(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0031688
(43) 공개일자 2015년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0111186
(22) 출원일자 2013년09월16일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
최병진
서울 성북구 성북로4길 52, 204동 308호 (돈암동, 한신한진아파트)
강윤석
경기 성남시 분당구 내정로 152, 133동 3001호 (수내동, 파크타운롯데아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **복합양극활물질, 그 제조방법 및 이를 채용한 양극과 리튬이차전지**

(57) 요 약

일 측면에 따라 하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물을 포함하며,

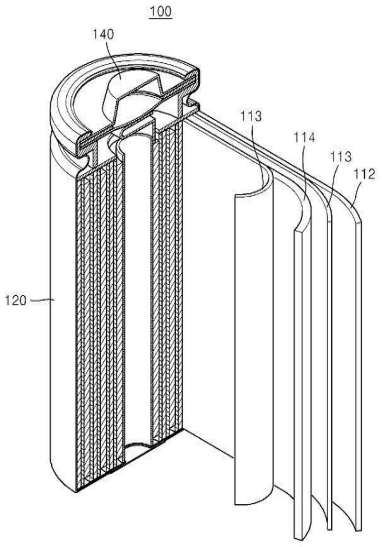
상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있는 복합양극활물질이 제공된다:

<화학식 1>

$xLi_2MnO_3 \cdot (1-x-y)LiMO_2 \cdot yLiMn_2O_4$

상기 화학식 1에서 $0<x<0.6$, $0<y<0.1$ 이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

박진환

서울 중구 다산로 32, 22동 1404호 (신당동, 남산타운아파트)

윤재구

경기 수원시 영통구 영통로 498, 133동 903호 (영통동, 황골마을주공1단지아파트)

김명훈

서울 광진구 자양로 145, (자양동)

문준영

서울 관악구 청룡길 78, 104동 1304호 (봉천동, 서울대입구아이원아파트)

박준호

경남 창원시 의창구 용지로285번길 23, 1층 안채 (사림동)

안성진

경기 안양시 동안구 동안로 35, 108동 1201호 (호계동, 무궁화1단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물을 포함하며,

상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있는 복합양극활물질:

<화학식 1>

$xLi_2MnO_3 \cdot (1-x-y)LiMO_2 \cdot yLiMn_2O_4$

상기 화학식 1에서 $0<x<0.6$, $0<y<0.1$ 이다.

청구항 2

제1 항에 있어서, $0<y<0.05$인 복합양극활물질.

청구항 3

제1 항에 있어서, $0.3<x<0.6$ 이고, $0.01<y<0.05$인 복합양극활물질.

청구항 4

제1 항에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 산소(O) 대 황(S)의 몰비가 $O:S=2-\beta:\beta$, $0<\beta<0.1$ 을 만족하는 복합양극활물질.

청구항 5

제1 항에 있어서, 상기 도핑된 황(S)이 상기 리튬 금속 산화물의 상기 산소(O)의 자리를 차지하는 복합양극활물질.

청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 Li_2MnO_3 및 상기 $LiMO_2$은 층상 구조를 갖는 복합양극활물질.

청구항 7

제1 항에 있어서, 상기 $LiMn_2O_4$은 스피넬 구조를 갖는 복합양극활물질.

청구항 8

제1 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 M이 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Re, Al, B, Ge, Ru, Sn, Ti, Nb, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속인 복합양극활물질.

청구항 9

제1 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 M이 Co, Ni, 및 Mn를 모두 포함하는 복합양극활물질.

청구항 10

하기 화학식 2의 리튬 금속 산화물을 포함하며,

산소(O) 대 황(S)의 몰비가 $O:S=2-\beta:\beta$, $0<\beta<0.1$ 을 만족하도록 상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있는 복합양극활물질:

<화학식 2>

$x'Li_2MnO_3 \cdot (1-x'-y')Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2 \cdot yLiMn_2O_4$

상기 화학식 2에서 $0.4<x'<0.6$ 이고, $0.01<y'<0.05$ 이고, $a+b+c=1$이다.

청구항 11

제1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 따른 복합양극활물질을 포함하는 양극.

청구항 12

하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물을 포함하며, 상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있는 복합양극활물질을 포함하는 양극;

리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 음극활물질을 갖는 음극; 및

상기 양극과 상기 음극 사이를 채우는 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬이차전지:

<화학식 1>

$xLi_2MnO_3 \cdot (1-x-y)LiMO_2 \cdot yLiMn_2O_4$

상기 화학식 1에서 $0<x<0.6$이고, $0<y<0.1$이다.

청구항 13

제12 항에 있어서, $0.3<x<0.6$ 이고, $0.01<y<0.05$인 리튬이차전지.

청구항 14

제12 항에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물의 산소(O) 대 황(S)의 몰비가 $O:S=2-\beta:\beta$, $0<\beta<0.1$ 을 만족하는 리튬이차전지.

청구항 15

제12 항에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물이 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 리튬이차전지:

<화학식 2>

$x'Li_2MnO_3 \cdot (1-x'-y')Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2 \cdot yLiMn_2O_4$

상기 화학식 2에서 $0.4<x'<0.6$ 이고, $0.01<y'<0.05$ 이고, $a+b+c=1$이고,

산소(O) 대 황(S)의 몰비가 $O:S=2-\beta':\beta'$, $0<\beta'<0.1$ 을 만족하도록 상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있다.

청구항 16

제12 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 M이 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Re, Al, B, Ge, Ru, Sn, Ti, Nb, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속인 리튬이차전지.

청구항 17

제12 항에 있어서, 상기 화학식 1에서 M이 Co, Ni, 및 Mn를 모두 포함하는 리튬이차전지.

청구항 18

제12 항에 있어서, 상기 음극 활물질은 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, Si, SiOx($0 < x < 2$), Si-Y 합금(상기 Y는 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 조합), 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물 또는 소성된 코크스를 포함하는 리튬이차전지.

청구항 19

제12 항에 있어서, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_3C$, $Li(CF_3SO_2)_2N$,

$LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiBPh_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_xF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수이다), LiCl, LiI, LIBOB(리튬 비스옥살레이트 보레이트) 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 20

제12 항에 있어서, 상기 양극과 상기 음극 사이의 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연하는 분리막을 더 포함하는 리튬이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 복합양극활물질, 그 제조방법 및 이를 채용한 양극과 리튬이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 각종 기기의 소형화, 고성능화에 부합하기 위하여 리튬이차전지의 소형화, 경량화 외에 에너지 고밀도화가 중요해지고 있다. 즉, 고전압 및 고용량의 리튬이차전지가 중요해지고 있다. 상기 용도에 부합하는 리튬이차전지를 구현하기 위하여 고전압을 가지면서도 고율특성 및 수명특성이 우수한 양극활물질이 검토되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 일 측면은 고전압 하에서 고율특성 및 수명특성이 우수한 리튬이차전지용 복합양극활물질을 제공하는 것이다.

[0004] 다른 일 측면은 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.

[0005] 또 다른 일 측면은 상기 양극을 채용한 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 일 측면에 따라 하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물을 포함하며, 상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있는 복합양극활물질이 제공된다:

[0007] <화학식 1>

[0008] $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x-y)LiMO_2 \cdot yLiMn_2O_4$

[0009] 상기 화학식 1에서 $0<x<0.6$, $0<y<0.1$ 이다.

[0010] 이때 $0<y<0.05$일 수 있다. 또는 $0.3<x<0.6$ 이고, $0.01<y<0.05$일 수 있다.

[0011] 상기 리튬 금속 산화물의 산소(O) 대 황(S)의 몰비가 $O:S=2-\beta:\beta$, $0<\beta<0.1$ 을 만족할 수 있다.

[0012] 상기 도핑된 황(S)이 상기 리튬 금속 산화물의 상기 산소(O)의 자리를 차지할 수 있다.

[0013] 상기 화학식 1에서 M이 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Re, Al, B, Ge, Ru, Sn, Ti, Nb, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속일 수 있다.

[0014] 상기 화학식 1에서 M이 Co, Ni, 및 Mn를 모두 포함할 수 있다.

[0015] 일 구현예에 따라 하기 화학식 2의 리튬 금속 산화물을 포함하며, 산소(O) 대 황(S)의 몰비가 $O:S=2-\beta:\beta$, $0<\beta<0.1$ 을 만족하도록 상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있는 복합양극활물질이 제공된다.

[0016] <화학식 2>

[0017] $x'Li_2MnO_3 \cdot (1-x'-y')Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2 \cdot yLiMn_2O_4$

[0018] 상기 화학식 2에서 $0.4<x'<0.6$ 이고, $0.01<y'<0.05$ 이고, $a+b+c=1$이다.

[0019] 다른 일 측면에 따라 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극이 제공된다.

[0020] 다른 일 측면에 따라 상기 양극, 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 음극활물질을 갖는 음극 및 상기 양극과 상기

음극 사이를 채우는 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0021] 복합양극활물질이 층상구조 및 스피넬 구조를 포함하고 황(S)이 도핑됨으로써, 복합양극활물질을 포함하는 리튬이차전지의 고율 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 분해 사시도이다.

도 2는 비교예의 리튬이차전지의 첫번째 충전 및 방전의 그래프이다.

도 3은 실시예 1의 리튬이차전지의 첫번째 충전 및 방전의 그래프이다.

도 4는 실시예 2의 리튬이차전지의 첫번째 충전 및 방전의 그래프이다.

도 5는 실시예 3의 리튬이차전지의 첫번째 충전 및 방전의 그래프이다.

도 6은 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예의 리튬이차전지의 두번째 충방전에서의 방전용량비(%)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 복합양극활물질 및 이를 포함하는 양극과 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.

[0024] 일 구현예에 따른 복합양극활물질은 하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물을 포함하며, 하기 화학식 1의 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있다.

[0025] <화학식 1>

[0026] $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x-y)LiMO_2 \cdot yLiMn_2O_4$

[0027] M는 Mn, V, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Re, Al, B, Ge, Ru, Sn, Ti, Nb, Mo 및 Pt로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속으로서, 3가, 4가 5가 또는 6가의 양이온일 수 있다. M는 복수의 금속을 포함할 수 있고, 예를 들어 Co, Ni, 및 Mn을 모두 포함할 수 있다.

[0028] 상기 복합양극활물질은 Li_2MnO_3의 리튬 금속 산화물, $LiMO_2$의 리튬 금속 산화물 및 $LiMn_2O_4$의 리튬 금속 산화물을 포함한다. Li_2MnO_3의 리튬 금속 산화물과 $LiMO_2$의 리튬 금속 산화물은 층상 구조를 갖고, $LiMn_2O_4$ 는 스피넬 구조를 갖는다.

[0029] 상기 복합양극활물질은 층상구조의 Li_2MnO_3과 $LiMO_2$의 복합체에 스피넬구조의 $LiMn_2O_4$를 도입함으로써 충방전시 구조의 안정성을 높일 수 있다.

[0030] 층상구조의 $LiMO_2$ 리튬 전이금속 산화물은 이온결합성 결정구조를 형성함으로써 가장 조밀한 결정구조를 갖는다. 이온 반경이 가장 큰 산소 이온이 조밀한 층을 이루고, 이 산소 이온들 사이의 빈 공간에 리튬 이온과 전이금속 이온이 배열하여 충진밀도를 높인다. 이때 전이금속과 산소로 구성된 전이금속 산화물층과 리튬 이온을 둘러싸고 있는 산소 팔면체층이 서로 교대로 배열하고 있다. MO_2 층 내부는 강한 이온결합을 형성하며, MO_2 층과 MO_2 층 사이에는 쿨롱 반발력이 작용하기 때문이 리튬 이온은 삽입/탈리(intercalation/deintercalation)가 가능하며, 리튬 이온이 2차원 평면을 따라 확산하므로 이온전도도가 높다.

[0031] 그러나 충전과정에서 리튬이 빠져나가면서 MO_2 층의 산소원자들 간의 반발력에 의하여 c축 방향으로 결정이 팽창하거나 리튬이 완전히 빠져나가면 c축 방향으로 금격히 수축할 수 있고, 다양한 상의 변화가 초래될 수 있다.

[0032] 한편, Li_2MnO_3와 $LiMO_2$ 의 복합체는 차세대 고용량 양극활물질로서 주목받고 있는데, 초기 충전시 4.4V까지는 $LiMO_2$로부터 리튬의 탈리에 의하여 $uLi_2MnO_3 \cdot (1-u)MO_2$ 구조를 형성하고, 4.4V 이상에서는 Li_2O와 함께 $(u-\delta)Li_2MnO_3 \cdot \delta MnO_2 \cdot (1-u)MO_2$의 상이 형성된다. 즉, 4.4V이상에서는 Li_2MnO_3에서 리튬의 탈리와 동시에 산소의 발생에 의해 Li_2O가 형성되고, 또한 MnO_2 생성도 동반된다. 이들 과정을 반응식으로 아래와 같이 나타낼 수 있

다.

[0033] $Li_2MnO_3 \rightarrow uLi_2O + vMnO_2 + (1-u-v)Li_2MnO_3$

[0034] 상기 반응식에서 보여진 바와 같이 Li_2MnO_3 는 게스트-호스트 반응인 일반적인 층상(layered) $LiMO_2$와는 달리 초기 충전시 상전이 현상이 일어난다. 이때 충전의 종지(cut-off) 전압에 따라 잔류 Li_2MnO_3 양이 결정되기 때문에 고용량 사용을 위하여 종지 전압을 높일 경우 Li_2MnO_3 잔류량이 감소한다. 즉, 종지 전압을 높이면 구조를 안정화시키는 Li_2MnO_3 의 잔류량이 감소하여 복합체가 구조적으로 불안정해진다.

[0035] 상기 반응의 역반응인 방전반응은 아래와 같이 정성적으로 표현할 수 있다.

[0036] $Li + MnO_2 \rightarrow LiMnO_2$

[0037] 상기 초기 충방전 반응을 살펴보면 충전시 망간 1몰 당량에 대해 2몰 당량의 리튬이 탈리되었다가 방전시 1몰 당량의 리튬이 다시 돌아옴을 알 수 있다. 이러한 특성으로 인해 충방전 효율이 낮고 상전이로 인해 전지의 수명 특성이 나빠질 수 있다. 그러므로 고전압하에서도 안정한 구조를 가질 수 있는 양극활물질 복합체가 요구된다.

[0038] $LiMn_2O_4$는 입방정계(cubic system)의 스피넬(spinel) 구조를 갖는다. 층상 및 스피넬 양극활물질의 전이금속 이온들은 모두 팔면체자리를 차지한다. 층상구조에서는 하나의 MO_6 주위로 6개의 MO_6 들이 2차원적으로 배열된 반면, 스피넬 구조에서는 하나의 MO_6 주위로 6개의 MO_6 들이 3차원적으로 배열을 이루는데, 이는 전이금속 이온의 산화수의 차이에 기인한다. 스피넬 화합물 구조는 면을 공유하고 있는 팔면체들이 3차원적으로 연결되어 충방전 과정에서 리튬 이온의 이동 통로를 제공한다. $LiMn_2O_4$는 망간의 매장량이 풍부하여 가격이 낮고, 독성이 낮고, 리튬이 모두 환원되어도(즉, 충전 상태에서) MnO_2를 유지하여 발열이 거의 없으며, $LiMO_2$ 보다는 작지만 4V 영역에서 훌륭한 사이클 성능을 보여준다. 다만, 밀도가 낮고 온도에 따른 용량감소를 갖는다.

[0039] Li_2MnO_3와 $LiMO_2$ 의 층상 구조의 복합체에 스피넬 구조의 $LiMn_2O_4$ 를 도입함으로써 고전압 충전시 양극 구조의 안정성을 높여 수명특성과 전압 특성을 개선할 수 있다.

[0040] 화학식 1의 복합양극활물질에서 Li_2MnO_3 및 $LiMn_2O_4$의 몰비는 $0<x<0.6$이고 $0<y<0.1$이거나, 더욱 구체적으로 $0<x<0.6$이고 $0<y<0.05$ 이거나 $0.3<x<0.6$이고 $0.01<y<0.05$일 수 있다.

[0041] 한편, 상기 복합양극활물질에 황(S)이 도핑되어 산소(O)의 일부를 대체함으로써 산소 격자 구조를 안정화시킬 수 있다. 상기 리튬 금속 산화물의 황(S)의 함량은 산소(O) 대 황(S)의 몰비가 $O:S=2-\beta:\beta$, $0<\beta<0.1$ 을 만족하도록 포함될 수 있다. 황(S)의 함량이 $0<\beta<0.1$ 일때 산소 격자 구조를 안정화시킬 수 있다.

[0042] 구체적으로, 상기 복합양극활물질은 하기 화학식 2의 리튬 금속 산화물을 포함할 수 있으며, 이때 상기 리튬 금속 산화물에 황(S)이 도핑되어 있다.

[0043] <화학식 2>

[0044] $x'Li_2MnO_3 \cdot (1-x'-y')Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2 \cdot yLiMn_2O_4$

[0045] 상기 화학식 2에서 $0.4<x'<0.6$ 이고, $0.01<y'<0.05$ 이고, $a+b+c=1$이다.

[0046] 3성분계인 $Li[Ni_aCo_bMn_c]O_2$는 $LiNiO_2$의 고용량성, $LiMnO_2$ 에서 Mn의 열적 안정성 및 낮은 가격, $LiCoO_2$의 안정한 전기화학적 특성과 같은 장점들이 결합되어 우수한 전기화학적 성질을 나타낼 수 있다.

[0047] 예를 들어, 상기 복합양극활물질은 $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.425Li[Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}]O_2 \cdot 0.025LiMn_2O_4$, $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.4Li[Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}]O_2 \cdot 0.05LiMn_2O_4$, 또는 $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.35Li[Ni_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}]O_2 \cdot 0.01LiMn_2O_4$의 화합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 상기 복합양극활물질은 **평균 입경**이 10nm 내지 500㎛, 또는 20nm 내지 100㎛, 또는 1㎛ 내지 30㎛일 수 있다. 상기 평균입경에서 향상된 물성을 가지는 리튬이차전지가 제공될 수 있다.

[0049] 다른 일 구현예에 따른 리튬이차전지의 **양극**은 상술한 복합양극활물질을 포함한다.

[0050] 리튬이차전지의 양극을 예를 들어 아래와 같이 준비할 수 있다. 상술한 복합양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비한다. 상기 양극활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는 상기 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조할 수 있다.

[0051] 도전제로는 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 탄소나노튜브; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 또는 금속 튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0052] 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 전술한 고분자들의 혼합물, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으며, 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해기술 분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

[0053] 경우에 따라서는 양극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.

[0054] 상기 복합양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬이차전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 결합제 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[0055] 또 다른 구현예에 따른 리튬이차전지는 상기 복합양극활물질을 포함하는 양극을 채용한다. 상기 리튬이차전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

[0056] 먼저, 상술한 양극 제조방법에 따라 양극이 제조된다.

[0057] 다음으로, 음극이 다음과 같이 제조될 수 있다. 음극은 복합양극활물질 대신에 음극활물질을 사용하는 것을 제외하고는 양극과 동일한 방법으로 제조될 수 있다. 또한, 음극활물질 조성물에서 도전제, 결합제 및 용매는 양극의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0058] 예를 들어, 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하여 음극 극판을 제조할 수 있다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조할 수 있다.

[0059] 또한, 상기 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬이차전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0060] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님) 또는 Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0061] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.

[0062] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2, $SiO_x(0<x<2)$ 등일 수 있다.

[0063] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물 또는 소성된 코크스 등일 수 있다.

[0064] 상기 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다.

[0065] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 분리막이 준비된다. 상기 분리막은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것

이 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, 리튬이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 분리막이 사용되며, 리튬이온 폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 분리막이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막은 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0066] 고분자 수지, 충진제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물이 준비된다. 상기 분리막 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 분리막이 형성될 수 있다. 또는, 상기 분리막 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 분리막 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 분리막이 형성될 수 있다.

[0067] 상기 분리막 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0068] 다음으로 전해질이 준비된다.

[0069] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체전해질로 사용될 수 있은 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.

[0070] 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[0071] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 부틸렌카보네이트(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 메틸프로필카보네이트(MPC), 에틸프로필카보네이트(EPC), 메틸이소프로필카보네이트(MIC), 디프로필카보네이트(DPC), 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0072] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(단, x, y는 자연수), LiCl, LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0073] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬이차전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하면, 상기 리튬이차전지(100)는 양극(114), 음극(112) 및 분리막(113)을 포함한다. 양극(114), 음극(112) 및 분리막(113)은 앞에서 상술한 바와 같다. 양극(114), 음극(112) 및 분리막(113)이 와인딩되거나 접혀서 전지 용기(120)에 수용된다. 이어서 상기 전지 용기(120)에 유기전해액이 주입되고 봉입부재(140)로 밀봉되어 리튬이차전지(100)가 완성된다. 도 1에서는 원통형 전지의 구성을 도시한 도면을 제시하고 있으나, 본 구현예의 리튬이차전지가 이것에 한정되는 것은 아니며 각형이나 파우치형이 가능함은 물론이다.

[0074] 리튬이차전지는 사용하는 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있다. 리튬이차전지는 또한 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있고, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬이차전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0075] 상기 리튬이차전지는 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰과 같은 소형 전자기기 및 전기 자전거, 전동 공구 등에 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬이차전지는 수명특성 및 고율특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV), 하이브리드차량(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 차량에 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬이차전지는 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬이차전지는 태양열, 풍력, 조력 등의 대체 에너지 개발로 생산된 전기를 저장할 수 있는 전력저장용 시스템에 사용될 수 있다.

[0076] 또 다른 일구현예에 따른 복합양극활물질 제조방법은 예를 들어 공침법(coprecopitation method)을 이용할 수

있다. 공침법을 사용함으로써 균일한 조성을 얻을 수 있다. 또한, 공침법을 사용함으로써 복합양극활물질에 황(S)을 도핑할 수 있다. 이때 황(S)은 금속 황산화물 원료(MSO_4, metal sulfate)로부터 유래할 수 있다.

[0077] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 또한 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0078] **실시예 1**

[0079] (a) 복합양극활물질의 제조

[0080] 산소(O)의 0.01몰%를 황(S)이 치환한 $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.425Li_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2 \cdot 0.025LiMn_2O_4$ 분말을 공침법으로 합성하였다. 출발물질로서 황산니켈(nickel sulfate), 황산코발트(cobalt sulfate), 황산망간(manganese sulfate)를 사용하였다. 상기 화학식의 복합양극활물질이 얻어지도록 출발물질들을 화학양론적으로 혼합하였다. 상기 출발물질들을 전체 2M 농도로 증류수에 녹인 혼합용액에 킬레이트제로서 NH_4OH, 침전제로 NaOH를 투입하였다. 60℃에서 4시간 동안 반응시킨 후 침전된 황(S)이 도핑된 $(Li_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4})(OH)_2$ 전구체를 100℃에서 건조시키고, 탄산리튬(lithium carbonate)(Li_2CO_3)와 정량적인 비율로 혼합 후 열처리하여 황(S)이 도핑된 $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.425Li_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2 \cdot 0.025LiMn_2O_4$ 분말을 얻었다. 이때 열처리는 공기를 흘려주면서 900℃에서 10시간 동안 수행하였다.

[0081] (b) 양극의 제조

[0082] (a)에서 최종 합성된 복합양극활물질, 탄소도전제, 바인더를 90:5:5 무게비로 혼합하고 NMP를 상기 혼합 고형분(복합양극활물질+탄소도전재+바인더)과 함께 45:55(중량비)로 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 탄소도전제로서 카본블랙인 Denka Black®를 사용하였고, 바인더로서 PVDF(폴리비닐 디플루오라이드)를 사용하였다. 알루미늄 포일 위에 제조된 슬러리를 후막으로 코팅한 후 건조시켜 양극 극판을 만들었다. 제작된 양극 극판을 다시 건조시켜 잔류되어 있는 용매와 수분을 완전히 제거하였다.

[0083] (c) 리튬이차전지의 제조

[0084] 충방전 실험을 실시하기 위하여 전기화학셀(리튬이차전지)을 제조하였다. 상대 전극(counter electrode)으로는 리튬 포일을 사용하였으며, 전해질로는 FEC/DMC=35/65 부피비의 혼합 용매에 1.3M $LiPF_6$이 용해되어 있는 용액을 이용하였다.

[0085] **실시예 2**

[0086] 실시예 1의 (a)의 출발물질들의 화학양론을 산소(O)의 0.01몰%를 황(S)이 치환한 $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.4Li_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2 \cdot 0.05LiMn_2O_4$ 분말을 합성하도록 변경한 것을 제외하고 실시예 1에서 기술한 방법을 사용하여 복합양극활물질, 양극 및 리튬이차전지를 제조하였다.

[0087] **실시예 3**

[0088] 실시예 1의 (a)의 출발물질들의 화학양론을 산소(O)의 0.01몰%를 황(S)이 치환한 $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.35Li_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2 \cdot 0.1LiMn_2O_4$ 분말을 합성하도록 변경한 것을 제외하고 실시예 1에서 기술한 방법을 사용하여 복합양극활물질, 양극 및 리튬이차전지를 제조하였다.

[0089] **비교예 1**

[0090] 실시예 1의 (a)의 출발물질들의 화학양론을 산소(O)의 0.01몰%를 황(S)이 치환한 $0.55Li_2MnO_3 \cdot 0.45Li_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ 분말을 합성하도록 변경한 것을 제외하고 실시예 1에서 기술한 방법을 사용하여 복합양극활물질, 양극 및 리튬이차전지를 제조하였다.

[0091] **충방전 특성 평가**

[0092] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 리튬이차전지에 대하여 25℃ 상온에서 첫번째 충방전, 두번째 충방전 및 사이클 충방전을 실시하였다.

[0093] (a) 첫번째 충방전

[0094] 비교예 및 실시예 1 내지 실시예3의 리튬이차전지를 각각 4.7V까지 0.1C의 정전류로 충전 후 2.5V까지 0.1C의 정전류로 방전시켰다. 도 2 내지 도 5는 각각 비교예 및 실시예 1 내지 실시예3의 전지의 첫번째 충전 및 방전의 그래프이다. 도 2 내지 도 5의 그래프를 참조하면, 충전 곡선에서 4.5V의 플랫한 부분은 Li_2MnO_3 상의 활성화를 나타낸다. 한편, 도 5의 그래프의 실시예 3의 방전 곡선에서 2.7V 근방의 오목한 부분은 $LiMn_2O_4$의 스피넬상의 존재를 나타낸다. 도 3 및 도 4의 그래프에서 $LiMn_2O_4$의 스피넬상이 명확히 나타나지 않으나, 실시예 1 및 실시예 2의 전지에도 스피넬상이 존재한다.

[0095] (b) 두번째 충방전

[0096] 첫번째 충방전을 거친 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 제1 세트의 전지에 대하여 4.6V까지 0.5C의 정전류로 충전하고 이어서 0.05C 전류까지 4.6V의 정전압으로 충전하였다. 그 후 2.5V까지 0.2C의 정전류로 방전하였다. 첫번째 충방전을 거친 다른 제2 세트의 전지에 대하여 4.6V까지 0.5C의 정전류로 충전하고 이어서 0.05C 전류까지 4.6V의 정전압으로 충전하였다. 그 후 2.5V까지 1C의 정전류로 방전하였다. 첫번째 충방전을 거친 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 제3 세트의 전지에 대하여 4.6V까지 0.5C의 정전류로 충전하고 이어서 0.05C 전류까지 4.6V의 정전압으로 충전하였다. 그 후 2.5V까지 2C의 정전류로 방전하였다.

[0097] (c) 사이클 충방전

[0098] 첫번째 충방전과 두번째 충방전(제2 세트)을 거친 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 리튬이차전지에 대하여 4.6V까지 1C의 정전류로 충전 후 2.5V까지 1C의 정전류로 방전하였다. 이러한 충방전을 50회 반복하였다.

[0099] 표 1에 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 전지의 첫번째 충방전에서의 충방전 용량 및 초기 충방전 효율을 나타내었다. 첫번째 충방전 효율은 하기의 수학식 1과 같이 얻어진다.

[0100] <수학식 1>

[0101] 첫번째 충방전 효율(%) = [첫번째 충방전에서의 방전용량]/[첫번째 충방전에서의 충전용량]×100

[0102] 표 1을 참조하면, $LiMn_2O_4$ 스피넬상의 몰비가 2.5%인 실시예 1의 첫번째 충방전 효율이 가장 높고, $LiMn_2O_4$ 스피넬상의 몰비가 10%인 실시예 3의 첫번째 충방전 효율이 가장 낮은 것을 알 수 있다.

표 1

[0103]

	0.1C 충전 (mAh/g)	0.1C방전 (mAh/g)	첫번째 충방전 효율(%)
비교예	345	277	80.2%
실시예1	341	276	81.0%
실시예2	330	265	80.3%
실시예3	267	204	76.4%

[0104] 표 2 및 도 6에서 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1의 리튬이차전지의 두번째 충방전에서 2C의 정전류로 방전하였을 때의 방전용량을 0.2C의 정전류로 방전하였을 때의 방전용량으로 나눈 방전용량비(%)를 비교하였다. 이 비는 저속방전과 비교하여 고속방전에서 전지의 에너지를 얼마나 뽑아낼 수 있는지 여부, 이른바 고율 특성을 나타낸다. 표 2 및 도 6을 참조하면, 실시예들의 경우 실시예 3, 실시예 2, 실시예 1의 순서로, 즉, $LiMn_2O_4$ 스피넬상의 몰비가 높을 수록 방전용량비가 높아서 고율특성이 우수함을 알 수 있다.

표 2

[0105]

	0.2C 방전용량 (mAh/g)	2C 방전용량 (mAh/g)	2C 대 0.2C 방전용량비(%)
비교예	256	216	84.2%
실시예1	253	195	76.9%
실시예2	246	198	80.3%
실시예3	198	168	84.8%

[0106] 표 3에 사이클 충방전시 사이클 용량유지율 및 전압감소분을 나타내었다. 사이클 용량유지율은 하기 수학식 2과 같이 구한 값이고, 전압감소분은 하기 수학식 3과 같이 구한 값이다.

[0107] <수학식 2>

[0108] 사이클 용량유지율(%) =

[0109] [50번째 사이클에서의 방전용량]/[첫번째 사이클에서의 방전용량]×100

[0110] <수학식 3>

[0111] 전압감소분 = [사이클 1회 평균 방전전압]-[사이클 50회 평균 방전전압]

[0112] 표 3을 참조하면, 실시예들의 경우 실시예 3, 실시예 2, 실시예 1의 순서로, 즉, $LiMn_2O_4$ 스피넬상의 몰비가 높을 수록 사이클 용량유지율이 높고, 전압감소분도 커짐을 알 수 있다. 또한, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3의 사이클 용량유지율이 모두 비교예의 사이클 용량유지율 보다 크므로, 실시예들의 리튬이차전지가 비교예의 리튬이차전지보다 수명특성이 우수함을 알 수 있다.

표 3

[0113]

	사이클 용량유지율 (%)	사이클 1회 평균 방전전압 (V)	사이클 50회 평균 방전전압 (V)	전압 감소분 (mV)
비교예	84.5	3.526	3.443	-83
실시예1	84.7	3.485	3.428	-57
실시예2	86.1	3.487	3.423	-64
실시예3	86.7	3.421	3.341	-80

부호의 설명

[0114] 100: 리튬 전지

112: 음극

113: 분리막

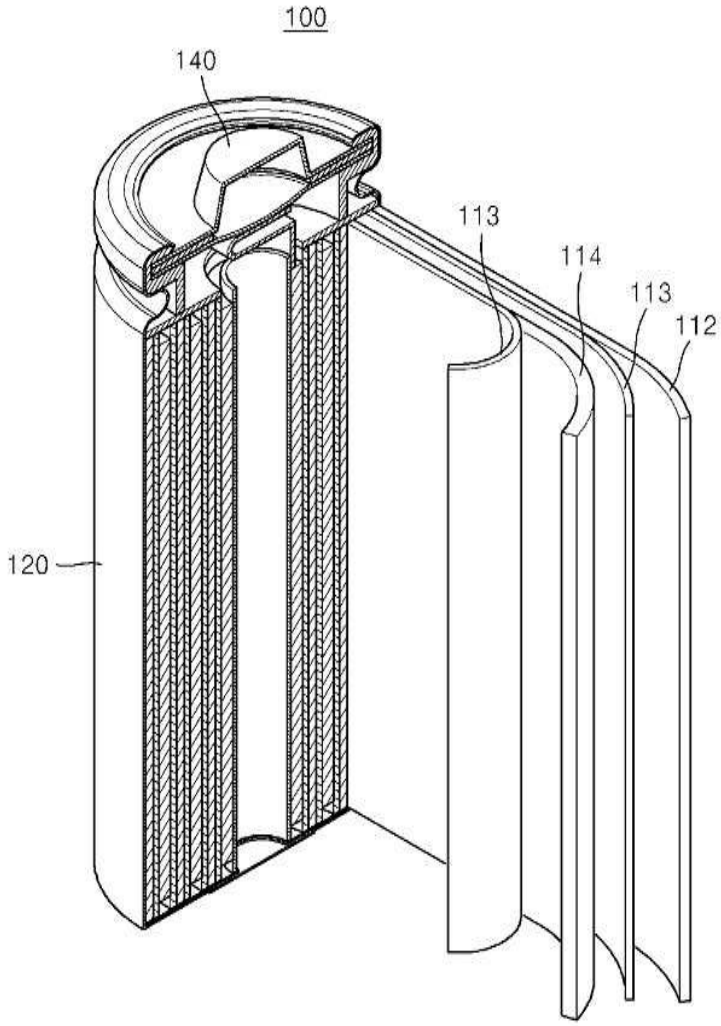
114: 양극

120: 전지 용기

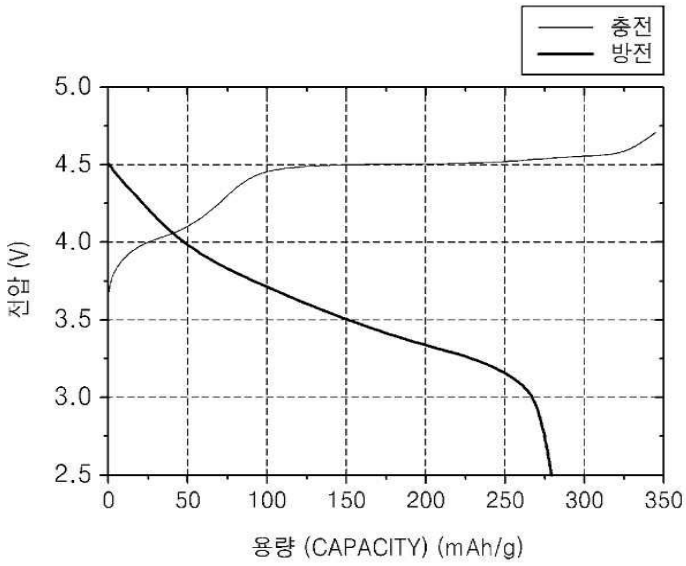
140: 봉입 부재

도면

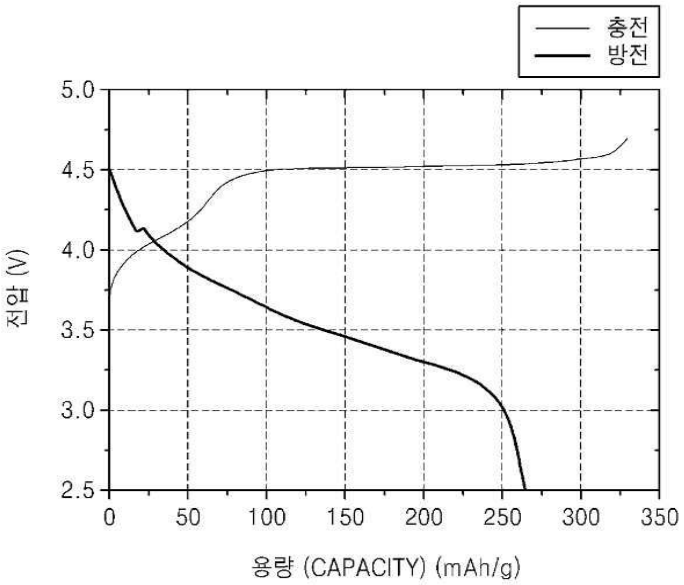
도면1



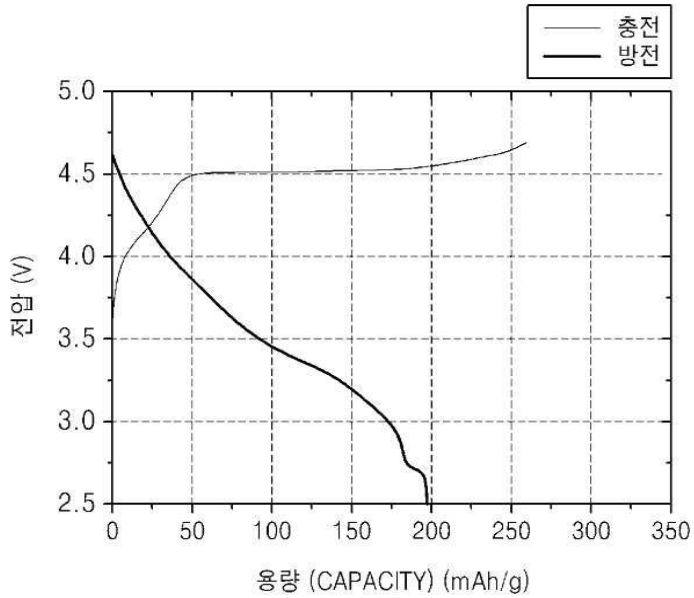
도면2


충전
방전
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
300
350
용량 (CAPACITY) (mAh/g)

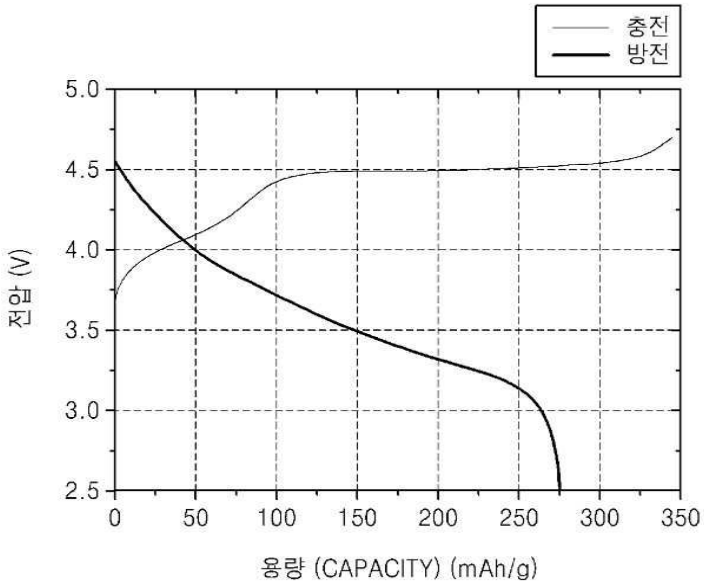
도면3


충전
방전
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
300
350
용량 (CAPACITY) (mAh/g)

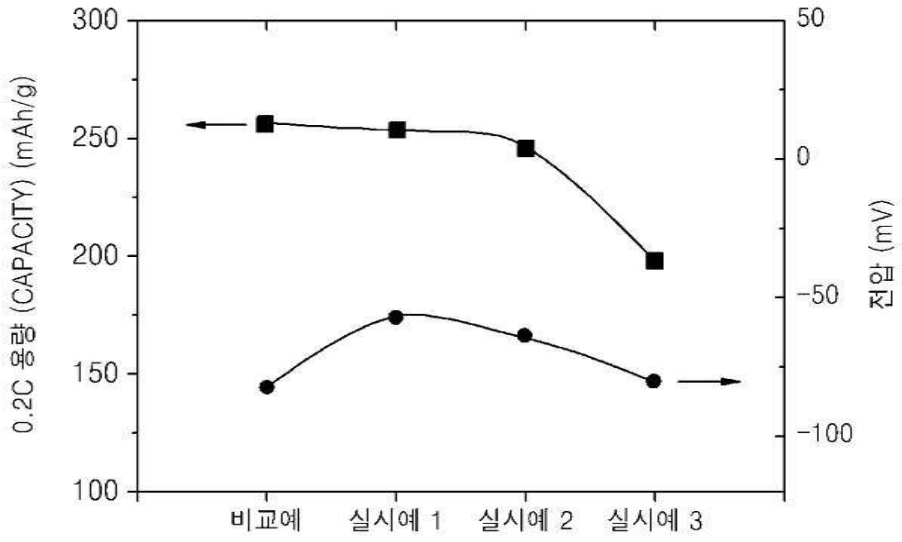
도면4


충전
방전
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
300
350
용량 (CAPACITY) (mAh/g)

도면5


충전
방전
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
전압 (V)
0
50
100
150
200
250
300
350
용량 (CAPACITY) (mAh/g)

도면6


300
250
200
150
100
0.2C 용량 (CAPACITY) (mAh/g)
50
0
-50
-100
전압 (mV)
비교예
실시예 1
실시예 2
실시예 3