



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월06일
(11) 등록번호 10-2273772
(24) 등록일자 2021년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
(21) 출원번호 10-2014-0061160
(22) 출원일자 2014년05월21일
심사청구일자 2019년04월02일
(65) 공개번호 10-2015-0134161
(43) 공개일자 2015년12월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020090013661 A*
KR1020130084616 A*
WO2013189109 A1*
*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)
홍명자
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(74) 대리인
리엔목특허법인
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 16 항

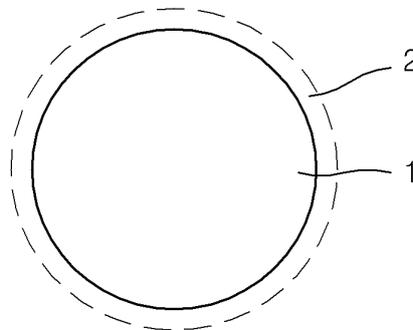
심사관 : 조수익

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

(57) 요약

리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어; 및 상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 제1 코팅층;을 포함하고, 상기 제1 코팅층이 지르코늄 산화물을 포함하는 복합 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 전지, 및 이의 제조방법이 개시된다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

김정훈

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

박도형

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김민한

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

문중호

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

박한얼

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김경현

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

김동진

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

최전진

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

전규란

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

강선호

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어; 및
 상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 제1 코팅층;을 포함하고,
 상기 제1 코팅층이 지르코늄 산화물을 포함하고,
 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 추가로 포함하고,
 상기 제2 코팅층이 리튬 인산철(lithium iron phosphate)을 포함하는 복합 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 코팅층이 나노 크기의 평균 입경을 갖는 지르코늄 산화물을 포함하는 복합 양극 활물질.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 추가로 포함하고, 상기 제2 코팅층이 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬을 이용하여 형성된 복합 양극 활물질.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 코어가 층상 구조의 리튬 전이금속 산화물인 복합 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물인 복합 양극 활물질:

[화학식 1]



상기 식에서,

$0.5 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0.90 < a \leq 1.20$ 이고,

Me는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 및 칼슘(Ca) 중에서 선택된 1종이다.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 코어가 $LiNi_pCo_qAl_rO_2$ (여기서, $0 < p \leq 0.92$, $0 < q \leq 0.2$, $0 < r \leq 0.08$ 임)인 복합 양극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 코어 상에 잔류하는 리튬의 함량이 0.50중량% 미만인 복합 양극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 코어 상에 잔류하는 리튬의 함량이 0.40중량% 미만인 복합 양극 활물질.

청구항 11

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하고,

상기 양극 활물질은 제1항, 제2항, 제4항, 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 복합 양극 활물질을 포함하는 리튬 전지.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어를 준비하는 단계;

상기 코어에 인산철 전구체를 혼합한 후 제1 열처리하여 코어 상의 적어도 일부에 제2 코팅층을 형성하는 단계; 및

상기 제2 코팅층이 형성된 코어에 지르코늄 산화물 전구체를 혼합한 후 제2 열처리하여 상기 제2 코팅층 상에 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 제2 코팅층이 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬을 이용하여 형성된 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서, 상기 제2 코팅층이 리튬 인산철(lithium iron phosphate)을 포함하는 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서, 상기 인산철 전구체의 함량이 상기 코어 1몰을 기준으로 0.01몰% 내지 2.0몰%인 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서, 상기 지르코늄 산화물 전구체의 함량이 상기 코어 1몰을 기준으로 0.01몰% 내지 2.0몰%인 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 22

제17항에 있어서, 상기 제1 열처리 또는 제2 열처리가 650℃ 내지 950℃의 온도에서 수행되는 복합 양극 활물질의 제조방법.

청구항 23

제17항에 있어서, 상기 코어가 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물인 복합 양극 활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 식에서,

$$0.5 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5, 0 < z \leq 0.5, 0.90 < a \leq 1.20 \text{이고,}$$

Me는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 및 칼슘(Ca) 중에서 선택된 1종이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 전지, 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 전지, 구체적으로 리튬 이온 전지(lithium ion battery: LIB)는 에너지 밀도가 높고 설계가 용이하여 많은 휴대용 기기의 전원으로 채택되어 왔다. 최근, 리튬 이온 전지가 휴대용 IT 기기 등의 용도 외에 전기 자동차용 또는 전력 저장용의 전원으로 채택되면서 고에너지 밀도 또는 장수명의 특성을 갖는 리튬 이온 전지의 소재에 대한 연구가 확대되고 있다.

[0003] 고에너지 밀도 또는 장수명의 특성을 갖는 리튬 이온 전지를 구현하기 위하여 양극 활물질의 역할이 매우 중요하다. 이러한 양극 활물질로서, 현재 리튬 코발트계 산화물, 예를 들어 LiCoO₂와 같은 리튬 코발트 산화물이 가장 널리 사용되고 있다.

[0004] 그러나 상기 리튬 코발트계 산화물은 코발트의 자원 편재성과 희소성으로 인해 제조 비용이 증가되고 안정적으로 공급하기가 어려울 뿐만 아니라 방전용량이 낮다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위해, 고용량 및 전기화학적으로 안정한 특성을 갖는 양극 활물질로서, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물 또는 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 등의 산화물들이 사용되고 있다. 그러나 이러한 산화물들은 수명 특성에 있어서 문제가 있고, 잔류 리튬에 의한 가스 발생 등으로 인해 전기화학적 안정성에 있어서도 문제가 있다.

[0006] 따라서 전기화학적 안정성, (고온) 수명 특성 및 고온 보존 특성이 개선된 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 전지, 및 이의 제조방법에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 일 측면은 전기화학적 안정성, (고온) 수명 특성 및 고온 보존 특성이 개선된 복합 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0008] 다른 측면은 상기 복합 활물질을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.

[0009] 또다른 측면은 전기화학적 안정성, (고온) 수명 특성 및 고온 보존 특성이 개선된 복합 양극 활물질의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 일 측면에 따라,
- [0011] 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어; 및
- [0012] 상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 제1 코팅층;을 포함하고,
- [0013] 상기 제1 코팅층은 지르코늄 산화물을 포함하는 복합 양극 활물질이 제공된다.
- [0014] 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에, 또는 상기 제1 코팅층 상에 제2 코팅층을 추가로 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 추가로 포함하고, 상기 제2 코팅층은 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬을 이용하여 형성될 수 있다.
- [0016] 상기 제2 코팅층은 리튬 인산철(lithium iron phosphate)을 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 코어는 층상 구조의 리튬 전이금속 산화물일 수 있다.
- [0018] 상기 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물일 수 있다:
- [0019] [화학식 1]
- [0020] $Li_a(Ni_xCo_yMe_z)_{2-a}O_2$
- [0021] 상기 식에서,
- [0022] $0.5 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 0.5, 0 < z \leq 0.5, 0.90 < a \leq 1.20$ 이고,
- [0023] Me는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 및 칼슘(Ca) 중에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0024] 상기 코어 상에 잔류하는 리튬의 함량은 0.50중량% 미만일 수 있다.
- [0025] 다른 측면에 따라,
- [0026] 양극 활물질을 포함하는 양극;
- [0027] 음극 활물질을 포함하는 음극; 및
- [0028] 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하고,
- [0029] 상기 양극 활물질은 전술한 복합 양극 활물질을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.
- [0030] 또다른 측면에 따라,
- [0031] 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어를 준비하는 단계; 및
- [0032] 상기 코어에 지르코늄 산화물 전구체를 혼합한 후 열처리하여 상기 코어 상의 적어도 일부에 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 양극 활물질의 제조방법이 제공된다.
- [0033] 또다른 측면에 따라,
- [0034] 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어를 준비하는 단계;
- [0035] 상기 코어에 인산철 전구체를 혼합한 후 제1 열처리하여 코어 상의 적어도 일부에 제2 코팅층을 형성하는 단계; 및
- [0036] 상기 제2 코팅층이 형성된 코어에 지르코늄 산화물 전구체를 혼합한 후 제2 열처리하여 상기 제2 코팅층 상에 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 복합 양극 활물질의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0037] 일 측면에 따른 복합 양극 활물질은 상기 코어 상의 적어도 일부에 지르코늄 산화물을 포함하는 제1 코팅층, 또는/및 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에, 또는 상기 제1 코팅층 상에 리튬 인산철(lithium iron phosphate)을 포함하여 이를 포함하는 리튬 전지는 전기화학적인 안정성, (고온) 수명 특성 및 고온 보존 특성이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1a는 일 구현예에 따른 복합 양극 활물질의 모식도이다.
- 도 1b는 일 구현예에 따른 복합 양극 활물질의 모식도이다.
- 도 2는 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 대한 주사전자현미경 사진이다.
- 도 3a는 실시예 1에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 대한 투과전자현미경 사진이다.
- 도 3b는 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 대한 투과전자현미경 사진이다.
- 도 4는 일 구현예에 따른 리튬 전지(100)의 분해 사시도이다.
- 도 5는 실시예 3~4 및 비교예 6에 의해 제조된 코인형 하프셀의 수명 특성을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 이하, 일 구현예에 따른 복합 양극 활물질, 이를 포함하는 리튬 전지 및 이의 제조방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다. 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 특허청 구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0040] 일 측면으로, 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어; 및 상기 코어 상의 적어도 일부에 형성된 제1 코팅층;을 포함하고, 상기 제1 코팅층은 지르코늄 산화물을 포함하는 복합 양극 활물질이 제공된다.
- [0041] 상기 복합 양극 활물질은 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어 상의 적어도 일부에 제1 코팅층을 포함하고, 상기 제1 코팅층은 지르코늄 산화물을 포함하여 상기 코어와 전해질과의 부반응을 억제하여 수명 특성을 개선할 수 있다. 또한 상기 복합 양극 활물질은 전기화학적 안정성이 향상되어 60℃ 이상의 고온에서 수명 특성 및 보존 특성이 개선될 수 있다.
- [0042] 상기 제1 코팅층은 나노 크기의 평균 입경을 갖는 지르코늄 산화물을 포함할 수 있다.
- [0043] 도 1은 일 구현예에 따른 복합 양극 활물질의 모식도이다. 도 1을 참조하면, 복합 양극 활물질은 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어 상에 나노 크기의 평균 입경을 갖는 지르코늄 산화물 입자가 점재하는 형태의 코팅층을 포함하고 있다. 이로 인해, 상기 코어 상에 적절한 함량의 지르코늄 산화물이 코팅되어 전해질과의 표면 저항을 증가시키지 않으면서 상기 코팅층을 포함하는 복합 양극 활물질의 용량을 증가시킬 수 있다.
- [0044] 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에, 또는 상기 제1 코팅층 상에 제2 코팅층을 추가로 포함할 수 있다. 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 추가로 포함하고, 상기 제2 코팅층은 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬을 이용하여 형성될 수 있다. 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬은 Li₂CO₃, LiOH, 및 Li₂SO₄ 등의 리튬 화합물로부터 유래될 수 있다.
- [0045] 상기 복합 양극 활물질은 상기 코어와 상기 제1 코팅층 사이에 상기 제2 코팅층을 포함하고 잔류 리튬을 이용하여 형성되어 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬의 함량이 감소될 뿐만 아니라 전해질과의 부반응이 억제되어 CO₂와 같은 가스 발생이 감소될 수 있다.
- [0046] 도 2는 일 구현예에 따른 복합 양극 활물질의 모식도이다. 도 2를 참조하면, 상기 제1 코팅층 사이에 제2 코팅층을 추가로 포함하고 있다.
- [0047] 상기 제2 코팅층은 리튬 인산철(lithium iron phosphate)을 포함할 수 있다. 상기 리튬 인산철은 인산철과 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬이 결합하여 제2 코팅층이 형성될 수 있다. 이로 인해, 상기 코어 상에 가스 발생을 억제할 뿐만 아니라 전기화학적으로 안정성을 갖는 복합 양극 활물질을 형성할 수 있다.
- [0048] 상기 코어는 층상 구조의 리튬 전이금속 산화물일 수 있다. 예를 들어, 상기 코어는 하스기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물일 수 있다:
- [0049] [화학식 1]
- [0050] Li_a(Ni_xCo_yMe_z)_{2-a}O₂
- [0051] 상기 식에서,

- [0052] $0.5 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0.90 < a \leq 1.20$ 이고,
- [0053] Me는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 및 칼슘(Ca) 중에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0054] 예를 들어, 상기 코어는 $\text{LiNi}_p\text{Co}_q\text{Al}_r\text{O}_2$ (여기서, $0 < p \leq 0.92$, $0 < q \leq 0.2$, $0 < r \leq 0.08$)일 수 있다. 상기 코어는 용량 및 전기화학적 특성에 있어서 우수하다.
- [0055] 상기 복합 양극 활물질은 코어 상에 잔류하는 리튬의 함량이 0.50중량% 미만일 수 있다. 예를 들어, 상기 복합 양극 활물질은 코어 상에 잔류하는 리튬의 함량이 0.40중량% 미만일 수 있다. 이러한 복합 양극 활물질은 전기화학적 안정성에 있어서 우수하다.
- [0056] 다른 측면에 따른 리튬 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하고, 상기 양극 활물질은 진술한 복합 양극 활물질을 포함한다.
- [0057] 도 4는 일 구현예에 따른 리튬 전지(100)의 분해 사시도이다. 도 4에서는 원통형 전지의 구성을 도시한 도면을 제시하고 있으나, 본 발명의 전지가 이것에 한정되는 것은 아니며 각형이나 파우치형이 가능함은 물론이다.
- [0058] 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. 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0059] 도 4를 참조하여 보다 상세히 설명하면, 리튬 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114), 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 및 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 전지(100)는, 음극(112), 세퍼레이터(113) 및 양극(114)을 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.
- [0060] 음극(112)은 전류 집전체, 및 상기 전류 집전체에 형성되는 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0061] 상기 전류 집전체로는 스테인레스, 니켈, 알루미늄, 철, 구리, 티탄 등을 사용할 수 있고, 형상으로 박형상, 판형상, 메쉬(그리드), 폼(스펀지) 형상 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 음극 활물질 층을 형성하는 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속물질, 전이 금속 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리 가능한 물질 등을 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 전이 금속 산화물의 구체적인 예로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등이 있고, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질의 예로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 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 조합인 것이다.
- [0064] 상기 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 카본계 재료로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 카본계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크(flake)상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0065] 그러나, 상기 음극 활물질은 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 음극 활물질로 사용될 수 있는 것으로서 리튬의 삽입탈리가 가능한 것이라면 모두 가능하다.

기 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.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 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.); LiQO_2 ; LiQS_2 ; 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.

[0077] 상기 당 분야에서 일반적으로 사용되는 양극 활물질의 예로, LiMn_2O_4 , LiNi_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , Li_2MnO_3 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < x \leq 0.15$, $0 < y \leq 0.85$), V_2O_5 , TiS 등을 들 수 있다.

[0078] 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.

[0079] 물론 상기 당 분야에서 일반적으로 사용되는 양극 활물질의 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것을 사용할 수도 있고, 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트 등의 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 내용으므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0080] 상기 양극 활물질 층은 또한 도전재 및 결합제를 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질 층은 상기 복합 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 복합 양극활물질 조성물을 준비한다. 상기 복합 양극 활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 복합 양극 활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 복합 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 복합 양극 활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다. 이 때, 상기 양극 활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 상기 복합 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0081] 경우에 따라서는 상기 음극 활물질 조성물 및 양극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0082] 세퍼레이터(113)는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 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, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬 이온 폴리머전지에는 유기전해질 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0083] 세퍼레이터(113)는 하기와 같은 방법으로 제조된다. 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.

[0084] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루

오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

- [0085] 상기 전해질은 예를 들어, 유기 전해질일 수 있다. 상기 유기 전해질은 유기 용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0086] 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, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0087] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 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.
- [0088] 상기 리튬 전지는 대형 박막형 전지일 수 있다. 상기 리튬 전지는 예를 들어, 리튬 이온 폴리머전지일 수 있다. 양극(114) 및 음극(112) 사이에 세퍼레이터(113)가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해질에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머전지가 완성된다.
- [0089] 또한, 상기 전지 구조체는 복수 개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.
- [0090] 또한, 상기 리튬 전지는 전기화학적 안정성, (고온) 수명 특성 및 고온 보존 특성이 우수하므로 전기차량 (electric vehicle, EV)에 사용될 수 있다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용될 수 있다.
- [0091] 또다른 측면에 따른 복합 양극 활물질의 제조방법은, 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어를 준비하는 단계; 및 상기 코어에 지르코늄 산화물 전구체를 혼합한 후 열처리하여 상기 코어 상의 적어도 일부에 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0092] 상기 코어는 전이금속 산화물 전구체를 열처리하여 코어를 준비한다. 예를 들어, 상기 코어는 하기와 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0093] 먼저, 예를 들어, 상기 전이금속 산화물 전구체는 전이금속염을 수용액 상태로 만들거나 또는 전이금속 수산화물을 염기성 용액을 공침시켜 제조한다. 상기 전이금속 산화물 전구체는 예를 들어, Ni, Co, Mn, Ca, Ti, 및 Al로부터 선택된 1종 이상의 황산염, 질산염, 아세트산염, 할라이드, 수산화물 및 이들의 조합일 수 있다.
- [0094] 상기 염기성 용액은 Na_2CO_3 수용액, NaOH , KOH , NH_4OH , 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 전이금속 산화물 전구체 제조는 pH 11 내지 13에서 이루어질 수 있다. 상기 전이금속 산화물 전구체 제조 시 pH를 상기 범위 내에서 조절하는 경우, 고밀도의 공침된 전이금속 산화물 전구체를 얻을 수 있다. 이 때, 반응 시간은 7시간 내지 10시간일 수 있으며, 반응 속도는 약 500rpm 내지 800rpm로 진행될 수 있다.
- [0096] 여기에서 얻어진 공침된 전이금속 산화물 전구체와 리튬염을 혼합하여 생성된 리튬 전이금속 산화물 전구체를 800℃ 내지 1200℃에서 열처리하여 코어를 제조한다.
- [0097] 상기 리튬염은 Li_2CO_3 , LiNO_3 , LiBr , LiCl , LiI , LiOH , $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2)$, LiH_2PO_4 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 및 이들의 조합으로부터 선택된 1종을 포함할 수 있다.
- [0098] 상기 코어는 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 전이금속 산화물일 수 있다:
- [0099] [화학식 1]
- [0100] $\text{Li}_a(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Me}_z)_{2-a}\text{O}_2$

- [0101] 상기 식에서,
- [0102] $0.5 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 < z \leq 0.5$, $0.90 < a \leq 1.20$ 이고,
- [0103] Me는 알루미늄(Al), 망간(Mn), 티타늄(Ti), 및 칼슘(Ca) 중에서 선택된 1종일 수 있다.
- [0104] 다음으로, 상기 코어에 지르코늄 산화물 전구체를 혼합한 후 열처리하여 상기 코어 상의 적어도 일부에 제1 코팅층을 형성한다.
- [0105] 다만, 상기 코어를 준비하는 단계 이후 세정하는 단계를 추가로 포함할 수 있다. 이 때, 세정은 물로 1회 정도 세정할 수 있다. 예를 들어, 상기 세정하는 단계는 물, 예를 들어 순수(純水)에 준비된 코어를 넣고 수십 분간 교반시켜 상기 코어를 침전시킨 다음, 상등액을 필터링하거나 또는 건조하는 방법을 이용할 수 있다. 이러한 세정하는 단계는 잔류 리튬이 제거되는 효과를 나타내며, 이로 인해 상기 코어를 포함하는 복합 양극 활물질의 용량이 약간 감소될 수 있으나 상기 복합 양극 활물질을 포함하는 리튬 전지의 전기화학적 안전성이 증가될 수 있다.
- [0106] 상기 지르코늄 산화물 전구체는 예를 들어, 지르코늄(IV) 옥시니트레이트 하이드레이트, 지르코늄(IV) 아세틸 아세토네이트, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄(IV) 아이오다이드, 지르코늄(IV) 플루오라이드, 지르코늄(IV) 클로라이드, 지르코늄 아크릴레이트, 지르코늄 카르복시에틸 아크릴레이트, 지르코늄 니트라이드, 지르코늄(IV) 실리케이트, 지르코늄(IV) 프로폭시드 용액, 지르코늄(IV) 옥시클로라이드 옥타하이드레이트, 지르코늄(IV) 부톡사이드 용액, 지르코늄(IV) tert-부톡사이드, 지르코늄(IV) 하이드록사이드, 지르코늄(IV) 에톡사이드, 또는 지르코늄(IV) 하이드로겐포스페이트 등을 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 지르코늄 산화물 전구체의 함량은 상기 코어 1몰을 기준으로 0.01몰% 내지 2.0몰%일 수 있다. 예를 들어, 상기 지르코늄 산화물 전구체의 함량은 상기 코어 1몰을 기준으로 0.05몰% 내지 1.0몰%일 수 있다. 예를 들어, 상기 지르코늄 산화물 전구체의 함량은 상기 코어 1몰을 기준으로 0.1몰% 내지 0.5몰%일 수 있다.
- [0108] 상기 열처리는 650℃ 내지 950℃의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 열처리는 650℃ 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 열처리를 하는 경우, 상기 코어 상에 적절한 함량의 지르코늄 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0109] 또다른 측면에 따른 복합 양극 활물질의 제조방법은, 리튬의 흡장방출이 가능한 재료를 포함하는 코어를 준비하는 단계; 상기 코어에 인산철 전구체를 혼합한 후 제1 열처리하여 코어 상의 적어도 일부에 제2 코팅층을 형성하는 단계; 및 상기 제2 코팅층이 형성된 코어에 지르코늄 산화물 전구체를 혼합한 후 제2 열처리하여 상기 제2 코팅층 상에 제1 코팅층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0110] 상기 제2 코팅층이 상기 코어 상에 존재하는 잔류 리튬을 이용하여 형성될 수 있다. 상기 제2 코팅층은 리튬 인산철을 포함할 수 있다.
- [0111] 인산철 전구체는 예를 들어, 질산철 구수화물($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 또는 인산철 이수화물($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등을 포함할 수 있다.
- [0112] 상기 인산철 전구체의 함량은 상기 코어 1몰을 기준으로 0.01몰% 내지 2.0몰%일 수 있다. 예를 들어, 상기 인산철 전구체의 함량은 상기 코어 1몰을 기준으로 0.05몰% 내지 1.0몰%일 수 있다. 예를 들어, 상기 인산철 전구체의 함량은 상기 코어 1몰을 기준으로 0.1몰% 내지 0.5몰%일 수 있다. 이로 인해, 상기 코어 상에 가스 발생을 억제할 뿐만 아니라 전기화학적으로 안정성을 갖는 복합 양극 활물질을 형성할 수 있다.
- [0113] 상기 지르코늄 산화물 전구체의 종류 및 함량은 전술한 바와 같으므로 이하 설명을 생략한다.
- [0114] 상기 제1 열처리 또는 제2 열처리는 650℃ 내지 950℃의 온도에서 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 열처리 또는 제2 열처리는 650℃ 내지 900℃의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 열처리를 하는 경우, 상기 코어 상에 적절한 함량의 리튬 인산철을 포함하는 제2 코팅층 및 지르코늄 산화물을 포함하는 제1 코팅층을 순차로 형성할 수 있다.
- [0115] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로

예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0116] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것으로 그 설명을 생략한다.

[0117] [실시예]

[0118] ((복합) 양극 활물질의 제조)

[0119] **실시예 1: 복합 양극 활물질의 제조**

[0120] 니켈, 코발트, 및 알루미늄의 몰비가 각각 84: 15: 1인 니켈 설페이트(NiSO₄, Aldrich사 제조), 코발트 설페이트(CoSO₄, Aldrich사 제조), 및 알루미늄 설페이트(Al₂(SO₄)₃, Aldrich사 제조)를 혼합하였고, 상기 혼합물에 순수(純水)를 넣어2.4M의 수용액을 준비하였다. 상기 수용액에 7.5M의 NaOH수용액 및 15M의 NH₄OH 용액을 첨가하여 공침기에서 연속적으로 혼합하였다. 상기 혼합한 결과물을 pH 11, 40℃에서 8시간 동안 700rpm의 속도로 공침시켜 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 얻었다. 상기 수득한 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 물로 수 회 세척하였고, 120℃의 오븐에 건조시켰다. 상기 건조된 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 여과하여 상기 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체와 Li₂CO₃(Aldrich사 제조)의 몰비가 약 1:1이 되도록 간이 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이로부터 수득한 혼합물을 소성 용기에 넣고 대기 하에 2℃/min, 900℃에서 10시간 동안 열처리하여 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂코어를 제조하였다. 상기 제조된 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어를 순수(純水)에 넣고 10분간 교반시켜 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어를 침전시킨 다음 상등액을 필터링하는 방법으로 1회 세정하였다.

[0121] 다음으로, 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어에 상기 코어 1몰을 기준으로 1μm 미만의 평균 입경을 갖는 지르코늄(IV) 옥시니트레이트 하이드레이트(ZrO(NO₃)₂ · xH₂O, Aldrich사 제조) 0.25몰%를 혼합한 후 700℃에서 5시간 동안 열처리하여 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어 상에 지르코늄 산화물(ZrO₂)의 제1 코팅층이 형성된 복합 양극 활물질을 제조하였다.

[0122] **실시예 2: 복합 양극 활물질의 제조**

[0123] 니켈, 코발트, 및 알루미늄의 몰비가 각각 84: 15: 1인 니켈 설페이트(NiSO₄, Aldrich사 제조), 코발트 설페이트(CoSO₄, Aldrich사 제조), 및 알루미늄 설페이트(Al₂(SO₄)₃, Aldrich사 제조)를 혼합하였고, 상기 혼합물에 순수(純水)를 넣어2.4M의 수용액을 준비하였다. 상기 수용액에 7.5M의 NaOH수용액 및 15M의 NH₄OH 용액을 첨가하여 공침기에서 연속적으로 혼합하였다. 상기 혼합한 결과물을 pH 11, 40℃에서 8시간 동안 700rpm의 속도로 공침시켜 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 얻었다. 상기 수득한 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 물로 수 회 세척하였고, 120℃의 오븐에 건조시켰다. 상기 건조된 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 여과하여 상기 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체와 Li₂CO₃(Aldrich사 제조)의 몰비가 약 1:1이 되도록 간이 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이로부터 수득한 혼합물을 소성 용기에 넣고 대기 하에 2℃/min, 900℃에서 10시간 동안 열처리하여 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어를 제조하였다.

[0124] 다음으로, 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어에 상기 코어 1몰을 기준으로 1μm 미만의 평균 입경을 갖는 인산 암모늄((NH₄)₂HPO₄, Aldrich사 제조) 0.25몰%와 질산철 구수화물(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, Aldrich사 제조) 0.25몰%를 혼합한 후 700℃에서 5시간 동안 열처리하여 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어 상에 리튬 인산철의 제2 코팅층을 형성하였다.

[0125] 다음으로, 상기 리튬 인산철의 제2 코팅층이 형성된 코어에 상기 코어 1몰을 기준으로 1μm 미만의 평균 입경을 갖는 지르코늄(IV) 옥시니트레이트 하이드레이트(ZrO(NO₃)₂ · xH₂O, Aldrich사 제조) 0.25몰%를 혼합한 후 700℃에서 5시간 동안 열처리하여 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어 상에 지르코늄 산화물(ZrO₂)의 제1 코팅층이 형성된

복합 양극 활물질을 제조하였다.

[0126] **비교예 1: 양극 활물질의 제조**

[0127] 니켈, 코발트, 및 알루미늄의 몰비가 각각 84: 15: 1인 니켈 설페이트(NiSO₄, Aldrich사 제조), 코발트 설페이트(CoSO₄, Aldrich사 제조), 및 알루미늄 설페이트(Al₂(SO₄)₃, Aldrich사 제조)를 혼합하였고, 상기 혼합물에 순수(純水)를 넣어2.4M의 수용액을 준비하였다. 상기 수용액에 7.5M의 NaOH수용액 및 15M의 NH₄OH 용액을 첨가하여 공침기에서 연속적으로 혼합하였다. 상기 혼합한 결과물을 pH 11, 40℃에서 8시간 동안 700rpm의 속도로 공침시켜 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 얻었다. 상기 수득한 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 물로 수 회 세척하였고, 120℃의 오븐에 건조시켰다. 상기 건조된 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 여과하여 상기 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체와 Li₂CO₃(Aldrich사 제조)의 몰비가 약 1:1이 되도록 간이 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이로부터 수득한 혼합물을 소성 용기에 넣고 대기 하에 2℃/min, 900℃에서 10시간 동안 열처리하여 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂의 양극 활물질을 제조하였다.

[0128] **비교예 2: 복합 양극 활물질의 제조**

[0129] 니켈, 코발트, 및 알루미늄의 몰비가 각각 84: 15: 1인 니켈 설페이트(NiSO₄, Aldrich사 제조), 코발트 설페이트(CoSO₄, Aldrich사 제조), 및 알루미늄 설페이트(Al₂(SO₄)₃, Aldrich사 제조)를 혼합하였고, 상기 혼합물에 순수(純水)를 넣어2.4M의 수용액을 준비하였다. 상기 수용액에 7.5M의 NaOH수용액 및 15M의 NH₄OH 용액을 첨가하여 공침기에서 연속적으로 혼합하였다. 상기 혼합한 결과물을 pH 11, 40℃에서 8시간 동안 700rpm의 속도로 공침시켜 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 얻었다. 상기 수득한 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 물로 수 회 세척하였고, 120℃의 오븐에 건조시켰다. 상기 건조된 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 여과하여 상기 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체와 Li₂CO₃(Aldrich사 제조)의 몰비가 약 1:1이 되도록 간이 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이로부터 수득한 혼합물을 소성 용기에 넣고 대기 하에 2℃/min, 900℃에서 10시간 동안 열처리하여 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어를 제조하였다. 상기 제조된 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어를 순수(純水)에 넣고 10분간 교반시켜 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어를 침전시킨 다음 상등액을 필터링하는 방법으로 1회 세정하였다.

[0130] 다음으로, 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어에 상기 코어 1몰을 기준으로 1μm 미만의 평균 입경을 갖는 알루미늄 분말 0.25몰%를 혼합한 후 700℃에서 5시간 동안 열처리하여 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어 상에 알루미늄의 제1 코팅층이 형성된 복합 양극 활물질을 제조하였다.

[0131] **비교예 3: 양극 활물질의 제조**

[0132] LiNi_{0.878}Co_{0.108}Al_{0.014}O₂(Ecopro사) 양극 활물질을 준비하였다.

[0133] **비교예 4: 양극 활물질의 제조**

[0134] 니켈, 코발트, 및 알루미늄의 몰비가 각각 84: 15: 1인 니켈 설페이트(NiSO₄, Aldrich사 제조), 코발트 설페이트(CoSO₄, Aldrich사 제조), 및 알루미늄 설페이트(Al₂(SO₄)₃, Aldrich사 제조)를 혼합하였고, 상기 혼합물에 순수(純水)를 넣어2.4M의 수용액을 준비하였다. 상기 수용액에 7.5M의 NaOH수용액 및 15M의 NH₄OH 용액을 첨가하여 공침기에서 연속적으로 혼합하였다. 상기 혼합한 결과물을 pH 11, 40℃에서 8시간 동안 700rpm의 속도로 공침시켜 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 얻었다. 상기 수득한 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 물로 수 회 세척하였고, 120℃의 오븐에 건조시켰다. 상기 건조된 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체와 ZrO₂ 분말을 100: 0.25의 몰비로 건식 혼합하였다. 상기 혼합한 결과물의 니켈, 코발트, 알루미늄, 및 지르코늄의 총 몰수와 Li₂CO₃(Aldrich사 제조)의 몰비가 약 1:1이 되도록 간이 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이로부터 수득한 혼합물을 소성 용기에 넣고 대기 하에 2℃/min, 900℃에서 10시간 동안 열처리하고 순수(純水)에 넣고 10분간 교반시켜 상기 Li(Ni_{0.839}Co_{0.1485}Al_{0.01}Zr_{0.0025})O₂ 코어를 침전시킨 다음 상등액을 필터링하는 방법으로 1회 세정하였다.

[0135] 다음으로 상기 세정된 혼합물을 소성 용기에 넣고 대기 하에 2℃/min, 700℃에서 5 시간 동안 열처리하여

Li(Ni_{0.839}Co_{0.1485}Al_{0.01}Zr_{0.0025})O₂의 양극 활물질을 제조하였다.

[0136] **비교예 5: 양극 활물질의 제조**

[0137] 니켈, 코발트, 및 알루미늄의 몰비가 각각 84: 15: 1인 니켈 설페이트(NiSO₄, Aldrich사 제조), 코발트 설페이트(CoSO₄, Aldrich사 제조), 및 알루미늄 설페이트(Al₂(SO₄)₃, Aldrich사 제조)를 혼합하였고, 상기 혼합물에 순수(純水)를 넣어2.4M의 수용액을 준비하였다. 상기 수용액에 7.5M의 NaOH수용액 및 15M의 NH₄OH 용액을 첨가하여 공침기에서 연속적으로 혼합하였다. 상기 혼합한 결과물을 pH 11, 40℃에서 8시간 동안 700rpm의 속도로 공침시켜 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 얻었다. 상기 수득한 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 물로 수 회 세척하였고, 120℃의 오븐에 건조시켰다. 상기 건조된 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체를 여과하여 상기 Ni_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}(OH)₂ 전구체와 Li₂CO₃(Aldrich사 제조)의 몰비가 약 1:1이 되도록 간이 혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이로부터 수득한 혼합물을 소성 용기에 넣고 대기 하에 2℃/min, 900℃에서 10시간 동안 열처리하여 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂코어를 제조하였다. 상기 제조된 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂코어를 순수(純水)에 넣고 10분간 교반시켜 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어를 침전시킨 다음 상등액을 필터링하는 방법으로 1회 세정하였다.

[0138] 다음으로, 상기 LiNi_{0.84}Co_{0.15}Al_{0.01}O₂ 코어에 상기 코어 1몰을 기준으로 1μm 미만의 평균 입경을 갖는 지르코늄(IV) 산화물(ZrO₂, Aldrich사 제조) 0.25몰% 및 인산철 이수화물(FePO₄ · 2H₂O, Aldrich사 제조) 0.25몰%를 혼합한 후 700℃에서 5시간 동안 열처리하여 Li(Ni_{0.838}Co_{0.147}Al_{0.01}Zr_{0.0025}Fe_{0.0025})O₂의 양극 활물질을 제조하였다.

[0139] (리튬 전지의 제조)

[0140] **실시예 3: 리튬 전지의 제조**

[0141] 실시예 1의 복합 양극 활물질 분말과 탄소 도전재(덴카 블랙)를 혼합한 후 PVdF(polyvinylidene fluoride) 바인더를 포함하는 피롤리돈 용액을 첨가하여 활물질: 탄소 도전재: 바인더=92:4:4의 무게비가 되도록 슬러리를 제조하였다.

[0142] 15μm 두께의 알루미늄 호일 위에 상기 슬러리를 바코팅으로 40~50μm 두께로 코팅하고 건조한 후, 추가로 진공의 110℃ 조건에서 다시 한번 건조시켜 양극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판을 롤 프레스(roll press)로 압연하여 시트 형태의 코인셀용 양극을 제조하였다.

[0143] 상기 양극, 직경 1.6 cm 크기의 그래파이트 음극과, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트(EC/DEC/EMC = 3:4:3 부피비)에 1.3M의 LiPF₆ 리튬염이 용해된 전해질을 이용하여 코인형 하프셀을 제조하였다.

[0144] **실시예 4: 리튬 전지의 제조**

[0145] 실시예 1의 복합 양극 활물질 대신 실시예 2의 복합 양극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 코인형 하프셀을 제조하였다.

[0146] **비교예 6~10: 리튬 전지의 제조**

[0147] 실시예 1의 복합 양극 활물질 대신 비교예 1 내지 비교예 5의 양극 활물질 또는 복합 양극 활물질을 각각 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 코인형 하프셀을 제조하였다.

[0148] (복합 양극 활물질 표면 분석)

[0149] **분석예 1: 복합 양극 활물질 표면 관찰 - 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope; TEM) 사진**

[0150] 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 대해 주사전자현미경(SEM, HITACHI사 제품, 모델명: S-3500)을 이용하여 관찰하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0151] 도 2를 참조하면, 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 하얀 색으로 보이는 평균 입경이 약 400nm 인 ZrO_2 입자 및 $LiFePO_4$ 입자의 제1코팅층 및 제2코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0152] 또한, 실시예 1 및 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 대해 투과전자현미경(TEM, JEOL사 제품, 모델명: JEM-100CXII)을 이용하여 관찰하였다. 그 결과를 각각 도 3a 및 도 3b에 나타내었다.

[0153] 도 3a 및 도 3b를 참조하면, 실시예 1에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 점으로 보이는 지르코늄 산화물 입자의 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 검은 점으로 보이는 리튬 인산철 및 지르코늄 산화물 입자의 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.

[0154] **분석예 2: 복합 양극 활물질 표면 분석 - ICP(Inductively Coupled Plasma) 분석**

[0155] 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면으로부터 시료를 채취한 후 순수(純水)를 첨가하여 만든 시료 수용액에 대해 ICP 실험 분석하여 Fe, P, 및 Zr의 몰농도(mg/L)를 각각 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 이 때, ICP 실험에 사용된 기기는 시마즈(Shimadzu) 사 모델 ICPS-8100이었다.

표 1

구분	Fe의 몰농도(mg/L)	P의 몰농도(mg/L)	Zr의 몰농도(mg/L)
실시예 2	640	706	1501

[0157] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 2에 의해 제조된 복합 양극 활물질 표면에 리튬 인산철 및 지르코늄 산화물의 코팅층이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 또한, Fe 및 P의 몰농도의 총합 대 Zr의 몰농도의 비가 약 1:1.12로 거의 1:1 임을 확인할 수 있다.

[0158] **분석예 3: (복합) 양극 활물질의 코어 표면에 잔류하는 리튬 함량 분석**

[0159] 실시예 1~2 에 의해 제조된 복합 양극 활물질, 및 비교예 1에 의해 제조된 양극 활물질 각각 30g과 증류수 100g 을 마그네틱바가 담긴 용기에 넣고 30분간 교반하여 용액을 얻었다. 상기 용액에 0.1N HCl 용액을 가하면서, pH 적정을 수행하여 pH가 3 이하의 값에 도달할 때 종료하였고, 유속은 적정이 약 20~30분이 소요되도록 조절하였다.

[0160] 이 때, 상기 실시예 1~2에 의해 제조된 복합 양극 활물질의 코어 및 상기 비교예 1에 의해 제조된 양극 활물질 표면에 잔류하는 Li_2CO_3 및 LiOH의 함량을 측정하였고, 하기 수학적 식 1로부터 상기 실시예 1~2에 의해 제조된 복합 양극 활물질의 코어 및 상기 비교예 1에 의해 제조된 양극 활물질 표면에 잔류하는 리튬의 함량을 얻었다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0161] [수학적 식 1]

[0162] 잔류하는 리튬의 함량(중량%) = [Li_2CO_3 함량 X (Li의 분자량/ Li_2CO_3 의 분자량) + LiOH 함량 X (Li의 분자량/ LiOH의 분자량)]

표 2

구분	Li_2CO_3 (중량%)	LiOH(중량%)	잔류하는 리튬의 함량(중량%)
실시예1	1.35	0.65	0.44
실시예2	1.13	0.57	0.38
비교예1	3.35	1.01	0.92

[0164] 상기 표 2를 참조하면, 상기 실시예 1~2에 의해 제조된 복합 양극 활물질의 코어 상에 잔류하는 리튬의 함량은 상기 비교예 1에 의해 제조된 양극 활물질의 표면에 잔류하는 리튬의 함량에 비해 낮았다. 또한 상기 실시예 1~2에 의해 제조된 복합 양극 활물질의 코어 상에 잔류하는 리튬의 함량은 각각 0.50중량% 및 0.40중량%미만임을 확인할 수 있다.

[0165] (리튬 전지의 성능 평가)

[0166] **평가예 1: 수명 특성 평가**

[0167] 실시예 3~4, 및 비교예 6에 의해 제조된 코인형 하프셀에 대하여 상온에서 화성(formation) 충방전을 2번 수행하였다. 첫번째 화성 단계에서는 상기 코인형 하프셀에 대하여 0.1C로 4.3V에 도달할 때까지 충전을 실시하였다. 그런 다음 0.1C로 2.8V 에 도달할 때까지 정전류 방전을 수행하였다

[0168] 상기 화성 충방전을 거친 전지에 대해서 0.5 C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 0.2 C로 2.8 V 에 도달할 때까지 방전을 수행하였다. 이 때의 충방전 조건을 표준 충방전 조건으로 하고, 이 때의 방전용량을 표준용량으로 하였다.

[0169] 이어서, 1C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 1 C로 2.8 V 에 도달할 때까지 방전을 실시하였다. 이때의 방전 용량(1번째 사이클의 방전용량)을 측정하였다. 이와 같은 충전 및 방전을 반복하여 각 사이클에서의 방전 용량 및 30번째 사이클에서의 방전 용량을 각각 측정하였고, 이를 중량당 방전 용량으로 나눈 후 이로부터 용량 유지율을 계산하여 상기 실시예 3~4 및 비교예 6에 의해 제조된 코인형 하프셀의 수명 특성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 3 및 도 5에 나타내었다. 이 때, 상기 용량유지율(capacity retention, %)은 각각 하기 수학적식 2에서와 같이 얻어진다.

[0170] [수학적식 2]

[0171] 용량유지율(capacity retention, %)= [(30번째 사이클에서의 중량당 방전용량 /1번째 사이클에서의 중량당 방전용량)] x 100

표 3

구분	1번째 사이클에서의 중량당 방전 용량(mAh/g)	30번째 사이클에서의 중량당 방전 용량(mAh/g)	용량유지율(%)
실시예3	173.1	153.9	92.8
실시예4	179.5	167.8	96.3
비교예6	175.9	96.0	83.5

[0173] 상기 표 3 및 도 5를 참조하면, 실시예 3~4에 의해 제조된 코인형 하프셀이 비교예 6에 의해 제조된 코인형 하프셀에 비해 수명 특성이 우수하였다.

[0174] **평가예 2: 고온 수명 특성 및 고온 보존 특성 평가**

[0175] 실시예 3~4 및 비교예 7~9에 의해 제조된 코인형 하프셀에 대하여 상기 평가예 1과 동일하게 상온에서 화성(formation) 충방전을 2번 수행하였다.

[0176] 상기 화성 충방전을 거친 코인형 하프셀들에 대해 상온에서 0.5 C로 위의 충전 형태로 충전한 다음 0.2 C로 2.8 V 에 도달할 때까지 방전을 수행하였다. 이 때의 충방전 조건을 표준 충방전 조건으로 하고, 이 때의 방전용량을 표준용량으로 하였다.

[0177] 이어서, 상기 실시예 3~4 및 비교예 7~9에 의해 제조된 코인형 하프셀에 대하여 60℃의 항온 챔버에서 약 600시간 동안 방치한 후 방전 용량을 얻어 이로부터 고온 용량유지율을 계산하였고, 이후 첫번째 충방전시 방전용량을 측정하여 고온 용량회복율을 계산하였다. 그 결과를 각각 하기 표 4에 나타내었다. 이 때, 상기 고온 용량유지율(% , retention) 및 고온 용량회복율(% , recovery)은 각각 하기 수학적식 3~4에 의해 얻어진다.

[0178] [수학적식 3]

[0179] 고온 용량유지율(%) = {(60℃의 항온 챔버에서 방치한 후 방전 용량/표준용량) × 100}

[0180] [수학적식 4]

[0181] 고온 용량회복율(%) = {(60℃의 항온 챔버에서 방치한 후 첫번째 충방전시 방전 용량/표준용량) × 100}

표 4

[0182]

구분	표준용량 (mAh)	60℃의 방치한 후 방전 용량 (mAh)	항온 챔버에서 고온 용량유지율(%)	60℃의 방치한 후 첫번째 충방전시 방전 용량(mAh)	고온 용량회복율(%)
실시예 3	198.8	167.3	84	177.3	89
실시예 4	196.3	163.8	83	173.6	88
비교예 7	193.2	148.7	77	158.7	82
비교예 8	215.2	175.8	82	188.1	87
비교예 9	197.7	159.6	81	170.7	86

[0183]

상기 표 4를 참조하면, 실시예 3~4에 의해 제조된 코인형 하프셀의 고온 용량유지율 및 고온 용량회복율은 비교예 7~9에 의해 제조된 코인형 하프셀의 고온 용량유지율 및 고온 용량회복율에 비해 높았다. 이로부터, 실시예 3~4에 의해 제조된 코인형 하프셀의 고온 수명 특성 및 고온 보존 특성이 개선됨을 확인할 수 있다.

[0184]

이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

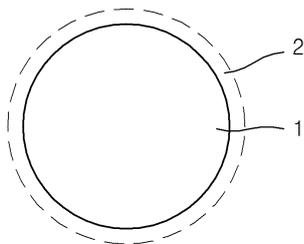
부호의 설명

[0185]

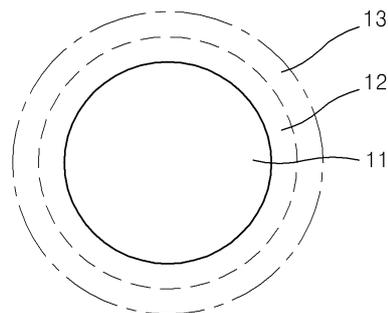
1, 11: 리튬의 흡장방출이 가능한 재료의 코어, 2, 12: 지르코늄 산화물의 제1 코팅층, 13: 리튬 인산철의 제2 코팅층, 100: 리튬 전지, 112: 음극, 113: 세퍼레이터, 114: 양극, 120: 전지 용기, 140: 봉입 부재

도면

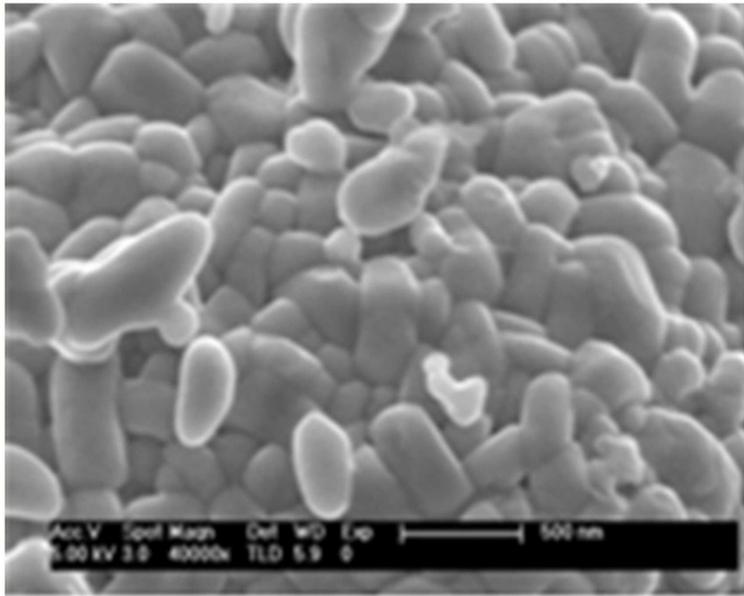
도면1a



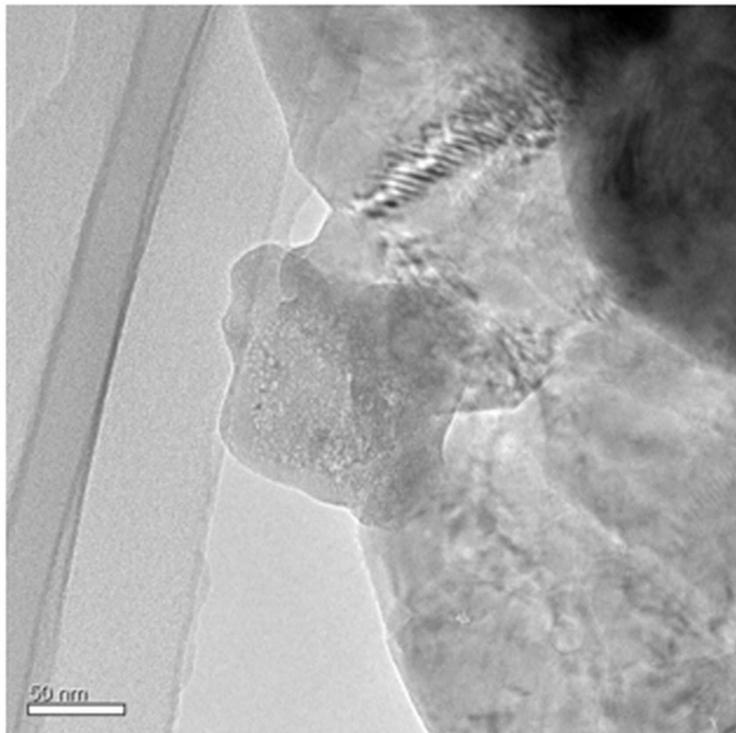
도면1b



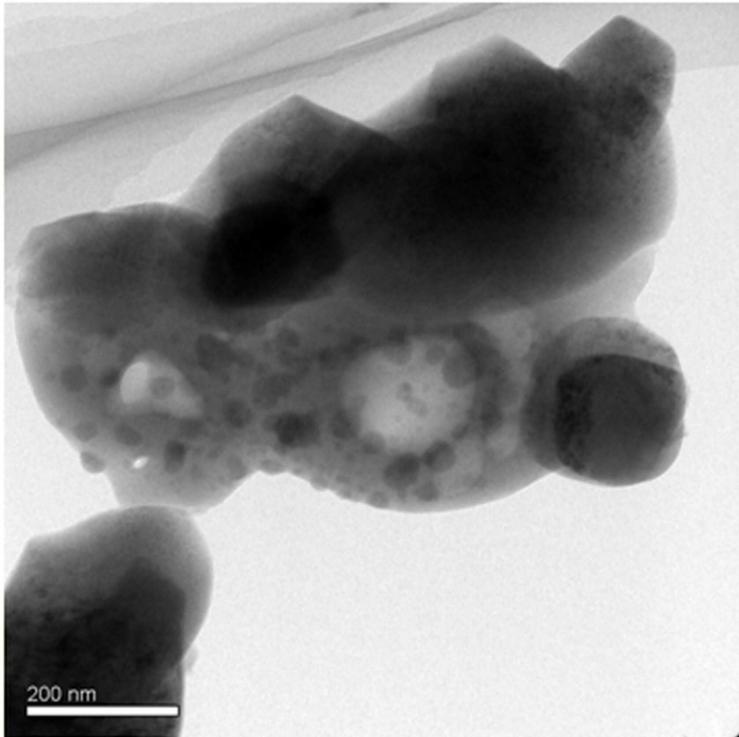
도면2



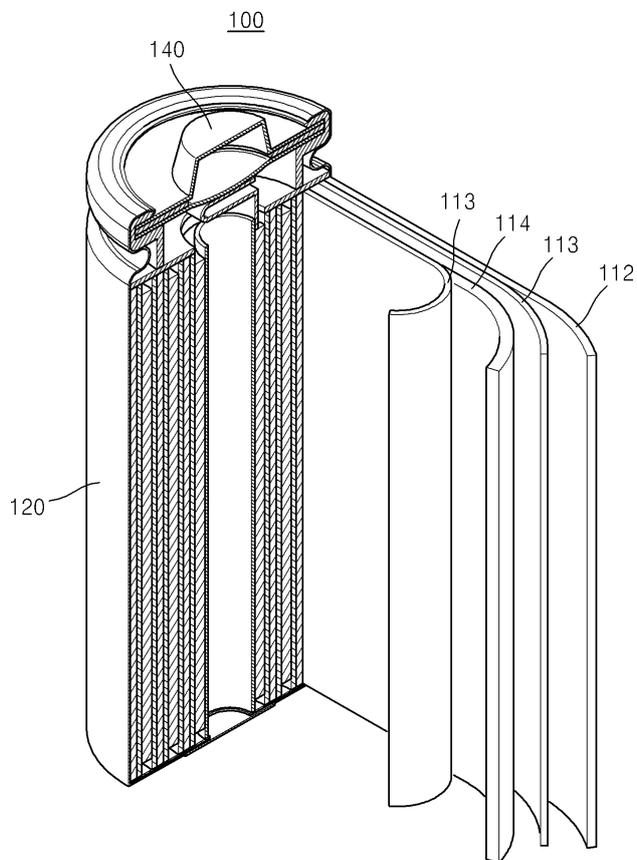
도면3a



도면3b



도면4



도면5

