은 Mn, Ti, Zr, Sn, 및 Mo 중 적어도 하나인 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 내에 포함된 리튬을 제외한 금속 원자 총몰을 기준으로 니켈의 함량이 적어도 70 몰%인 양극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 내에 포함된 리튬을 제외한 금속 원자 총몰을 기준으로 니켈의 함량이 70 몰% 내지 90 몰%인 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질:

[화학식 1]

$xLi_2MO_3-(1-x)LiNi_{1-a-b}M'_aM''_bO_2$

상기 식에서,

M은 평균 산화수 +4를 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

M'는 평균 산화수 +3을 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

M"는 M'와 상이하고, Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중

적어도 하나의 금속 양이온이고,

$0<x\leq 0.2$; $0<a<1$ 및 $0.001\leq b\leq 0.1$ 이고, 단 $0.7\leq 1-a-b<1$ 이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 M은 Mn, Ti, Zr, Sn, 및 Mo 중 적어도 하나이고,

상기 M'은 Co, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Cu, Cr, V 및 Nb 중 적어도 하나이고,

상기 M"는 상기 M'와 상이하고, Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온인 양극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 양극 활물질:

[화학식 2]

$xLi_2MnO_3-(1-x)LiNi_{1-a'-a''-b}Co_{a'}Mn_{a''}M''_bO_2$

상기 식에서,

M"는 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온이고,

$0<x\leq 0.2$; $0<a'<1$, $0<a''<1$ 및 $0.001\leq b\leq 0.1$이고, 단 $0.7\leq 1-a'-a'-b<1$ 이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물이 불소로 더 도핑되어 있는 양극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표시되는 양극 활물질:

[화학식 3]

$xLi_2MnO_{3-\delta}F_{\delta}-(1-x)LiNi_{1-a'-a''-b}Co_{a'}Mn_{a''}M''_bO_{2-\delta'}F_{\delta'}$

상기 식에서,

M"는 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온이고,

$0<x\leq 0.2$; $0<a'<1$, $0<a''<1$ 및 $0.001\leq b\leq 0.1$이고, 단 $0.7\leq 1-a'-a'-b<1$ 이며; $0<\delta+\delta'<0.1$이다.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 평균입경이 10nm 내지 500㎛인 입자인 양극 활물질.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.

청구항 14

제13항에 따른 양극을 포함하는 리튬 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 양극 활물질 및 상기 양극 활물질을 채용한 양극과 리튬 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 디지털 카메라, 모바일 기기, 노트북, 컴퓨터 등의 소형 첨단 기기 분야가 발전함에 따라, 그 에너지원인 리튬 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 또한, 하이브리드, 플러그인, 전기자동차(HEV, PHEV, EV)를 통칭하는 xEV의 보급으로 고용량의 안전한 리튬 이온 전지의 개발이 진행 중이다. 상기 용도에 부합하는 리튬 전지를 구현하기 위해 다양한 양극 활물질이 검토되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로서 주로 단일 성분의 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$)이 사용되었지만, 최근 고용량의 층상 구조형 리튬 복합금속산화물($Li(Ni-Co-Mn)O_2$, $Li(Ni-Co-Al)O_2$ 등)의 사용이 증가되는 추세이다. 또한, 안전성이 높은 스피넬형 리튬 망간 산화물($LiMn_2O_4$) 및 올리빈형 인산철 리튬 산화물($LiFePO_4$)도 주목을 받고 있다.

[0004] 특히, 전지의 용량을 증가시키기 위하여 상기 리튬 복합금속산화물 내에 포함된 니켈의 함량을 증가시키는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

[0005] 리튬 복합금속산화물 내에 포함된 니켈의 함량이 증가될수록, 그에 상응하는 많은 양의 리튬 이온이 가역적으로 충방전에 참여하기 때문에 높은 가역용량(예컨대, >200mAh/g)을 나타낼 수 있다. 그러나, 니켈이 풍부한 리튬 복합 금속산화물은 충방전이 진행됨에 따라 상변이가 진행된다. 이에 따라 결정 구조의 안정성이 저하되면서 전지의 용량이 감소하게 되고, 또한 상변이시 동반되는 높은 발열량에 의해 열안정성이 낮아진다.

[0006] 따라서, 니켈의 함량이 높은 양극 활물질의 결정구조의 변이를 억제하여, 고용량을 가지면서도 리튬 전지의 수명 특성 및 열안정성을 개선시킬 수 있는 양극 활물질이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일 측면은 결정 구조의 안정성을 향상시켜 리튬 전지의 수명 특성 및 열안정성을 개선시킬 수 있는 고용량의 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0008] 다른 측면은 상기 양극 활물질을 채용한 양극을 제공하는 것이다.

[0009] 또 다른 측면은 상기 양극을 채용한 리튬 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 일 측면에서는,

[0011] 금속 양이온이 도핑되고, 20 몰% 이내의 Li_2MO_3 (여기서, M은 평균 산화수 +4를 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속임) 상이 복합화되어 있는 과리튬화된(overlithiated) 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 활물질이 제공된다.

[0012] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 양이온은 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 양이온은 V, Al, Mg, Ca, Sc, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 따르면, 상기 금속 양이온은 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 1몰 기준으로 0.1몰% 내지 10몰% 범위로 도핑될 수 있다.

[0015] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 내에 포함된 리튬을 제외한 금속 원자 총몰을 기준

으로 니켈의 함량이 적어도 70 몰%일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0017] [화학식 1]

[0018] $xLi_2MO_3-(1-x)LiNi_{1-a-b}M'_aM''_bO_2$

[0019] 상기 식에서,

[0020] M은 평균 산화수 +4를 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

[0021] M'는 평균 산화수 +3을 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

[0022] M"는 M'와 상이하고, Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온이고,

[0023] $0<x\leq0.2$; $0<a<1$ 및 $0.001\leq b\leq0.1$ 이고, 단 $0.7\leq1-a-b<1$ 이다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, 상기 M은 Mn, Ti, Zr, Sn, 및 Mo 중 적어도 하나이고, 상기 M'은 Co, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Cu, Cr, V 및 Nb 중 적어도 하나이고, 상기 M"는 상기 M'와 상이하고, Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0026] [화학식 2]

[0027] $xLi_2MnO_3-(1-x)LiNi_{1-a'-a''-b}Co_{a'}Mn_{a''}M''_bO_2$

[0028] 상기 식에서,

[0029] M"는 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온이고,

[0030] $0<x\leq0.2$; $0<a'<1$, $0<a''<1$ 및 $0.001\leq b\leq0.1$이고, 단 $0.7\leq1-a'-a'-b<1$ 이다.

[0031] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 평균입경이 10nm 내지 500㎛인 입자일 수 있다.

[0032] 다른 측면에서는, 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극이 제공된다.

[0033] 또 다른 측면에서는, 상기 양극을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.

발명의 효과

[0034] 일 측면에 따른 양극 활물질은 결정구조의 변이가 억제되어, 고용량을 가지면서도 리튬 전지의 수명 특성 및 열안정성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬 전지의 개략적인 구조를 나타낸 것이다.

도 2 및 3은 실시예 1에서 제조한 양극 활물질에 대한 XRD(X-ray diffraction) 스펙트럼이다.

도 4a 및 4b는 비교예 1에서 제조한 양극 활물질을 관찰한 FESEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 사진이다.

도 5a 및 5b는 실시예 1에서 제조한 양극 활물질을 관찰한 FESEM 사진이다.

도 6은 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 리튬 전지의 사이클별 방전용량을 나타낸 것이다.

도 7은 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 리튬 전지의 열안정성 평가 결과를 보여주는 그래프이다.

도 8은 실시예 4에서 제조한 리튬 전지의 열안정성 평가 결과를 보여주는 그래프이다.

도 9는 실시예 5에서 제조한 리튬 전지의 열안정성 평가 결과를 보여주는 그래프이다.

도 10은 양극 활물질 내 Li_2MnO_3 함량에 따른 금속 양이온의 도핑 효과를 보여주는 DSC 분석 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[0037] 일 구현예에 따른 양극 활물질은, 금속 양이온이 도핑되고, 20 몰% 이내의 Li_2MO_3 (여기서, M은 평균 산화수 +4를 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속임) 상이 복합화되어 있는 과리튬화된(overlithiated) 리튬 전이금속 산화물을 포함한다.

[0038] 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 Li_2MO_3 상이 복합화되어 있는 층상의 결정 구조를 갖는 복합체(composite)이며, 때로는 고용체(solid solution)일 수 있다. 경우에 따라서는, 이들의 혼합 형태로 존재할 수도 있다. 여기서, 상기 M은 Mn, Ti, Zr, Sn, 및 Mo 중 적어도 하나일 수 있다. 예를 들어, 상기 M은 Mn일 수 있다.

[0039] 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 Li_2MnO_3-LiM'O_2 계 양극 활물질로서, 층상의 LiM'O_2 상에 Li_2MO_3 상이 복합화되어 있다. 여기서, Li_2MO_3 상이 LiM'O_2 상과 단순히 혼합된 것이 아니라 LiM'O_2 상의 층상 결정구조 내에 통합된(integrated) 상태이다. Li_2MO_3는 기본적으로 LiM'O_2의 구조와 유사하게 전이금속층과 Li 이온층이 번갈아 적층되어 있는 구조를 가지는데, 여기서 전이금속층에 속한 금속 이온의 1/3이 Li 이온으로 치환되어 있다. 이처럼, 전이금속층에 추가로 치환되어 있는 Li 이온 때문에 Li_2MnO_3-LiM'O_2 계 양극 활물질은 고용량을 확보할 수 있다.

[0040] 다만, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물에서 Li_2MO_3 상의 함량이 20 몰%를 초과하면 금속 양이온이 도핑되더라도 열안정성에 기여하는 바가 현저히 줄어들어 도핑 효과가 별로 없을 수 있다.

[0041] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 내에 포함된 리튬을 제외한 금속 원자 총몰을 기준으로 니켈의 함량이 적어도 70 몰%일 수 있다. 예를 들어, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 내에 포함된 리튬을 제외한 금속 원자 총몰을 기준으로 니켈의 함량이 70 몰% 내지 90 몰%, 구체적으로는 70 몰% 내지 85 몰% 일 수 있다. 이와 같이 높은 함량의 니켈을 함유함으로써, 상기 양극 활물질을 포함한 리튬 전지는 더욱 고용량을 확보할 수 있다.

[0042] 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 금속 양이온으로 도핑된다. 상기 금속 양이온은 LiM'O_2 상에 도핑될 수 있다.

[0043] 상기 금속 양이온은 충방전시 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물의 결정구조 변이를 억제하여 결정구조를 안정화시킬 수 있다. 예를 들어, 위와 같이 높은 함량의 니켈이 함유되는 경우, 충방전시 니켈의 이동에 의한 양이온 혼합을 억제하도록 상기 금속 양이온은 니켈의 이동 경로에 소량 도핑됨으로써, 상기 양극 활물질의 성능 열화 및 고온 안정성을 개선시킬 수 있다.

[0044] 상기 금속 양이온은 2주기 내지 7주기 원소에서 선택되는 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있다. 일 실시예에 따르면, 상기 금속 양이온은 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있다. 상기 금속 양이온은 예를 들어 Al, Mg, Ga, Ti 등의 금속 양이온으로부터 선택될 수 있다.

[0045] 상기 금속 양이온이 도핑되는 함량은 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 1몰 기준으로 0.1몰% 내지 10몰% 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 양이온은 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 1몰 기준으로 0.1몰% 내지 5몰% 범위, 보다 구체적으로 예를 들면 0.2몰% 내지 1몰% 범위로 도핑될 수 있다. 상기 범위에서 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물의 결정구조를 효과적으로 안정화시킬 수 있다.

[0046] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0047] [화학식 1]

[0048] $xLi_2MO_3-(1-x)LiNi_{1-a-b}M'_aM''_bO_2$

[0049] 상기 식에서,

[0050] M은 평균 산화수 +4를 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

[0051] M'는 평균 산화수 +3을 가지는, 4주기 및 5주기 전이금속에서 선택되는 적어도 하나의 금속이고,

[0052] M"는 M'와 상이하고, Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온이고,

[0053] $0<x\le0.2$; $0<a<1$ 및 $0.001\le b\le0.1$ 이고, 단 $0.7\le1-a-b<1$ 이다.

[0054] 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1에서, 상기 M은 Mn, Ti, Zr, Sn, 및 Mo 중 적어도 하나이고, 상기 M'은 Co, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Cu, Cr, V 및 Nb 중 적어도 하나이고, 상기 M"는 상기 M'와 상이하고, Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있다.

[0055] 예를 들어, 상기 화학식 1에서 상기 M은 Mn이고, 상기 M'은 Co 및 Mn을 포함하고, 상기 M"는 Al, Mg, Ga, 및 Ti로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 양이온일 수 있다.

[0056] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0057] [화학식 2]

[0058] $xLi_2MnO_3-(1-x)LiNi_{1-a'-a''-b}Co_{a'}Mn_{a''}M''_bO_2$

[0059] 상기 식에서,

[0060] M"는 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온이고,

[0061] $0<x\le0.2$; $0<a'<1$, $0<a''<1$ 및 $0.001\le b\le0.1$이고, 단 $0.7\le1-a'-a'-b<1$ 이다.

[0062] 일 실시예에 따르면, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 불소로 더 도핑되어 있을 수 있다.

[0063] 예를 들어, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[0064] [화학식 3]

[0065] $xLi_2MnO_{3-\delta}F_{\delta}-(1-x)LiNi_{1-a'-a''-b}Co_{a'}Mn_{a''}M''_bO_{2-\delta'}F_{\delta'}$

[0066] 상기 식에서,

[0067] M"는 Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온이고,

[0068] $0<x\le0.2$; $0<a'<1$, $0<a''<1$ 및 $0.001\le b\le0.1$이고, 단 $0.7\le1-a'-a'-b<1$ 이며; $0<\delta+\delta'<0.1$이다.

[0069] 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 평균입경이 10nm 내지 500㎛인 입자일 수 있다. 예를 들어, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물의 평균입경이 10nm 내지 100㎛, 또는 10nm 내지 50㎛일 수 있다. 상기 평균입경에서 향상된 물성을 가지는 리튬전지가 제공될 수 있다.

[0070] 나아가, 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물의 평균입경은 예를 들어 약 500nm 이하, 약 200nm 이하, 약 100nm 이하, 약 50nm 이하, 또는 약 20nm 이하의 나노입자 형태일 수 있다. 이러한 나노입자 형태는 양극 극판의 합제 밀도를 향상시킬 수 있어 고율방전특성에 유리하며, 비표면적이 작아져 전해액과의 반응성이 낮아짐으로써 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0071] 상기 평균 입경은, 입자 크기가 가장 작은 입자부터 가장 큰 입자 순서로 누적시킨 분포 곡선에서, 전체 입자 개수를 100%으로 했을 때 가장 작은 입자로부터 50%에 해당되는 입경인 "D50"을 의미한다. D50은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, TEM(Transmission electron microscopy) 또는 SEM 사진으로부터 측정할 수도 있다. 다른 방법의 예를 들면, 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정한 후, 데이터 분석을 실시하여 각각의 사이즈 범위에 대하여 입자수가 카운팅되면, 이로부터 계산을 통하여 평균 입경을 쉽게 얻을 수 있다.

[0072] 이와 같은 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 일반 상용활물질의 ~275mAh/g 대비 높은 ~360mAh/g 수준의 높은 이론용량을 지니고 있으며, 실제 가역용량 또한 250mAh/g 이상으로 상용양극소재 (150~170mAh/g) 대비 높은 용량특성 구현이 가능하다.

[0073] 상기 양극 활물질은 당업계에 알려진 통상의 제조방법, 예컨대 공침법 등의 습식 공정이나 건식 공정으로 제조될 수 있다.

[0074] 예를 들어, 공침법을 이용하여 수산화물 형태의 전이금속 전구체를 합성할 수 있으며, 상기 전이금속 전구체와 금속 양이온 함유 화합물은 과량의 리튬 공급원과 함께 건식 혼합 후 열처리하여 금속 양이온이 균일하게 도핑된 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물을 얻을 수 있다.

[0075] 상기 금속 양이온 함유 화합물은 예를 들어, Al, Mg, Ga, Ti, V, Zn, Cu, Cr, V, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, 및 In 중 적어도 하나의 금속 양이온을 함유할 수 있다. 상기 금속 양이온 함유 화합물은 상기 금속 양이온의 수산화염, 황산염, 질산염, 탄산염, 할라이드염, 또는 아세틸아세토네이트, 니트레이트 형태의 화합물일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 리튬 공급원으로는 예를 들어 탄산 리튬, 질산 리튬, 리튬 산화물, 수산화 리튬, 리튬 할로겐화물 등을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 상기 열처리는 예를 들어 800℃ 이하, 구체적으로 예를 들면 600℃ 내지 800℃ 범위에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위에서 입자의 치밀도가 향상된 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물을 얻을 수 있다.

[0078] 상기 열처리 시간은 약 5시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다.

[0079] 일 실시에에 따르면, 전이금속 전구체와 금속 양이온 함유 화합물을 열처리할 때, 리튬 공급원과 함께 불소 화합물을 더 첨가하고 열처리할 수 있다.

[0080] 상기 불소 화합물은 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물에서 산소 일부를 불소로 치환함으로써, 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물에 불소를 도핑시킬 수 있다. 불소 도핑된 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물은 리튬 전지의 수명 특성을 더욱 개선시킬 수 있다.

[0081] 불소는 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물 내에 함유된 전체 전이금속 총 1몰 기준으로 10몰% 이하의 비율로 상기 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물에 포함되도록 불소 화합물을 첨가할 수 있다.

[0082] 사용가능한 불소 화합물로는, 예를 들어 불소화리튬(LiF), 불화마그네슘(MgF_2), 불화스트론튬(SrF_2), 불화베릴륨(BeF_2), 불화칼슘(CaF_2), 불화암모늄(NH_4F), 이불화암모늄(NH_4HF_2), 암모늄 헥사플루오로알루미네이트($(NH_4)_3AlF_6$) 등을 들 수 있다.

[0083] 또 다른 일구현예에 따른 양극은 상술한 양극 활물질을 포함할 수 있다.

[0084] 상기 양극은 예를 들어, 상술한 양극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 슬러리 조성물을 준비한다. 상기 양극 슬러리 조성물을 양극 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 양극 슬러리 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다.

[0085] 도전제로는 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 탄소나노튜브; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 또는 금속 튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0086] 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 전술한 고분자들의 혼합물, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으며, 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0087] 경우에 따라서는 양극 슬러리 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0088] 상기 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.

[0089] 또한, 상기 양극은 상술한 양극 활물질을 단독으로 포함하거나, 상술한 양극 활물질 외에 조성, 입경 등 적어도 하나의 다른 기술적 특징을 포함하는 통상의 양극 활물질 재료를 더 포함할 수 있다.

[0090] 일반적으로 사용가능한 양극 활물질 재료로는 리튬 함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이

면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 및 0 ≤ b ≤ 0.5이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α ≤ 2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α ≤ 2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < α < 2이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0.001 ≤ d ≤ 0.1이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤0.5, 0.001 ≤ e ≤ 0.1이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); 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 ≤ f ≤ 2); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$(0 ≤ f ≤ 2); $LiFePO_4$의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0091] 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.

[0092] 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$(x=1, 2), $LiNi_{1-x}Mn_xO_{2x}$(0<x<1), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (0=x=0.5, 0=y=0.5), $FePO_4$ 등이다.

[0093] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0094] 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 상기 양극 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0095] 상기 양극의 합제 밀도는 적어도 2.0g/cc일 수 있다.

[0096] 또 다른 구현예에 따른 리튬 전지는 상기 양극 활물질을 포함하는 양극을 채용한다. 상기 리튬 전지는 예를 들어 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 양극에 대향하여 배치되는 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 배치되는 전해질;을 포함한다.

[0097] 상기 리튬 전지에서 상기 양극은 상술한 양극 제조방법에 따라 제조된다.

[0098] 음극은 다음과 같이 제조될 수 있다. 음극은 양극 활물질 대신에 음극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는 양

극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 음극 술로라 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 양극의 경우에 언급된 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0099] 예를 들어, 음극 활물질, 결합제 및 용매, 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극 슬러리 조성물을 제조하며, 이를 음극 집전체에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 음극 슬러리 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 음극 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 음극 활물질은 당해 기술분야에서 리튬 전지의 음극 활물질로 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.

[0101] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0102] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.

[0103] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2, SiO_x($0<x<2$) 등일 수 있다.

[0104] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.

[0105] 상기 음극 활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.

[0106] 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 음극 집전체로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0107] 상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있으며, 상기 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 적합하다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 그 조합물중에서 선택된 재질로서, 부직포 또는 직포 형태이여도 무방하다. 상기 세퍼레이타는 기공 직경이 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛인 것을 사용한다.

[0108] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 리튬으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[0109] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0110] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0111] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3,

Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0112] 상기 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등의 물질을 하나 이상 사용할 수 있다.

[0113] 리튬 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 또한 리튬 일차 전지 및 리튬 이차 전지 모두 가능하다.

[0114] 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0115] 도 1에 일구현예에 따른 리튬 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

[0116] 도 1을 참조하면, 상기 리튬 전지(30)는 양극(23), 음극(22) 및 상기 양극(23)와 음극(22) 사이에 배치된 세퍼레이터(24)를 포함한다. 상술한 양극(23), 음극(22) 및 세퍼레이터(24)가 와인딩되거나 접혀서 전지 용기(25)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 용기(25)에 전해질이 주입되고 봉입 부재(26)로 밀봉되어 리튬 전지(30)가 완성될 수 있다. 상기 전지 용기(25)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

[0117] 상기 리튬 전지는 기존의 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 용도 외에, 전기차량(Electric Vehicle)과 같은 고용량, 고출력 및 고온 구동이 요구되는 용도에도 적합하며, 기존의 내연기관, 연료전지, 수퍼커패시터 등과 결합하여 하이브리드차량(Hybrid Vehicle) 등에도 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬전지는 고출력, 고전압 및 고온 구동이 요구되는 전기 자전거, 전동 공구, 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.

[0118] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0119] 실시예 1

[0120] (1) 양극 활물질 제조

[0121] 후술하는 공침법을 통해 양극 활물질을 합성하였다.

[0122] $0.03Li_2MnO_3 \cdot 0.97LiNi_{0.785}Co_{0.15}Mn_{0.05}Al_{0.015}O_2$ 조성의 양극 활물질을 제조하기 위하여, 먼저 출발물질로서 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 화학양론적으로 혼합하였다.

[0123] 혼합된 황산니켈, 황산코발트 및 황산망간을 2M 농도로 증류수에 용해하여 전구체 혼합물을 얻었다. 이 전구체 혼합물에 킬레이트화제로 NH_4OH, 침전제로 NaOH를 부가하여 공침반응을 실시하여 침전물 $(Ni,Co,Mn)(OH)_2$을 얻었다.

[0124] 상기 과정에 따라 얻은 침전물 $(Ni,Co,Mn)(OH)_2$를 증류수로 세정 및 80℃, 24시간 건조 후 수산화알루미늄($Al(OH)_3$) 및 수산화리튬(LiOH)과 혼합하였다. 여기에서 수산화알루미늄 및 수산화리튬은 양극 활물질 $0.03Li_2MnO_3 \cdot 0.97LiNi_{0.785}Co_{0.15}Mn_{0.05}Al_{0.015}O_2$이 얻어지도록 화학양론적으로 혼합하였다.

[0125] 상기 혼합물을 공기 분위기하에서 750℃에서 10시간 열처리하여 목적물인 양극 활물질 $0.03Li_2MnO_3 \cdot 0.97LiNi_{0.785}Co_{0.15}Mn_{0.05}Al_{0.015}O_2$ 을 얻었다.

[0126] (2) 코인 하프 셀 제작

[0127] 상기 양극 활물질과 탄소도전재(Super-P; Timcal Ltd.)를 90:5의 무게비로 균일하게 혼합한 후 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더 용액을 첨가하여 활물질:탄소도전제:바인더=92:4:4의 무게비가 되도록 양극 슬러리를 준비하였다.

[0128] 15㎛ 두께의 알루미늄 호일 위에 상기 양극 슬러리를 코팅한 후 건조하여 양극 극판을 만들고, 추가로 진공건조

시켜 지름 12mm의 코인 하프 셀(CR2016 type)을 제조하였다.

[0129] 셀 제조시 대극(counter electrode)로는 금속 리튬을 사용하였으며, 격리막으로 PTFE 격리막(separator, PVDFs)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):DEC(디에틸카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트)(3:5:2 부피비) 혼합 용매에 1.3M $LiPF_6$이 용해된 것을 사용하였다.

[0130] (2) 18650 풀 셀 제작

[0131] 상기 양극 활물질과 탄소도전재(Super-P; Timcal Ltd.)를 90:5의 무게비로 균일하게 혼합한 후 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더 용액을 첨가하여 활물질:탄소도전제:바인더=92:4:4의 무게비가 되도록 양극 슬러리를 준비하였다.

[0132] 준비한 양극 슬러리를 두께가 12㎛인 알루미늄 호일 집전체에 10mg/cm^2 수준으로 코팅하여, 코팅이 완료된 극판은 120℃에서 15분 동안 건조시킨 다음, 압연(pressing)하여 양극을 제조하였다.

[0133] 음극 활물질로서 흑연 및 바인더로서 SBR(styrene butadiene rubber)과 CMC(carboxymethyl cellulose) 를 1:1의 중량비로 혼합한 바인더를 98:2 중량비로 혼합하여 음극 슬러리를 준비하였다.

[0134] 준비한 음극 슬러리를 두께가 10㎛인 구리 호일 집전체에 9mg/cm^2 수준으로 코팅하였다. 코팅이 완료된 극판을 120℃에서 15분 동안 건조시킨 다음, 압연(pressing)하여 음극을 제조하였다.

[0135] 상기 양극 및 음극을 사용하고, 격리막으로 PTFE 격리막(separator, PVDFs)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DEC(디에틸카보네이트)(3:5:2 부피비) 혼합 용매에 1.3M $LiPF_6$이 용해된 것을 사용하여 18650 type의 풀 셀을 제조하였다.

[0136] 실시예 2

[0137] 수산화알루미늄 대신 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)을 이용하여 $0.03Li_2MnO_3 \cdot 0.97LiNi_{0.79}Co_{0.15}Mn_{0.05}Mg_{0.01}O_2$ 조성의 양극 활물질을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 상기 조성의 양극 활물질을 제조하고, 이를 이용하여 코인 하프 셀과 코인 풀 셀을 제조하였다.

[0138] 실시예 3

[0139] 수산화알루미늄 대신 수산화갈륨($Ga(OH)_3$)을 이용하여 $0.03Li_2MnO_3 \cdot 0.97LiNi_{0.785}Co_{0.15}Mn_{0.05}Ga_{0.015}O_2$ 조성의 양극 활물질을 제조한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 상기 조성의 양극 활물질을 제조하고, 이를 이용하여 코인 하프 셀과 코인 풀 셀을 제조하였다.

[0140] 비교예 1

[0141] 알루미늄 양이온으로 도핑처리 하지 않은 $0.03Li_2MnO_3 \cdot 0.97LiNi_{0.80}Co_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ 조성의 양극 활물질을 제조하기 위하여, 황산니켈, 황산코발트, 황산망간 및 수산화리튬의 함량을 화학량론적으로 조절한 것으로 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 상기 조성의 양극 활물질을 제조하고, 이를 이용하여 코인 하프 셀과 코인 풀 셀을 제조하였다.

[0142] 평가예 1: XRD 분석

[0143] 상기 실시예 1에서 제조된 양극 활물질에 대하여 XRD(X-ray diffraction) 실험을 수행하여, 그 결과를 도 2 및 3에 나타내었다. XRD는 Cu-Kα 선을 사용하여 측정하였다.

[0144] 도 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 $0.03Li_2MnO_3 \cdot 0.97LiNi_{0.785}Co_{0.15}Mn_{0.05}Al_{0.015}O_2$ 조성의 양극 활물질은 전형적인 OLO 특정 피크가 나타나고, Al 도핑에 의해 형성되는 부가물이나 부가상은 관찰되지 않았다. 또한, Al 도핑에 의해 c축 방향의 격자 상수가 14.19Å에서 14.18Å으로 감소한 것으로 확인되었다.

[0145] 또한, 도 3에서 보는 바와 같이, Li_2MnO_3 상에 해당되는 특성 피크가 20°~25° 사이에서 나타난 것을 알 수 있다.

[0146] 평가예 2: SEM 분석

[0147] 상기 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 양극 활물질에 대하여 FESEM(Electron Probe Micro Analyzer) 분석을

수행하여 양극 활물질의 미세 구조를 관찰하였다.

[0148] 비교예 1에서 제조된 양극 활물질의 2차 입자 및 1차 입자를 관찰한 FESEM 사진은 각각 도 4a 및 4b에 나타내었으며, 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 2차 입자 및 1차 입자를 관찰한 FESEM 사진은 각각 도 5a 및 5b에 나타내었다.

[0149] 도 4a-4b 및 도 5a-5b에서 보는 바와 같이, 금속 양이온 도핑이 되더라도 2차 입자 및 1차 입자의 모폴로지(morphology)에는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이로부터 벌크 형태의 파우더 내부에 금속 양이온이 전체적으로 고르게 도핑된 것으로 추정할 수 있다.

[0150] <u>평가예 3: 전지 특성 평가(1)</u>

[0151] 상기 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 코인 하프 셀에 대하여 아래와 같이 초기효율, 용량 및 율특성을 측정하고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0152] 첫번째 사이클의 충전 및 방전용량은 화성(formation)을 위해 0.1C의 전류용량으로 4.35V(vs Li) 충전(cc mode) 이후, 이어서 정전압 모드(cv mode)에서 4.35V를 유지하면서 0.05C rate의 전류에서 컷오프(cut-off)하였다. 이어서, 0.1C의 전류용량으로 2.8V(vs Li) 방전(cc mode)을 적용하여 측정하였으며, 율특성 측정시에는 충전은 0.5C 전류용량을 동일하게 적용하여 4.35V충전(cc-cv mode, 0.05c cut)한 뒤 각각 2.8V(vs Li)_방전(cc mode) 시에 0.2, 0.33, 1, 2, 3C에 해당하는 전류용량을 인가하여 방전용량을 측정하였다. 여기서, 초기효율(initial efficiency: I.E.)은 첫번째 사이클 방전용량/ 첫번째 사이클 충전용량으로 정의되며, 율특성은 하기 표와 같이 방전용량의 비로써 정의하였다. 하기 표에서 "Cha"는 "충전", "Dis"는 "방전"을 의미한다.

표 1

[0153]

Sample Name	1^{st} cycle			Rate 특성						
	0.1C Cha (mAh/g)	0.1C Dis (mAh/g)	I.E. (%)	0.2C Dis (mAh/g)	0.33C Dis (mAh/g)	1C Dis (mAh/g)	2C Dis (mAh/g)	3C Dis (mAh/g)	2C/0.2C (%)	3C/0.33C (%)
비교예 1	227	214	94.6%	211	208	199	192	187	90.7%	89.9%
실시예 1	226	214	94.5%	210	207	198	191	187	90.7%	90.3%

[0154] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 실시예 1에서와 같이 금속 양이온으로 도핑된 경우 초기효율은 거의 비슷하지만, 아무 처리도 하지 않은 비교예 1에 비하여 율특성 개선된 것을 알 수 있다.

[0155] <u>평가예 4: 전지 특성 평가(2)</u>

[0156] 상기 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 코인 풀 셀에 대하여 1C rate의 전류로 전압이 4.35V에 이를 때까지 정전류로 충전하고, 방전시에 전압이 2.35V에 이를 때까지 1C의 정전류로 방전하는 조건에서 300회 충방전을 실시하였다.

[0157] 비교예 1 및 실시예 1의 사이클별 방전용량을 도 6에 나타내었다.

[0158] 300번째 사이클에서의 용량유지율을 측정한 결과, 비교예 1은 용량유지율이 87.9%인 반면, 실시예 1은 용량유지율이 89.5%로 나타났다. 상기 용량유지율은 하기 수학식 1로 정의된다.

[0159] <수학식 1>

[0160] 용량유지율[%] = [300^{th} 사이클에서의 방전용량/1^{st} 사이클에서의 방전용량]×100

[0161] 상기 결과에서 보는 바와 같이, 금속 양이온이 도핑된 경우, 도핑되지 않은 경우에 비하여 수명 특성이 개선되는 것을 알 수 있다.

[0162] <u>평가예 5: 열안정성 평가</u>

[0163] 상기 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 코인 하프 셀을 전압이 4.3V(vs. Li)에 도달할 때까지 0.1C CC/CV의 정전류로 충전하였다. 상기 4.3V 전압에 도달한 후, 정전류의 값이 1/10로 감소할 때까지 4.3V의 정전압으로 충전하였다. 상기 충전 후, 상기 코인셀을 드라이 룸에서 양극간의 간섭이 일어나지 않도록 분해하여 이 중 양극판에 있는 합제를 취하여, 열안정성을 평가하였다. 열안정성 평가에는 시차주사열량계 (Differential Scanning

Calorimetry, DSC) 분석을 적용하였으며, 30~400 ℃ 구간에서 분당 10℃ 간격으로 승온하여 합제 내 양극 활물질이 온도에 따라 전해액과 반응하며 내는 발열량을 단위 질량에 대해 환산하여 측정하였다.

[0164] 실시예 1 및 비교예 1의 DSC 분석결과를 도 7에 나타내었다.

[0165] 도 7에서 보는 바와 같이 Al 양이온으로 도핑된 양극 활물질은 도핑되지 않은 양극 활물질에 비하여, 더 높은 온도에서 분해되는 것을 알 수 있다. 비교예 1은 발열량이 2450J/g인 반면, 실시예 1은 발열량이 1745J/g으로 나타났다. 상기 결과는 Al 양이온의 도핑으로 양극 활물질의 열안정성이 개선된 것을 말해준다.

[0166] 또한, 다른 금속 양이온의 도핑 효과를 확인하기 위하여, 실시예 4 및 실시예 5에서 제조한 코인 하프 셀에 대해서도 마찬가지로 DSC 분석을 하였으며, DSC 분석결과를 각각 도 8 및 도 9에 나타내었다.

[0167] 도 8 및 도 9에서 보는 바와 같이, Mg 양이온이 도핑된 경우 및 Ga 양이온이 도핑된 경우에 모두 도핑되지 않은 비교예 1보다 더 높은 온도에서 분해되는 것을 알 수 있다. Mg 양이온이 도핑된 경우 발열량이 1863J/g으로 나타났고, Ga 양이온이 도핑된 경우 발열량이 2075J/g으로 나타났다. 다른 금속 양이온의 경우에도 도핑에 의해 양극 활물질의 열안정성을 개선시켜 주고 있음을 알 수 있다.

[0168] <u>평가예 6: Li_2MnO_3 함량별 도핑 효과 확인</u>

[0169] 양극 활물질 내 Li_2MnO_3 함량에 따른 금속 양이온의 도핑 효과를 아래와 같이 확인하였다.

[0170] 양극 활물질 내 Li_2MnO_3 함량을 0몰%, 5몰%, 10몰%, 20몰%, 30몰%, 및 40몰%로 변형시킨 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정을 실시하여 Al 양이온으로 도핑된 양극 활물질을 제조하고, 이를 이용하여 코인 하프 셀을 제조하였다.

[0171] 이와 비교하기 위하여, 양극 활물질 내 Li_2MnO_3 함량을 0몰%, 5몰%, 10몰%, 20몰%, 30몰%, 및 40몰%로 변형시킨 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 과정을 실시하여 금속 양이온으로 도핑되지 않은 양극 활물질을 제조하고, 이를 이용하여 코인 하프 셀을 제조하였다.

[0172] 상기 코인 하프 셀들에 대하여, 상기 평가예 5와 마찬가지로 DSC 분석을 실시하고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[0173] 도 10에서 보는 바와 같이, Li_2MnO_3 자체가 과리튬화된 리튬 전이금속 산화물의 구조 안정에 기여하기 때문에 Li_2MnO_3 함량이 20몰%를 초과하는 영역에서는 Al 양이온 도핑이 DSC 발열량 감소에 기여하는 바가 현저히 줄어드는 것을 알 수 있다. 따라서, Li_2MnO_3 복합화와 Al 도핑 효과를 극대화할 수 있는 영역은 양극 활물질 내 Li_2MnO_3의 함량이 20몰% 이내라고 볼 수 있다.

[0174] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 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

[0175] 10: 코어

20: 쉘

30: 리튬 전지

22: 음극

23: 양극

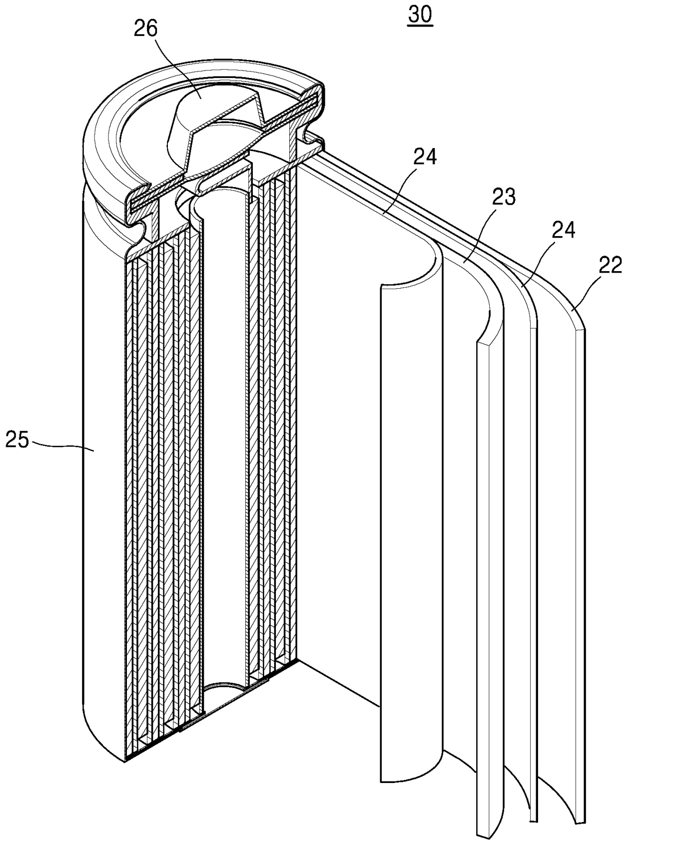
24: 세퍼레이터

25: 전지 용기

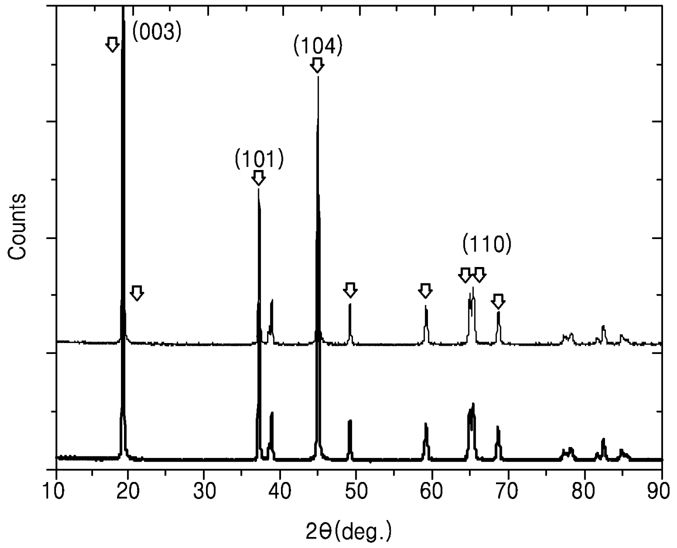
26: 봉입 부재

도면

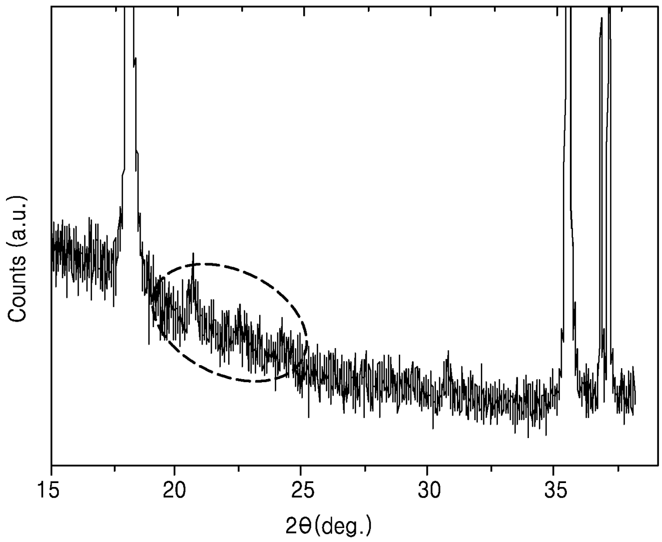
도면1



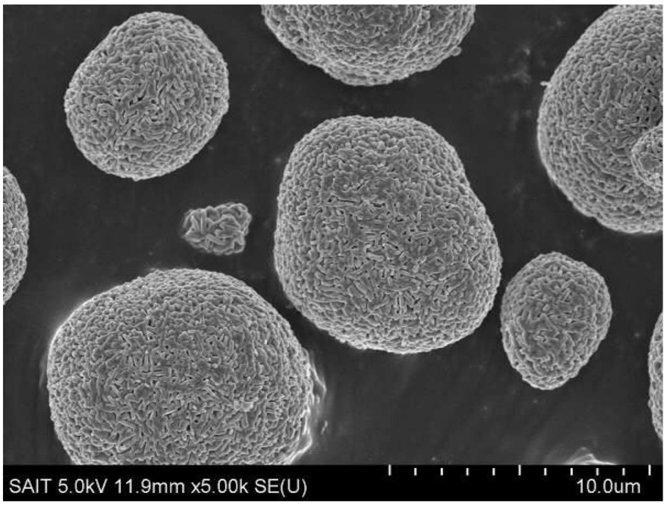
도면2



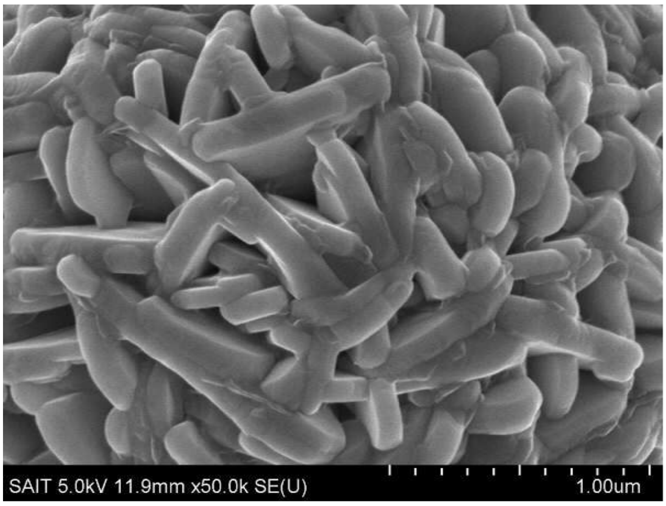
도면3



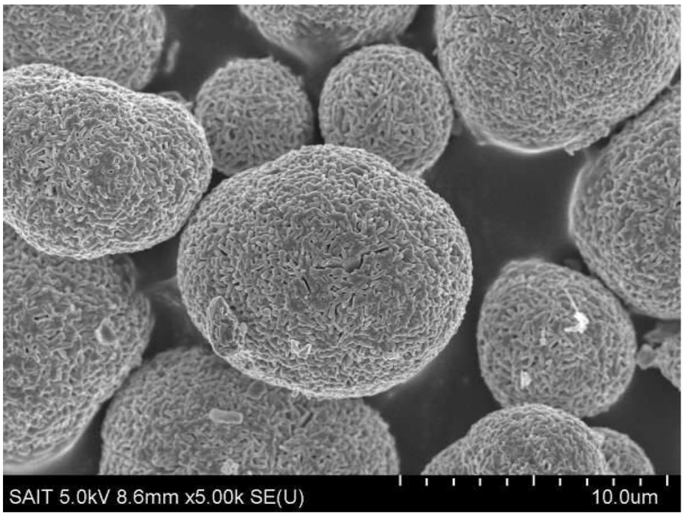
도면4a



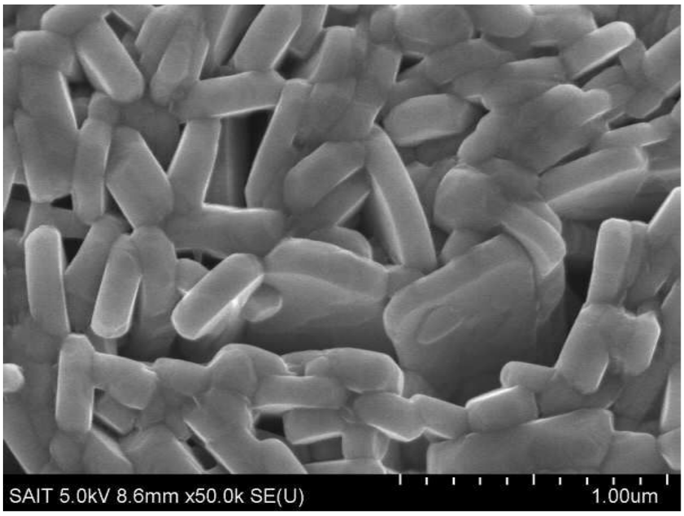
도면4b



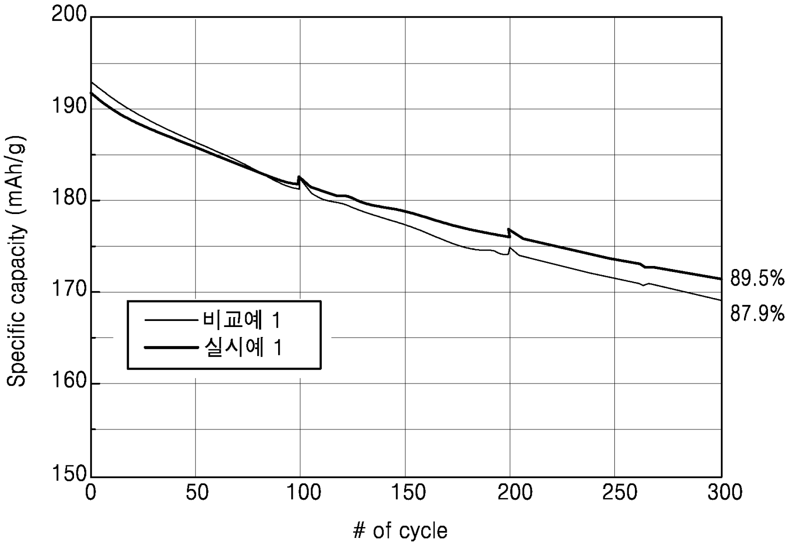
도면5a



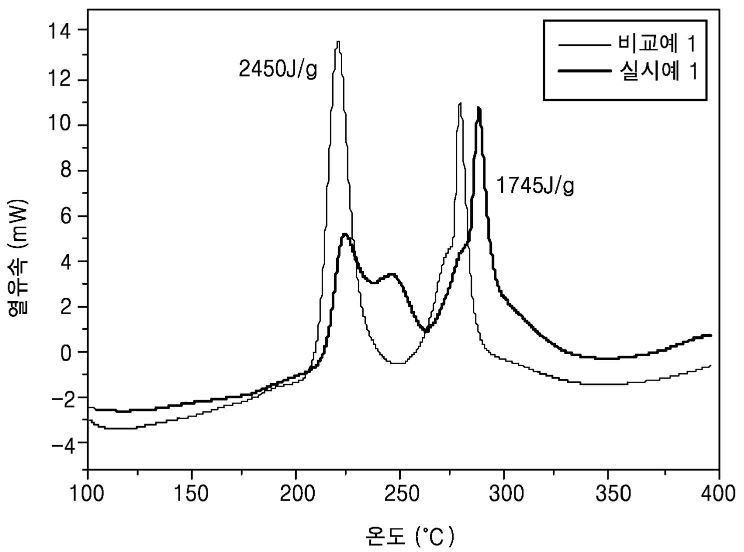
도면5b



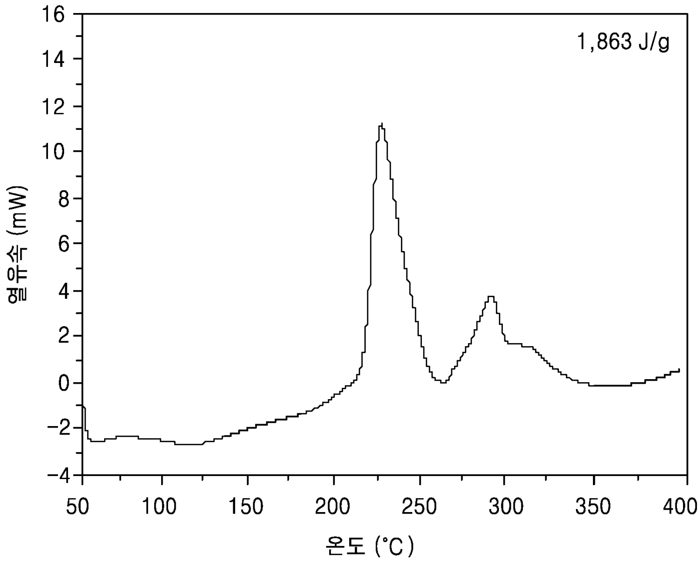
도면6



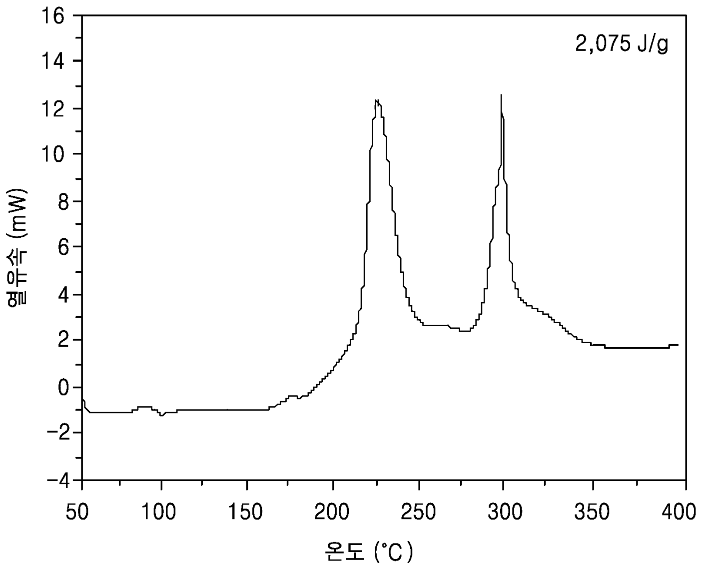
도면7


비교예 1
실시예 1
2450J/g
1745J/g
열유속 (mW)
온도 (°C)
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
100
150
200
250
300
350
400

도면8

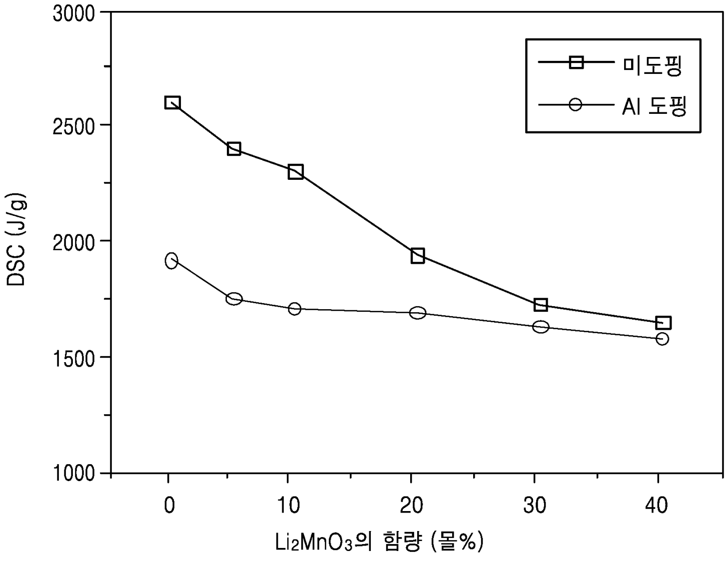

1,863 J/g
열유속 (mW)
온도 (°C)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
50
100
150
200
250
300
350
400

도면9



2,075 J/g
열유속 (mW)
16
14
12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
50
100
150
200
250
300
350
400
온도 (℃)

도면10



미도핑
Al 도핑
DSC (J/g)
3000
2500
2000
1500
1000
0
10
20
30
40
Li2MnO3의 함량 (몰%)