

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 11월 24일 (24.11.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/186285 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/014109
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 22일 (22.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0068950 2015년 5월 18일 (18.05.2015) KR
- (71) 출원인: 서울대학교 산학협력단 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 08826 서울시 관악구 관악로 1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 임진명 (LIM, Jin-Myoung); 18109 경기도 오산시 수청로 220 311 동 204 호, Gyeonggi-do (KR). 김두호 (KIM, Duho); 08209 서울시 구로구 경인로 662 B 동 2313 호, Seoul (KR). 조맹효 (CHO, Maenghyo); 08826 서울시 관악구 관악로 1, 301 동 1524 호 (신림동, 서울대학교 공과대학), Seoul (KR). 조정재 (CHO, Kyeong-jae); 02414 서울시 동대문구 이문로 38 길 17, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

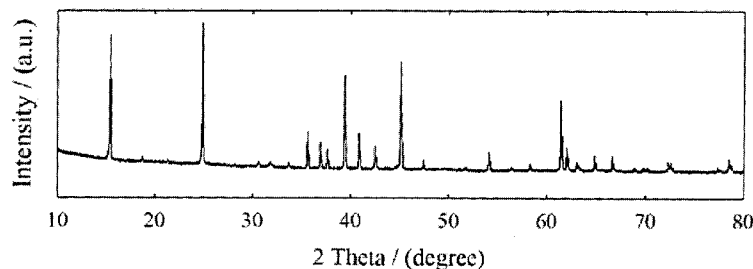
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME

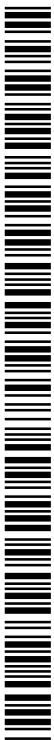
(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a lithium secondary battery, a preparation method therefor, and a lithium secondary battery containing the same and, specifically, can provide: a cathode active material for a lithium secondary battery, the material being an orthorhombic layered structure represented by the following chemical formula 1 or a compound represented by the following chemical formula 2; a preparation method therefor; and a lithium secondary battery containing the same. [Chemical formula 1] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ [Chemical formula 2] $\{\text{m}(\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z})\} \cdot \{\text{1-m}(\text{LiMO}_2)\}$ In chemical formula 1 or 2, M is at least one or more elements selected from the group consisting of Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb and Ga, and $0.7 \leq x \leq 1.2$, $0.8 \leq y \leq 1.2$, $-0.2 \leq z \leq 0.2$, and $0 < m \leq 1$.

(57) 요약서: 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이며, 구체적으로는, 하기 화학식 1로 표시되는 사방정계 층상 구조 또는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다. [화학식 1] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$ [화학식 2] $\{\text{m}(\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z})\} \cdot \{\text{1-m}(\text{LiMO}_2)\}$ 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 2에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.7 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이고, $0 < m \leq 1$ 이다.



WO 2016/186285 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

【기술분야】

리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

【배경기술】

현재 각종 소형 전자 기기의 구동용 전원으로, 리튬 이차 전지가 널리 사용되고 있다. 그런데, 최근 들어 하이브리드(hybrid), 플러그-인 하이브리드(plug-in hybrid), 운송 수단 등 대형 분야에서도 리튬 이차 전지의 수요가 급증함에 따라, 이에 부합하는 갖춘 리튬 이차 전지 개발이 시급한 실정이다.

한편, 리튬 이차 전지는 일반적으로 충전 시 양극에 삽입되어 있던 리튬이 탈리되어 음극으로 전달되고, 방전 시에는 충전 시와 반대로 음극에 삽입된 리튬이 탈리되어 양극으로 전달된다. 대부분의 상용 배터리의 음극 물질(negative electrode)은 흑연이 사용되고 있고, 양극 물질(positive electrode)은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)을 포함한다.

일반적으로, 음극 활물질 및 양극 활물질로 사용되는 물질은 각각 흑연 및 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)인데, 이들을 포함하는 전지를 실제로 구동할 경우 음극 활물질인 흑연은 350 mAh/g 정도의 용량을 발현하는 반면, 양극 활물질인 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)은 그 이론 용량의 약 50 % 가량에 해당되는 140mAh/g 정도의 용량을 발현할 뿐이다.

이와 같이, 양극 활물질인 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂)이 음극 활물질인 흑연에 미치지 못하는 문제를 극복하기 위해, 고용량 및 고에너지 밀도를 발현할 수 있는 양극 활물질을 개발할 필요가 있다.

이와 관련하여, 복합 양극 활물질($m\text{Li}_2\text{MO}_3 \cdot 1-m\text{LiMO}_2$)이 제안된 바 있으나, 그 주요 구성 요소로 일반적으로 사용되는 Li₂MnO₃의 반응성이 극히 작아, 발현 용량에 한계가 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

앞서 지적된 문제를 해소하기 위하여, 본 발명자들은 리튬을 과량
 5 포함하면서도 Li_2MnO_3 의 화학식으로 표시되는 양극 활물질 보다 반응성이
 우수한 층상 구조의 화합물을 리튬 이차 전지용 양극 활물질로 제시하고,
 환원법을 통해 이를 제조하는 방법을 제시하는 바이다.

구체적으로, 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 층상
 구조의 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

10 [화학식 1] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$

또한, 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 2로 표시되는 층상
 구조의 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[화학식 2] $\{\text{m}(\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z})\} \cdot \{\text{1-m}(\text{LiMO}_2)\}$

본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및
 15 탄소계 물질을 혼합하여, 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제1 혼합물을
 열처리하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을
 제공할 수 있다.

[화학식 3] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{3+z}$

상기 화학식 1 내지 3에서 각각, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr,
 20 Nb 및 Ga를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고,
 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이고, $0 < m \leq 1$ 이다.

아울러, 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 상기 리튬 이차 전지용 양극
 활물질 중 어느 하나를 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

25 【기술적 해결방법】

본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의
 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 1] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z}$

상기 화학식 1에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga 를
 30 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고,

$0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

구체적으로, 상기 층상 구조는, 사방정계(orthorhombic) 구조이다.

보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 일 수 있고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 일 수 있고, M은 Mn일 수 있다.

5

본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 2로 표시되는 층상 구조의 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[화학식 2] $\{_m(\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z})\} \cdot \{_{1-m}(\text{LiMO}_2)\}$

상기 화학식 2에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga 를
10 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고,
 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이고, $0 < m \leq 1$ 이다.

보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 일 수 있고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 일 수
있고, M은 Mn일 수 있다.

15

본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및
탄소계 물질을 혼합하여, 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제1 혼합물을
열처리하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을
제공한다.

20

[화학식 3] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{3+z}$

상기 화학식 3에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를
포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고,
 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

25

구체적으로, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계에 관한 설명은 다음과 같다.

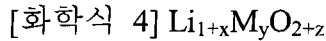
상기 제1 혼합물에서, 상기 탄소계 물질 내 탄소(C)에 대한, 상기 화학식
3으로 표시되는 화합물의 중량비는, 1:0.001 내지 1:0.050인 것일 수 있다.

상기 제1 혼합물의 열처리는, 300 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는
것일 수 있다.

30

상기 제1 혼합물의 열처리는, 3 내지 40시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

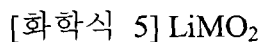
상기 제1 혼합물의 열처리에 의해, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 환원되어, 하기 화학식 4로 표시되는 사방정계 층상 구조의 화합물이 수득되는 것일 수 있다.



상기 화학식 4에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

상기 제1 혼합물을 환원성 분위기에서 열처리하는 단계; 이후에, 상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물을 별도의 리튬 금속 화합물과 혼합하여, 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

상기 별도의 리튬 금속 화합물은, 하기 화학식 5로 표시되는 층상 구조의 화합물일 수 있다.



상기 화학식 5에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이다.

보다 구체적으로, 상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

상기 제2 혼합물에서, 상기 별도의 리튬 금속 화합물에 대한, 상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물의 중량비는, 1:0.001 내지 0.001:1일 수 있다.

상기 제2 혼합물의 열처리는, 400 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

상기 제2 혼합물의 열처리는, 3 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

상기 제2 혼합물의 열처리에 의해, 하기 화학식 6으로 표시되는 층상 구조의 화합물이 상기 과리튬 양극 활물질로 수득되는 것일 수 있다.



상기 화학식 6에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고,

$0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이고, $0 < m \leq 1$ 이다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 사방정계 층상 구조의 화합물로서, Li_2MnO_3 과 동등한 정도로 리튬이 과량 포함되어 있으면서도, 반응성은 훨씬 우수한 것이다.

또한, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 양극 활물질은, $\{m(\text{Li}_2\text{MO}_3)\} \cdot \{1-m(\text{LiMO}_2)\}$ 형태의 복합 양극 활물질 중 Li_2MO_3 을 하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물로 대체한 형태로서, 상기 $\{m(\text{Li}_2\text{MO}_3)\} \cdot \{1-m(\text{LiMO}_2)\}$ 형태의 복합 양극 활물질보다 고용량 및 고에너지 밀도를 발현할 수 있다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은, 제조 공정이 비교적 단순하여 대량 생산에 유리한 것이다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는, 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 적용함으로써 전기화학적 성능이 향상된 것이다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한, X선 회절(x-ray diffraction, XRD) 패턴 분석 결과이다.

도 3은, 사방정계 층상 구조를 가진 것으로 알려진 LiMnO_2 에 대한, X선 회절(x-ray diffraction, XRD) 패턴 분석 결과이다.

도 4은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한, X유도 결합 플라즈마 질량분석 결과이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 각 리튬 이차 전지에 대한, 성능 평가 결과를 모두 나타낸 것이다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

5

본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.



10

상기 화학식 1에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

구체적으로, 상기 층상 구조는, 사방정계(orthorhombic) 구조일 수 있다. 상기 사방정계 층상 구조는, 길이가 서로 다른 3개의 직교하는 결정축을 가지며, 주축에 평행한 2회 대칭축을 가지는 구조를 의미한다.

15

한편, 현재 일반적으로 사용되고 있는 양극 활물질인 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)이 음극 활물질인 흑연에 미치지 못하여 전지에 적용 시 발현 용량에 한계가 있고, 이를 극복하기 위해 제안된 $\{\text{Li}_2\text{MO}_3\} \cdot \{\text{LiMO}_2\}$ 형태의 양극 활물질(이하, “복합 양극 활물질”이라 함) 역시 그 주요 구성 요소로 일반적으로 사용되는 Li_2MnO_3 의 반응성이 좋지 못하여 근본적인 해결책이 되지 못함을 앞서 지적하였다.

20

그에 반면, 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물은, 상기 Li_2MnO_3 과 동등한 정도로 리튬이 과량 포함되어 있으면서도 반응성은 훨씬 우수하여, 상기 Li_2MnO_3 에 비하여 발현 용량이 향상된 것이다.

25

구체적으로, 상기 Li_2MnO_3 에 포함된 Mn의 경우, 산화수는 +4이며, 3d 오비탈(orbital)에는 3개의 전자가 존재한다. 즉, 상기 Li_2MnO_3 에 포함된 Mn은 가용 전자 없이 안정화된 전자 구조의 3d 오비탈을 가지므로, 산화환원(Redox) 반응에 참여하지 못한다.

30

그에 반면, 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물에 포함된 M의 경우, 그 산화수가 상기 Li_2MnO_3 보다 감소하여 3d 오비탈에 가용 전자가 존재하게

되므로, 산화환원 반응에 참여할 수 있다. (산화수가 감소해야 전자가 생겨서 산화환원 반응에 참여할 수 있습니다.)

이와 관련하여, 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물이 Li_2MnO_2 인 경우를 예로 들면, 이론적으로 Mn의 산화수는 +2이며, 3d 오비탈에 5개의 전자가 존재하므로, 2개의 가용 전자가 산화환원 반응에 참여할 수 있는 것이다. (이론적으로 이렇습니다. 실제로는 이렇게 이야기하기 어렵습니다.) 다시 말해, 상기 Li_2MnO_3 는 Mn^{4+} 을 포함함에 따라 반응성이 거의 없지만, 상기 Li_2MnO_2 의 경우 Mn의 산화수가 현저히 감소함에 따라 본질적으로(Intrinsically) 우수한 반응성을 보유하게 된다.

따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 사방정계 층상 구조의 화합물은 그 자체로 고용량 및 고에너지 밀도를 발현할 수 있는 양극 활물질에 해당될 뿐만 아니라, 상기 Li_2MnO_3 을 대체하여 상기 복합 활물질의 형태로 구현할 경우 더욱 우수한 효과를 발현할 것으로 예상된다.

실제로, 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물을 양극 활물질로 적용하여 전지를 구동할 경우, 4.8V 이하에서 300mAh/g 정도의 초기 충전 용량을 발현할 수 있으며, 이러한 사실은 후술되는 실시예 1, 실시예 2, 및 이들에 대한 평가에 의해 잘 뒷받침된다.

아울러, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 포함된 각 원소들은, 환경에 무해한 것이므로, 상기 양극 활물질은 친환경적 소재를 기반으로 하고 있다.

보다 구체적으로, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 화학식 1에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, 구체적으로 $1 \leq x \leq 1.2$ 일 수 있다. 또한, 상기 화학식 1에서 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, 구체적으로 $1 \leq y \leq 1.2$ 일 수 있다. 이러한 각 범위를 만족하는 경우, 상기 양극 활물질은 더욱 고용량 및 고에너지 밀도를 가질 수 있다.

보다 더 구체적으로, 상기 화학식 1의 x값은 리튬의 함량과 관계되며, 1에 가까운 값일 경우 고용량을 발현할 수 있을 정도로 과량인 리튬의 함량을 의미한다. 만약 상기 화학식 1의 x값이 0.8 미만일 경우, 리튬의 함량이 적어 고용량을 발현하기에는 역부족이다. 이와 달리, 상기 화학식 1의 x값이 1.2을 초과하는 경우, 오히려 상기 화학식 1의 화합물 그 자체의 구조가 불안정해질 정도로 리튬의 함량이 지나치게 과량이며, 불안정한 구조로 인하여 리튬 이온의

삽입 및 탈리가 어려워질 수 있다.

상기 화학식 1에서 y 값이 1에 가까운 값일 경우, 상기 언급한 사방정계인 층상 구조가 형성될 수 있다. 그러나, 상기 화학식 1에서 y 값이 0.8 미만이거나 1.2를 초과하는 경우, 전혀 다른 구조가 형성될 수 있으며, 특히 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 어려운 구조로 형성될 가능성도 있다.

또한, 상기 화학식 1에서, M 은 Mn 일 수 있다. Mn 은 지구에 풍부하게 존재하는 저가의 물질이므로, 이 경우 상기 양극 활물질의 대량 생산에 유리하다.

이와 관련하여, 상기 화학식 1에서 z 값이 0에 가까울수록, Mn 의 산화수는 +2이 되어 우수한 반응성을 지니게 된다. 이와 달리, 상기 화학식 1에서 z 값이 1이 된다면, 결국 상기 화학식 1은 Li_2MnO_3 이 되며, 앞서 지정한 바와 같이 양극 활물질로서의 반응성이 좋지 못하다.

본 발명의 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인, 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.



상기 화학식 2에서, M 은 $Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb$ 및 Ga 를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이고, $0 < m \leq 1$ 이다.

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은, 상기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물이, $LiMO_2$ 로 표시되는 화합물과 복합화된 형태의, 파리튬 양극 활물질에 해당된다.

이는 곧, 앞서 지정한 $\{m(Li_2MO_3)\} \cdot \{1-m(LiMO_2)\}$ 조성의 복합 양극 활물질의 주요 구성 요소인 Li_2MO_3 을 상기 화학식 1의 화합물로 대체한 형태를 의미하며, 상기 화학식 1의 화합물은 상기 Li_2MO_3 와 동등한 정도의 리튬 함량을 가지되 반응성은 더욱 우수한 것인 바, 전지의 고용량 및 고에너지 밀도를 발현하는 데 기여할 수 있다. 이에 대한 보다 자세한 설명은 전술한 바와 같다.

보다 구체적으로, 상기 화학식 2에서, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 일 수 있고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 일 수 있고, M 은 Mn 일 수 있다. 이를 만족하는 경우, 전술한 바와 동일한 설명이 적용된다.

본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 탄소계 물질을 혼합하여, 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[화학식 3] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{3+z}$

상기 화학식 3에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga 를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

이는, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 상기 탄소계 물질을 혼합한 뒤 열처리함으로써 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 환원시켜 양극 활물질로 수득하는 방법에 해당된다. 이처럼 비교적 단순한 공정에 의해 양극 활물질이 수득되므로, 대량 생산에 유리한 방법이라 평가할 수 있다.

구체적으로, 상기 제1 혼합물을 제조하는 단계에 관한 설명은 다음과 같다.

앞서 언급한 바와 같이, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 상기 탄소계 물질을 혼합함으로써 상기 제1 혼합물을 제조할 수 있다. 이때, 상기 탄소계 물질은 탄소를 포함하는 것으로서, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 환원시킬 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지는 않는다. 후술되는 실시예에서는, 상기 탄소계 물질로 탄소 파우더(powder)를 사용하였다.

한편, 상기 제1 혼합물에서, 상기 탄소계 물질 내 탄소(C)에 대한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 중량비는, 1:0.001 내지 1:0.050인 것일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 때, 후술되는 열처리 단계에서 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 환원되어, 하기 화학식 4 로 표시되는 층상 구조의 화합물이 수득될 수 있다.

다만, 상기 범위를 만족하지 못하고 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 과량 포함될 경우, 상기 환원이 불충분하게 이루어짐에 따라, 목적하는 물질을 수득하기 어려울 수 있다. 이와 달리, 상기 범위를 만족하지 못하고 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 소량 포함될 경우, 상기 탄소계 물질이 상대적으로 과량 포함됨에 따라 최종 생성물에 불순물이 형성될 수 있다.

아울러, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 상기 탄소계 물질을 혼합함으로써 상기 제1 혼합물을 제조하는 것은, 고상 혼합법에 의해 수행될 수 있다.

5 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;에 대한 설명은 다음과 같다.

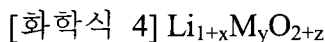
상기 열처리는, 300 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위에서 열처리할 경우, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 환원되어, 하기 화학식 4로 표시되는 사방정계 층상 구조의 화합물이 수득될 수 있다.

10 다만, 1000 °C를 초과하는 온도 범위에서 열처리할 경우 부반응이 발생하는 문제가 있고, 300 °C 미만의 온도 범위에서 열처리할 경우 상기 환원이 불충분하게 이루어지는 문제가 발생할 수 있다.

 이와 독립적으로, 상기 제1 혼합물의 열처리는, 3 내지 40 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위의 시간 내 열처리할 경우, 상기 화학식 3으로
15 표시되는 화합물이 환원되어, 하기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물이 수득될 수 있다.

 다만, 40 시간을 초과하는 장시간 동안 열처리할 경우 다른 상으로 전이되는 문제가 있고, 3 시간 미만의 단시간 동안 열처리할 경우 상기 환원이 불충분하게 이루어지는 문제가 발생할 수 있다.

20 상기 제1 혼합물의 열처리에 의해, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 환원되어, 하기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물이 수득되는 것일 수 있다.



 상기 화학식 4에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를
25 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

 상기 열처리에 의해 수득되는 물질은, 전술한 화학식 1로 표시되는 사방정계층상 구조의 화합물과 동일한 것이다.

 보다 구체적으로, 상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;는, 600 내지 900 °C의
30 온도 범위 및 환원성 분위기에서 3 내지 20 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

상기 제1 혼합물을 환원성 분위기에서 열처리하는 단계; 이후에, 상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물을 별도의 리튬 금속 화합물과 혼합하여, 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

이는, 상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물을 별도의 리튬 금속 화합물과 혼합한 뒤 열처리하는 단순한 공정에 해당되며, 상기 수득되는 과리튬 양극 활물질은 상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물에 비하여 전지의 성능을 보다 향상시킬 수 있을 것으로 평가된다.

구체적으로, 상기 별도의 리튬 금속 화합물은, 하기 화학식 5로 표시되는 층상 구조의 화합물일 수 있다.

[화학식 5] LiMO_2

상기 화학식 5에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga 를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이다.

보다 구체적으로, 상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

상기 제2 혼합물에서, 상기 별도의 리튬 금속 화합물에 대한, 상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물의 중량비는, 1:0.001 내지 0.001:1일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 제2 혼합물을 열처리할 경우, 상기 화학식 5로 표시되는 층상 구조의 화합물이 수득될 수 있다.

한편, 상기 제2 혼합물의 열처리는, 300 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 온도 범위에서 열처리할 경우, 하기 화학식 6으로 표시되는 층상 구조의 화합물이 수득될 수 있다.

상기 제2 혼합물의 열처리는, 3 내지 40 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 상기 범위의 시간 내 열처리할 경우, 하기 화학식 6으로 표시되는 층상 구조의 화합물이 수득될 수 있다.

상기 제2 혼합물의 열처리에 의해, 하기 화학식 6으로 표시되는 층상 구조의 화합물이 상기 과리튬 양극 활물질로 수득되는 것일 수 있다.

[화학식 6] $\{m(\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{O}_{2+z})\} \cdot \{1-m(\text{LiMO}_2)\}$

상기 화학식 6에서, M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga 를

포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고, $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고, $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고, $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이고, $0 < m \leq 1$ 이다.

이는, 전술한 화학식 2로 표시되는 층상 구조의 화합물과 동일한 것이다.

5 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하며, 상기 양극은 전술한 것 중 어느 하나에 따른 양극 활물질을 포함하는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

10 이는 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 적용함으로써 전기화학적 성능이 향상된 리튬 이차 전지에 해당되며, 이러한 성능 향상의 효과는 후술되는 실시예 및 이에 대한 평가예를 통해 확인할 수 있다.

이하에서는, 상기 양극 활물질 외 상기 리튬 이차 전지를 구성하는 요소에 대해 자세히 설명한다.

15 구체적으로, 상기 양극은 집전체; 및 상기 집전체 상에 배치된 양극 활물질층;을 포함한다.

상기 양극은, 예를 들어 상기 양극 활물질 및 도전재, 결합제 등을 포함하는 양극 활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기 양극 활물질 조성물이 알루미늄박 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.

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

25 또한, 상기 양극은 상술한 양극 활물질 외에, 상술한 양극 활물질과 조성, 입경 등 적어도 하나의 다른 기술적 특징을 포함하며 당해 기술분야에서 알려진 통상의 양극 활물질을 추가적으로 포함할 수 있다.

30 상기 통상의 양극 활물질로서, 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.

예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.5 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 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) 상기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

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 O이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이다.

물론 이 화합물 표면에 코팅막을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅막을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅막은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅막을 이루는 화합물은 결정질이다. 상기 코팅막에 포함되는 코팅 원소로는 Al, Si, Ti 등을 사용할 수 있다. 코팅막 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

예를 들어, LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), 등이 사용될 수 있다.

상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

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

상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

상기 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

다음으로, 음극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극 활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극 활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.

상기 음극 활물질로는 당분야에서 일반적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지 않으나, 보다 구체적으로, 리튬 금속, 리튬과 합금화 가능한 금속, 전이금속 산화물, 전이금속 황화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리가 가능한 물질, 전도성 고분자 등이 사용될 수 있다.

상기 음극 활물질 조성물에서 도전재, 결합제 및 용매는, 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극 활물질 조성물 및/또는 음극 활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

상기 음극활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량 역시, 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬 이차 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

도 1은, 상기 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2)

사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.

【발명의 실시를 위한 형태】

5 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조

본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질로서 Li_2MnO_2 로
10 표시되는 사방정계(Orthorhombic) 구조의 화합물을 합성하였다. 이를 위하여, 본 발명의 다른 일 구현예에 따라, Li_2MnO_3 로 표시되는 화합물을 합성한 뒤 이를 탄소 파우더와 함께 열처리하였다. 그 구체적인 공정은 다음과 같다.

(1) Li_2MnO_3 의 합성

우선, 수산화 리튬(LiOH , 구입처:Sigma Aldrich), 탄산망간(MnCO_3 , 구입처:Sigma
15 Aldrich)를 Li:Mn의 몰비가 2:1이 되도록 고상 혼합한 뒤, 이를 850 °C의 공기(Air) 분위기에서 40 시간 동안 열처리한 다음, 상온까지 냉각하여 Li_2MnO_3 의 리튬 망간 산화물로 수득하였다.

(2) Li_2MnO_3 의 환원

상기 수득된 Li_2MnO_3 에 탄소 파우더(carbon powder, 구입처:Timcal)를
20 Li_2MnO_3 :Mn의 중량비가 1:0.012가 되도록 고상 혼합한 뒤, 이를 700 °C의 환원성 분위기(Ar 기체 분위기)에서 10 시간 동안 열처리하였다.

그 결과, 상기 Li_2MnO_3 가 환원된 물질, 즉 Li_2MnO_2 을 양극 활물질로 수득할 수 있었다. 상기 수득된 양극 활물질의 조성은 후술되는 평가예에서 확인된 것이다.

25 실시예 2: 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)의 제조

실시예 1의 양극 활물질을 적용하여 양극을 제조하고, 상기 제조된 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

구체적으로, 실시예 1의 양극 활물질, 도전재(Super-P, 덴카블랙) 및
결합제(PVdF)를 8:1:1(양극 활물질: 도전재: 결합제)의 중량비로 유기용매(NMP)
30 내에서 혼합하여 양극활물질 슬러리로 제조한 후, 이를 알루미늄 집전체 상에

도포하여 120 °C의 진공 오븐에서 12시간 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

상대 전극으로는 리튬 금속(Li-metal)을 사용하고, 전해액으로는 에틸렌 카보네이트(EC, Ethylene Carbonate): 에틸메틸 카보네이트(EC, Ethylmethyl Carbonate)의 부피비가 3:7인 혼합 용매에 1.3몰의 LiPF_6 용액을 용해시킨 것을 사용하였다.

5 상기 각 구성 요소를 사용하고, 통상적인 제조방법에 따라 2032 반쪽 전지(half coin cell)를 제작하였다.

비교예 1: 리튬 이차 전지용 양극 활물질

실시예 1에서 합성한 Li_2MnO_3 를 비교예 1의 양극 활물질로 사용하였다.

10

비교예 2: 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)의 제조

실시예 1의 양극 활물질 대신 비교예 1의 양극 활물질을 사용하였다는 점을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 양극 및 리튬 이차 전지(코인 하프셀)을 제조하였다.

15

평가예 1: 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 특성 평가

(1) X선 회절(x-ray diffraction, XRD) 패턴 분석

실시예 1의 양극 활물질에 대해, 그 구조적 특성을 파악하고자, X선 회절(x-ray diffraction, XRD) 패턴을 분석하였다. 구체적으로, X선(1.5418, 40kV/40mA)을 사용하여
20 10 내지 80° 의 2 theta 범위에서 0.03 및 0.5초의 주사 속도의 조건으로 XRD 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에 따르면, 실시예 1의 양극 활물질은 Pmmn의 공간군(Space Group)을 가진 사방정계(Orthorhombic) 구조임을 확인할 수 있다. 이는 LiMnO_2 의 결정 구조와 비교함으로써 알 수 있었다.

25 구체적으로, LiMnO_2 의 결정 구조는, Pmmn 공간군을 가진 사방정계 층상 구조인 것으로 널리 알려져 있다. 이러한 LiMnO_2 (JCPDS 01-072-0411)에 대해, 위와 동일한 조건으로 XRD 분석을 실시하여, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

도 2(실시예 1) 및 도 3(LiMnO_2)을 대비해보면, 모든 피크(Peak)들의 위치가 동일하게 나타나는 바, 실시예 1의 양극 활물질은 LiMnO_2 와 동일한 사방정계 결정
30 구조를 가지고 있다고 평가된다.

다만, 각 피크의 강도(Intensity)의 면에서 작은 차이가 나타나는 바, 이는 실시예 1의 양극 활물질이 LiMnO_2 보다 Li을 과량으로 포함하는 데 기인한 것으로 예상된다. 이러한 예상이 타당한지 확인하기 위해, 하기 유도 결합 플라즈마 질량 분석을 실시하였다.

5 (2) 유도 결합 플라즈마 질량 분석 (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry)

실시예 1의 양극 활물질에 대해, 그 리튬의 함량을 구체적으로 파악하고자, 유도 결합 플라즈마 질량분석기를 사용하여 분석을 실시하여 그 결과를 도 4에 나타내었다.

10 도 4에 따르면, 실시예 1의 양극 활물질에서 리튬의 함량은 거의 2몰(mol)에 가까운 것으로 분석되었다. 이러한 분석 결과를 도 1의 XRD 패턴과 함께 고려하면, 실시예 1의 양극 활물질은 Li이 2몰 함유된 Li_2MnO_2 로서, 그 결정 구조는 사방정계 층상 구조인 것으로 평가할 수 있다.

15 평가예 2: 리튬 이차 전지의 성능 평가

실시예 2 및 비교예 2의 각 리튬 이차 전지에 대해, 상온(25 °C)에서 13 mA/g의 전류로 전압이 4.8 V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하여, 그 결과를 모두 도 5에 나타내었다. 구체적으로, 도 5에서 점선으로 표시된 결과는 비교예 2에 의한 것이며, 실선으로 표시된 결과는 실시예 2에 의한 것이다.

20 도 5에 따르면, 실시예 2의 리튬 이차 전지는 300 mAh/g를 상회하는 우수한 충전 용량을 가지며, 특히 4.8V 이하에서 비교예 2의 리튬 이차 전지에 비하여 10 배 이상의 용량을 발현하는 것을 확인할 수 있다. 아울러, 이러한 충전 용량의 차이는, 각각의 리튬 이차 전지에 적용된 양극 활물질에 기인한 것으로 추론할 수 있다.

25 즉, 실시예 1의 양극 활물질은, 평가예 1의 (2)에서 확인된 바와 같이, 사방정계 층상 구조를 가진 Li_2MnO_2 로서, 비교예 2의 양극 활물질인 Li_2MnO_3 과 동등한 정도의 높은 리튬 함량을 가지되 반응성은 더욱 우수하며, 전지의 충전 용량을 향상시키는 데 기여하는 것으로 평가할 수 있다.

30 또한, 상기 평가 조건의 전위 영역에서, 실시예 1의 양극 활물질에 포함된 2 몰(mol)의 리튬 중 약 70 % 가량의 리튬이 반응에 참여할 수 있었던 것으로

평가된다.

따라서, 실시예 1의 양극 활물질, 즉 사방정계 층상 구조를 가진 Li_2MnO_2 는 그 자체로 고용량 및 고에너지 밀도를 발현할 수 있는 양극 활물질에 해당될 뿐만 아니라, $\{\text{Li}_2\text{MO}_3\}_m \cdot \{\text{LiMO}_2\}_{1-m}$ 형태의 복합 양극 활물질 중 Li_2MnO_3 을
5 대체하여 과리튬 양극 활물질로 구현할 경우 더욱 우수한 효과를 발현할 것으로 예상된다.

본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본
10 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

하기 화학식 1로 표시되는 층상 구조의 화합물인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서
선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고,

$0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고,

$0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고,

$-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

【청구항 2】

제1항에 있어서,
상기 층상 구조는,
사방정계(orthorhombic) 층상 구조인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 3】

제1항에 있어서,
상기 화학식 1에서,
 $1 \leq x \leq 1.2$ 인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 4】

제1항에 있어서,
상기 화학식 1에서,
 $1 \leq y \leq 1.2$ 인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

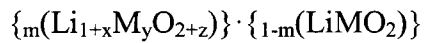
【청구항 5】

제1항에 있어서,
상기 화학식 1에서,
M은 Mn인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 6】

하기 화학식 2로 표시되는 층상 구조의 화합물인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서
선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고,

$0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고,

$0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고,

$-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이고,

$0 < m \leq 1$ 이다.

【청구항 7】

제6항에 있어서,
상기 화학식 2에서,
 $1 \leq x \leq 1.2$ 인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 8】

제6항에 있어서,
상기 화학식 2에서,
 $1 \leq y \leq 1.2$ 인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질.

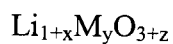
【청구항 9】

제6항에 있어서,
상기 화학식 2에서,
M은 Mn인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질.

【청구항 10】

하기 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 탄소계 물질을 혼합하여, 제1 혼합물을 제조하는 단계; 및
상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;를 포함하는,
리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,
M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서
선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고,
 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 이고,
 $0.8 \leq y \leq 1.2$ 이고,
 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ 이다.

【청구항 11】

제10항에 있어서,
상기 제1 혼합물에서,
상기 탄소계 물질 내 탄소(C)에 대한, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의
중량비는, 1:0.001 내지 1:0.050인 것인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 12】

제10항에 있어서,
상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;는,
300 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 13】

제10항에 있어서,
상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;는,
3 내지 40 시간 동안 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 14】

제10항에 있어서,
상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계;에 의해,
상기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 환원되어, 하기 화학식 4로 표시되는
층상 구조의 화합물이 수득되는 것인,
리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서
선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고,

$$0.8 \leq x \leq 1.2 \text{이고,}$$

$$0.8 \leq y \leq 1.2 \text{이고,}$$

$$-0.2 \leq z \leq 0.2 \text{이다.}$$

【청구항 15】

제14항에 있어서,
상기 제1 혼합물을 열처리하는 단계; 이후에,
상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물을 별도의 리튬 금속

화합물과 혼합하여, 제2 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;를 더 포함하는,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 16】

제15항에 있어서,

상기 별도의 리튬 금속 화합물은,

하기 화학식 5로 표시되는 층상 구조의 화합물인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 5]



상기 화학식 5에서,

M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이다.

【청구항 17】

제15항에 있어서,

상기 제2 혼합물에서,

상기 별도의 리튬 금속 화합물에 대한, 상기 상기 화학식 4로 표시되는 층상 구조의 화합물의 중량비는, 1: 0.001 내지 0.001: 1인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 18】

제15항에 있어서,

상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;는,

300 내지 1000 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,

리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

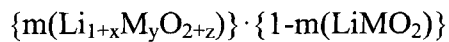
【청구항 19】

제15항에 있어서,
 상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;는,
 3 내지 40 시간 동안 수행되는 것인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

【청구항 20】

제15항에 있어서,
 상기 제2 혼합물을 열처리하여, 과리튬 양극 활물질을 수득하는 단계;에서,
 하기 화학식 6으로 표시되는 층상 구조의 화합물이 상기 과리튬 양극
 활물질로 수득되는 것인,
 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 6]



상기 화학식 6에서,

M은 Mn, Co, Ni, Al, Ti, Mo, V, Cr, Fe, Cu, Zr, Nb 및 Ga 를 포함하는 군에서
 선택되는 적어도 하나 이상의 원소이고,

$$0.8 \leq x \leq 1.2 \text{이고,}$$

$$0.8 \leq y \leq 1.2 \text{이고,}$$

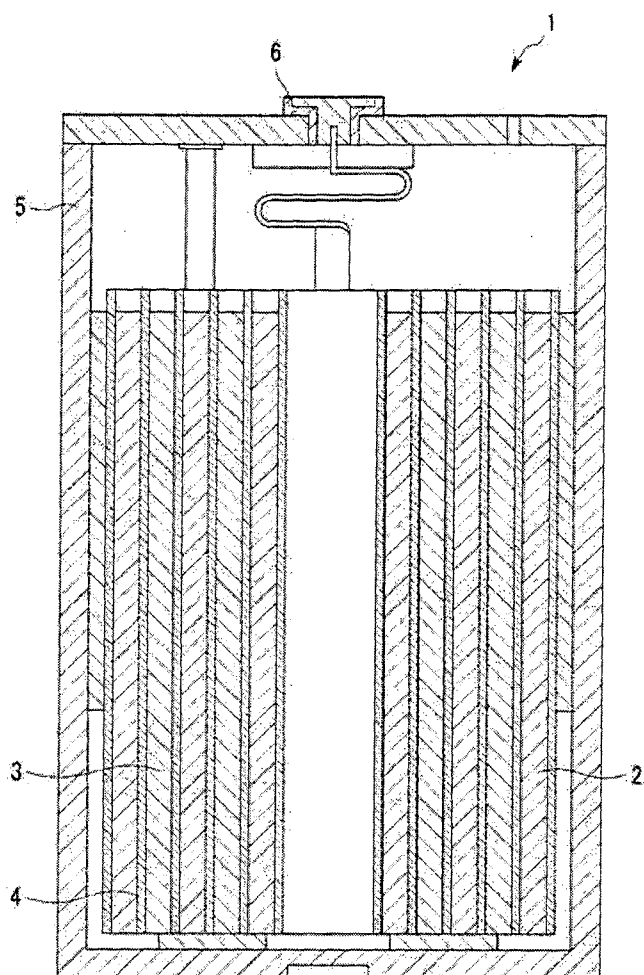
$$-0.2 \leq z \leq 0.2 \text{이고,}$$

$$0 < m \leq 1 \text{이다.}$$

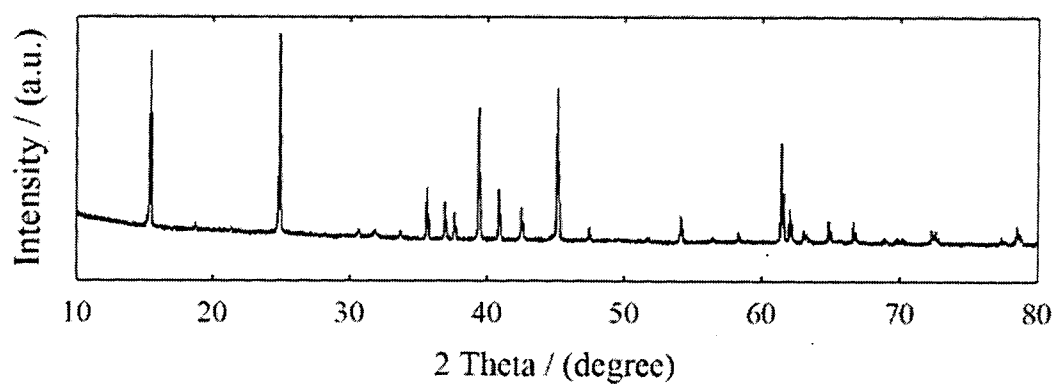
【청구항 21】

양극;
 음극; 및
 전해질;을 포함하며,
 상기 양극은 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을
 포함하는 것인,
 리튬 이차 전지.

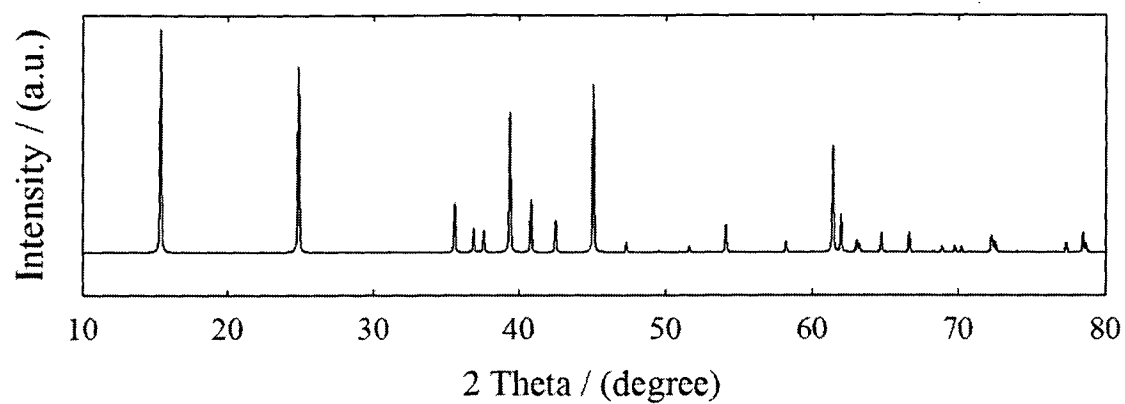
[Fig. 1]



[Fig. 2]



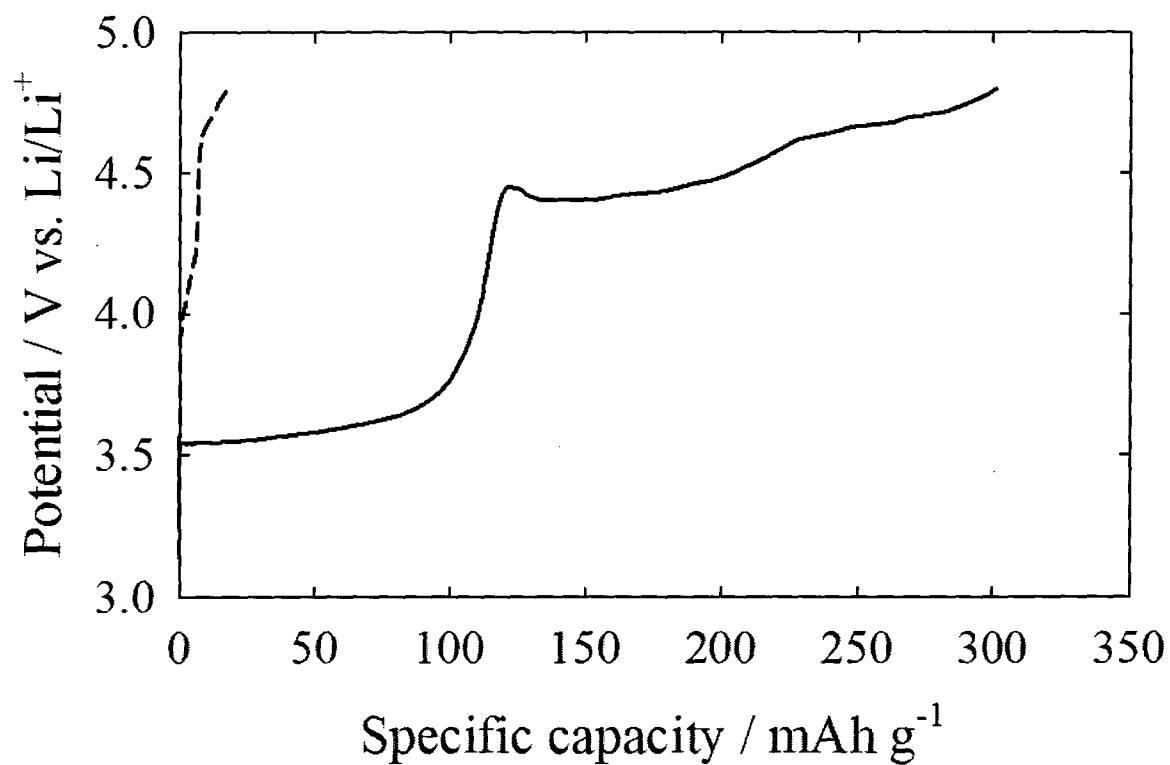
[Fig. 3]



[Fig. 4]

Elements	ppm [mg/Kg]	Weight [g]	wt.% [%]	mol% [%]	mol Fraction
Li	106073.4	8.26	10.61	119.02	1.92
Mn	437445.5	34.07	43.74	62.01	1.00

[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/014109**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/485; H01M 4/48; H01M 4/525; C01G 53/04; H01M 4/50; H01M 4/505; C01G 45/12; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: rechargeable battery, carbon powder, Li₂MnO₃, orthorhombic, layered structure**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003-0180616 A1 (JOHNSON, C. S. et al.) 25 September 2003 See paragraph [0028]; claims 1-28; and figure 1.	1,3-9,21
A		2,10-20
X	KR 10-2015-0028206 A (LG CHEM. LTD.) 13 March 2015 See claims 1-6.	1,3,4,6-8,21
A	KR 10-1182271 B1 (KOREA INSTITUTE OF GEOSCIENCE AND MINERAL RESOURCES(KIGAM)) 12 September 2012 See claims 1-7.	1-21
A	US 2006-0051671 A1 (THACKERAY, M. M. et al.) 09 March 2006 See claims 1-4.	1-21
A	CEDER, G. et al., The Stability of Orthorhombic and Monoclinic-layered LiMnO ₂ , Electrochemical and Solid-State Letters. 1999, vol. 2, no. 11, pages 550-552 See abstract.	1-21



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 MARCH 2016 (29.03.2016)

Date of mailing of the international search report

29 MARCH 2016 (29.03.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/014109

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2003-0180616 A1	25/09/2003	US 7358009 B2	15/04/2008
KR 10-2015-0028206 A	13/03/2015	CN 104781961 A	15/07/2015
		EP 2905831 A1	12/08/2015
		JP 2015-536541 A	21/12/2015
		US 2015-0340692 A1	26/11/2015
		WO 2015-034257 A1	12/03/2015
KR 10-1182271 B1	12/09/2012	US 2014-0210122 A1	31/07/2014
		US 8926874 B2	06/01/2015
		WO 2012-148040 A1	01/11/2012
		WO 2013-015531 A2	31/01/2013
		WO 2013-015531 A3	21/03/2013
US 2006-0051671 A1	09/03/2006	CA 2578870 A1	16/03/2006
		CN 101080830 A	28/11/2007
		CN 101080830 B	28/01/2015
		CN 103762342 A	30/04/2014
		CN 104795533 A	22/07/2015
		EP 1807888 A2	18/07/2007
		JP 2008-511960 A	17/04/2008
		KR 10-0895354 B1	29/04/2009
		KR 10-2007-0083550 A	24/08/2007
		US 2006-0051673 A1	09/03/2006
		US 2009-0123842 A1	14/05/2009
		US 2010-0143784 A1	10/06/2010
		US 7303840 B2	04/12/2007
		US 7635536 B2	22/12/2009
		US 7790308 B2	07/09/2010
		US 8080340 B2	20/12/2011
		WO 2006-028476 A2	16/03/2006
		WO 2006-028476 A3	28/12/2006

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/485(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/485; H01M 4/48; H01M 4/525; C01G 53/04; H01M 4/50; H01M 4/505; C01G 45/12; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지, 카본 파우더, Li2MnO3, 사방정계, 층상 구조

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2003-0180616 A1 (JOHNSON, C. S. 등) 2003.09.25 단락 [0028]; 청구항 1-28; 및 도면 1 참조.	1,3-9,21
A		2,10-20
X	KR 10-2015-0028206 A (주식회사 엘지화학) 2015.03.13 청구항 1-6 참조.	1,3,4,6-8,21
A	KR 10-1182271 B1 (한국지질자원연구원) 2012.09.12 청구항 1-7 참조.	1-21
A	US 2006-0051671 A1 (THACKERAY, M. M. 등) 2006.03.09 청구항 1-4 참조.	1-21
A	CEDER, G. 등, The stability of orthorhombic and monoclinic-layered LiMnO2, Electrochemical and Solid-State Letters. 1999년, 2권, 11호, 페이지 550-552 요약 참조.	1-21

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 03월 29일 (29.03.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 03월 29일 (29.03.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2003-0180616 A1	2003/09/25	US 7358009 B2	2008/04/15
KR 10-2015-0028206 A	2015/03/13	CN 104781961 A	2015/07/15
		EP 2905831 A1	2015/08/12
		JP 2015-536541 A	2015/12/21
		US 2015-0340692 A1	2015/11/26
		WO 2015-034257 A1	2015/03/12
KR 10-1182271 B1	2012/09/12	US 2014-0210122 A1	2014/07/31
		US 8926874 B2	2015/01/06
		WO 2012-148040 A1	2012/11/01
		WO 2013-015531 A2	2013/01/31
		WO 2013-015531 A3	2013/03/21
US 2006-0051671 A1	2006/03/09	CA 2578870 A1	2006/03/16
		CN 101080830 A	2007/11/28
		CN 101080830 B	2015/01/28
		CN 103762342 A	2014/04/30
		CN 104795533 A	2015/07/22
		EP 1807888 A2	2007/07/18
		JP 2008-511960 A	2008/04/17
		KR 10-0895354 B1	2009/04/29
		KR 10-2007-0083550 A	2007/08/24
		US 2006-0051673 A1	2006/03/09
		US 2009-0123842 A1	2009/05/14
		US 2010-0143784 A1	2010/06/10
		US 7303840 B2	2007/12/04
		US 7635536 B2	2009/12/22
		US 7790308 B2	2010/09/07
		US 8080340 B2	2011/12/20
		WO 2006-028476 A2	2006/03/16
		WO 2006-028476 A3	2006/12/28