



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0124429
(43) 공개일자 2016년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0054976
(22) 출원일자 2015년04월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
김성수
대전광역시 유성구 지족북로 60 한화꿈에그린아파트 2009동 3103호
김직수
충청북도 청주시 청원구 오창중앙로 64(대원칸타빌아파트) 503동 306호
(74) 대리인
특허법인 동천

전체 청구항 수 : 총 14 항

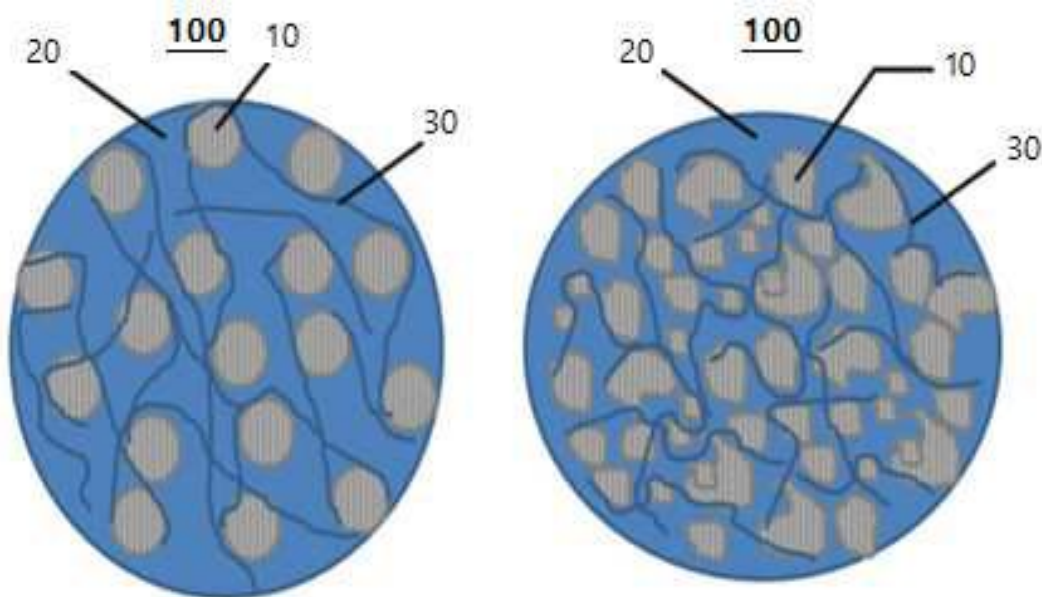
(54) 발명의 명칭 높은 에너지 밀도를 가지는 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬이온2차전지

(57) 요약

본 발명은, 높은 에너지 밀도를 가지는 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬이온2차전지에 관한 것이다. 본 발명은 하기의 화학식 1의 리튬금속산화물 및 탄소를 가지는 복합체를 포함하는 리튬이온2차전지용 음극 활물질로서, 상기 복합체는 매트릭스 탄소에 상기 리튬금속산화물 및 분산형 탄소, 또는 리튬금속산화물이 분산되어 있는 것

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



을 특징으로 한다.

< 화학식 1 >

$\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, $-0.05 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상임).

본 발명에 의하면, 본 발명에 의한 리튬이온2차전지용 음극활물질은 밀도가 높고 평균전압이 낮은 리튬금속산화물인 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, $-0.05 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상임)와 전도성과 중량당 용량이 우수한 탄소계 물질로 이루어진 복합체를 구현함으로써 부피당 에너지밀도가 높고 고온특성이 우수한 리튬이온2차전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 화학식 1의 리튬금속산화물 및 탄소를 가지는 복합체를 포함하는 리튬이온2차전지용 음극 활물질로서, 상기 복합체는 매트릭스 탄소에 상기 리튬금속산화물 및 분산형 탄소, 또는 리튬금속산화물이 분산되어 있는 리튬이온2차전지용 음극 활물질:

< 화학식 1 >

$Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ (여기서, $-0.05 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상임).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복합체 입자 내의 매트릭스 탄소와 리튬금속산화물의 격자 구조를 나타내는 면간거리 차이가 20% 이내로 정합(coherent)결합을 하고 있는 것을 특징으로 하는 리튬이온2차전지용 음극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 매트릭스 탄소는 결정질은 판상, 구형, 섬유형의 천연 흑연 및 인조 흑연 또는 비정질 탄소로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함하는 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 분산형 탄소는 카본 나노 튜브(CNT), 카본나노파이버(CNF)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함하는 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 M 은 V(바나듐)인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 복합체 중 금속산화물의 함량은 10 wt% 이상 85 wt% 이하인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 복합체의 평균입경(D50)은 2 μm 내지 20 μm 인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 복합체 내의 금속산화물의 입자 크기가 100 nm 내지 5 μm 이하인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서, 전극밀도(Electrode Density) 가 2.3 ~ 3.5 g/cc 인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서, 단위 중량당 용량(specific capacity)이 300 mAh/g 이상인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 11

제1항에 있어서, 단위 부피당 용량(specific capacity)이 850 mAh/cc 인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서, 탭 밀도(tap density)가 1.8 g/cc 이상인 리튬이온2차전지용 음극 활물질.

청구항 13

제1항의 음극 활물질을 포함하는 리튬이온2차전지용 음극.

청구항 14

제13항의 음극을 포함하는 리튬이온2차전지.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 리튬이온2차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이온2차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 부피당 에너지 밀도를 가지는 리튬금속산화물과 전도성이 우수한 탄소의 복합체로써 높은 에너지 밀도의 음극을 구현함과 동시에 높은 초기 충방전 효율과 낮은 평균전압의 특성을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이온2차전지용 음극활물질 및 이를 포함하는 리튬이온2차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원 뿐만아니라 전기자동차 및 에너지저장장치용의 중대형 전원으로서 각광받고 있는 리튬이온2차전지는 유기 전해액을 사용하여 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 보임으로써 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.
- [0003] 리튬이온2차전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$) 등과 같이 리튬이 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물을 주로 사용하였다.
- [0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 중 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 -0.2V 로 낮아, 이 음극 활물질을 사용한 전지는 3.6V 의 높은 방전 전압을 나타내어, 리튬이온2차전지의 에너지 밀도 면에서 이점을 제공하며 또한 뛰어난 가역성으로 리튬이온2차전지의 장수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다.
- [0005] 그러나 흑연 활물질은 충방전 초기 용량이 360mAh/g 이고, 극판 제조시 흑연의 밀도(이론 밀도 2.2g/cc , 실제 밀도 1.6g/cc)가 낮아 극판의 단위 부피당 용량이 570mAh/cc 로 부피당 에너지 밀도가 낮은 문제점이 있다. 높은 방전 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬워, 전지의 오동작 및 과충전 등에 의해 발화 혹은 폭발의 위험성이 있다.
- [0006] 낮은 에너지 밀도를 개선하기 위해 중량당 용량이 높은 금속산화물계 음극활물질인 Si, SiO_x , Sn 및 SnO_x 등이 제안되고 많은 연구가 진행되고 있으나, 초기 높은 용량에 비해 충전 시 리튬삽입에 의한 부피 팽창과 이에 따른 열화로 수명성능 및 열적 안정성의 저하를 해결하지 못하고 있다.
- [0007] 높은 밀도를 가지고 충방전 시의 부피팽창을 억제하면서도 낮은 방전전압과 표면의 안정성을 가지는 리튬금속산화물인 $\text{LVO}(\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2)$ 에 대한 비특허문헌 1에 따르면 LVO는 층상계 구조를 가지면 $1,000\text{mAh/cc}$ 를 상회하는 높은 부피당 에너지 밀도를 구현할 수 있으나, 초기 충전시의 구조적 문제로 비교적 낮은 효율을 나타내는 문제가 있다.
- [0008] 이러한 단점을 개선하기 위해 한국특허 출원번호 제 10-2007-0038346 및 제10-2007-0037984에서는 LVO에 Ni, Cr, Mn등의 이종금속을 습식법으로 도입하였고, 한국특허 등록번호 제10-1201752에서는 Mg를 이종금속 도핑 원소로 사용하고 전도성 탄소를 표면에 소량 코팅하여 초기 효율을 개선하였으나, 흑연과 비교하면 아직도 추가 개선이 필요하다.
- [0009] 한국특허 출원번호 제10-2007-0038347에서는 합성된 LVO에 탄소와 바인더를 유기용매에 분산시켜 분무건조함으로써 LVO표면에 탄소가 바인더에 의해 접착되어 있는 형태의 음극활물질을 제안하였다. 하지만 탄소의 첨가량이 작고, 합성에 사용된 LVO의 입자 크기가 커서 탄소와 LVO가 완전하게 입자 내에 고르게 분포된 복합체가 아니어

서, LVO와 탄소의 장점을 동시에 구현하기에는 부족하다.

[0010] 이에 본 발명자는 높은 부피당 밀도를 가지면서도 높은 초기 효율과 충방전 시 낮은 평균전압을 가지고 고온 특성이 우수한 리튬금속산화물과 높은 중량당 용량 및 전도성을 가지는 탄소를 하나의 입자 내에 균일하게 분포하도록 복합화함으로써 성능이 우수하면서도 높은 에너지 밀도를 가지는 새로운 형태의 음극 활물질 및 극판을 개발하였다. 또한 이를 전지에 적용함으로써 높은 에너지 밀도의 리튬이온2차전지를 확보하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2015-0052268호(2005.06.02)
(특허문헌 0002) 한국등록특허공보 제10-1155909호(2012.06.07)
(특허문헌 0003) 한국특허 출원번호 제 10-2007-0038346
(특허문헌 0004) 한국특허 출원번호 제10-2007-0037984
(특허문헌 0005) 한국등록특허공보 제10-1201752
(특허문헌 0006) 한국특허 출원번호 제10-2007-0038347

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) Materials Chemistry and Physics 116 (2009) 603-606

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 부피당 밀도가 높은 특징을 가지고 초기 효율은 높고 충방전 평균 전압이 낮아 높은 에너지 밀도를 가지면서도 고온 특성이 우수한 리튬이온 2차전지용 음극 활물질을 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 상기 음극 활물질을 포함함으로써 성능과 고온 특성이 우수한 고에너지밀도의 리튬이온2차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면은, 하기의 화학식 1의 리튬금속산화물 및 탄소를 가지는 복합체를 포함하는 리튬이온2차전지용 음극 활물질로서, 복합체는 매트릭스 탄소에 상기 리튬금속산화물 및 분산형 탄소, 또는 리튬금속산화물이 분산되어 있는 리튬이온2차전지용 음극 활물질일 수 있다.

[0016] < 화학식 1 >

[0017] $Li_{1+x}M_{1-x}O_2$ (여기서, $-0.05 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상임).

[0018] 복합체 입자 내의 매트릭스 탄소과 리튬금속산화물의 격자 구조를 나타내는 면간거리 차이가 20% 이내로 정합(coherent)결합을 하고 있을 수 있다.

[0019] 매트릭스 탄소는 결정질은 판상, 구형, 섬유형의 천연 흑연 및 인조 흑연 또는 비정질 탄소로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 분산형 탄소는 카본 나노 튜브(CNT), 카본나노파이버(CNF)로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 포함할 수

있다.

- [0021] M 은 V(바나듐)일 수 있다.
- [0022] 복합체 중 금속산화물의 함량은 10 wt% 이상 85 wt% 이하일 수 있다.
- [0023] 복합체의 평균입경(D50)은 2 μm 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0024] 복합체 내의 금속산화물의 입자 크기가 100 nm 내지 5 μm 이하일 수 있다.
- [0025] 전극밀도(Electrode Density)가 2.3 ~ 3.5 g/cc 일 수 있다.
- [0026] 단위 중량당 용량(specific capacity)이 300 mAh/g 이상일 수 있다.
- [0027] 단위 부피당 용량(specific capacity)이 850 mAh/cc 일 수 있다.
- [0028] 탭 밀도(tap density)가 1.8 g/cc 이상일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 다른 측면은, 앞 측면의 음극 활물질을 포함하는 리튬이온2차전지용 음극일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 측면은, 앞 측면의 음극을 포함하는 리튬이온2차전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0031] 본 발명에 의한 리튬이온2차전지용 음극활물질은 밀도가 높고 평균전압이 낮은 리튬금속산화물인 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ (여기서, $-0.05 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상임)와 전도성과 중량당 용량이 우수한 탄소계 물질로 이루어진 복합체를 구현함으로써 부피당 에너지밀도가 높고 고온특성이 우수한 리튬이온2차전지용 음극 활물질을 제공할 수 있다.
- [0032] 또한 상기 음극활물질을 사용함으로써 에너지밀도가 높으면서도 성능 및 고온 특성이 우수한 리튬이온2차전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명에 따른 음극 활물질의 구조에 대한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시형태들을 설명한다. 본 발명의 실시형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 본 발명의 실시형태는 해당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위해 과장될 수 있으며, 도면상의 동일한 부호로 표시되는 요소는 동일한 요소이다.
- [0035] 본 발명은 부피당 밀도가 높고 초기 효율이 높고 충방전 평균 전압이 낮고 고온 특성이 우수한 리튬이온2차전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬이온 2차전지에 관한 것이다.
- [0036] 도 1에는 본 발명이 제1 측면에 따른 음극 활물질 중 복합체의 구조를 모식적으로 나타내 그림이다. 본 측면은 리튬금속산화물과 탄소로 복합체(100)를 형성시킴으로써 리튬금속산화물(10) 및 탄소(20, 30)가 가지는 단점을 보완하고 장점을 부각시킨 것을 특징으로 하는 우수한 음극 활물질에 대한 것이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1의 리튬금속산화물(10) 및 탄소(20, 30)를 가지는 복합체(100)를 포함하는 리튬이온2차전지용 음극활물질일 수 있다. 상기 복합체를 “리튬금속산화물-탄소 복합체”라고 할 수도 있다.

- [0038] [화학식 1]
- [0039] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$,
- [0040] 여기서, $-0.05 \leq x \leq 0.3$ 이고, M은 V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0041] 리튬금속산화물(10)은, LiCoO_2 구조에서 Co를 Li과 다른 원소인 V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo로 치환함으로써 흑연과 유사한 정도의 방전 전위와 수명 특성을 나타내도록 한 것이다.
- [0042] 리튬금속산화물(10)로는 LV0(리튬바나듐산화물, $\text{Li}_{1+x}\text{V}_{1-x}\text{O}_2$)가 바람직하며(M=V), 그 중 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 가 더욱 바람직하다($x=0.1$). LV0의 구조에 리튬이 1몰 이상 삽입하는 경우 가역적 구조 변화가 관찰된다. LiVO 중 전이 금속(V) 일부를 Li으로 치환하여 Li이 풍부하고, 기타 전이금속(Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo)을 치환한 경우에 보다 가역적인 리튬의 탈리/삽입을 관찰할 수 있다.
- [0043] 즉, 헥사고밀 클로즈드 팩킹(hexagonal closed packing)을 하고 있는 산소 이온들 사이에 산소 이온의 옥타헤드랄사이트에 V 금속 이온(Li과 제3의 금속이 치환된)이 있고 Li 이온은 그 아래층의 역시 옥타헤드랄 사이트에 존재하며, 이것이 리튬의 삽입에 의해 Li_2NiO_2 구조가 되면 V 금속 이온층(Li과 제3의 금속이 치환된)이 존재하고 그 다음층에 산소 이온층이 존재하고 Li층이 복층을 이루며 자리하고 그 다음 층에 산소 층이 존재하며, 다음 층은 다시 V 금속 이온층(Li과 제3의 금속이 치환된)이 존재하는 구조로 바뀐다.
- [0044] 리튬바나듐산화물(10)은 단위 체적당 이론 에너지 밀도가 4.2 g/cc이고, 실제 극판 제조 시 3.0 g/cc이상의 극판밀도를 얻을 수 있으며, 단위중량당 용량을 300 mAh/g으로 하면 이론적으로는 단위 체적당 이론 용량은 1200 mAh/cc 이상이고, 실제 850 mAh/cc 이상의 에너지 밀도를 얻을 수 있으므로, 종래 음극 활물질인 흑연을 사용할 경우, 단위 체적당 이론 에너지 밀도 2.2 g/cc, 실제 에너지 밀도 1.6 g/cc, 360 mAh/g으로 단위 체적당 실제 용량 570 mAh/cc에 비하여 에너지 밀도를 약 2배 향상시킬 수 있다.
- [0045] 리튬바나듐산화물(10)은 유기 전해액과의 안전성도 탄소계 음극 활물질에 비하여 우수하다.
- [0046] 복합체(100) 중 리튬금속산화물(10)의 함량은 10 wt% 이상 85 wt% 이하일 수 있다. 함량이 10 wt% 보다 작은 경우에는 기존 흑연과 비교하여 부피당 에너지밀도 개선에 문제점이 있고, 함량이 85 wt% 보다 큰 경우에는 초기 효율 및 충방전 성능이 저하될 수 있는 문제점이 있다.
- [0047] 도 1을 참조하면, 탄소는 매트릭스 탄소(20) 내지는 매트릭스 탄소(20 및 분산형 탄소(30)로 이루어질 수 있다. 상기 복합체(100)는 매트릭스 탄소(20)에 리튬금속산화물(10) 또는 리튬금속산화물(10) 및 분산형 탄소(30)가 분산되어 있는 구조이다. 매트릭스 탄소(20)과 리튬금속산화물(10)의 격자 구조를 나타내는 면간거리 차이가 20% 이내로 정합(coherent)결합을 하고 있는 것을 특징으로 한다.
- [0048] 매트릭스 탄소(20)로는 비정질 탄소나 흑연을 사용할 수 있으며, 분산형 탄소(30)로는 탄소나노튜브(CNT)나 탄소나노파이버(CNF) 등을 사용할 수 있다. 매트릭스 탄소는 입자 하나를 지지해 주면서 리튬금속산화물(10)의 낮은 전기전도도를 보완하는 기능을 수행하고, 분산형 탄소(30)는 입자 내 전기전도도를 보다 향상시키는 기능을 수행할 수 있다.

- [0049] 탄소 소스는 소성 시 환원제로 작용한다. 탄소 소스로는 결정질 탄소, 비정질 탄소를 사용하거나 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크형, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연을 들 수 있고, 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스, 아세틸렌 블랙과 같은 카본블랙 등을 들 수 있다.
- [0050] 탄소 대신 흑연을 사용할 수 있다. 이러한 흑연으로는, 판상 흑연, 구상 흑연, 토상 흑연 및 섬유상 흑연을 사용하거나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 천연 흑연은 및 인조 흑연을 사용할 수도 있다.
- [0051] 또한 탄소나 흑연 대신 환원분위기 소성 후 탄화되는 화학종을 사용할 수 있다. 이러한 화학종으로는 수크로우스(Sucrose), 옥산산(Oxalic acid), 시트르산(citric acid), 아스코르브산(Ascorbic acid), 말레산(Maleic acid)등을 사용할 수 있다.
- [0052] 그리고 탄소, 흑연 및 소성 후 탄화되는 화학종을 동시에 사용할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따라, 리튬금속산화물(예: 리튬바나듐산화물)(10)과 탄소(20, 30)를 복합화하여 리튬금속산화물-탄소 복합체(100)를 음극 활물질로 사용하면 리튬이온2차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0054] 복합체(100)의 평균입경(D50)은 2 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 복합체의 평균입경이 5 μm 보다 작은 경우에는 밀도가 낮아져 부피당 에너지밀도가 감소하는 동시에 비표면적이 커서 고온성능이 저하되는 문제점이 있고, 20 μm 보다 큰 경우에는 초기 용량 및 효율이 감소하는 문제점이 있다.
- [0055] 복합체(100) 내의 금속산화물(10)의 입자의 평균입경(D50)은 100 nm 내지 5 μm 이하일 수 있다. 복합체(100) 내의 금속산화물(10)의 입자 크기가 100nm 이하인 경우에는 복합체의 에너지 밀도가 낮아지는 문제가 있으며, 5 μm 이상일 경우에는 복합체 입자간의 금속산화물(10)과 탄소의 균일성이 확보되기 어려우며 이에 따라 초기 효율 및 성능이 저하되는 문제점이 있다.
- [0056] 본 측면에 따르면, 전극밀도(Electrode Density)는 2.3 내지 3.5 g/cc 일 수 있다. 전극밀도가 2.3 g/cc 보다 작은 경우에는 부피당 에너지 밀도가 낮아지는 문제점이 있고, 3.5 g/cc 보다 큰 경우에는 전해액 함침이 잘 되지 않거나, 복합체 입자가 깨져 성능 저하를 야기하는 문제점이 있다.
- [0057] 본 측면에 따르면, 탭 밀도(Tap Density)는 1.8 g/cc 이상일 수 있다. 탭 밀도가 1.8 g/cc 보다 작은 경우에는 부피당 에너지 밀도의 저하와 복합체(100) 내의 리튬금속산화물(10)과 탄소(20, 30)간의 간극이 생겨 비표면적이 증가하고 전도도가 감소하여 성능 저하를 초래하는 문제점이 있다.
- [0058] 본 측면에 따르면, 비용량(Specific Capacity)은 300 mAh/g 이상일 수 있으며, 부피 용량은 850 mAh/cc 일 수 있다.
- [0059] 이하에서는, 화학식 1의 리튬금속산화물-탄소의 복합체(100)를 포함하는 음극 활물질을 제조하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0060] 먼저, 리튬 소스, 금속 원소 소스 및 탄소 소스를 준비한다.

- [0061] 리튬 소스로는 Li_2O , LiCl , LiOH , Li_2CO_3 및 CH_3COOLi 중에서 선택된 1 종 이상을 사용할 수 있다. 이중 경제성 관점에서 탄산 리튬(Li_2CO_3) 사용하는 것이 바람직하다.
- [0062] 금속 원소(V, Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Al, Mg, Ti 및 Mo 등)의 소스로는 각 원소의 산화물, 수산화물, 탄산염, 황산염 또는 옥살레이트염 등을 사용할 수 있다. 특히 바나듐 소스로는 바나듐 금속, VO , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 , VC_2O_4 및 NH_4VO_3 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. Mg 소스로는 MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , MgSO_4 , MgC_2O_4 등을 사용할 수 있다. Ti 소스로는 TiO_2 , $\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등을 사용할 수 있으며, Al 소스로는 $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ 등을 사용할 수 있다.
- [0063] 탄소 소스로는 결정질 탄소, 비정질 탄소를 사용하거나 이들을 조합하여 사용할 수 있다. 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크형, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연을 들 수 있고, 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드 카본(hard carbon), 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스, 아세틸렌 블랙과 같은 카본블랙 등을 들 수 있다.
- [0064] 탄소 대신 흑연을 사용할 수 있다. 이러한 흑연으로는, 판상 흑연, 토상 흑연, 구상 흑연 및 섬유상 흑연을 사용하거나 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0065] 그리고 탄소나 흑연 대신 환원분위기 소성 후 탄화되는 화학종을 사용할 수 있다. 이러한 화학종으로는 수크로우스(Sucrose), 옥산산(Oxalic acid), 시트르산(citric acid), 아스코르브산(Ascorbic acid), 말레산(Maleic acid) 등을 사용할 수 있다.
- [0066] 또한 탄소, 흑연 및 소성 후 탄화되는 화학종을 동시에 사용할 수 있다.
- [0067] 다음으로, 리튬금속산화물 소스와 탄소 소스를 혼합하여 복합체 전구체를 마련 할 수 있다. 리튬금속산화물 소스는 리튬금속산화물($\text{Li}_{1.1}\text{M}_{0.902}$)를 직접 사용하는 방법과 리튬금속산화물의 전구체를 사용하는 방법이 있다.
- [0068] 리튬금속산화물을 직접 사용하는 경우 리튬금속산화물 및 탄소 소스를 동시에 투입하고 하나의 입자 내에 리튬금속산화물과 탄소 소스가 균일하게 분포된 복합체를 제조하는 공정으로 할 수 있다. 복합체 전구체의 제조 방법은 건식 방법과 습식 방법으로 가능하다.
- [0069] 건식 방법은 헨셀 믹서, 프로췌어 믹서나 메카노퓨전(mechanofusion)등의 고속회전체를 이용하는 설비에 ball mill을 사용하여 5 μm 이하로 분쇄된 리튬금속산화물과 탄소 소스를 일정 중량비로 넣고 실시 할 수 있다.
- [0070] 습식 방법은 Beads mill을 사용하여 순수(DIW)에 리튬금속산화물과 탄소 소스를 분산제와 함께 투입하여 1 μm 이하로 분쇄 및 분산시킨 후 분무건조(spray drying)을 통해 복합체의 전구체를 제조할 수 있다. 이러한 습식 방법은 건식 방법에 비해 리튬금속산화물의 입자가 작고 입자 내 및 입자 간의 금속산화물과 탄소 소스와의 균일성이 우수하다. 탄소 소스는 순수(DIW)에 분산이 잘 되지 않아 분산제를 투입하여야 하며, 보다 더 분산을 잘 시키기 위해서 탄소 소스는 투입하기 전에 산처리 하는 것도 가능하다.
- [0071] 리튬금속산화물 전구체를 사용하는 경우 리튬 소스와 금속소스를 순수(DIW)에서 반응 시켜 리튬금속산화물 전구체(Li_3VO_4)용액을 합성할 수 있다. 이렇게 얻은 용액에 탄소 소스와 분산제를 투입하고 beads mill을 이용하여 탄소를 용액에 분산 시킨 후 분무건조기(spray dryer)를 이용하여 복합체 전구체를 얻을 수 있다.
- [0072] 복합체 전구체를 건식 또는 습식의 공정 그리고 리튬금속산화물을 직접 사용하거나 리튬금속산화물 전구체를 사용하는 방법으로 실시하는 것과 상관없이 리튬 소스, 금속 소스의 혼합 비율은 화학식 1로 표현되는 조성의 화합물이 얻어지도록 적절하게 조절할 수 있다.
- [0073] 다음으로, 상기 복합체 전구체를 소성할 수 있다.
- [0074] 소성 공정은 가스 로(furnace)를 사용하여 실시할 수 있다. 연속식이든 배치식이든 상관없으나, 대기의 영향을 피하기 위해 소성 중에 특정 기체를 충전 또는 순환시킬 수 있는 가스 로를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 소성 직전에 가스 로 내에 충전시키는 분위기 가스로는 He(헬륨), Ar(아르곤), N_2 (질소) 등의 불활성 가스를 사

용하거나, 또는 He(헬륨), Ar(아르곤), N₂(질소) 등의 불활성 기체와 H₂(수소), CO(일산화탄소), Ar/H₂, N₂/H₂ 혼합 기체 등의 환원성 기체의 혼합 기체를 사용할 수 있다. 불활성 기체와 환원성 기체의 비율은 약 100:0 내지 약 90:10일 수 있다. 불활성 기체와 환원성 기체의 비가 100:0이라는 것은 불활성 기체만을 사용하는 것을 의미한다. 불활성 기체와 환원성 기체의 비가 범위 내에 속하면, 공정성(경제성) 측면에서 유리하고, 안정한 결정상을 조성할 수 있다. 특히, 불활성 분위기 하에서 반응시키는 것이 보관면 및 안전면에서 우수하므로 환원성이 없는 불활성인 N₂ 기체를 사용하는 것이 바람직하다.

[0076] 소성은 700℃ 내지 1300℃ 에서 수행하는 바람직하며, 1000℃ 내지 1300℃ 에서 수행하는 것이 더 바람직하다. 소성 온도가 1300℃ 보다 높으면 Li의 비산(飛散)이 생기기 쉬워지므로 목적하는 결정 구조를 얻을 수 없고 불순물이 생기기 쉬워진다. 소성 온도가 700℃ 보다 낮으면 목적하지 않은 구조의 혼합 생성물이 형성되고, 목적하는 결정 구조를 갖는 단일 생성물을 얻을 수 없게 된다.

[0077] 소성은 1차로 소성을 종료시키는 1 단계 방법 및 2 단계로 나누어 소성하는 2 단계 방법을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 둘 중에 어느 소성 방법이든 적용 가능하다. 1 단계 소성 방법은 700℃ 내지 약 1300℃의 온도 범위에서, 바람직하게는 1000℃ 내지 1300℃의 온도에서 소성할 수 있다. 2 단계 소성 방법은 먼저 700℃ 내지 약 1300℃ 로 1차 소성한 후 냉각하고, 1000℃ 내지 1300℃ 로 2차 소성하는 방법이다. 2 단계 소성 방법은 1차 소성 후에 분쇄 공정을 더 포함할 수 있다.

[0078] 1 단계 소성 방법의 소성 온도 또는 2단계 소성 방법의 2단계 소성 온도는 바람직하게 700℃ 내지 1300℃의 범위 내일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 1000 내지 1200℃ 범위 내일 수 있다.

[0079] 소성 온도에서의 유지시간은 2 시간 내지 10 시간이 바람직하다. 다만, 2 단계로 소성하는 경우 1 단계 소성 온도는, 불순물의 생성 및 입자 성장에 영향을 미치는 것으로 여겨지는 원료로부터 탄산 기체 등의 제거 및 2 단계의 소성 후의 입자 직경과 입자의 균일성을 고려하여 700℃ 내지 1000℃ 의 범위인 것이 바람직하다.

[0080] 리튬금속산화물 전구체를 사용하는 습식 방법은 건식 방법의 리튬금속산화물을 1차적으로 소성하는 단계가 없고, 복합체 전구체 입자가 균일하기 때문에 1단계의 소성만 할 수 있으므로 경제적으로 유리하다.

[0081] 다음으로, 소성 후 수득된 생성물을 해체 및 분급함으로써 2 μm 내지 20 μm 범위의 평균 입경을 갖는 화학식 1로 표현되는 리튬금속금속산화물-탄소 복합체를 포함하는 리튬이온전지용 음극 활물질을 얻을 수 있다.

[0082] 본 발명의 다른 측면은, 앞 측면의 음극활물질을 포함하는 음극일 수 있다.

[0083] 본 측면의 음극은 앞 측면의 음극활물질과 도전제, 바인더를 혼합하여 음극 합제를 구리 등의 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.

[0084] 본 발명의 또 다른 측면은, 앞 측면의 음극을 포함하는 리튬이온2차전지일 수 있다. 리튬이온2차전지는 음극, 양극, 음극과 양극 사이에 개재된 세퍼레이터, 음극과 양극, 세퍼레이터에 함침된 전해질, 및 이들을 둘러싸 밀봉하는 케이스를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0085] 양극은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션 할 수 있는 양극 활물질을 포함한다. 이러한 양극 활물질로는 리튬(Li)금속 또는 하기의 화학식으로 표현되는 군에서 선택하여 사용할 수 있다.

[0086] [화학식 2] $Li_xMn_{1-y}M_yA_2$

[0087] [화학식 3] $Li_xMn_{1-y}M_yO_{2-z}X_z$

[0088] [화학식 4] $Li_xMn_2O_{4-z}X_z$

[0089] [화학식 5] $Li_xCo_{1-y}M_yA_2$

[0090] [화학식 6] $Li_xCo_{1-y}M_yO_{2-z}X_z$

- [0091] [화학식 7] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{A}_2$
- [0092] [화학식 8] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$
- [0093] [화학식 9] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{2-z}\text{X}_z$
- [0094] [화학식 10] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{A}_a$
- [0095] [화학식 11] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_a$
- [0096] [화학식 12] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{A}_a$
- [0097] [화학식 13] $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{2-a}\text{X}_a$
- [0098] 상기 식들에서, $0.90 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 2$ 이고, M는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소이며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원소이고, X는 F, S 또는 P이다.
- [0099] 양극은 양극 활물질과 도전재 및 바인더를 용매와 혼합하여 제조된 양극 합제를 집전체에 도포하여 제조할 수 있다.
- [0100] 도전재로는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0101] 바인더로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필렌셀룰로즈, 디아세틸렌셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0103] 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0104] 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기 용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 카보네이트로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있으며, 에스테르로는 γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용할 수 있으며, 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으며, 다만 이들에 한정되는 것은 아니다.
- [0105] 또한, 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [0106] 이외에도 비수성 유기 용매로 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더욱 포함할 수도 있다. 방향족 탄화수소계 유기 용매의 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있다.
- [0107] 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{CxF}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 사용할 수 있다. 이들은 유기 용매에 용해되며, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬이온2차전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진한다. 전해액에서 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 정도가 적당하다.

- [0108] 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막도 사용할 수 있다.
- [0109] 이하에서는 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다. 하지만 본 발명이 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0110] <실시예 1>
- [0111] $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 의 합성
- [0112] Li_2CO_3 와 V_2O_5 를 Li:V의 몰비가 1.1:0.9가 되도록 고상 혼합한 후, 1100°C , 6시간 동안 4% 수소를 함유하는 Ar/H_2 혼합 가스를 흘려주는 환원분위기 하에서 소성하여 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 를 제조하였다. 이렇게 제조된 LVO를 3mm Al_2O_3 ball을 이용하여 12시간 동안 분쇄(ball milling)하여 5 μm 이하의 LVO를 얻었다.
- [0113] 음극 복합체의 제조 (1)
- [0114] 판상형 흑연과 상기 준비된 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 를 중량비 1:2의 비율로 칭량하고 Mechanofusion (Hosogawa Micron사 P-150)을 이용하여 500rpm으로 5분간, 2500rpm으로 20분간 고속 혼합하여 리튬금속산화물과 탄소의 복합체를 위한 전구체를 얻었다. 제조된 전구체를 1100°C , 6시간 동안 질소(N_2) 분위기 하에서 소성하여 리튬금속산화물과 탄소의 복합체를 제조하였다.
- [0115] <실시예 2>
- [0116] 카본 나노 튜브를 황산에 침지한 후, 꺼내는 산처리를 실시하고, 산처리된 카본 나노 튜브를 에탄올에 넣어 카본 나노 튜브액을 제조하였다.
- [0117] 실시 예 1의 음극 복합체를 위한 전구체 제조에서 판상흑연과 분쇄된 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 의 1.0wt%가 되도록 나노 튜브를 첨가하는 것을 제외하고 실시 예 1과 동일하게 실시 하였다.
- [0118] <실시예 3>
- [0119] $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 의 합성
- [0120] Ball mill을 사용하여 분쇄하지 않는 것을 제외하고 실시예 1의 방법과 동일하게 실시하였다.
- [0121] 음극 복합체의 제조 (2)
- [0122] 판상형 흑연과 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 를 중량비 1:2의 비율과 전체중량의 1.5wt%의 분산제 그리고 고체의 중량비가 25wt%가 되도록 순수(DIW, deionized water)를 투입한 후 0.65mm Yt로 안정화된 ZrO_2 beads가 있는 Beads Mill(Netch, LabStar mini)을 사용하여 30분간 분쇄 및 분산하여 점도를 200~1000cp가 되도록 한 후 분무 건조기(동진기연, DJE003R)를 이용하여 건조 및 구형화 시켰다. 분무 건조를 위해 사용된 Atomizer는 2류체 분사노즐이며 투입온도는 250°C , 배출온도는 110°C 이다. 분무 건조된 전구체를 1100°C , 6시간 동안 질소(N_2) 분위기 하에서 소성하여 리튬금속산화물과 탄소의 복합체를 제조하였다.
- [0123] <실시예 4>
- [0124] 실시 예 3의 음극 복합체를 위한 전구체 제조에서 판상흑연과 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 의 1.0wt%가 되도록 나노 튜브를 첨가하

는 것을 제외하고 실시 예 3과 동일하게 실시 하였다.

[0125] <실시예 5>

[0126] $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 의 전구체 합성

[0127] 순수(DIW)에 고형분의 중량비가 25wt% 비율로 Li_2CO_3 와 V_2O_5 를 Li:V의 몰비가 1.1:0.9가 되도록 칭량하여 첨가한 후 맑은 용액이 될 때까지 5시간 동안 자석교반기를 사용하여 교반하여 LiVO_3 로 반응시켰다.

[0128] 음극 복합체의 제조 (3)

[0129] 상기 용액의 총 중량의 1.5wt%의 분산제(PVA)와 LiVO_3 의 50wt%로 환산되는 판상흑연을 첨가하고, 0.65mm Al2O3 beads가 있는 Beads Mill(Netch, LabStar mini)을 사용하여 20분간 분쇄 및 분산하여 점도를 200~1000cp가 되도록 한 후 분무 건조기(동진기연, DJE003R)를 이용하여 건조 및 구형화 시켰다. 분무 건조를 위해 사용된 Atomizer는 2류체 분사노즐이며 투입온도는 250℃, 배출온도는 110℃ 이다. 분무 건조된 전구체를 1100℃, 6시간 동안 4% 수소를 함유하는 Ar/H₂ 혼합 가스를 흘려주는 환원분위기 하에서 소성하여 리튬금속산화물과 탄소의 복합체를 제조하였다.

[0130] <실시예 6>

[0131] 실시 예 5의 음극 복합체를 위한 전구체 제조에서 판상흑연과 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 의 1.0wt%가 되도록 나노 튜브를 첨가하는 것을 제외하고 실시 예 5와 동일하게 실시 하였다.

[0132] <비교예 1>

[0133] Li_2CO_3 와 V_2O_5 를 Li:V의 몰비가 1.1:0.9가 되도록 고상 혼합한 후, 1100℃, 6시간 동안 4% 수소를 함유하는 Ar/H₂ 혼합 가스를 흘려주는 환원분위기 하에서 소성하여 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 를 제조하였다.

[0134] <비교예 2>

[0135] 판상흑연을 Mechanofusion(Hosogawa Micron사 P-150)을 이용하여 500rpm으로 5분간, 2500rpm으로 20분간 고속 혼합한 후, 1100℃, 6시간 동안 질소(N₂) 분위기 하에서 소성하여 흑연으로 이루어진 음극 활물질을 얻었다.

[0136] <비교예 3>

[0137] 비교예 1 및 비교예 2에서 합성된 $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ 과 흑연을 2:1의 중량비로 건식 혼합하였다. 리튬금속산화물과 흑연이 혼합된 음극 활물질을 얻었다.

[0138] <음극 활물질에 대한 물성 평가>

[0139] 상기 수득된 음극 활물질의 분체에 대해서, 이하의 측정 장치를 이용하여 물성을 측정하였다. 또, 하기 실시예 및 비교예에서 수득된 분체에 대해서도 각각의 분체의 물성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[0140] X선 회절장치(파나리티칼사에서 제조된 엑스퍼트(X'Pert) PRO-MRD PW3040/60)를 이용하여 하기의 측정 조건으로 측정한 후, c축 및 a축의 격자 상수를 산출하였다(45 kV, 40 mA (CuK α), 각도: 5 내지 110°, 스캔 속도: 0.104446°/s, 스텝 사이즈: 0.0083556°).

[0141] 입자 직경 및 입도 분포는 마이크로 트랙 MT-3000(니키소사에서 제조)으로 측정하였다

[0142] 탭밀도는 Tap Denser KYT-4000 (세이신 사에서 제조)을 이용하여 측정하였다.

[0143] 측정된 분체 물성을 표 1에 나타내었다.

표 1

예	탭 밀도 g/cc	D50 um	BET m ² /g	비고
실시예 1	2.01	14.1	0.99	
실시예 2	1.98	14.9	1.04	
실시예 3	1.89	14.4	1.21	
실시예 4	1.92	15	1.3	
실시예 5	1.87	14.1	1.27	
실시예 6	1.88	13.9	1.41	
비교예 1	2.11	12.33	0.11	0.11
비교예 2	1.01	16.1	2.45	2.45
비교예 3	1.73	—	1.11	

[0145] <음극 활물질에 대한 전기화학적 평가>

[0146] 실시예 1의 음극 활물질 80중량%, 전기 도전재로서 카본블랙 10중량%, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 10중량%를 N-메틸 피롤리돈에 용해하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 Cu 박에 도포하고, 건조시켰다. 건조시킨 시트를 편치로 뚫어내어 이를 이용하여 평가용 전극으로 제작하였다. 대극으로는 금속 리튬을 이용하였으며, Li 금속 포일에 구멍을 뚫어 그것을 대극으로 사용하였다.

[0147] 평가용 전극과 대극과의 사이에, 폴리프로필렌으로 제조된 세퍼레이터를 위치시켜, 전극 군을 구성하고, 이 전극 군을 CR2016 코인 형의 전지 용기에 넣었다. 그리고, 에틸렌 카보네이트(EC)과 에틸메틸 카보네이트(EMC)가 용량비 EC:EMC = 3:7로 혼합되어 있는 혼합 용매 중에, 1.15M의 LiPF₆을 용해시킨 전해액을 주입한 후 전지 용기의 입구를 밀봉하여, 실시예와 비교예의 음극 활물질 평가용 코인 형 전지를 제조하였다.

[0148] 비교예 1~3으로 수득된 음극 활물질에 대하여도 상기와 동일한 방식으로 음극 활물질 평가용 코인 형 전지를 제조하였다.

[0149] 실시예 1~6, 및 비교예 1~3의 음극 활물질을 이용하여 구성한 전지 각각에 대하여, 0.1C의 충전 전류에서 충전 중지 전압이 0.05V가 될 때까지 정전류 충전하고, 그 후 3시간 동안 정전압을 충전하였다. 그 후, 전압이 2.5V가 될 때까지 0.1C의 방전 전류로 방전하였으며, 그 결과를 표 2에 기재하였다.

표 2

	극판밀도 g/cc	충전용량 mAh/g	방전용량 mAh/g	효율 (%)	부피당 용량 mAh/cc
실시예 1	353.6	310.8	87.9	2.86	888.9
실시예 2	358.1	319.1	89.1	2.80	893.5
실시예 3	367.7	329.1	89.5	2.71	891.9
실시예 4	365.3	330.6	90.5	2.69	889.3
실시예 5	366.7	331.1	90.3	2.66	880.7
실시예 6	378.9	345.2	91.1	2.65	914.8
비교예 1	367.1	245.8	66.9	3.00	737.4
비교예 2	385.9	360.4	93.4	1.61	580.2
비교예 3	346.1	298.0	86.1	2.21	658.6

[0151] 본 발명에서 사용한 용어는 특정한 실시예를 설명하기 위한 것으로, 본 발명을 한정하고자 하는 것이 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하지 않는 한, 복수의 의미를 포함한다고 보아야 할 것이다. “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재한다

는 것을 의미하는 것이지, 이를 배제하기 위한 것이 아니다. 본 발명은 상술한 실시형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1

