



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0099383
(43) 공개일자 2021년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0013185

(22) 출원일자 2020년02월04일

심사청구일자 2020년02월04일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자

이상영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김주명

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

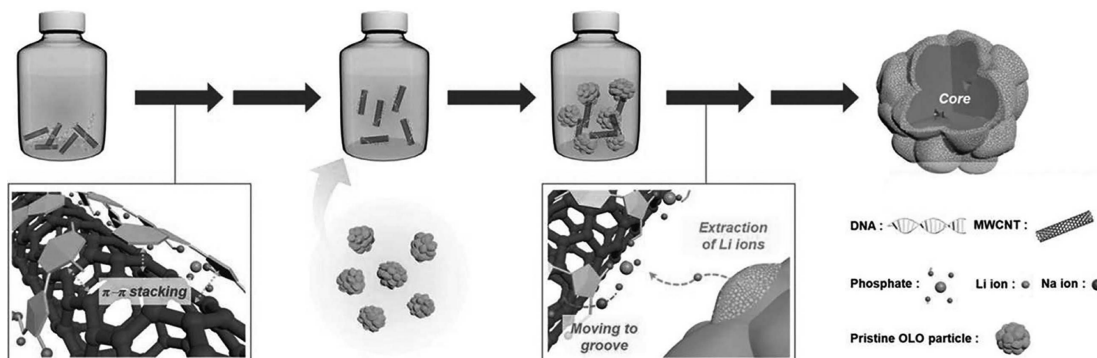
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 스피넬층을 포함하는 전극 활물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 스피넬층을 포함하는 전극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 과잉 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 형성된 스피넬(spinel)층;을 포함하는, 전극 활물질을 제공한다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/628 (2013.01)

(72) 발명자

김승혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박재호

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

조은미

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

김형석

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

장원영

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

정경윤

서울특별시 성북구 화랑로14길 5(하월곡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711083062

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 포스트 리튬전지 및 헤테로콜로이드 화학 기반 고성능/자유형상 프린터블 전원 시스

템

기 여 율 1/2

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2018.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711092924

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)

연구과제명 NCM계 양극/고체 전해질 설계에 기반한 전고체 전지 핵심 기술 개발

기 여 율 1/2

과제수행기관명 한국과학기술연구원

연구기간 2017.08.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

과잉 리튬 전이금속 산화물; 및

상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 형성된 스피넬(spinel)층;을 포함하는,
전극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 과잉 리튬 전이금속 산화물은,

과잉 리튬 층상계 산화물(Overlithiated Layered Oxide)인 것인,

전극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 스피넬 층은,

상기 과잉 리튬 전이금속 산화물의 리튬 이온과, 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질에 결합된
양이온 사이의 이온 교환 반응을 통해 형성된 것인,

전극 활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 이온 교환 반응은,

상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 100 중량부에 대하여, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물
질을 200 중량부 내지 1,000 중량부로 혼합하여 수행되는 것인,

전극 활물질.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 이온 교환 반응은,

50 °C 내지 200 °C의 온도에서, 3 시간 내지 10 시간 동안 열처리하여 수행되는 것인,

전극 활물질.

청구항 6

제3항에 있어서,

상기 인산기를 포함하는 유기물은,

디옥시리보핵산 (Deoxyribonucleic acid, DNA), 리보핵산 (Ribonucleic acid, RNA) 및 도데실인산나트륨 (Sodiumdodecylphosphate, SDP)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

전극 활물질.

청구항 7

제3항에 있어서,

상기 카본 나노 물질은,

단일벽 카본 나노튜브 (single-walled carbon nanotube), 다중벽 카본 나노튜브(multi-walled carbon nanotube), 카본 블랙 (carbon black), 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드(graphene oxide) 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide), 풀러렌(fullerene) 및 카본 나노 섬유(carbon nano fiber)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

전극 활물질.

청구항 8

제3항에 있어서,

상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은,

상기 인산기를 포함하는 유기물의 주 사슬과 상기 카본 나노 물질 상호 간에 파이-파이 겹침($\pi\pi$ stacking) 인력이 작용하는 것인,

전극 활물질.

청구항 9

제3항에 있어서,

상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은,

상기 인산기를 포함하는 유기물 100 중량부에 대하여, 상기 카본 나노 물질이 10 내지 200 중량부로 포함된 것인,

전극 활물질.

청구항 10

제3항에 있어서,

상기 양이온은,

상기 인산기를 포함하는 유기물의 인산기에 결합되고,

Na^+ 이온을 포함하는 것인,

전극 활물질.

청구항 11

인산기를 포함하는 유기물 염 및 카본 나노 물질이 혼합된 수용액을 준비하는 단계;

상기 수용액에 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 1차 열처리하는 단계; 및

상기 1차 열처리된 혼합물을 2차 열처리하여 인산기를 포함하는 유기물 및 탄소 나노 물질을 제거하는 단계;를 포함하는,

전극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 인산기를 포함하는 유기물 염 : 상기 탄소 나노 물질의 중량비는,

1 : 0.1 내지 1 : 5인 것인,

전극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 1차 열처리하는 단계는,

50 °C 내지 200 °C의 온도에서, 3 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것인,

전극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 1차 열처리하는 단계는,

상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면의 상전이를 유발하고,

상기 상전이는, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물의 리튬 이온과 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 상기 카본 나노 물질에 결합된 양이온 사이에 이온 교환 반응을 통해 일어나는 것인,

전극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 2차 열처리하는 단계는,

500 °C 내지 1,000 °C의 온도에서, 0.5 시간 내지 5 시간 동안 수행되는 것인,

전극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 전극 활물질 또는 제11항 내지 제15항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 전극 활물질을 포함하는,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 17

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 전극 활물질 또는 제11 내지 제15항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 전극 활물질을 포함하는, 양극;

분리막;

전해액; 및

음극;을 포함하는,

리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스피넬층을 포함하는 전극 활물질 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 고용량, 고출력 리튬 이차전지를 구현하기 위한 방법 중에서, 고용량, 고전압의 양극 활물질을 이용하는 것은 가장 효율적이고 용이한 방법이다. 그러나 이러한 물질의 경우 수명 특성 저하를 야기하는 문제가 있다. 이러한 문제의 가장 큰 원인은 전해액과 양극과의 계면 반응에 기인하며, 이러한 현상은 고전압 전지일수록 더욱 심각해진다. 따라서, 고용량, 고출력의 리튬 이차전지를 개발하기 위해서는 전해액과 전극 계면의 안정성 확보가 필수적이다. 또한 종래의 고용량 활물질은 고유의 전자전도특성이 낮아 고출력 전지를 얻기가 쉽지 않기 때문에 활물질의 전자전도도를 향상시키는 방법 또한 확보해야 한다.

[0005] 현재 리튬 이차전지의 양극재로 상업적으로 널리 사용되는 LCO(Lithium Cobalt Oxide, LiCoO_2), NCM($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$) 같은 층상 구조 물질들은 $270 \sim 280 \text{ mAhg}^{-1}$ 에 달하는 이론용량을 가짐에도 불구하고 리튬 탈리 시 구조가 붕괴되는 문제가 있어 고전압 전지에 적용 시 가역용량이 200 mAhg^{-1} 을 넘지 못하는 문제점이 있다.

[0006] 이와 비교하여, 리튬 과잉 산화물은 Li_2MnO_3 와 NCM의 복합체 물질로 Li이 1몰 이상 함유되어 있으며, 250 mAhg^{-1} 의 큰 방전 용량으로 주목받고 있는 차세대 양극 활물질이다. 그러나, 리튬과잉 산화물 양극 활물질은, 충전(delithiation) 반응이 4.5V 이상에서 일어난 후 예야 Li_2MnO_3 에서 Li이 전기화학적으로 추출됨으로써 활성화가 가능하여 초기 쿨롱 효율이 낮고, 추출된 Li이 방전 시 가역적으로 삽입되지 못해 사이클 진행에 따라 지속적으로 전이금속 slab을 유발하여 층상 구조에서 스피넬 상이 되는 구조 불안정성을 갖고 있다. 또한, 활물질 고유의 전자전도도가 낮아 방전 특성이 좋지 않으며, 사이클이 진행되는 동안 활물질과 전해질 부반응에 의한 전이금속 용출에 의해 수명 저하가 발생하는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 전해질과의 계면 부반응을 억제하고 우수한 용속 특성을 확보할 수 있는 전극 활물질을 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 활물질 구조의 손상을 발생시키지 않으면서 친환경적이고 간단한 방식으로 전극 활물질을 제조할 수 있는 전극 활물질 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 측면은, 과잉 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 형성된 스피넬(spinel)층;을 포함하는, 전극 활물질을 제공한다.
- [0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물은, 과잉 리튬 층상계 산화물(Overlithiated Layered Oxide)인 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 스피넬 층은, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물의 리튬 이온과, 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질에 결합된 양이온 사이의 이온 교환 반응을 통해 형성된 것일 수 있다.
- [0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 이온 교환 반응은, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 100 중량부에 대하여, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질을 200 중량부 내지 1,000 중량부로 혼합하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 이온 교환 반응은, 50 °C 내지 200 °C의 온도에서, 3 시간 내지 10 시간 동안 열처리하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물은, 디옥시리보핵산(Deoxyribonucleic acid, DNA), 리보핵산(Ribonucleic acid, RNA) 및 도데실인산나트륨(Sodiumdodecylphosphate, SDP)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 카본 나노 물질은, 단일벽 카본 나노튜브(single-walled carbon nanotube), 다중벽 카본 나노튜브(multi-walled carbon nanotube), 카본 블랙(carbon black), 그래핀(graphene), 그래핀 옥사이드(graphene oxide) 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide), 풀러렌(fullerene) 및 카본 나노 섬유(carbon nano fiber)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은, 상기 인산기를 포함하는 유기물의 주 사슬과 상기 카본 나노 물질 상호 간에 파이-파이 겹침($\pi\pi$ stacking) 인력이 작용하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은, 상기 인산기를 포함하는 유기물 100 중량부에 대하여, 상기 카본 나노 물질이 10 내지 200 중량부로 포함된 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온은, 상기 인산기를 포함하는 유기물의 인산기에 결합되고, Na^+ 이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 다른 측면은, 인산기를 포함하는 유기물 염 및 카본 나노 물질이 혼합된 수용액을 준비하는 단계; 상기 수용액에 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 1차 열처리하는 단계; 및 상기 1차 열처리된 혼합물을 2차 열처리하여 인산기를 포함하는 유기물 및 탄소 나노 물질을 제거하는 단계;를 포함하는, 전극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물 염 : 상기 탄소 나노 물질의 중량비는, 1 : 0.1 내지 1 : 5인 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리하는 단계는, 50 °C 내지 200 °C의 온도에서, 3 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리하는 단계는, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면의 상전이를 유발하고, 상기 상전이는, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물의 리튬 이온과 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 상기 카본 나노 물질에 결합된 양이온 사이에 이온 교환 반응을 통해 일어나는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리하는 단계는, 500 °C 내지 1,000 °C의 온도에서, 0.5 시간 내지 5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 전극 활물질 또는 상기 제조방법으로 제조된 전극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지 전극을 제공한다.
- [0028] 본 발명의 다른 측면은, 상기 전극 활물질 또는 상기 제조방법으로 제조된 전극 활물질을 포함하는, 양극; 분리막; 전해액; 및 음극;을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 전극 활물질은, 리튬 과잉 산화물 양극 활물질 표면에 스피넬 층이 형성되어 표면을 제어함으로써, 전해질과의 계면 부반응을 억제하고 우수한 열적 특성을 확보하여 고성능 전지를 구현할 수 있는 효과가 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 전극 활물질 제조 방법은, 리튬 이온과 친화력(affinity)이 우수한 유기물 이용하여 수용액 상에서 스피넬 층을 형성시킴으로써, 활물질 구조의 손상을 일으키지 않으면서 친환경적이고 간단한 방식으로 전극 활물질을 제조할 수 있는 효과가 있다.
- [0032] 특히, 리튬 이온과 친화력이 우수한 유기물이 탄소 나노 물질에 균일하게 배열되게 함으로써, 리튬 과잉 산화물과의 접촉 면적이 증가되어 보다 효율적인 표면 처리가 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 제조 과정을 간략히 도식화한 모식도이다.
- 도 2는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 XRD 패턴이다.
- 도 3은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 BF(bright field) TEM 이미지이다.
- 도 4는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 2.0 - 4.7 V의 전압 범위 및 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 첫번째 충전/방전 프로파일이다.
- 도 5는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 방전 속도 성능을 측정 결과이다.
- 도 6은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 사이클에 따른 용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물과 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 2.0 - 4.7 V의 전압 범위 및 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 첫번째 충전/방전 동안 실시간 XRD 패턴 변화를 측정한 결과이다.
- 도 8은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 사이클 테스트 후 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 9는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 사이클 테스트 후 유도 결합 플라즈마 질량 분석(ICP-MS)을 통해 Li 금속 음극에 증착된 중금속 종의 양을 정량적으로 측정한 결과이다.
- 도 10은, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물과 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 DSC 측정 결과이다.
- 도 11은, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물과 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 충전 상태에서 온도 상승에 대한 실시간 XRD 패턴 변화를 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0035] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0038] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0039] 이하, 본 발명의 전극 활물질 및 이의 제조 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 본 발명의 일 측면은, 과잉 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 형성된 스피넬(spinel)층;을 포함하는, 전극 활물질을 제공한다.
- [0042] 본 발명에 따른 전극 활물질은 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 형성된 스피넬 층이 보호층으로 작용함으로써, 전해질에 대한 직접적인 노출이 억제되고, 표면 처리되지 않은 과잉 리튬 전이금속 산화물과 비교하여 열적 안정성 및 전기 화학적 성능이 현저히 향상되는 특징이 있다.
- [0043] 일 실시형태에 따르면, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물은, 순수한 과잉 리튬 전이금속 산화물인 것일 수 있다.
- [0044] 일 실시형태에 따르면, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물은, 과잉 리튬 층상계 산화물(Overlithiated Layered Oxide)인 것일 수 있다.
- [0045] 상기 스피넬(spinel)층은, 스피넬(spinel) 구조를 포함하는 층으로, 스피넬 구조는 AB_2X_4 로 표시되는 화합물이 취하는 결정구조의 하나로, X가 거의 입방 최밀 충전으로 배열하고, 팔면체형의 빈틈에 B가, 사면체형의 빈틈에 A가 들어간 구조이다.
- [0046] 일 실시형태에 따르면, 상기 스피넬 층의 두께는, 1 nm 내지 50 nm일 수 있다.
- [0047] 상기 스피넬 층의 두께가 상기 범위 미만일 경우, 전해질에 대한 노출 억제 효과가 저하되어 열적 안정성 및 전기화학적 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우, 리튬 이온의 이동성이 저하될 수 있다.
- [0049] 일 실시형태에 따르면, 상기 스피넬 층은, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물의 리튬 이온과, 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질에 결합된 양이온 사이의 이온 교환 반응을 통해 형성된 것일 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 전극 활물질은, 수용액 상에서 이온 교환 반응을 통해 스피넬 층이 형성되므로, 복잡한 화학적 활성화 과정이 요구되지 않으며 산 용액이나 염기 용액을 사용함에 따른 전극 활물질의 손상을 방지할 수 있는 장점이 있다.
- [0051] 상기 스피넬 층은, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물에서 리튬 이온이 추출됨에 따라 형성될 수 있다. 일례로, 상기 스피넬 층은, 과잉 리튬 전이금속 산화물인 Li_2MnO_3 으로부터 리튬 이온이 추출되어 $Li_4Mn_5O_{12}$ 형태로 형성된 것일 수 있다.

- [0052] 상기 인산기를 포함하는 유기물은, 양친매성일 수 있고, 리튬 이온과의 친화도가 높은 것일 수 있으며, 인산기를 포함하는 유기물과 리튬 이온과의 강한 친화도에 따른 인력으로 리튬 이온을 추출하는 것일 수 있다.
- [0053] 일례로, 인산기의 경우 나트륨 이온보다 리튬 이온과 더 강한 친화성을 가지며, 인산기를 포함하는 유기물이 과잉 리튬 전이금속 산화물과 접촉하면서, 유기물의 인산기와 리튬 이온과의 강한 친화성으로 인해 리튬 이온이 추출되고, 인산기에 결합되어 있던 리튬 이외의 다른 양이온, 예를 들어, 나트륨 이온과 리튬 이온인 교환되면서 나트륨 이온이 이동될 수 있다.
- [0054] 상기 인산기를 포함하는 유기물은 카본 나노 물질 상에 분포됨으로써, 수용액 상에서 거대 분자로 응집되지 않고 균일하게 배열될 수 있으며, 이를 통해 과잉 리튬 전이금속 산화물과의 접촉 면적이 효율적으로 증가될 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 이온 교환 반응은, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 100 중량부에 대하여, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질을 200 중량부 내지 1,000 중량부로 혼합하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0057] 만일, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물을 기준으로, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질의 함량이 상기 범위 미만일 경우, 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에서 이온 교환 반응이 충분히 진행되지 않아 스피넬 층이 형성되지 않을 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 잔류하는 인산기를 포함하는 유기물 및 카본 나노 물질의 제거를 위한 열처리 공정에 소요되는 시간 및 에너지가 증가할 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 따르면, 상기 이온 교환 반응은, 50 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서, 3 시간 내지 10 시간 동안 열처리하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0060] 바람직하게는, 상기 이온 교환 반응은, 50 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서, 4 시간 내지 7 시간 동안 열처리하여 수행되는 것일 수 있다.
- [0061] 상기 이온 교환 반응은, 상기 온도 및 시간 조건에서 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 상전이를 유발하며, 이를 통해 스피넬 층을 형성시킬 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물은, 디옥시리보핵산 (Deoxyribonucleic acid, DNA), 리보핵산 (Ribonucleic acid, RNA) 및 도데실인산나트륨 (Sodiumdodecylphosphate, SDP)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따르면, 상기 카본 나노 물질은, 단일벽 카본 나노튜브 (single-walled carbon nanotube), 다중벽 카본 나노튜브 (multi-walled carbon nanotube), 카본 블랙 (carbon black), 그래핀 (graphene), 그래핀 옥사이드 (graphene oxide) 환원된 그래핀 옥사이드 (reduced graphene oxide), 플러렌 (fullerene) 및 카본 나노 섬유 (carbon nano fiber)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0066] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은, 상기 인산기를 포함하는 유기물의 주 사슬과 상기 카본 나노 물질 상호 간에 파이-파이 겹침 (π π stacking) 인력이 작용하는 것일 수 있다.
- [0067] 상기 파이-파이 겹침 인력으로 인해, 상기 인산기를 포함하는 유기물이 상기 카본 나노 입자의 표면에 고르게 분포될 수 있으며, 상기 인산기를 포함하는 유기물이 상기 카본 나노 물질을 안정적으로 감쌀 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은, 상기 인산기를 포함하는 유기물 100 중량부에 대하여, 상기 카본 나노 물질이 10 내지 200 중량부로 포함된 것일 수 있다.
- [0069] 바람직하게는, 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은, 상기 인산기를 포함하는 유기물 100 중량부에 대하여, 상기 카본 나노 물질이 10 내지 100 중량부로 포함된 것일 수 있다.
- [0070] 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 카본 나노 물질은, 상기 중량 범위에서 카본 나노 물질 상에 인산기를

포함하는 유기물이 고르게 배열될 수 있다.

- [0072] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온은, 상기 인산기를 포함하는 유기물의 인산기에 결합되고, Na^+ 이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 상기 Na^+ 이온은, 유기물의 인산기와 친화성이 Li^+ 이온과 유기물의 인산기와 친화성보다 상대적으로 낮아 과잉 리튬 전이금속 산화물로부터 리튬 이온의 추출을 유도할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 다른 측면은, 인산기를 포함하는 유기물 염 및 카본 나노 물질이 혼합된 수용액을 준비하는 단계; 상기 수용액에 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 1차 열처리하는 단계; 및 상기 1차 열처리된 혼합물을 2차 열처리하여 인산기를 포함하는 유기물 및 탄소 나노 물질을 제거하는 단계;를 포함하는, 전극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0076] 본 발명에 따른 전극 활물질의 제조 방법은, 수용액 상에서 인산기를 포함하는 유기물 염, 카본 나노 물질 및 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자를 단순 혼합하고, 열처리하는 과정을 통해 표면에 스피넬 층이 형성된 전극 활물질을 제조할 수 있으며, 복잡한 화학적 활성화 과정이 요구되지 않고 산 용액이나 염기 용액을 사용함에 따른 전극 활물질의 손상을 방지할 수 있는 장점이 있다.
- [0078] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물 염 : 상기 탄소 나노 물질의 중량비는, 1 : 0. 1 내지 1 : 5인 것일 수 있다.
- [0079] 바람직하게는, 상기 인산기를 포함하는 유기물 염 : 상기 탄소 나노 물질의 중량비는, 1 : 0. 5 내지 1 : 2인 것일 수 있다.
- [0080] 상기 중량비 범위에서, 상기 인산기를 포함하는 유기물이 상기 탄소 나노 물질 상에 균일하게 분포될 수 있으며, 상기 인산기를 포함하는 유기물이 감싸진 형태의 탄소 나노 물질을 얻을 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물은, 디옥시리보핵산 (Deoxyribonucleic acid, DNA), 리보핵산 (Ribonucleic acid, RNA) 및 도데실인산나트륨 (Sodiumdodecylphosphate, SDP)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0082] 일 실시형태에 따르면, 상기 인산기를 포함하는 유기물 염은, 상기 인산기를 포함하는 유기물의 나트륨 염을 포함할 수 있다.
- [0083] 일 실시형태에 따르면, 상기 카본 나노 물질은, 단일벽 카본 나노튜브 (single-walled carbon nanotube), 다중벽 카본 나노튜브 (multi-walled carbon nanotube), 카본 블랙 (carbon black), 그래핀 (graphene), 그래핀 옥사이드 (graphene oxide) 환원된 그래핀 옥사이드 (reduced graphene oxide), 풀러렌 (fullerene) 및 카본 나노 섬유 (carbon nano fiber)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 일 실시형태에 따르면, 상기 수용액에 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자를 첨가하여 혼합물을 제조하는 단계; 이전에 상기 수용액을 원심 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있고, 상기 원심 분리를 통해 수용액 중 불용성분을 제거할 수 있다.
- [0086] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리하는 단계는, 50 ℃ 내지 200 ℃의 온도에서, 3 시간 내지 10 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0087] 바람직하게는, 상기 1차 열처리하는 단계는, 50 ℃ 내지 150 ℃의 온도에서, 4 시간 내지 7 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.
- [0088] 만일, 상기 1차 열처리하는 단계의 온도 및 시간 범위를 벗어날 경우, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 화학적 활성 작용이 발생하지 않아 상전이가 발생되지 않으며 스피넬 층이 형성되지 않을 수 있다.
- [0089] 일 실시형태에 따르면, 상기 1차 열처리하는 단계는, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면의 상전이를 유발하

고, 상기 상전이는, 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물의 리튬 이온과 상기 인산기를 포함하는 유기물로 감싸진 상기 카본 나노 물질에 결합된 양이온 사이에 이온 교환 반응을 통해 일어나는 것일 수 있다.

[0090] 일 실시형태에 따르면, 상기 상전이를 통해 상기 과잉 리튬 전이금속 산화물 표면에 스피넬 층이 형성되는 것일 수 있다.

[0092] 일 실시형태에 따르면, 상기 혼합물을 1차 열처리하는 단계; 이후에, 상기 1차 열처리된 혼합물을 원심 분리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

[0093] 일 실시형태에 따르면, 상기 2차 열처리하는 단계는, 500 °C 내지 1,000 °C의 온도에서, 0.5 시간 내지 5 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0094] 바람직하게는, 상기 2차 열처리하는 단계는, 600 °C 내지 1,000 °C의 온도에서, 1 시간 내지 2 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0096] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 전극 활물질 또는 상기 제조방법으로 제조된 전극 활물질을 포함하는, 리튬 이차 전지 전극을 제공한다.

[0097] 본 발명의 다른 측면은, 상기 전극 활물질 또는 상기 제조방법으로 제조된 전극 활물질을 포함하는, 양극; 분리막; 전해액; 및 음극;을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0099] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0100] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0102] <실시예>

[0103] DNA 나트륨 염 (form salmon testes, Aldrich)과 다중벽 탄소 나노 튜브 (MWCNT, NANOCYL, Belgium)를 수용액 중 1/1(w/w)의 조성비로 혼합하였다. 혼합 용액에 불용 성분을 제거하기 위해, 16000g에서 90 분 동안 원심 분리 (Combi-514R, 한일 사이언스 메디컬, 한국) 하여 상층액을 얻어내었다.

[0104] 이어서, OLO ($\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.528}\text{Co}_{0.096}\text{Ni}_{0.176}\text{O}_2$, BASF) 입자를 용액에 첨가하고, DNA /MWCNT/OLO 혼합물을 90 °C에서 6 시간 동안 어닐링하여 OLO로부터 Li^+ 를 추출하였다. 생성된 현탁액에서 OLO입자를 수득하기 위해 3000 rpm에서 1 시간 동안 원심 분리하였다. 잔류 DNA 및 MWCNT를 제거하기 위해, 침전된 OLO 입자를 800 °C에서 1 시간 동안 가열하여 전극 활물질을 수득하였다.

[0106] 도 1은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 제조 과정을 간략히 도식화한 모식도이다.

[0107] 도 1을 참조하면, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질은, DNA가 결합된 다중벽 카본 나노 튜브와 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자를 혼합한 뒤 열처리 하여 DNA 인산기에 결합된 나트륨 이온과 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자의 리튬 이온 상호 간의 이온 교환 반응이 일어나게 함으로써, 과잉 리튬 전이금속 산화물 입자 표면에 스피넬 나노층이 형성된 형태를 가짐을 확인할 수 있다.

[0108] 또한, DNA가 결합된 다중벽 카본 나노 튜브는, DNA 주사슬과 카본 나노 튜브 사이에 파이-파이 겹침(π π stacking) 인력이 작용하는 것을 확인할 수 있다.

[0110] <비교예>

[0111] 비교예로는 순수 과잉 리튬 층상계 산화물(pristine Over-lithiated layered oxide)을 사용하였다.

[0113] <실험예 1> 전극 활물질의 구조 분석

[0114] 실시예에서 제조된 전극 활물질의 구조를 X-ray 회절 분석법(XRD)을 통해 분석하였다.

[0116] 도 2는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 XRD 패턴이다.

[0117] 도 2를 참조하면, 본래의 과잉 리튬 층상계 산화물은 단사 정계 Li_2MnO_3 및 층 구조에 해당하는 전형적인 XRD 피크를 보여주나, 실시예의 경우 스피넬 구조에 해당하는 (311) 및 (531) 평면의 특징적인 XRD 피크를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 단사 정계 Li_2MnO_3 구조에 해당하는 XRD 피크의 강도는 약간 약화되는 것을 확인할 수 있다.

[0118] 도 3은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 BF(bright field) TEM 이미지이다.

[0119] 구체적으로, 도 3의 (a)는 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 BF(bright field) 이미지이고, 도 3의 (b)는 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 BF(bright field) 이미지이다.

[0120] 도 3을 참조하면, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물이 층상 및 단사 정계 (L+M)의 구조를 나타내는 것과 비교하여, 본 발명에 따른 전극 활물질은 층상, 단사 정계 및 스피넬 혼합 구조 (L+M+S)를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0122] <실험예 2> 전극 활물질의 초기 충방전 프로파일 측정

[0123] 실시예 및 비교예의 첫번째 충전/방전 프로파일은 코인형 반쪽 전지(OL0 양극/폴리에틸렌 (PE) 분리막/Li 금속 음극, (EC/DMC) = 1/1(v/v)에 LiPF_6 가 1M이 되도록 용해한 전해질)를 사용하여 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 측정하였다.

[0125] 도 4는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 2.0 - 4.7 V의 전압 범위 및 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 첫번째 충전/방전 프로파일이다.

[0126] 도 4를 참조하면, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질은 271 및 249 mAhg^{-1} 의 충방전 용량과 92 %의 높은 초기 쿨롱 효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, 1차 방전 반응 동안, 2.6V에서 새로운 산화반응이 관찰되었으며, 이는 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 형 스피넬 구조의 반응과 관련이 있음을 알 수 있다.

[0127] 비교예의 경우 첫 번째 충전 프로파일에서 4.5V(vs Li/Li^+)이상의 전압 평탄구간을 보여 Li_2MnO_3 에서 Li^+ 의 전기 화학적 추출을 보여주었고, 충전 및 방전 용량이 각각 311 및 248 mAhg^{-1} 였으며, 초기 쿨롱 효율은 80 %를 나타냈다.

[0129] <실험예 3> 전극 활물질의 방전 속도 성능 측정

[0130] 실시예 전극 활물질의 화학 활성화 효과를 확인하기 위해, 방전 속도 성능을 측정하였다.

[0132] 도 5는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 방전 속도 성능을 측정 결과이다.

[0133] 도 5를 참조하면, 0.2 C의 일정한 충전 전류 밀도에서 방전 전류 밀도는 0.2 C에서 5.0 C로 변화하도록 하였으며, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질은 비교예인 순수 과잉 리튬 층상계 산화물과 비교하여 더 높은 방전 속도 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0135] <실험예 4> 전극 활물질의 사이클링 성능 측정

- [0136] 실시예 전극 활물질의 사이클링 성능은 1C/1C의 충방전 전류 밀도에서 검사하였다. 또한, 사이클 테스트 후 XRD 분석 및 유도 결합 플라즈마 질량 분석 (ICP-MS)을 수행하였다.
- [0138] 도 6은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 사이클에 따른 용량 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0139] 도 6을 참조하면, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 경우 사이클링 용량의 급격한 감소를 나타내는 반면, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질은 200회 사이클 후 높은 용량 유지율을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0141] 도 7은, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물과 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 2.0 - 4.7 V의 전압 범위 및 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 첫번째 충전/방전 동안 실시간 XRD 패턴 변화를 측정된 결과이다.
- [0142] 구체적으로, 도 7의 (a)는 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 2.0 - 4.7 V의 전압 범위 및 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 첫번째 충전/방전 동안 실시간 XRD 패턴 변화를 측정된 결과이고, 도 7의 (b)는 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 2.0 - 4.7 V의 전압 범위 및 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 첫번째 충전/방전 동안 실시간 XRD 패턴 변화를 측정된 결과이다.
- [0143] 도 7을 참조하면, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 경우 충전/방전 동안 리튬이 삽입/탈리 됨에 따라 층상 구조에 해당하는 (003), (101) 및 (113) 평면의 특징적인 XRD 피크의 변화가 큰 것을 확인할 수 있으며, 특히 충전 과정 4.5V(vs Li/Li⁺) 이상의 전압 구간에서는 4.5V(vs Li/Li⁺) 이하의 전압 구간에서와 반대로의 XRD 피크 변화를 확인할 수 있는데, 이것은 Li₂MnO₃에서 Li⁺의 전기화학적 추출에 의한 것으로 확인된다.
- [0144] 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 경우 충전/방전 동안 리튬이 삽입/탈리 됨에 따라 층상 구조에 해당하는 (003), (101) 및 (113) 평면의 특징적인 XRD 피크의 변화가 비교적 작은 것을 확인할 수 있으며, 또한, 스피넬 구조에 해당하는 (111), (311) 및 (531) 평면의 특징적인 XRD 피크의 변화는 Li₄Mn₅O₁₂형 스피넬 구조의 반응에 의한 것임을 알 수 있다.
- [0145] 즉, 순수 과잉 리튬 전이금속 산화물의 경우, 첫번째 충전 동안 층상 구조에 해당하는 평면들의 변화가 크기 때문에 비가역적인 구조 변화로 인해 장기 사이클에서 용량 감소의 원인이 되나, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 경우 표면 상에 존재하는 Li₄Mn₅O₁₂형 스피넬 구조로 인해 과잉 리튬 전이금속 산화물의 비가역적인 구조 변화가 억제되고, 추가적으로 표면에서 스피넬 구조 층이 전기화학 반응에 참여하여 보조적인 역할을 수행하고 있음을 알 수 있다. 이에 따라 실질적으로 충전/방전 동안 과잉 리튬 전이금속 산화물의 구조 안정성이 개선되었음을 확인할 수 있고, 이것은 장기 사이클에서 용량 유지율에 유리하게 기여함을 알 수 있다.
- [0147] 도 8은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 사이클 테스트 후 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- [0148] 도 8을 참조하면, 사이클 테스트 후 실시예의 XRD 패턴은 단사 정계, 층상 및 스피넬 구조를 보여주었고, 비교예의 XRD 패턴은 층상 및 스피넬 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0149] 즉, 순수 과잉 리튬 전이금속 산화물의 경우, 단사 정계 Li₂MnO₃는 층 구조에서 스피넬 구조로 지속적으로 변화하여 충방전 사이클 동안 구조적 불안정성과 용량 감소를 일으키나, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 경우 표면 상에 새롭게 형성된 스피넬 나노층이 스피넬 상의 추가 성장을 억제하여 과잉 리튬 전이금속 산화물의 구조적 안정성에 유리하게 기여함을 알 수 있다.
- [0151] 도 9는, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질과 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 사이클 테스트 후 유도 결합 플라즈마 질량 분석(ICP-MS)을 통해 Li 금속 음극에 증착된 중금속 종의 양을 정량적으로 측정된 결과이다.
- [0152] 도 9를 참조하면, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물(Co / Mn / Ni = 66/446/130 ppm)과 비교하여, 실시예 전극의 상대전극(즉 리튬 음극)에서 훨씬 적은 금속 종 (Co / Mn / Ni = 1/58/15 ppm)이 관찰되는 것을 확인할 수 있다.

며, 이를 통해 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 스핀넬 나노층이 충방전 중 전이금속 용출 억제에 유리한 작용을 함을 알 수 있다.

[0154] <실험예 5> 전극 활물질의 열 안정성 확인

[0155] 실시예 전극 활물질의 열 안정성을 확인하기 위해, 시차 주사 열량 분석(DSC)을 수행하였다. 시차 주사 열량 측정은 0.1C의 충전 전류 밀도에서 4.7V로 충전된 후 수행하였다.

[0157] 도 10은, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물과 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 DSC 측정 결과이다.

[0158] 구체적으로, 도 10의 (a)는 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 DSC 측정 결과이고, 도 10의 (b)는 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 DSC 측정 결과이다.

[0159] 도 10을 참조하면, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 경우 $\Delta H = 180.8 \text{ J g}^{-1}$, $T_{\text{peak}} = 215.8 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 나타내어 하전된 과잉 리튬 층상계 산화물과 액체 전해질 사이에 격렬한 계면 발열 반응이 일어났음을 알 수 있다.

[0160] 반면, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 경우 $\Delta H = 143.1 \text{ J g}^{-1}$, $T_{\text{peak}} = 232.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 나타내어 실질적으로 열 안정성이 개선되었음을 확인할 수 있다.

[0162] 도 11은, 순수 과잉 리튬 층상계 산화물과 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 충전 상태에서 온도 상승에 대한 실시간 XRD 패턴 변화를 측정한 결과이다.

[0163] 구체적으로, 도 11의 (a)는 순수 과잉 리튬 층상계 산화물의 충전 상태에서 온도 상승에 대한 실시간 XRD 패턴 변화를 측정한 결과이고, 도 11의 (b)는 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 충전 상태에서 온도 상승에 대한 실시간 XRD 패턴 변화를 측정한 결과이다.

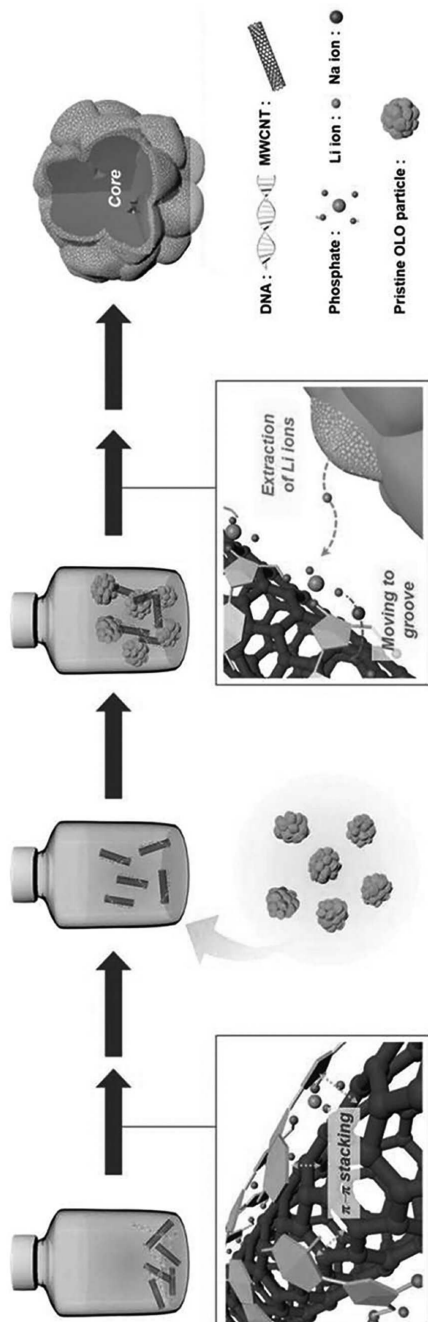
[0164] 도 11을 참조하면, 순수 과잉 리튬 전이금속 산화물의 경우 216 $^{\circ}\text{C}$ 에서 기존 층상 구조가 암염 구조로 급격히 변화하였음을 알 수 있다.

[0165] 반면, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극 활물질의 경우 비교적 높은 온도인 232 $^{\circ}\text{C}$ 에서 기존 층상 구조가 스핀넬 구조로 변화하였으며, 이에 따라 실질적으로 열 안정성이 개선되었음을 확인할 수 있다.

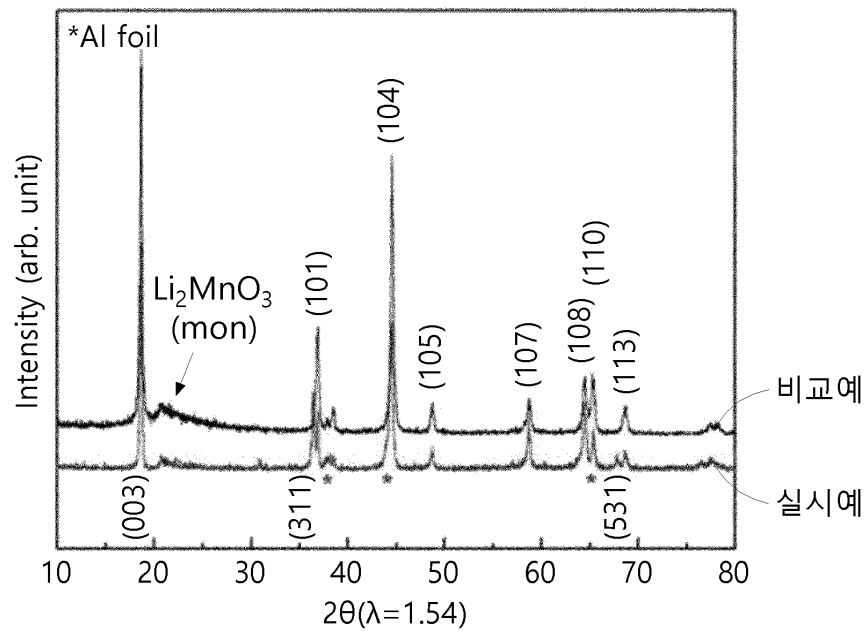
[0167] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

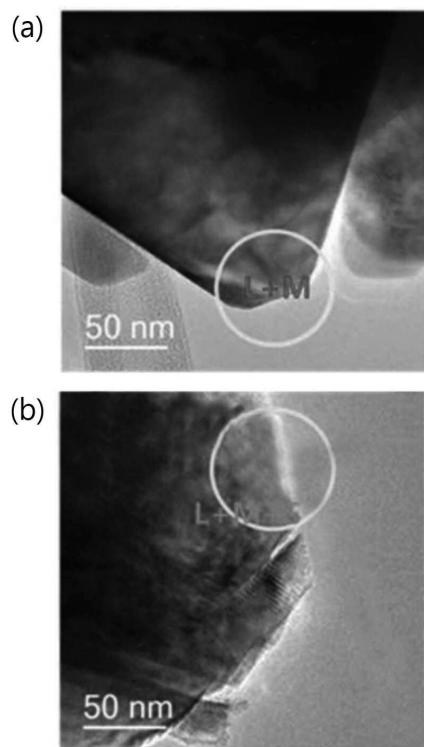
도면1



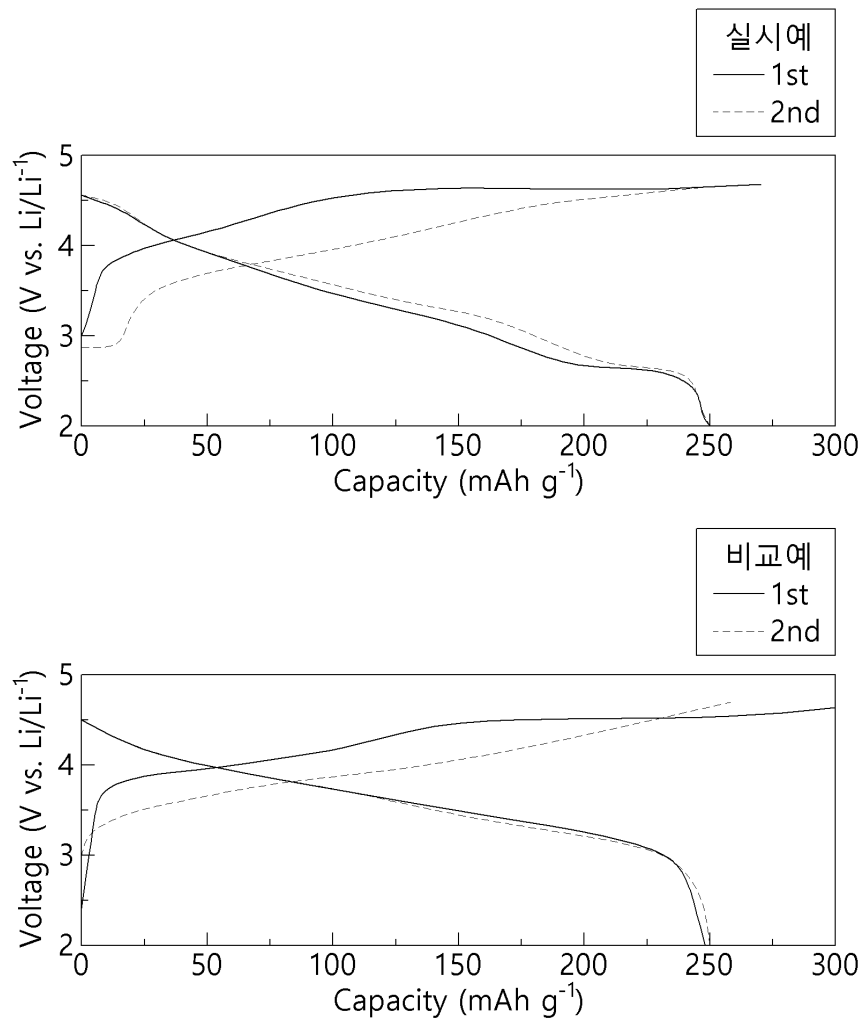
도면2



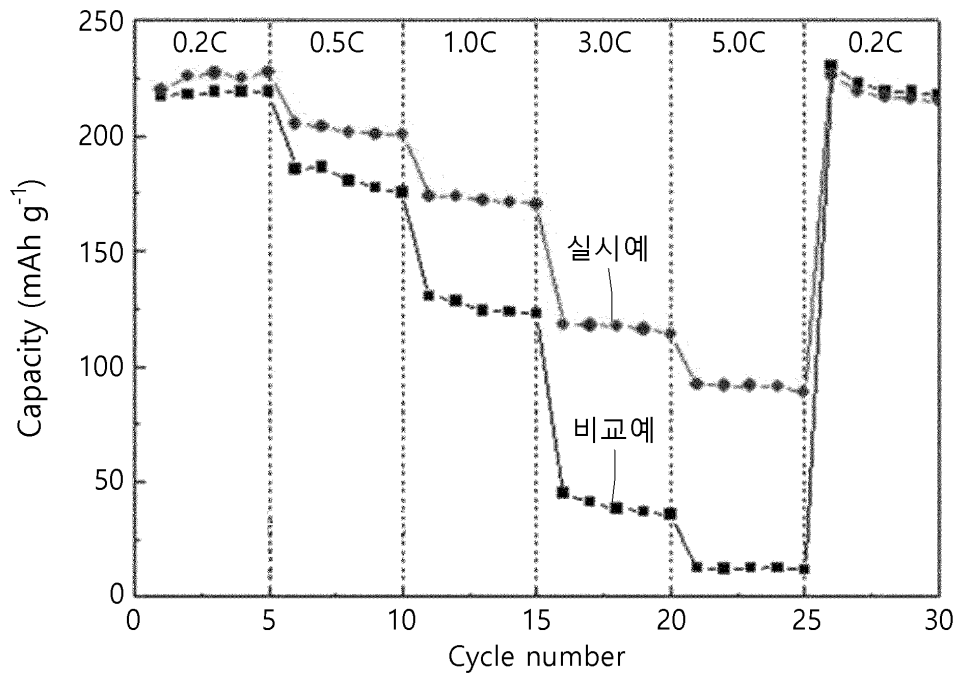
도면3



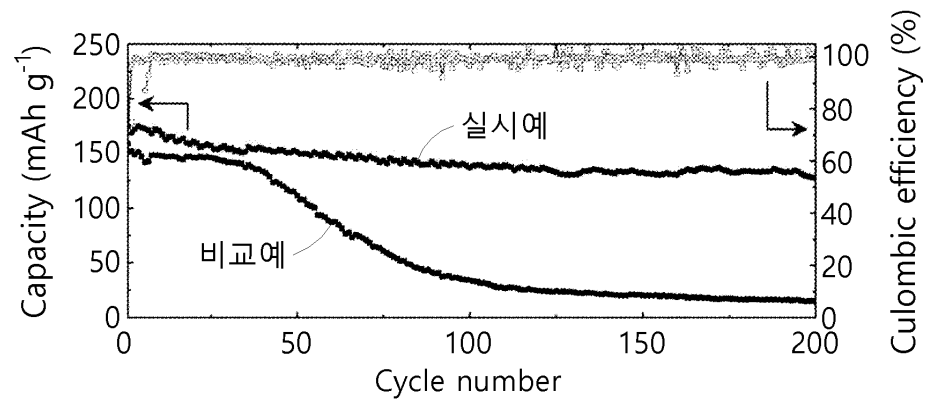
도면4



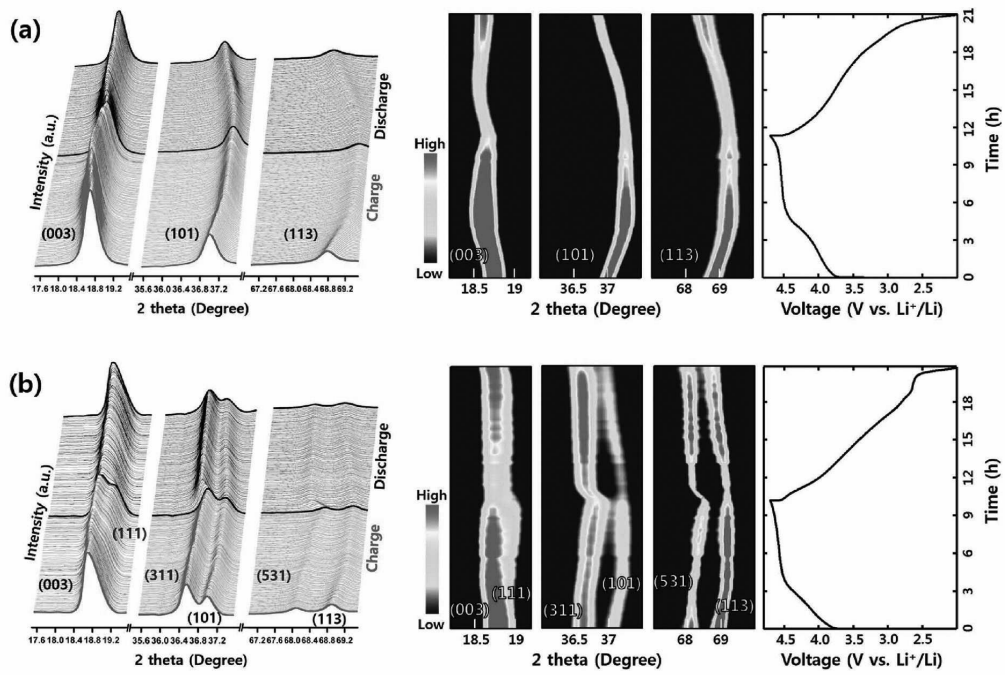
도면5



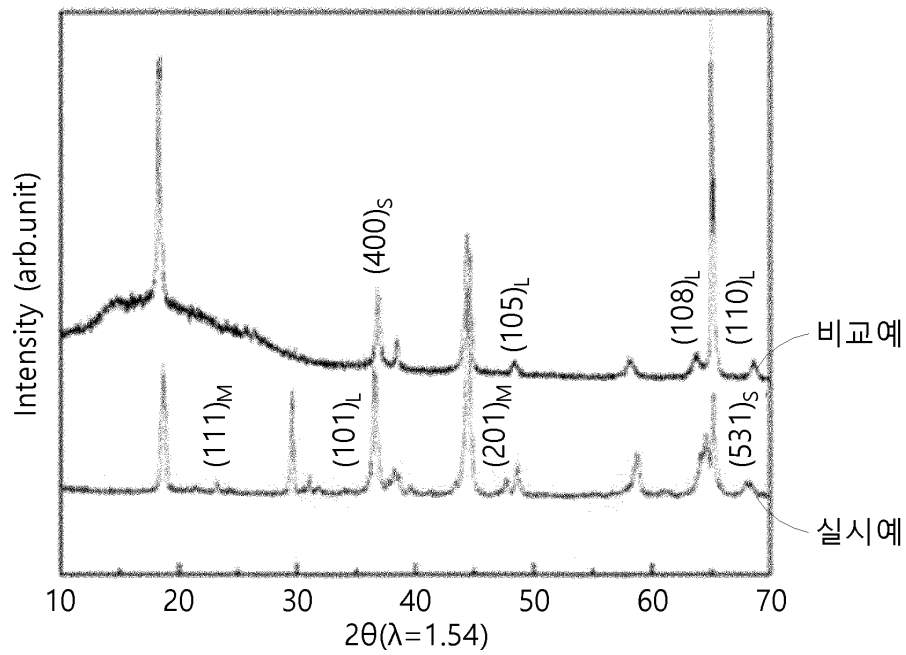
도면6



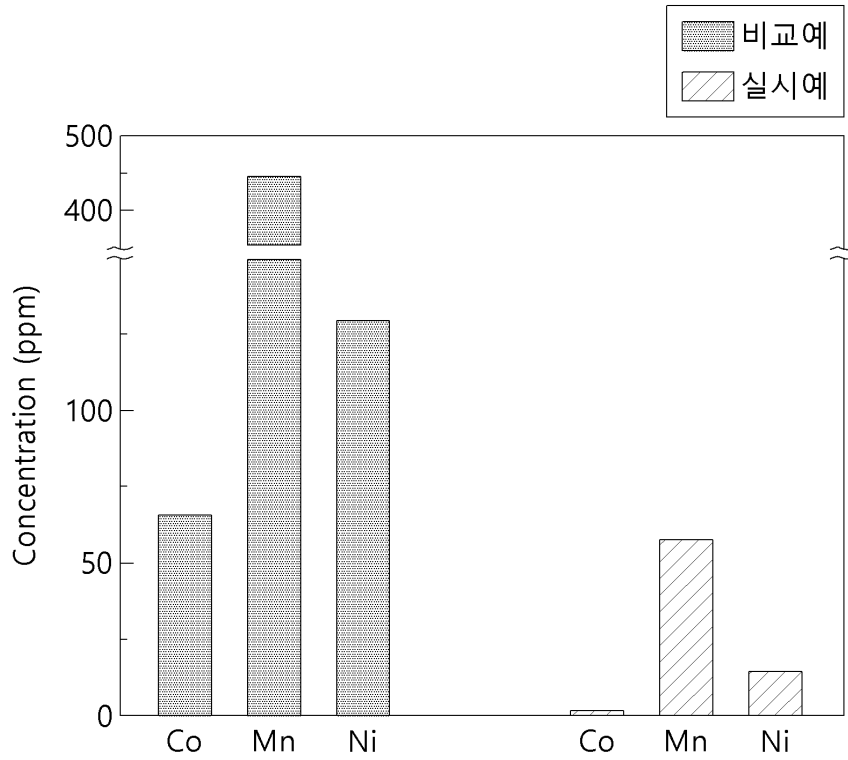
도면7



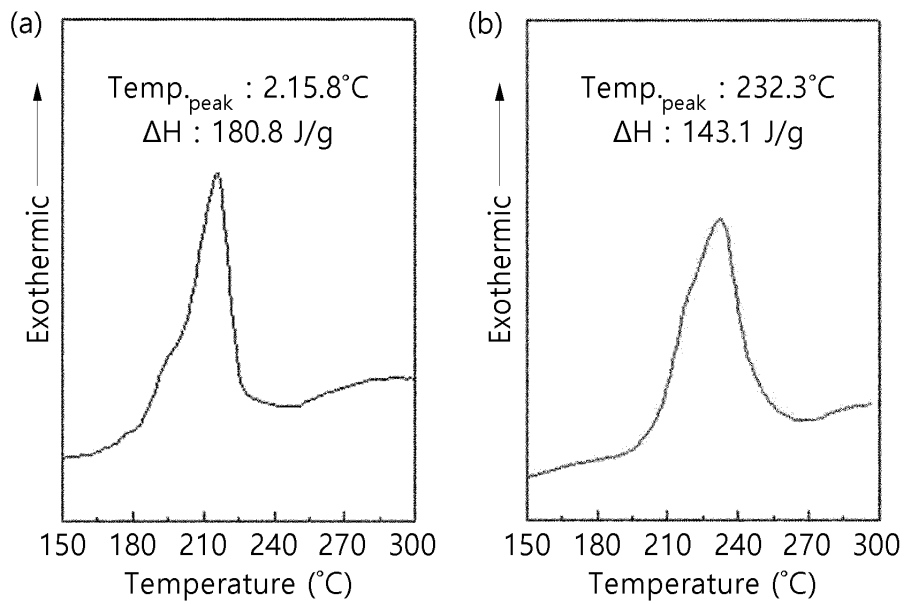
도면8



도면9



도면10



도면11

