

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0079138  
(43) 공개일자 2024년06월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0088240

(22) 출원일자 2023년07월07일

심사청구일자 2023년07월07일

(30) 우선권주장

1020220161529 2022년11월28일 대한민국(KR)

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

남관우

서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 113동 803-1호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)

김은지

서울특별시 광진구 뚝섬로35길 32, 306동 203호 (자양동, 자양우성3차아파트)

이정민

경기도 고양시 덕양구 중앙로558번길 57, 1820동 604호 (행신동, 햇빛마을18단지아파트)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

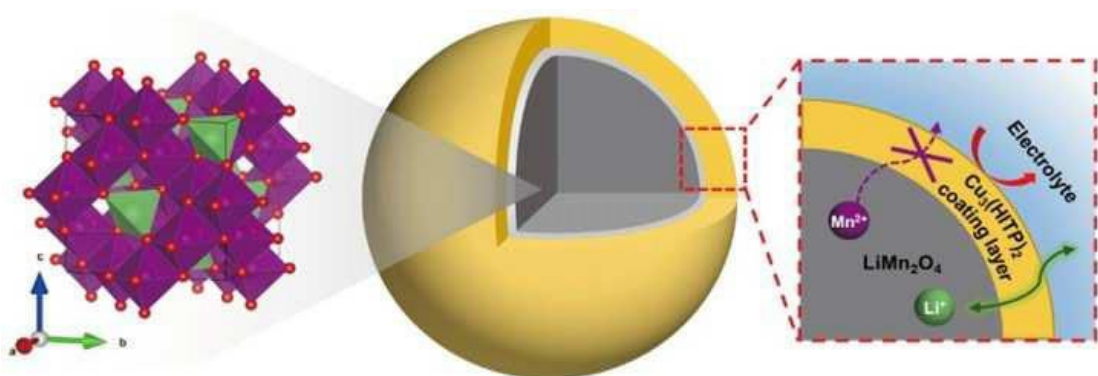
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 금속 유기 골격체로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드

## (57) 요약

본원은 금속 유기 골격체로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드에 관한 것이다.

## 대표도



(52) CPC특허분류

**H01M 4/366** (2022.01)

**H01M 4/505** (2013.01)

**H01M 4/624** (2013.01)

**H01M 2004/028** (2013.01)

**Y02E 60/10** (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1711189119              |
| 과제번호        | 2022R1C1C1007133        |
| 부처명         | 과학기술정보통신부               |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)           |
| 연구과제명       | 고성능 수계 아연이차전지 시스템 개발    |
| 기 여 율       | 1/1                     |
| 과제수행기관명     | 이화여자대학교                 |
| 연구기간        | 2023.03.01 ~ 2024.02.29 |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

Mn을 포함하는 양극 활물질; 및  
금속 유기 골격체를 포함하는 코팅층  
을 포함하는, 리튬 이차 전지용 캐소드로서,  
상기 금속 유기 골격체는  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 인 것인,  
리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체는 상기 리튬 이차 전지용 캐소드 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 내지 20 중량부인  
것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체는 상기 리튬 이차 전지용 캐소드 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부인  
것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체의 기공의 직경은 1 nm 내지 3 nm인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체는 길이 1  $\mu\text{m}$  미만의 막대형 구조인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,  
상기 금속 유기 골격체는 상기 양극 활물질의 Mn의 용해를 억제함으로써 상기 코팅층을 포함하지 않는 리튬 이  
차 전지용 캐소드와 비교하여 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 성능을 향상시키는 것인, 리튬 이차 전지용 캐소  
드.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 1$ ,  $x+y+z \leq 1$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  및  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 에서 선택되는 하나 이상인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

## 청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 양극 활물질은 스피넬(spinel) 구조인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드.

## 청구항 9

제 1 항에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드를 포함하는, 리튬 이차 전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본원은 금속 유기 골격체로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리(lithium ion battery; LIB)는 높은 에너지 밀도 및 에너지 효율로 인하여 현재 가장 널리 상용화된 배터리 시스템이며, 전자제품, 전기 자동차, 스마트 그리드 등에 사용되고 있다. LIB의 주요 구성 요소 중 양극재(cathode material)는 전지의 에너지 밀도 및 총 비용과 가장 밀접한 관련이 있으며, 현재 양극재 물질로서  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  등이 상용화되어 있으나, 더 넓은 분야에 적용하기 위해서는 안정성, 사이클 수명, 전력 성능 등의 개선이 필요하다. 또한, Ni 및 Co 원료 가격의 급등이 LIB의 잠재적 리스크로 고려되고 있으며, 이에 따라, Ni 및 Co와 비교하여 매장량이 훨씬 높은 Mn을 이용한 Mn계 양극재에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0003] 스피넬(spinel) 구조의 리튬 망간 산화물 캐소드 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 이하 'LMO'라 표기)는 낮은 비용, 높은 산화환원 전위, 우수한 안전성 및 낮은 독성을 가진 유망한 물질이다. LMO의 스피넬 구조는 종래의 상업적으로 사용되는 층상 산화물과 비교하여 높은 전하 상태에서 열역학적으로 매우 안정한 상을 가지고 있으며, 3차원 리튬 확산 채널을 제공하여 대규모 전기 자동차의 고속 충전 및 방전에 적합하다. 그러나, 특히 고온에서 LMO의 스피넬 구조의 구조적 불안정성으로 인하여 심각하게 용량이 저하된다. 최근 연구에 따르면, 전기화학적 사이클 동안 고전압에서 Mn의 용해 및 비가역적 상 변환, 및/또는 얇-텔러 왜곡(Jahn-Teller distortion)으로 인한 큰 부피 변화는 LMO의 안정성과 용량이 감소시킨다.

[0004] 이러한 문제를 해결하기 위한 일반적인 방식은 LMO의 표면을 코팅하여 전해질에 직접 노출되는 것을 방지하는 것으로서,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ , 탄소 등의 무기물 재료 및 불화물이 표면 코팅에 사용되고 있다. 그러나, 상기 두꺼운 코팅층은 전자 및 이온 저항을 증가시켜 전기화학적 성능을 저하시킨다. 따라서, 전기 전도도가 높으며, LMO에 얇게 코팅될 수 있는 코팅재에 대한 연구가 필요한 실정이다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Michael Ko et al., "Employing Conductive Metal-Organic Frameworks for Voltammetric Detection of Neurochemicals", J. Am. Chem. Soc. 2020, 142, 27, 11717-11733.

## 발명의 내용

## 해결하려는 과제

- [0006] 본원은 금속 유기 골격체로 코팅된 리튬 이차 전지용 캐소드를 제공하고자 한다.
- [0007] 그러나, 본원이 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

- [0008] 본원의 제 1 측면은, Mn을 포함하는 양극 활물질; 및 금속 유기 골격체를 포함하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차 전지용 캐소드로서, 상기 금속 유기 골격체는  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$  ( $\text{HITP}=2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene}$ )인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드를 제공한다.
- [0009] 본원의 제 2 측면은 제 1 측면에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드를 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

## 발명의 효과

- [0010] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드에 포함되는 CuHITP는 전기 전도도가 높은 다공성 구조로서, 충전 및 방전 중 전자 및 리튬 이온 이동을 촉진하여 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 속도 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0011] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드에 포함되는 CuHITP의 아미노기( $-\text{NH}$ )의 우수한 전이금속 포획 능력으로 인하여, 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 Mn 이온의 용해를 억제하여 순환성을 향상시킬 수 있다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드는 CuHITP의 구조적 안정성에 의하여 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 고온에 대한 내성을 크게 향상시킬 수 있다.
- [0013] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드에 포함되는 CuHITP는 종래의 양극 활물질(비제한적 예로서, LMO)의 표면 코팅재와 비교하여 얇게 코팅될 수 있는 것으로서, 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0014] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드에 포함되는 CuHITP는 균일한 막대형 구조가 적층된 형태로서, 이온 확산이 용이할 수 있다.
- [0015] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드는 금속 유기 골격체가 균일하게 코팅된 것으로서, 전해액과의 직접적인 접촉을 방지하여 수명을 향상시킬 수 있다.
- [0016] 본원의 구현예들에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드는 종래의 캐소드와 비교하여 약  $30^\circ\text{C}$  이상, 약  $40^\circ\text{C}$  이상, 또는 약  $50^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 우수한 순환성을 보일 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서,  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$  ( $\text{HITP}=2,3,6,7,10,11\text{-hexaiminotriphenylene}$ ) (이하, 'CuHITP'라 표기)로 코팅된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (이하, 'LMO'라 표기)를 나타내는 개략도이다.
- 도 2a 및 2b는, 본원의 일 실시예에 있어서, LIB 캐소드에 포함되는 MOF의 함량에 따른 첫번째 사이클의 방전 용량; 및 첫번째 사이클과 80 번째 사이클의 방전 용량 유지율을 나타내는 그래프이다.
- 도 3a 및 3b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 MOF 기공의 직경에 따른 출력 특성 및 수명 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, CuHITP의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction; PXRD) 분석 그래프이다.
- 도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, CuHITP 분말의 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscope; FE-SEM) 이미지이다 (스케일바 =  $500\text{ nm}$ ).
- 도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP로 코팅된 LMO (이하, 'CuHITP-LMO'라 표기)의 PXRD 분석 그래프이다 (스케일바 =  $1\text{ }\mu\text{m}$ ).

- 도 7a 및 7b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 FE-SEM 이미지이다.
- 도 8a 및 8b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 주사 전자 현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지이다 (스케일바 = 1  $\mu\text{m}$ ).
- 도 9a는, 본원의 일 실시예에 있어서, CuHITP-LMO의 초보정 에너지 필터링 투과전자현미경(ultra corrected energy filtering transmission electron microscopy; UC-EF-TEM) 이미지이며, 도 9b 및 9c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 상기 도 9a에 주황색 점선으로 표시된 사각형 영역의 고해상도 이미지 및 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform; FFT) 패턴 이미지이다.
- 도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, CuHITP-LMO의 주사전자현미경(scanning electron spectroscopy; SEM) 이미지이다.
- 도 11a는, 본원의 일 실시예에 있어서, CuHITP-LMO의 TEM-EDX(energy dispersive X-ray) 매핑 이미지이며, 도 11b 내지 11e는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Mn, O, N, 및 Cu 원자의 TEM-EDX 매핑 이미지이다.
- 도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier-transform infrared spectroscopy; FT-IR) 스펙트럼 그래프이다.
- 도 13a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 LMO의 전체 조사 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 스펙트럼이며, 도 13b 내지 13d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Li 1s, O 1s, 및 C 1s의 내로우 스캔(narrow scan) XPS 스펙트럼이다.
- 도 14a는, 본원의 일 실시예에 있어서, CuHITP-LMO의 전체 조사 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS) 스펙트럼이며, 도 14b 내지 14d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, Li 1s, O 1s, 및 C 1s의 내로우 스캔(narrow scan) XPS 스펙트럼이다.
- 도 15a 및 15b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 CuHITP-LMO의 Cu 2p XPS 스펙트럼, 및 N 1s의 내로우 스캔 XPS 스펙트럼이다.
- 도 16a 및 16b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100  $\text{mA g}^{-1}$ 의 전류밀도 하에서, 각각, 30℃ 및 50℃에서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 첫번째 및 100 번째 사이클에 대한 전압 프로파일이다.
- 도 17a 및 17b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100  $\text{mA g}^{-1}$ 의 전류밀도 하에서, 각각, 30℃ 및 50℃에서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 방전 용량 및 쿨롱 효율(coulombic efficiency)이다.
- 도 18은, 본원의 일 실시예에 있어서, 3.4 V 내지 4.5 V의 전압 범위 내에서 0.5  $\text{mV s}^{-1}$ 의 스캔 속도로 첫번째, 5 번째, 10 번째, 15 번째, 20 번째 및 25 번째 사이클에서 수행된, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO에 대한 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry; CV) 그래프이다.
- 도 19는, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO 전극의 정전류 간헐적 적정 기술(galvanostatic intermittent titration technique; GITT) 곡선; 및 Li 이온 확산 계수( $D_{\text{Li}^+}$ )이다.
- 도 20은, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO 전극의 0.5 C (50  $\text{mA g}^{-1}$ ) 내지 10 C (1,000  $\text{mA g}^{-1}$ )의 다양한 C-속도에서 35 번째 사이클까지 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 21a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 (pristine) LMO 및 순수 CuHITP-LMO 전극의 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 프로파일이며, 도 21b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 100 번째 사이클의 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO 전극의 EIS 프로파일이다.
- 도 22a는, 본원의 일 실시예에 있어서, 순수 LMO, 순수 CuHITP-LMO, 100 번째 사이클의 아무 처리하지 않은 LMO, 및 100 번째 사이클의 CuHITP-LMO 전극의 XRD 그래프이며, 도 22b 및 22c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각 (111) 피크 및 (311) 피크의 확대 그래프이다.
- 도 23a 내지 23d는, 본원의 일 실시예에 있어서, 각각, 순수 LMO, 순수 CuHITP-LMO, 100 번째 사이클의 아무 처리하지 않은 LMO, 및 100 번째 사이클의 CuHITP-LMO 전극의 Mn 2p의 내로우 스캔 XPS 스펙트럼이다.
- 도 24는, 본원의 일 실시예에 있어서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO 전극의 유도 결합 플라즈마 질량

분석법(inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS) 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0022] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0023] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0024] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0025] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0027] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0029] 본원의 제 1 측면은, Mn을 포함하는 양극 활물질; 및 금속 유기 골격체를 포함하는 코팅층을 포함하는, 리튬 이차 전지용 캐소드로서, 상기 금속 유기 골격체는  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 인 것인, 리튬 이차 전지용 캐소드를 제공한다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 전기 전도도가 높은 다공성 구조인 것일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 리튬 이차 전지용 캐소드 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 내지 약 20 중량부인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 리튬 이차 전지용 캐소드 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 내지 약 20 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 18 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 16 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 14 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 12 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 10 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 8 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 6 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 4 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 2 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 1 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 0.7 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 0.3 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 0.1 중량부, 0 중량부 초과 내지 약 0.05 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 18 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 16 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 14 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 12 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 0.7 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 0.3 중량부, 약 0.05 중량부 내지 약 0.1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 18 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 16 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 14 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 12 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 0.7 중량부, 약 0.1 중량부 내지 약 0.3 중량부, 약 0.3 중량부 내지

약 20 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 18 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 16 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 14 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 12 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 1 중량부, 약 0.3 중량부 내지 약 0.7 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 20 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 18 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 16 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 14 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 12 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 10 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 8 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 6 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 4 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 2 중량부, 약 0.7 중량부 내지 약 1 중량부, 약 1 중량부 내지 약 20 중량부, 약 1 중량부 내지 약 18 중량부, 약 1 중량부 내지 약 16 중량부, 약 1 중량부 내지 약 14 중량부, 약 1 중량부 내지 약 12 중량부, 약 1 중량부 내지 약 10 중량부, 약 1 중량부 내지 약 8 중량부, 약 1 중량부 내지 약 6 중량부, 약 1 중량부 내지 약 4 중량부, 약 1 중량부 내지 약 2 중량부, 약 2 중량부 내지 약 20 중량부, 약 2 중량부 내지 약 18 중량부, 약 2 중량부 내지 약 16 중량부, 약 2 중량부 내지 약 14 중량부, 약 2 중량부 내지 약 12 중량부, 약 2 중량부 내지 약 10 중량부, 약 2 중량부 내지 약 8 중량부, 약 2 중량부 내지 약 6 중량부, 약 2 중량부 내지 약 4 중량부, 약 4 중량부 내지 약 20 중량부, 약 4 중량부 내지 약 18 중량부, 약 4 중량부 내지 약 16 중량부, 약 4 중량부 내지 약 14 중량부, 약 4 중량부 내지 약 12 중량부, 약 4 중량부 내지 약 10 중량부, 약 4 중량부 내지 약 8 중량부, 약 4 중량부 내지 약 6 중량부, 약 6 중량부 내지 약 20 중량부, 약 6 중량부 내지 약 18 중량부, 약 6 중량부 내지 약 16 중량부, 약 6 중량부 내지 약 14 중량부, 약 6 중량부 내지 약 12 중량부, 약 6 중량부 내지 약 10 중량부, 약 6 중량부 내지 약 8 중량부, 약 8 중량부 내지 약 20 중량부, 약 8 중량부 내지 약 18 중량부, 약 8 중량부 내지 약 16 중량부, 약 8 중량부 내지 약 14 중량부, 약 8 중량부 내지 약 12 중량부, 또는 약 8 중량부 내지 약 10 중량부인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 리튬 이차 전지용 캐소드 100 중량부에 대하여 약 0.1 중량부 내지 약 10 중량부인 것이 가장 바람직할 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 리튬 이차 전지용 캐소드 100 중량부에 대하여 약 0.5 중량부인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체의 기공의 직경은 약 1 nm 내지 약 3 nm인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체의 기공의 직경은 약 1 nm 내지 약 3 nm, 약 1 nm 내지 약 2.5 nm, 약 1 nm 내지 약 2 nm, 약 1 nm 내지 약 1.5 nm, 약 1.5 nm 내지 약 3 nm, 약 1.5 nm 내지 약 2.5 nm, 약 1.5 nm 내지 약 2 nm, 약 2 nm 내지 약 3 nm, 약 2 nm 내지 약 2.5 nm, 또는 약 2.5 nm 내지 약 3 nm인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체의 기공의 직경은 약 2 nm인 것이 가장 바람직할 수 있다.

[0033] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 길이 약 1  $\mu\text{m}$  미만, 약 0.8  $\mu\text{m}$  미만, 약 0.6  $\mu\text{m}$  미만, 약 0.4  $\mu\text{m}$  미만, 또는 약 0.2  $\mu\text{m}$  미만의 막대형 구조인 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 균일한 막대형 구조가 적층된 형태인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 구조적 형태로 인하여 이온 확산이 용이한 것일 수 있다.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 구조적 안정성 및 수명을 향상시키는 것일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 양극 활물질과 전해질의 직접적인 접촉을 방지하는 것일 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 유기 골격체는 상기 양극 활물질에 포함되는 Mn의 용해를 억제함으로써 상기 코팅층을 포함하지 않는 리튬 이차 전지용 캐소드와 비교하여 상기 리튬 이차 전지용 캐소드의 성능을 향상시키는 것일 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 상기 양극 활물질은  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$  ( $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 < z \leq 1$ ,  $x+y+z \leq 1$ ),  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  및  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 및  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 에서 선택되는 하나 이상인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 인 것일 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 스핀넬(spinel) 구조인 것일 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지용 캐소드는 약 20℃ 이상, 약 30℃ 이상, 약 40℃ 이상, 또는 약 50℃ 이상의 온도에서도 우수한 성능을 보일 수 있다.

[0041] 본원의 제 2 측면은 제 1 측면에 따른 리튬 이차 전지용 캐소드를 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0042] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0044] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0046] [실시예]

[0047] <금속 유기 골격체(metal organic framework; MOF)의 조건 설정>

[0048] 도 1을 참조하면, 리튬 이온 배터리(lithium ion battery; LIB)의 캐소드의 표면을  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$  (HITP=2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene) 층으로 코팅하는 경우, 배터리 사이클링에서 Mn 용해 및 전해질과의 직접 접촉이 억제되며 배터리의 성능이 향상된다.

[0049] 1. MOF의 최적 함량 범위 설정

[0050] LIB 캐소드에 포함되는 MOF의 최적 함량 범위를 분석하기 위하여, 50℃에서 MOF의 함량 범위를 각각 0 wt%, 0.1 wt%, 0.5 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 10 wt%, 및 20 wt%로 하여 첫번째 사이클의 방전용량 및 첫번째 사이클과 80 번째 사이클의 방전 용량 유지율을 분석하였으며, 이를 도 2a, 2b 및 하기 표 1로서 나타내었다:

표 1

|         | 캐소드에 대한 MOF의 함량 (wt%) | 첫번째 사이클의 방전 용량 (mAh/g) | 첫번째 사이클과 80 번째 사이클의 방전 용량 유지율 (%) |
|---------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| 비교예 1-1 | 0                     | 75.7                   | 20                                |
| 실시예 1-1 | 0.1                   | 98.7                   | 80.5                              |
| 실시예 1-2 | 0.5                   | 101.8                  | 81.3                              |
| 실시예 1-3 | 3                     | 99.1                   | 76.8                              |
| 실시예 1-4 | 5                     | 93.2                   | 74                                |
| 실시예 1-5 | 10                    | 88.4                   | 69                                |
| 실시예 1-6 | 20                    | 76.1                   | 61                                |

[0052] 상기 표 1을 참조하면, MOF 코팅층을 포함하는 캐소드는 아무 처리하지 않은 캐소드와 비교하여 우수한 첫번째 사이클의 방전 용량을 나타내었으며, MOF의 함량이 0.5 wt%인 경우 가장 높은 초기 용량 및 가장 우수한 수명 특성을 나타내었다.

[0053] 2. MOF 기공의 최적 사이즈 범위 설정

[0054] MOF 기공의 직경(1 nm, 2 nm, 및 3 nm)에 따른 출력 특성 및 수명 특성을 분석하였다. MOF를 포함하지 않는 캐소드가 비교예로서 테스트되었으며 (비교예 2-1), 하기 실시예 2-1 내지 2-3에서, 상기 MOF는 캐소드에 대하여 모두 0.1 wt%의 함량으로 포함되었다. 0.5 C (50 mA/g) 및 10 C (1 A/g)의 방전 용량 유지율; 및 첫번째 사이클과 80 번째 사이클의 방전 용량 유지율을 도 3a, 3b, 및 하기 표 2로서 나타내었다 (출력 특성 테스트 및 수명 특성 테스트는 각각 50℃ 및 30℃에서 수행되었다):

표 2

|         | MOF 기공의 직경 (nm) | 0.5 C (50 mA/g) 및 10 C (1 A/g)의 방전 용량 유지율 (%) | 첫번째 사이클과 80 번째 사이클의 방전 용량 유지율 (%) |
|---------|-----------------|-----------------------------------------------|-----------------------------------|
| 비교예 2-1 | -               | 20.7                                          | 20                                |

|         |   |      |      |
|---------|---|------|------|
| 실시예 2-1 | 1 | 65   | 76.8 |
| 실시예 2-2 | 2 | 80.7 | 80.5 |
| 실시예 2-3 | 3 | 81   | 61   |

[0056] MOF 기공의 직경이 1 nm인 경우, 리튬 이온의 이동 속도가 감소되어 출력 특성은 저하되나, Mn 용출 억제 효과가 뛰어나므로 우수한 수명 특성을 나타낸다. 이와 반대로, MOF 기공의 직경이 3 nm인 경우, 출력 특성은 우수하나, 수명 특성은 낮은 값을 나타내었다. 상기 표 2를 참조하면, MOF의 기공의 직경이 2 nm인 경우 가장 우수한 출력 특성 및 수명 특성을 나타내었다.

[0057] <리튬 이차 전지용 캐소드 제조>

[0058] 1)  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$  제조

[0059] 황산구리(II) 5수화물( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich) 35 mg을 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide; DMA, Sigma-Aldrich) 15 mL에 용해하고 10 분 동안 초음파 처리하였다. 탈이온수 15 mL에 50 mg의 트리페닐렌-2,3,6,7,10,11-헥사아민 헥사히드로클로라이드(triphenylene-2,3,6,7,10,11-hexaamine hexahydrochloride; HATP  $\cdot 6\text{HCl}$ , ChemScene, USA)을 첨가하고 5 분 동안 초음파 처리하였다. 이후, 실온에서 20 mL의 NaOAc 수용액( $2 \text{ mol L}^{-1}$ )을 첨가한 후, 개방된 유리 바이알에서 교반하면서  $65^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 가열하였다. 이후 생성된 분말을 여과하고 다량의 탈이온수 및 메탄올로 세척한 후  $30^\circ\text{C}$ 의 진공오븐에서 건조하여 2 nm의 직경의 기공을 갖는 전도성  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ (HITP=2,3,6,7,10,11-hexaiminotriphenylene), (이하, 'CuHITP'라 표기)를 수득하였다.

[0060] 2)  $\text{Cu}_3(\text{HITP})_2$ 로 코팅된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  제조

[0061]  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO; Sigma-Aldrich) 1 g 및 상기 수득된 CuHITP 1 mg을 질소 분위기 하에서 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP, Sigma-Aldrich) 10 mL에 용해시키고,  $65^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 가열하였다. 실온으로 냉각한 후, 11  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터를 사용하여 CuHITP-LMO 입자를 여과하고  $70^\circ\text{C}$ 의 컨벡션 오븐(convection oven)에서 24 시간 동안 건조하였다. 건조 후, 분말을 수집하고 전자 전도도를 향상시키기 위하여 튜브 전기로(tube furnace)를 사용하여  $300^\circ\text{C}$ 에서 2 시간 동안 어닐링하였다.

[0062] 활성 물질, super P(LiBEST), 및 폴리(비닐리덴 플루오르화-코헥사플루오로프로필렌)[poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene); PVDF-HFP] 바인더를 7:2:1의 중량 비율로 혼합하여 제조한 슬러리를 NMP에 넣어 LMO 캐소드를 제조하였다. 그 후, 닥터 블레이드(doctor blade) 기법으로 상기 슬러리를 알루미늄 호일 위에 주조(casted)하고 진공 오븐에서  $80^\circ\text{C}$ 에서 하룻밤 동안 건조시켜, CuHITP 층으로 코팅된 LMO(CuHITP-LMO)를 수득하였다. 상기 CuHITP-LMO에 대한 상기 CuHITP의 함량은 0.1 wt%이며, 질량 로딩은  $7.5 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다.

[0063] <CuHITP 및 CuHITP-LMO의 형태 및 구조적 특성 분석>

[0064] 1) CuHITP 분석

[0065] 도 4를 참조하면, CuHITP의 분말 X-선 회절(powder X-ray diffraction; PXRD) 분석 결과, 합성된 CuHITP 분말은 높은 결정성을 나타내며 Cmcn의 사방정계(orthorhombic) 및 공간군과 유사하게 나타났다.

[0066] 도 5를 참조하면, 전계 방출 주사 전자 현미경(field emission-scanning electron microscope; FE-SEM) 분석 결과, CuHITP는 1  $\mu\text{m}$  미만의 길이의 막대형 구조를 나타내었다.

[0067] 2) CuHITP-LMO 분석

[0068] 도 6를 참조하면, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 PXRD 분석 결과, 특징적인 PXRD 피크는 어떠한 상 변형도 없이 노출된 LMO에 대하여 잘 인텍싱되었으며, 이는 LMO의 표면 코팅 이후에도 CuHITP-LMO의 결정 구조가 유지되었음을 나타낸다. LMO 및 CuHITP-LMO는 모두 공간군이  $\text{Fd}\bar{3}m$ 인 입방 구조의 스피넬 LMO상을 나타낸다.

[0069] 또한, FE-SEM(도 7a 및 7b) 및 SEM(도 8a 및 8b) 분석 결과, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO 입자의 형태가 보존되었으며, 입자의 직경은 2  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$  범위로 측정되었다.

[0070] LMO의 표면을 CuHITP로 코팅한 후, LMO 입자가 잘 보존되었는지 정확하게 확인하기 위하여, 초보정 에너지 필터

링 투과전자현미경(ultra corrected energy filtering transmission electron microscopy; UC-EF-TEM) 분석을 수행하였다. 도 9a에서 주황색 점선으로 표시된 부분을 고해상도로 확대하여 고속 푸리에 변환(fast Fourier transform; FFT) 패턴을 분석한 결과, HR-TEM(high-resolution transmission electron microscopy) 이미지(도 9b)와 FFT 패턴(도 9c) 모두에서 LMO의 주평면에 해당하는 모든 d-스페이싱(spacing)이 발견되었다. LMO의 (311) 및 (111) 평면의 d-간격은 도 9b의 흰색 선으로 표시된다. 이에 따라, LMO를 CuHITP로 코팅한 후에도 결정성이 유지됨을 확인하였다.

[0071] 도 10 및 도 11a 내지 11e를 참조하면, TEM-EDX(energy dispersive X-ray) 매핑 분석 결과, CuHITP에 해당하는 Cu 및 N 원소는 LMO 입자 표면에 균일하게 분포되었다.

[0072] 도 12를 참조하면, CuHITP-LMO에 대한 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier-transform infrared spectroscopy; FT-IR) 스펙트럼 분석 결과, CuHITP에 의하여 야기된  $1,420\text{ cm}^{-1}$  및  $2,102\text{ cm}^{-1}$ 의 밴드는 각각 CuHITP의 C-N 스트레칭 및 C-H 굽힘으로 인한 것으로서, 양극재(cathode material)에 전도성 2차원 MOF가 간단한 공정으로 얇고 균일하게 코팅되는 것을 확인하였다.

[0073] X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)을 통하여 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 표면 산화 상태 및 원소를 분석하였다. 도 13a 내지 13d, 및 도 14a 내지 14d를 참조하면, 0 eV 내지 1,200 eV의 결합 에너지 범위에서, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO에서 모두 C 1s, O 1s, Li 1s 및 Mn 2p의 피크가 동일하게 발견되었다. 도 15a 및 15b를 참조하면, Cu  $2p^3$  및 N 1s 피크는 CuHITP-LMO에서 935.6 eV 및 400.2 eV에서 나타났으며, 이는 CuHITP MOF가 LMO 표면에 잘 코팅되었음을 나타낸다.

[0074] <CuHITP 코팅 처리에 따른 캐소드의 전기화학적 성능>

[0075] 아르곤이 채워진 글러브박스(glovebox)에 두께 0.4 mm의 리튬 금속 애노드(LiBEST, Korea), 폴리에틸렌 분리막(웰코스, Korea), 및 캐소드(직경= 12 mm)를 조립하였으며, 전해질로서 EC/DEC(EC 및 DEC의 부피비= 1:1)에 포함된 1 M의  $\text{LiPF}_6$  0.6 mL를 사용하여 2032 코인형 전지를 제조하였다. 정전류 충전-방전 테스트는 배터리 사이클러(WBCS3000L32, WonATech, Korea)를 사용하여 수행되었으며, 상기 전지는  $30^\circ\text{C}$  및  $50^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서  $100\text{ mA g}^{-1}$ 의 스캔 속도로 3.4 V 내지 4.5 V의 전압 범위에서 순환되었다. 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry; CV)은 배터리 사이클러(WBCS3000L32, WonATech, Korea)를 사용하여  $0.5\text{ mV s}^{-1}$ 의 스캔 속도로 3.4 V 내지 4.5 V의 전압 범위에서 측정되었다. 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS) 측정은 10 mV의 입력 전압 진폭; 및  $10^6\text{ Hz}$  내지  $10^{-2}\text{ Hz}$ 의 주파수 범위에서 수행되었다(VMP3, Bio-logic SAS, Korea).

[0076] 1) 전기 전도도

[0077] CuHITP는 HITP 리간드와 구리 노드(nodes) 사이의 정사각형 평면 배위(square-planar coordination)에 의해 형성된 벌집 격자가 적층된 2차원 구조이다. 상기 2D 구조의 경우 HITP 리간드의  $\pi$ -시스템과 구리 노드의 d-오비탈 사이의 강력한 면내 접합(in-plane conjugation)으로 인해 높은 전기 전도도가 발생한다. 전도성 2D CuHITP 코팅이 전기전도도에 미치는 영향은 아무 처리하지 않은 LMO의 4 포인트 프로브(4-point-probe)와 CuHITP-LMO 전극 복합재(활물질 70 wt%, 도전제로서 Super P 20 wt%; 및 고분자 결합제로서 PVDF-HFP 10 wt %)에 의하여 측정되었다. 아무 처리하지 않은 LMO 전극 합성물 및 CuHITP-LMO 전극 합성물의 전기 전도도는 각각  $1.07\text{ S cm}^{-1}$  및  $3.34\text{ S cm}^{-1}$ 이었다. 일반적으로 코팅 후 전도도가 낮아져 보호막이 형성되는 경우가 많으나, 본 실시예에서는 LMO에 전도성 CuHITP를 코팅한 후에도 높은 전기전도도가 달성되었다.

[0078] 2) 충전-방전 프로파일

[0079] 도 16a 및 16b를 참조하면, 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO는 유사한 충전-방전 프로파일을 나타내었으며,  $30^\circ\text{C}$  및  $50^\circ\text{C}$ 의 온도 조건 하에서  $1\text{ C}$  ( $100\text{ mA g}^{-1}$ )의 속도로 3.4 V 내지 4.5 V의 전압 범위에서 수행되었다. 초기 사이클 동안 약 3.9 V 및 약 4.1 V의 뚜렷한 플래토(plateaus)를 나타내었으며, 이는 Li 이온의 이동으로 인한 Mn 이온의 산화 환원 반응에 해당한다. 그러나, 100 번째 사이클의 프로파일의 경우, 아무 처리하지 않은 LMO의 순환성이 현저하게 저하되었으며, 플래토 영역은 점차 왜곡되었다. 대조적으로, CuHITP-LMO의 두 전압 플래토(potential plateaus)는 100 번째 사이클 후에 잘 유지되었으며, 이는 CuHITP-LMO의 향상된 구조적 안정성과 가역성에 기인한 것일 수 있다.

[0080] 3) 순환 성능

[0081] 30℃ 및 50℃에서 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 순환 성능을 분석하기 위하여 방전용량 및 쿨롱 효율(coulombic efficiency)을 측정하였다. 도 17a를 참조하면, 30℃의 온도 및 100 mA g<sup>-1</sup>의 전류 밀도 하에서 CuHITP-LMO는 100 번째 사이클 이후 초기 용량인 102.4 mAh g<sup>-1</sup>의 89.9%를 유지한 반면, 아무 처리하지 않은 LMO는 30.6%의 용량만 유지하였다. 또한, 도 17b를 참조하면, 50℃의 고온에서의 사이클링 성능은 아무 처리하지 않은 LMO가 17.5%의 낮은 용량 유지율을 나타내는 반면, CuHITP-LMO는 75.5%의 크게 향상된 용량 유지율을 나타내었다. 이는, 고온에서 용량 유지뿐만 아니라 쿨롱 효율도 크게 향상되었음을 나타낸다. 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 쿨롱 효율은 첫번째 사이클에서 각각 61.2% 및 82.9%이며, 100 번째 사이클에서 각각 96.6% 및 99.3%이다. CuHITP-LMO 전극은 CuHITP 코팅층의 Mn 포집 능력으로 인하여, 전해질의 Mn 용해가 억제되어 사이클링 성능이 향상되었다.

[0082] 4) CV 프로파일

[0083] 사이클 동안 전위 창에서 CuHITP-LMO의 전기화학적 안정성을 조사하기 위하여 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO에 대하여 순환 전압 전류법(cyclic voltammetry; CV)을 수행하였으며, 3.4 V 내지 4.5 V의 전압 범위 내에서 0.5 mV s<sup>-1</sup>의 스캔 속도로 첫번째, 5 번째, 10 번째, 15 번째, 20 번째 및 25 번째 사이클에서 수행되었다. CV 프로파일의 선 색상이 밝을수록 스캔 사이클 수가 증가한다. 도 18을 참조하면, 상기 두 전극의 프로파일은 모양이 유사한 두 쌍의 산화환원 피크를 가지며, 이는 CuHITP 코팅층이 스피넬 LMO의 본질적인 전기화학적 거동에 영향을 미치지 않는다는 것을 증명한다. 스캐닝 사이클이 증가함에 따라, 아무 처리하지 않은 LMO의 산화환원 피크는 약해지고 넓어지며, 이는 아무 처리하지 않은 LMO의 구조적 열화와 관련이 있을 것으로 예측된다.

[0084] 대조적으로, CuHITP-LMO의 산화환원 피크는 안정적인 구조 진화의 결과로 순환 중에 잘 유지된다. 또한, CuHITP-LMO의 피크와 애노드 피크 사이의 간격은 아무 처리하지 않은 LMO보다 훨씬 더 가깝다. 이는, LMO 표면에 전도성 CuHITP가 존재함으로써 분극이 감소되었음을 나타내는 것이며, 따라서, CuHITP 코팅은 LMO의 운동 특성(kinetic properties) 및 구조적 가역성(structural reversibility)을 효과적으로 개선하였다.

[0085] 5) 이온 확산 계수 (도 19)

[0086] CuHITP의 추가 효과를 검증하기 위하여, 정전류 간헐적 적정 기술(galvanostatic intermittent titration technique; GITT)을 이용하여 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 Li 이온 확산 계수(D<sub>Li+</sub>)를 측정하였다. GITT는 0.2 C (20 mA g<sup>-1</sup>)에서 10 분 동안 3.4 V 내지 4.5 V 전압 범위에서 수행되었으며, 충전 및 방전 프로세스의 이완 시간은 각각 40 분이다. D<sub>Li+</sub>는 서로 다른 전지에서 하기 계산식 1에 따라 계산되었다:

[0087] [계산식 1]

$$D_{Li^+} = \frac{4}{\pi \tau} \left( \frac{m_B V_m}{M_B A} \right)^2 \left( \frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2$$

[0088] ;

[0089] 상기 계산식 1에서,

[0090]  $\Delta E_s$  = 정상 상태 전압의 변화;

[0091]  $\Delta E_t$  = 총 과도 전압 변화;

[0092]  $m_B$  = A 전극의 활성 질량;

[0093]  $V_m$  = 활성 물질의 몰 부피;

[0094]  $M_B$  = 활성 물질의 공식 질량;

[0095]  $A$  = 전극의 기하학적 면적; 및

[0096]  $\tau$  = 전류 플럭스를 적용하는 시간임.

[0097] 하기 표 3을 참조하면, CuHITP로 코팅한 후, 전극의 Li 이온 확산 계수는 충전 및 방전 단계에서, 각각,  $1.66 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 에서  $2.37 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ;  $1.79 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 에서  $2.67 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 크게 향상되었다:

표 3

|                          | LMO ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) | CuHITP-LMO ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) |
|--------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------|
| 충전 단계의 $D^{\text{Li}^+}$ | $1.66 \times 10^{-10}$               | $2.37 \times 10^{-10}$                      |
| 방전 단계의 $D^{\text{Li}^+}$ | $1.79 \times 10^{-10}$               | $2.67 \times 10^{-10}$                      |

[0099] GITT를 통해 Li 확산 속도가 증가함을 확인하였으며, 이는 사이클 동안 스핀넬 구조를 유지하여 3D Li 확산 경로를 통해 빠른 Li 이온 수송을 가능하게 한 코팅 소재의 영향인 것일 수 있다.

#### [0100] 6) 속도 성능

[0101] 0.5 C ( $50 \text{ mA g}^{-1}$ ) 내지 10 C ( $1,000 \text{ mA g}^{-1}$ )의 다양한 C-속도에서 35 번째 사이클까지의 속도 성능 테스트를 수행한 결과, 도 20을 참조하면, 낮은 C-속도에서는 아무 처리하지 않은 LMO와 CuHITP-LMO 모두 비슷한 용량을 보이나, 높은 C-속도에서는 확연한 차이를 보였다. 10 C에서 CuHITP-LMO는  $83.1 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 평균 용량을 달성한 반면, 아무 처리하지 않은 LMO는  $18.6 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 평균 용량을 나타내었다. CuHITP 코팅은 전자 및 이온 전도도를 증가시켜 전하 수송 저항을 감소시킴으로써 현저하게 우수한 속도 성능을 나타냈다. 따라서, CuHITP를 코팅한 후 구조적 안정성과 전도도가 동시에 증가하여 캐소드의 코팅 재료로서의 유효성을 입증하였다.

#### [0102] 7) AC 임피던스

[0103] CuHITP 코팅이 미치는 영향을 조사하기 위해 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO 전극의 AC 임피던스를 측정하였다. 도 21a를 참조하면, 두 전극의 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy; EIS)은 하나의 반원과 경사선을 나타낸다. 상기 반원 및 상기 경사선 영역은 각각 전해질과 전극 계면 사이의 전하 이동 반응과 캐소드에서의 Li 확산과 관련된 와버그 임피던스(Warburg impedance)를 나타낸다. 순수 (pristine) CuHITP-LMO ( $161 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ )의 저항 값은 순수 LMO ( $213 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ )의 저항 값보다 작다.

[0104] 또한, 도 21b를 참조하면, 100 사이클 후, LMO 및 CuHITP-LMO의 저항 값은 각각  $9,900 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$  및  $2,442 \text{ } \Omega \text{ cm}^2$ 이며, 이는, 아무 처리하지 않은 LMO와 비교하여, CuHITP-LMO의 사이클 동안의 저항 증가가 더 작음을 시사한다. 또한, 초기 상태와 100 사이클 후 모두 저주파 영역에서 CuHITP-LMO의 선 기울기가 더 높게 나타났으며, 이는 전도성 2D CuHITP의 중요한 역할을 나타낸다. LMO의 주요 문제는 높은 충전 상태, 전해질과의 직접 접촉 및 HF 공격에서 발생하는 스핀넬 구조의 Mn의 용해이다. 그러나, 전도성 CuHITP 코팅층을 도입함으로써 전하 이동 저항이 낮아지고 잠재적으로 캐소드와 전해질 사이의 직접적인 접촉을 차단하고 불산(HF)으로부터 보호할 수 있다.

#### [0105] 8) 사이클링 전후의 XRD 패턴

[0106] 30°C에서 사이클링 전과 100 사이클 후의 각각의 아무 처리하지 않은 LMO 및 CuHITP-LMO의 XRD 패턴을 비교 분석한 결과, 도 22a를 참조하면, 초기 전극과 비교하여 회절은 (111), (311) 및 LMO의 특성 피크인 (400)은 LMO와 CuHITP-LMO 모두 100 사이클 후에서도 확인 가능하였다. 그러나, 도 22b 및 22c를 참조하면, LMO와 CuHITP-LMO 전극 사이의 명백한 차이는 (111) 및 (311) 피크에서 나타났다. 100 사이클 이후 더 높은 각도로 눈에 띄게 이동하는 것을 볼 수 있으며, 이는 충전-방전 사이클 이후 전극에서 결정 격자의 붕괴를 나타낸다.

[0107] 또한, LMO 전극의 (111) 및 (311) 피크의 폭은 100 사이클 후에 넓어졌으며, 이는 LMO의 결정성이 저하되었음을 시사한다. 그러나 CuHITP-LMO 전극의 (111) 및 (311) 피크는 100 사이클 후에도 위치와 폭을 유지하였으며, 이는 전도성 2D CuHITP MOF에 의한 전도도 향상 및 표면 보호로 인해 감소된 계면 저항 및 구조 안정성에 기인한다.

[0108] <Cu<sub>3</sub>(HITP)<sub>2</sub> 코팅층에 의한 Mn 용해 억제 메커니즘>

[0109] 1) XPS의 디컨볼루션(deconvolution)

[0110] LMO 및 CuHITP-LMO의 Mn 산화 상태를 조사하기 위해 XPS 결과를 디컨볼루션(deconvoluted)하고 피팅하였다. Mn<sup>3+</sup> 및 Mn<sup>4+</sup>에 해당하는 각 피크의 결합 에너지 위치는 종래의 연구결과와 일치하였다.

[0111] 도 23a 및 23b를 참조하면, LMO 및 CuHITP-LMO에서 Mn<sup>4+</sup>은 각각 44.9% 및 49.0%를 차지하였으며, 이는 CuHITP 코팅이 LMO 표면에서 Mn<sup>4+</sup>를 풍부하게 만든다는 것을 암시하며, 상기 Mn<sup>4+</sup>가 풍부한 표면은 불안정한 Mn<sup>3+</sup>의 불균등화 반응으로 인한 Mn의 용해를 완화한다.

[0112] 도 23c 및 23d를 참조하면, 약 48.6%의 Mn<sup>4+</sup> 및 51.4%의 Mn<sup>3+</sup> 이온이 100 사이클 후에 CuHITP-LMO의 표면에 존재함을 나타내며, 이는 순수 상태의 CuHITP-LMO의 표면 분석 결과와 일치한다. 이는, CuHITP 코팅에 의하여 형성된 Mn<sup>4+</sup>이 풍부한 표면이 충방전 과정에서 가역적으로 유지되어 불균등화 반응을 억제하고 XRD 결과에서 확인된 바와 같이 구조적 안정성을 가짐을 시사한다.

[0113] 2) 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)

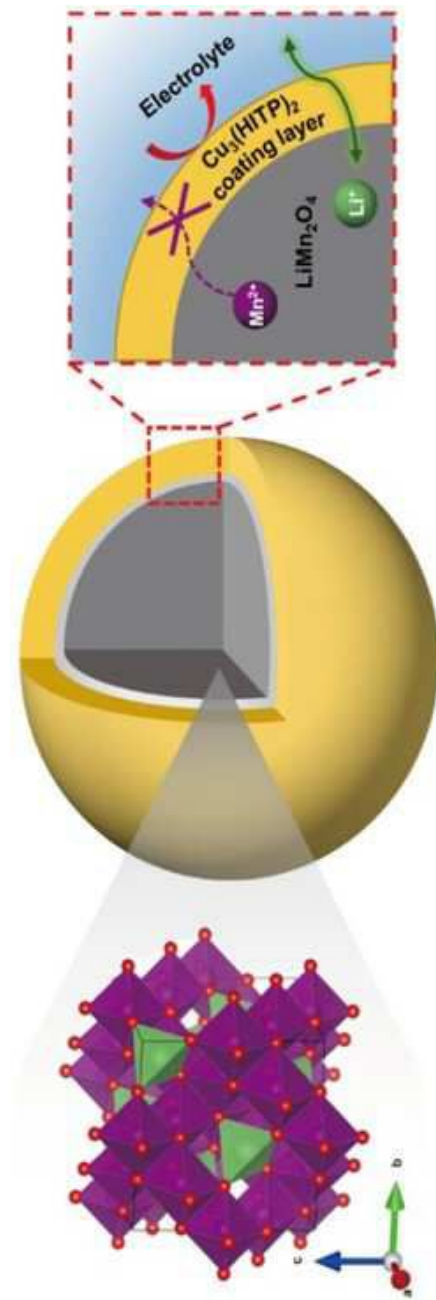
[0114] Mn 용해의 억제에 대한 CuHITP 코팅의 효과를 정량적으로 조사하기 위하여, 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(inductively coupled plasma-mass spectrometry; ICP-MS)을 수행하였다. 용존하는 Mn의 양은 완전히 충전된 전극을 50℃에서 10 일 동안 전해질에 담근 후 전해질의 Mn 양을 정량하였다. 도 24를 참조하면, 아무 처리하지 않은 LMO의 Mn 농도는 29.9 µg/mL인 반면, CuHITP-LMO의 농도는 100 사이클 후 9.0 µg/mL로서, 큰 차이를 나타내었다. 이는, CuHITP 코팅층이 특히 승온에서 Mn 용해를 효과적으로 억제하여 CuHITP-LMO의 순환 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 나타낸다.

[0116] 전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

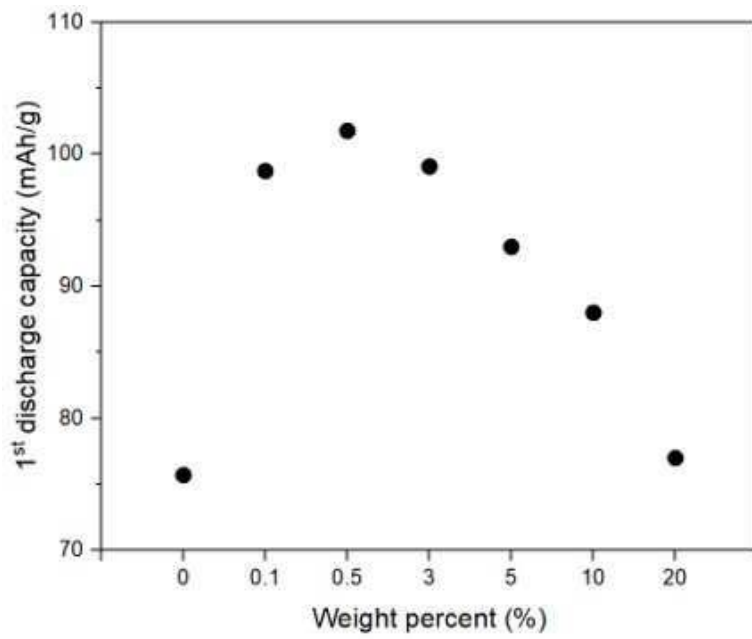
[0117] 본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

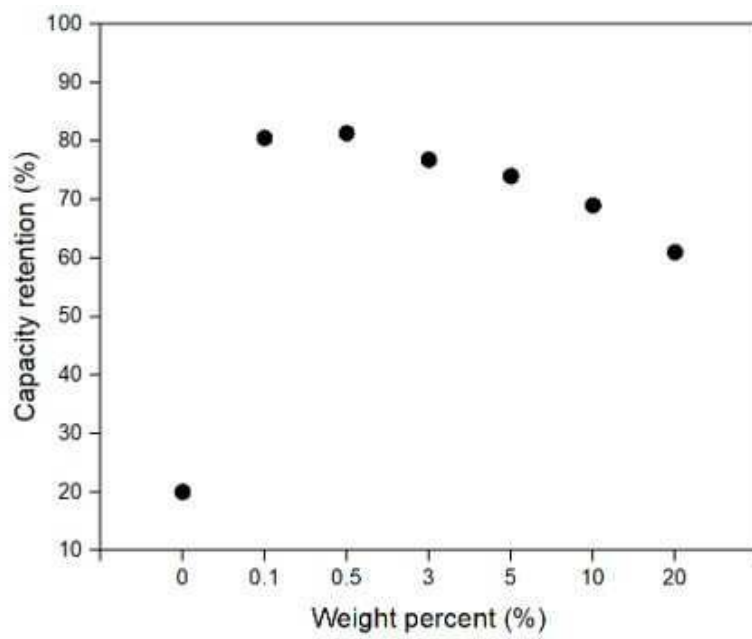
도면1



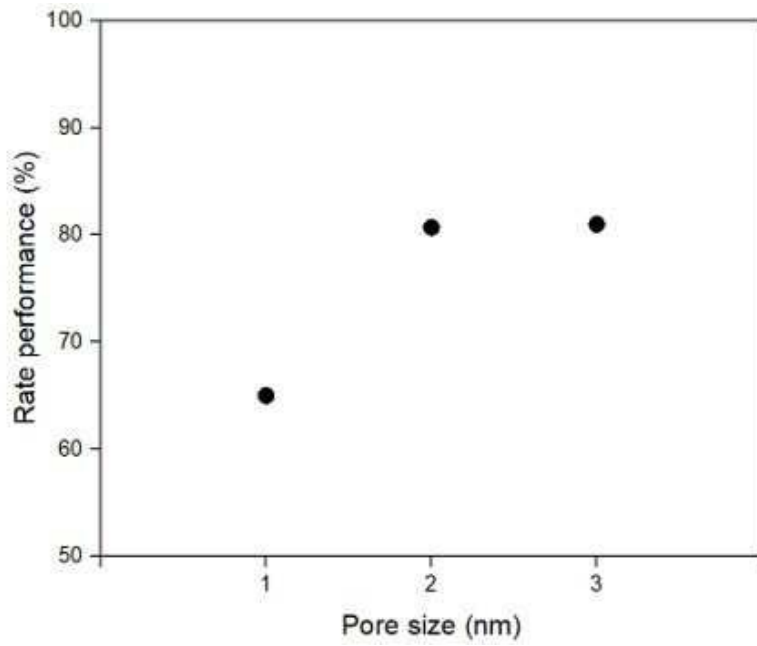
도면2a



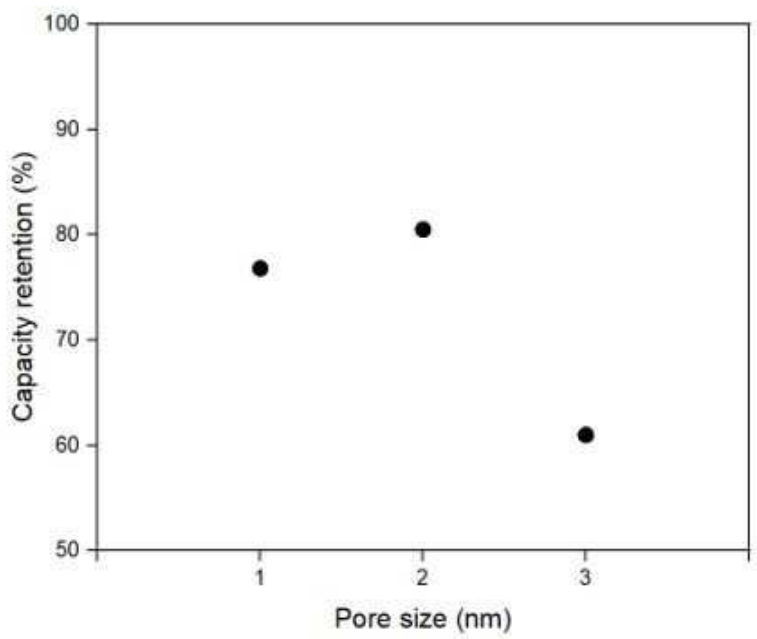
도면2b



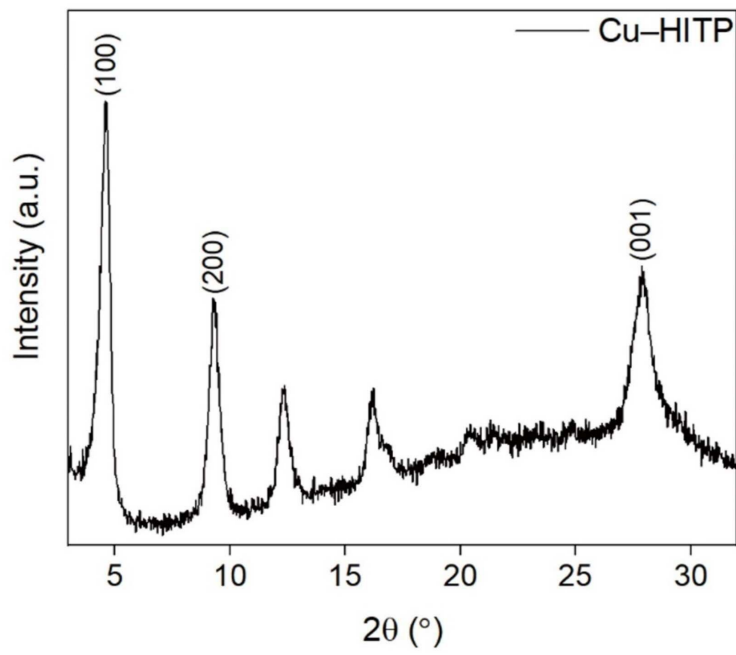
도면3a



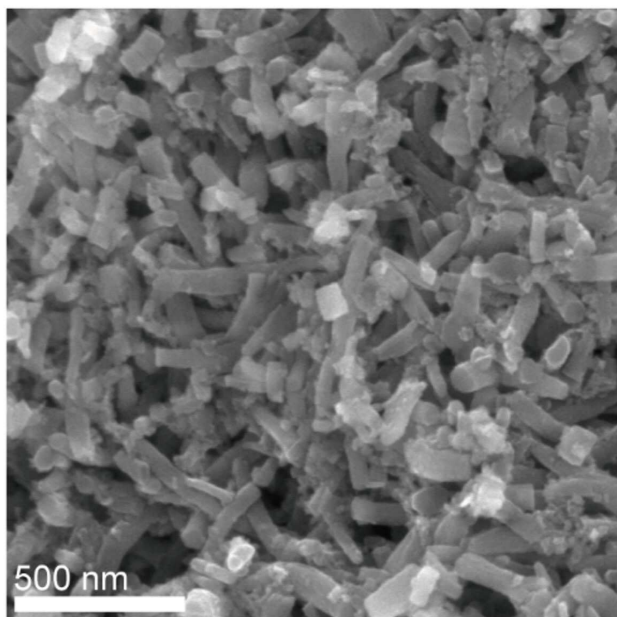
도면3b



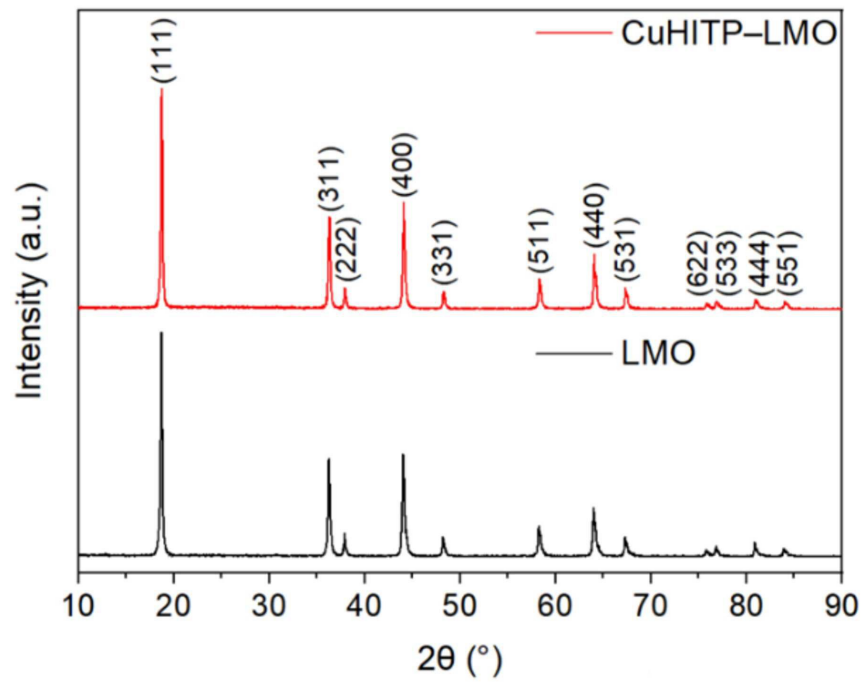
도면4



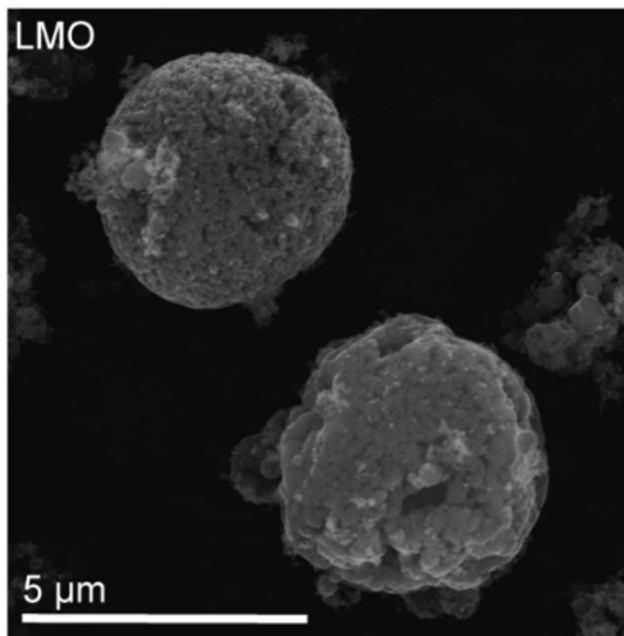
도면5



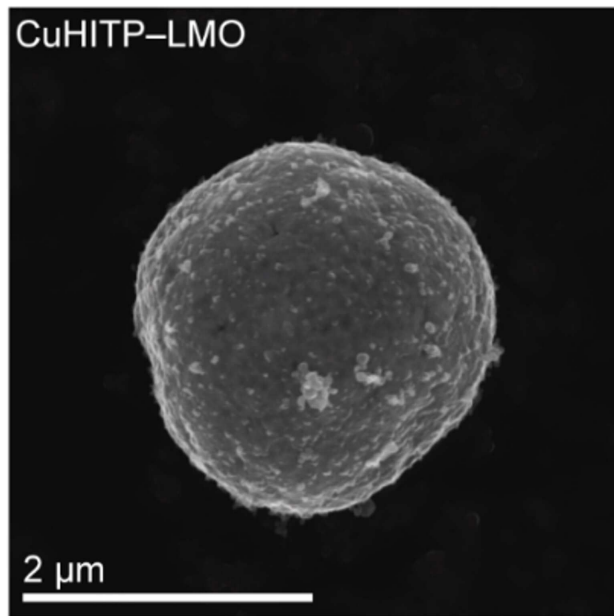
도면6



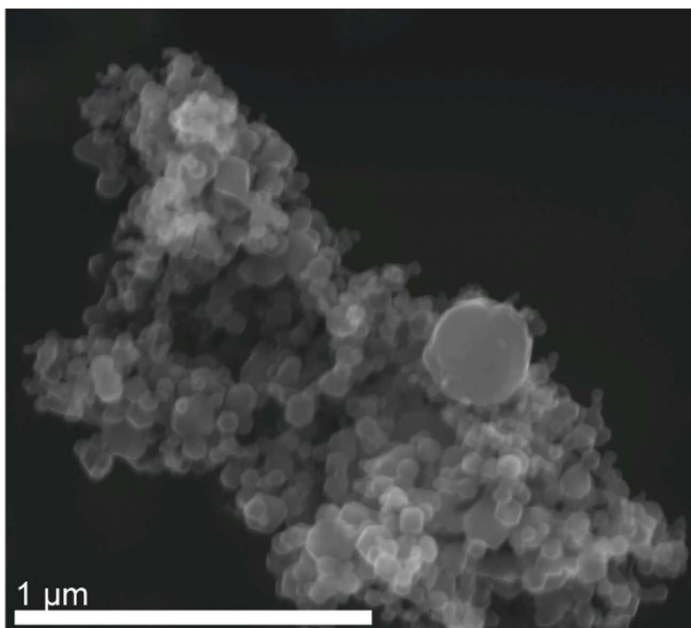
도면7a



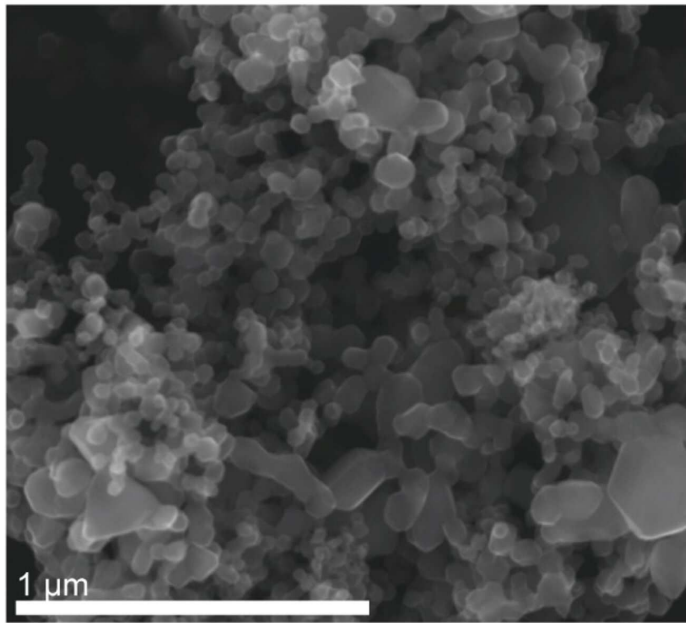
도면7b



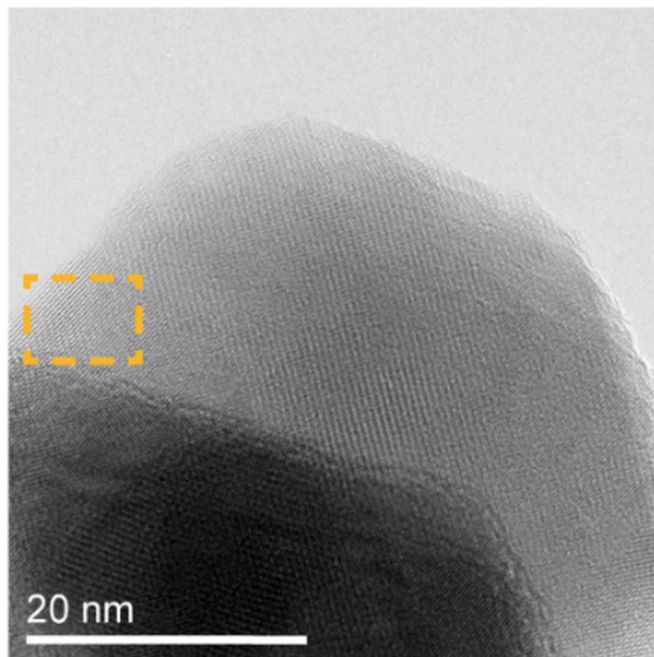
도면8a



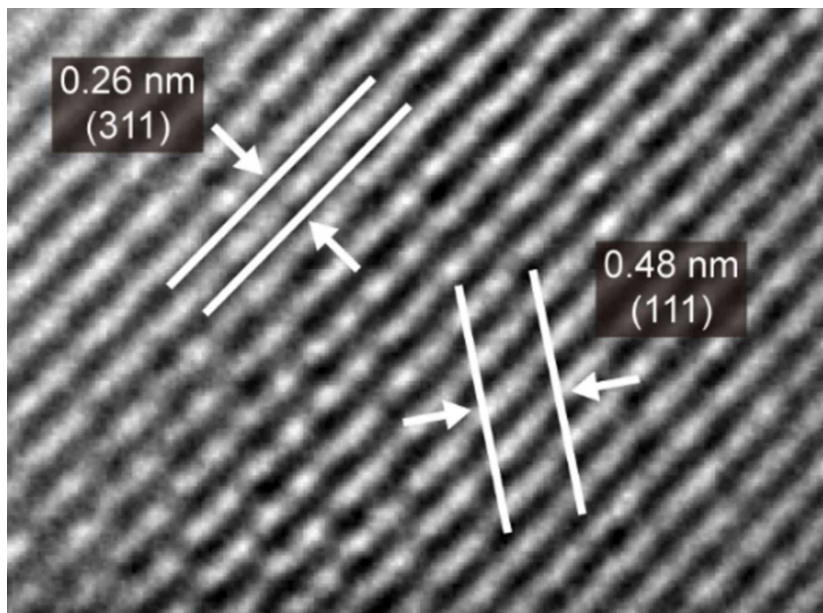
도면8b



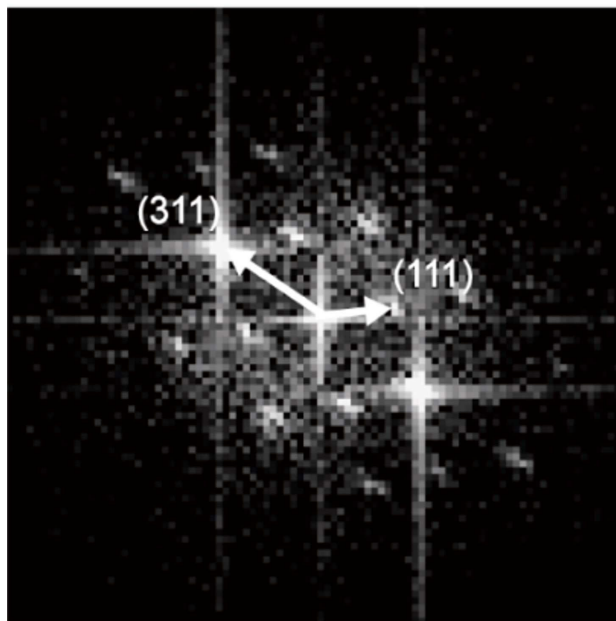
도면9a



도면9b



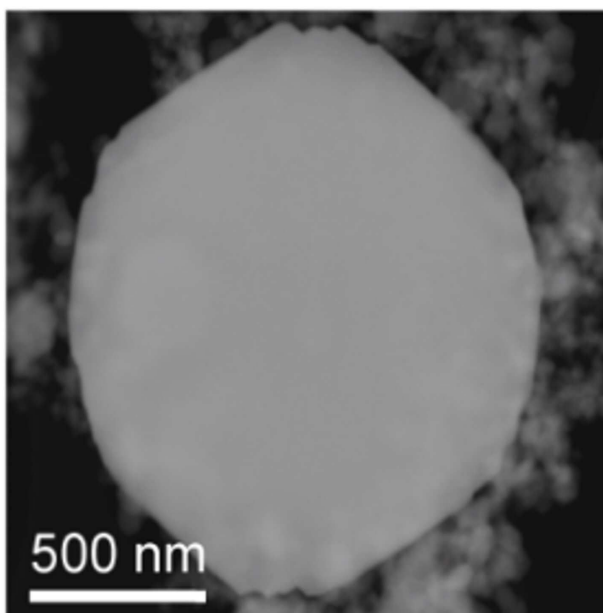
도면9c



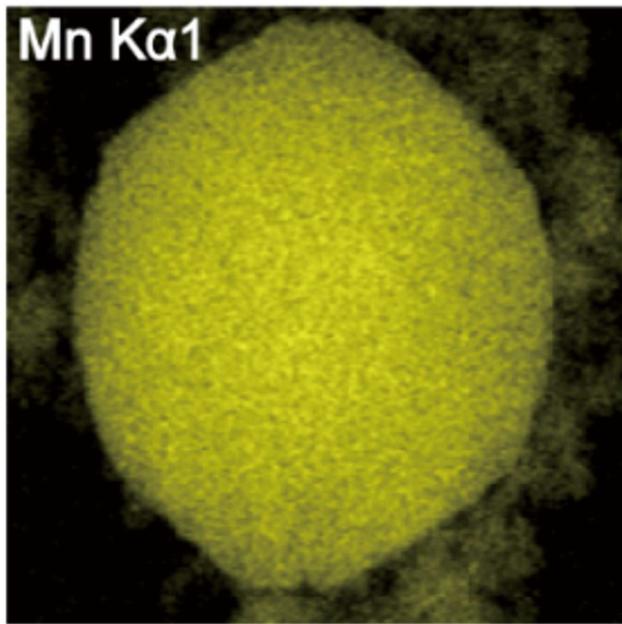
도면10



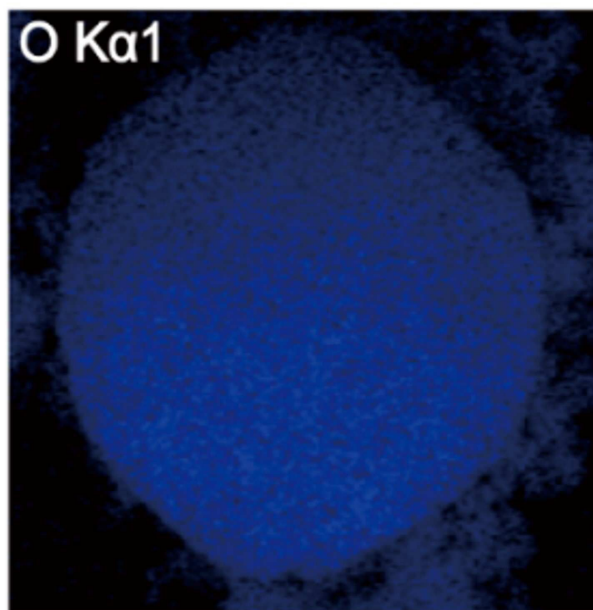
도면11a



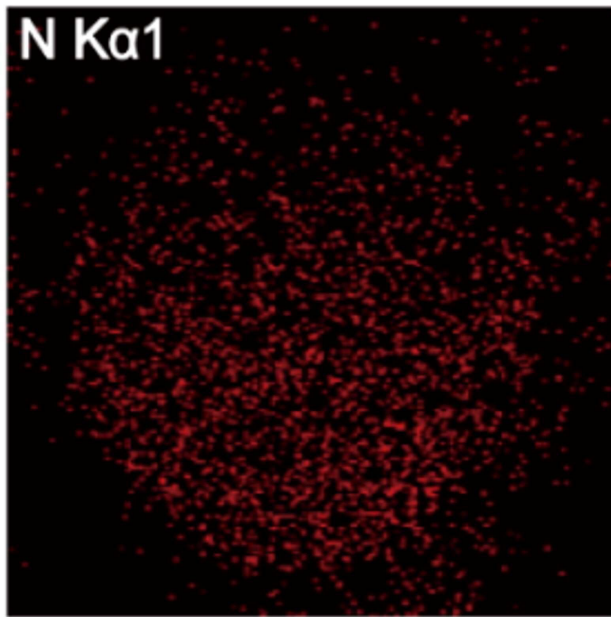
도면11b



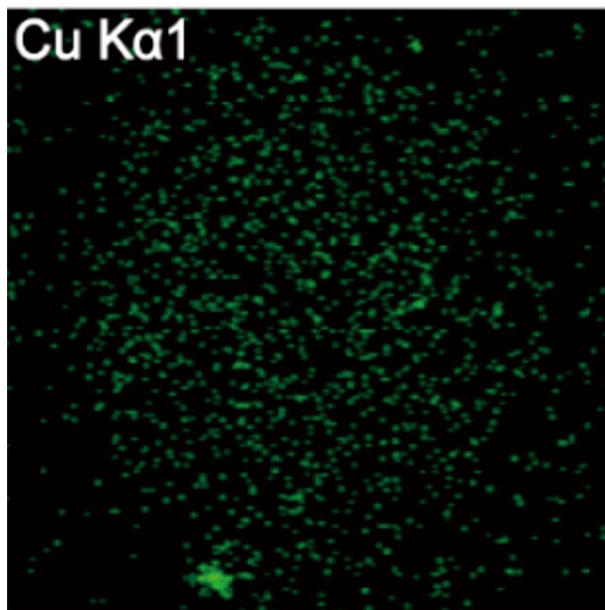
도면11c



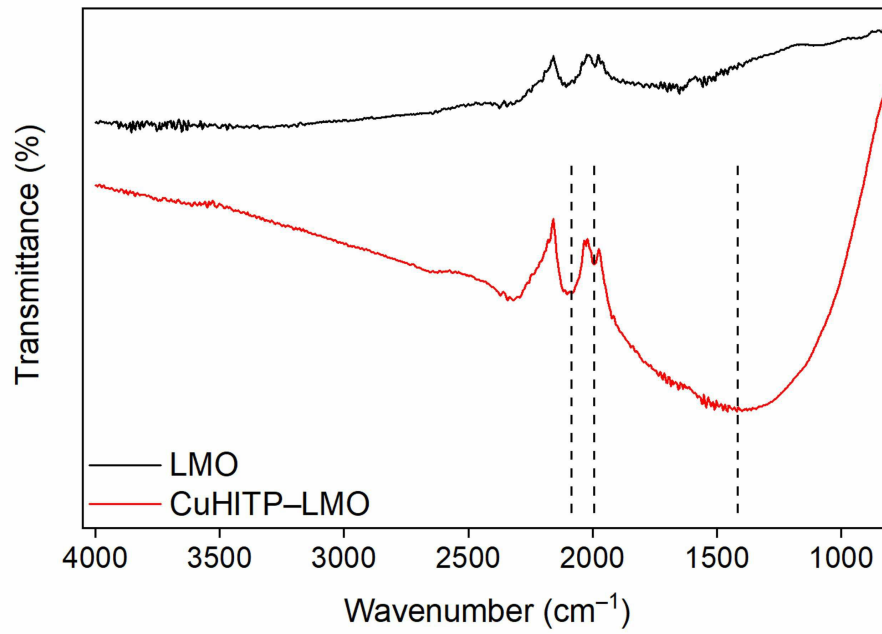
도면11d



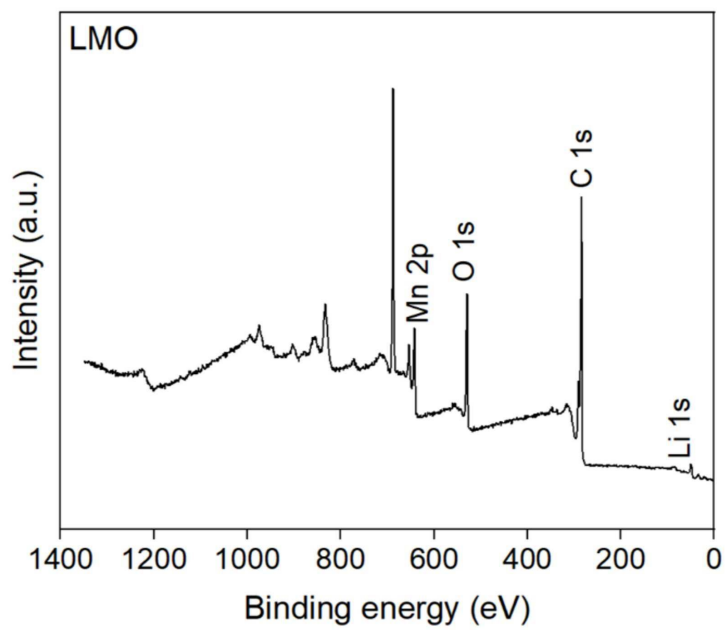
도면11e



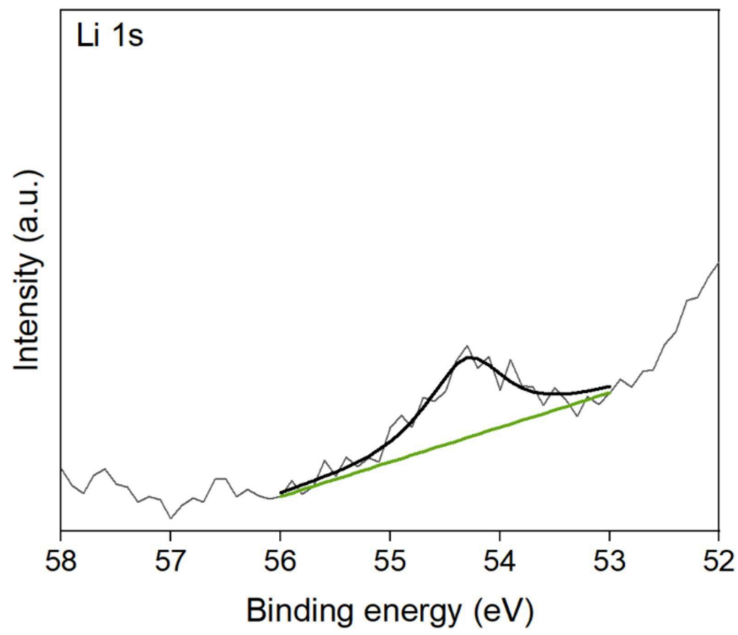
도면12



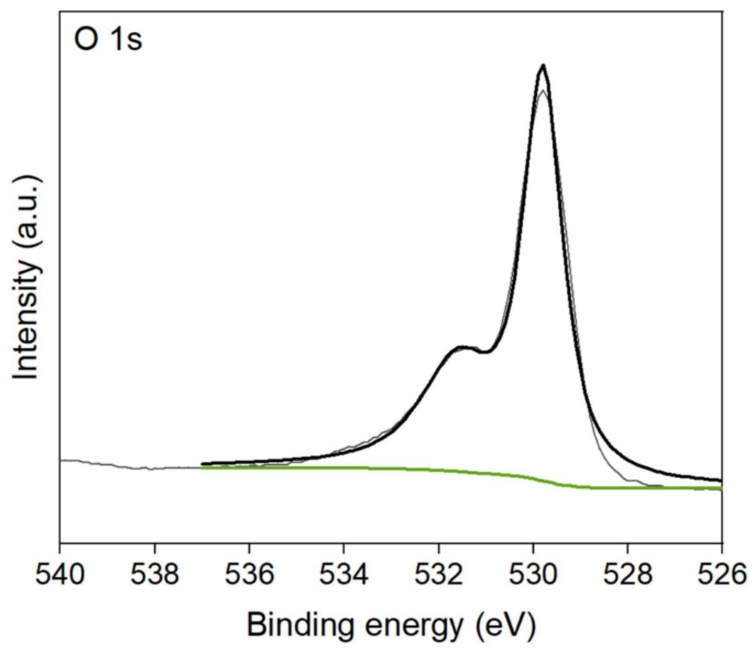
도면13a



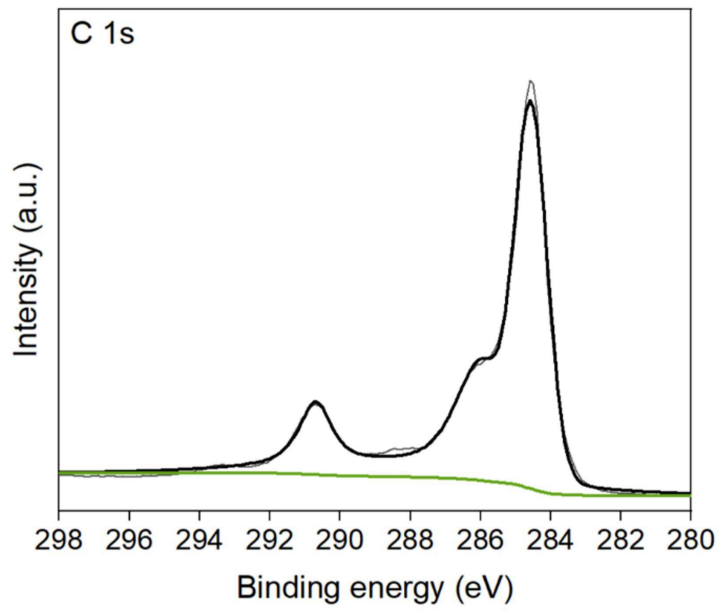
도면13b



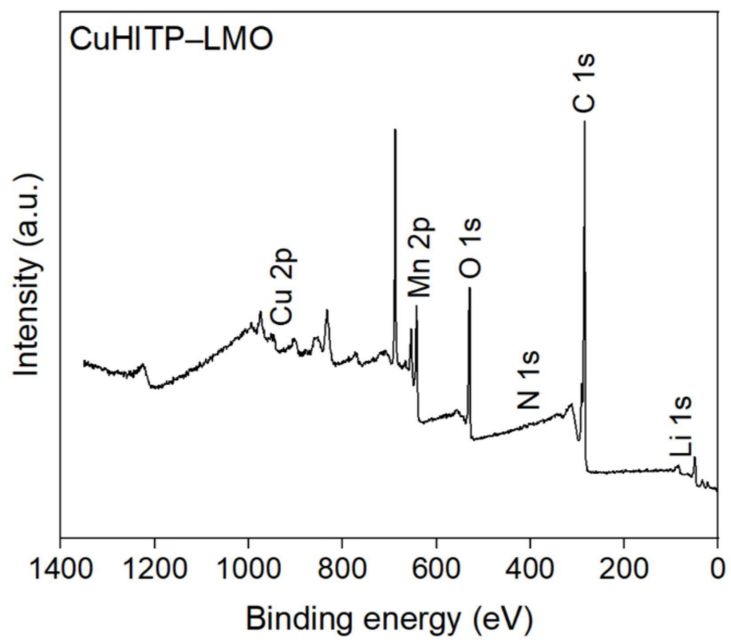
도면13c



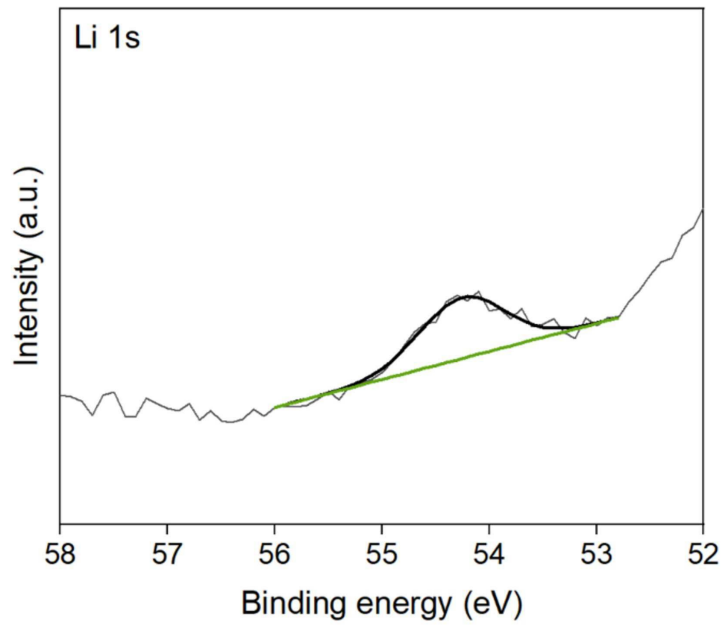
도면13d



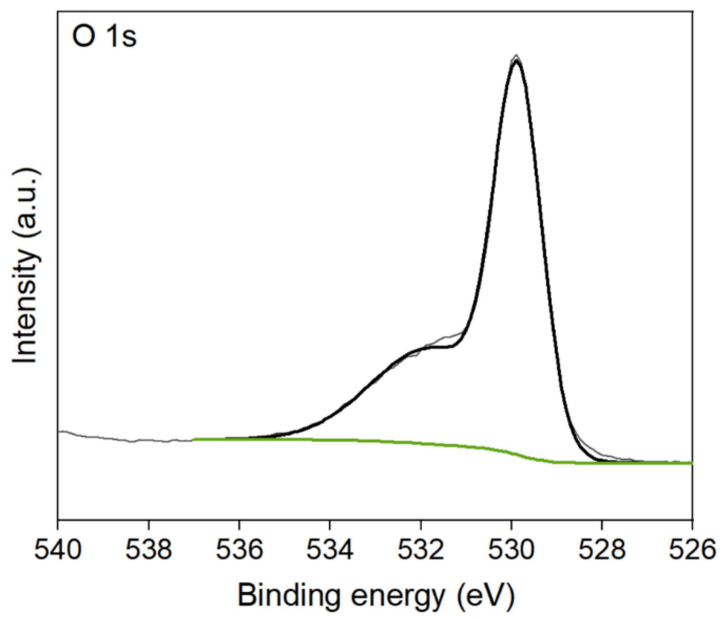
도면14a



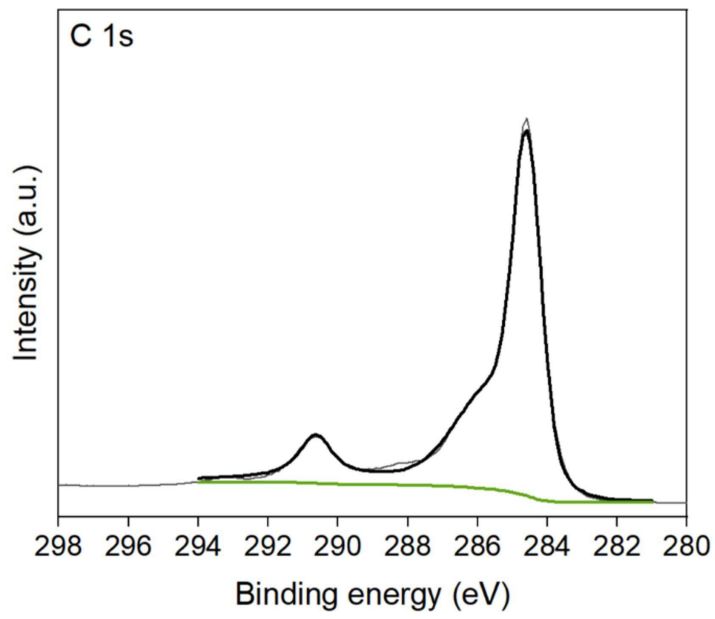
도면14b



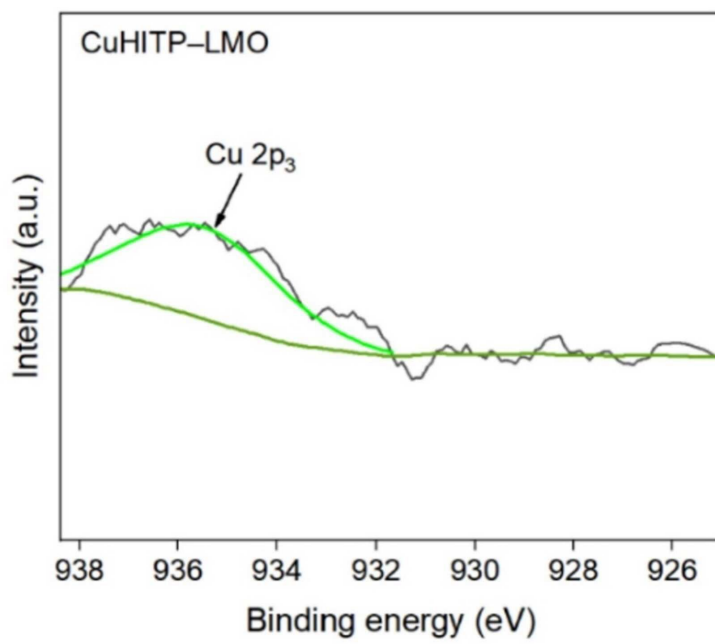
도면14c



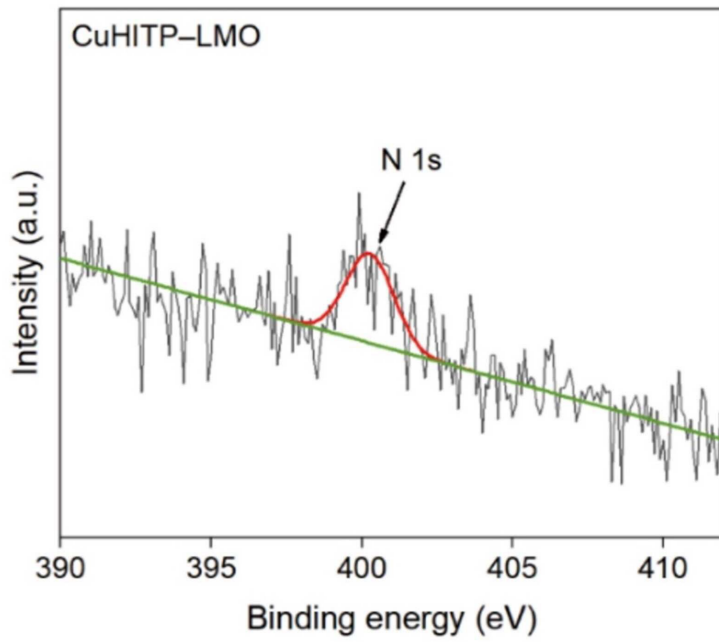
도면14d



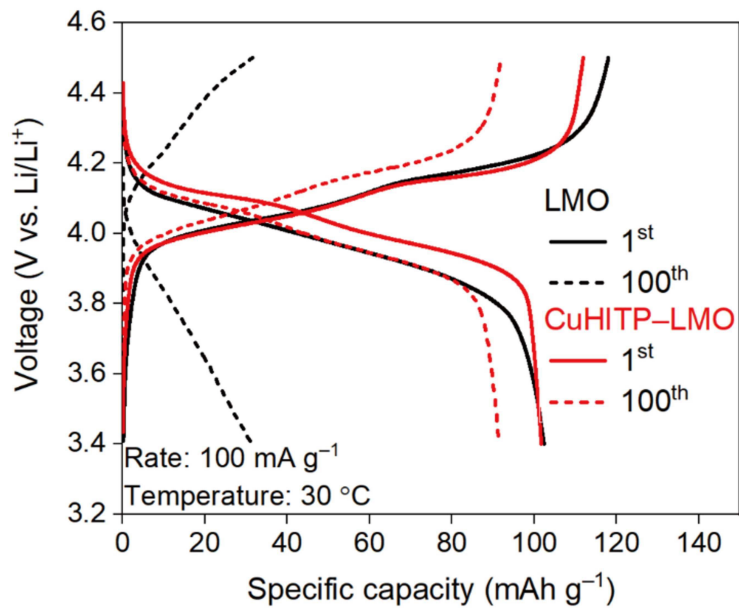
도면15a



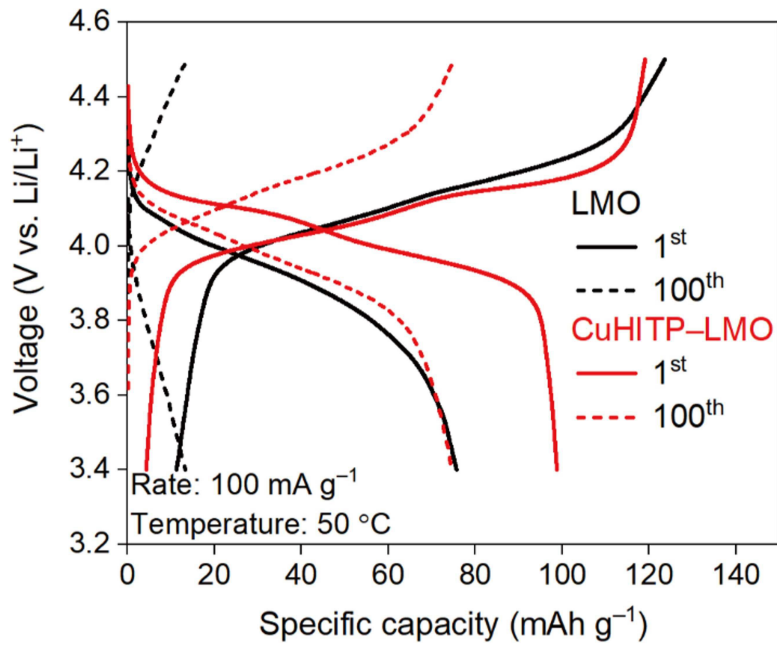
도면15b



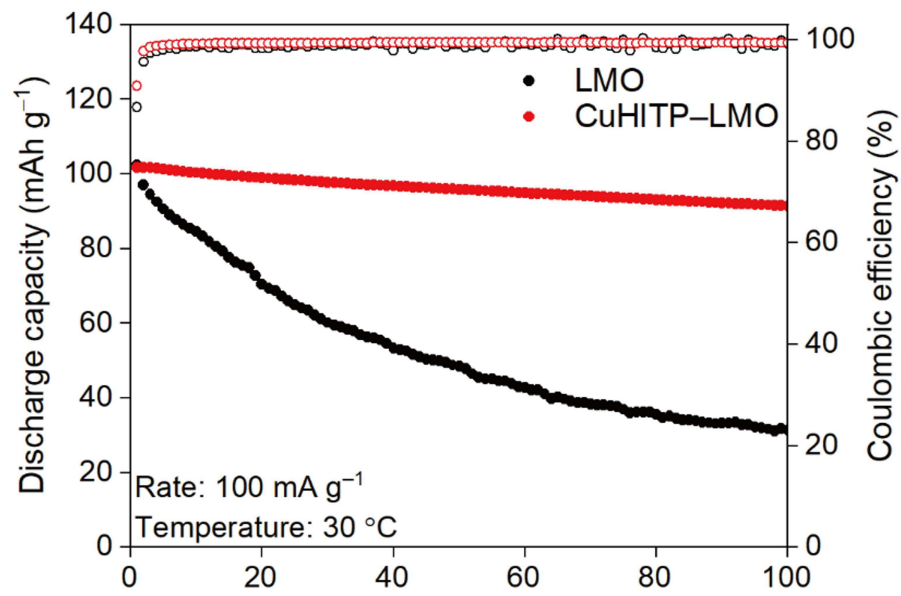
도면16a



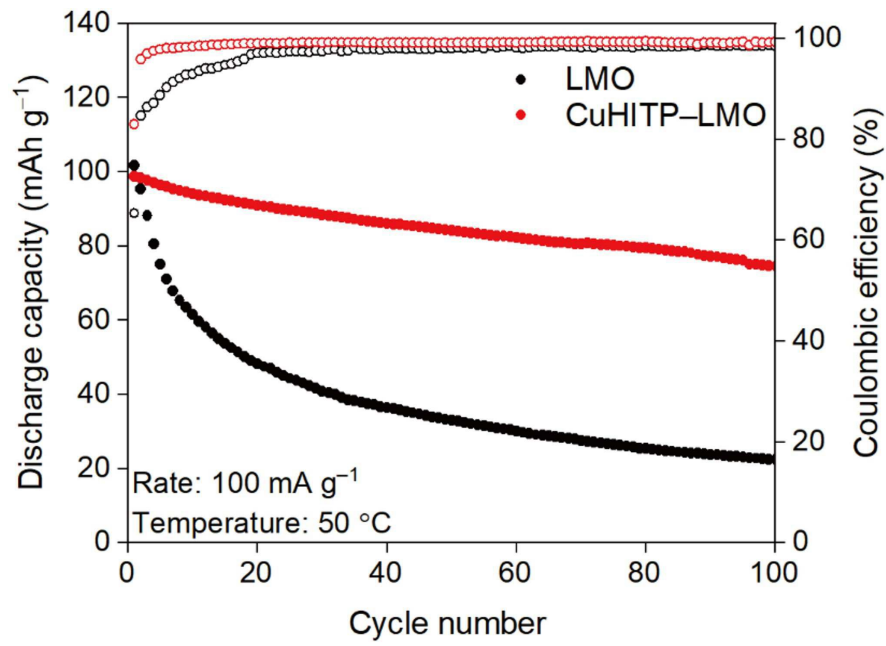
도면16b



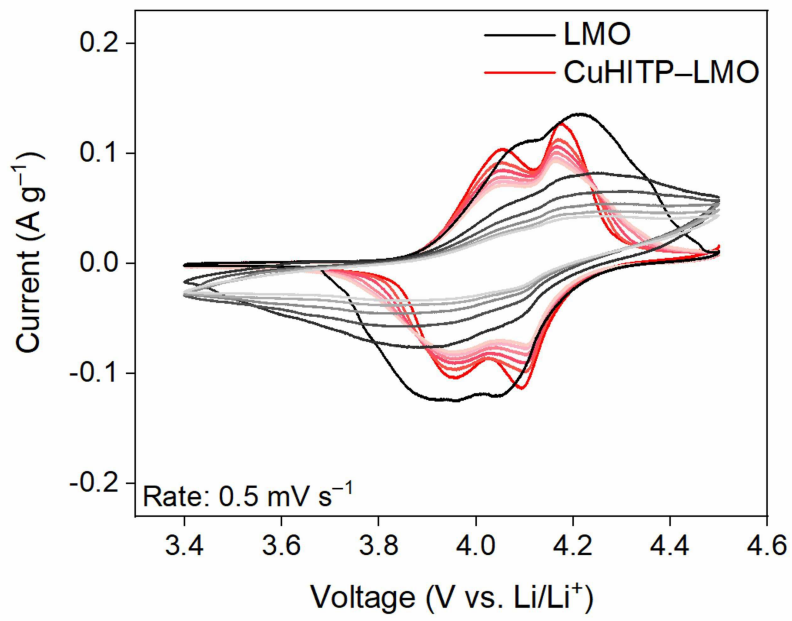
도면17a



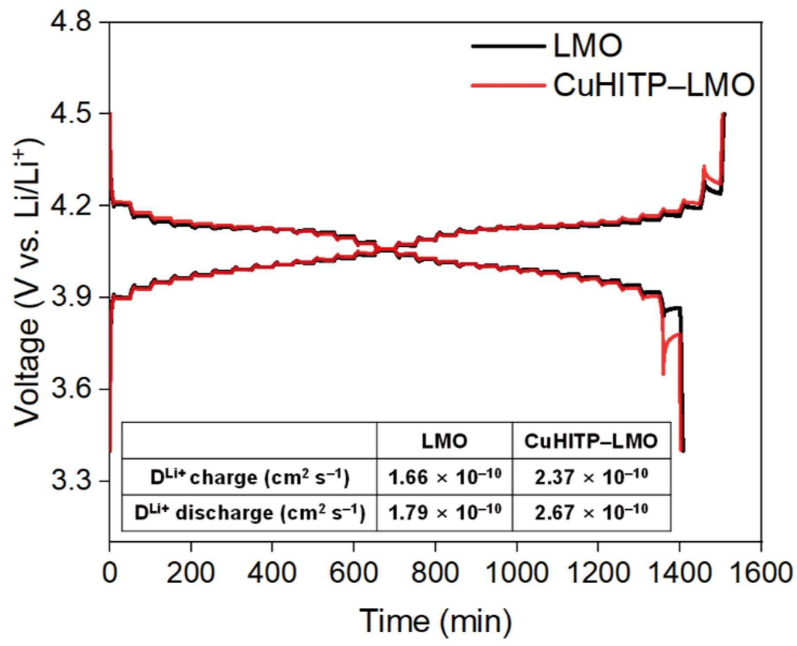
도면17b



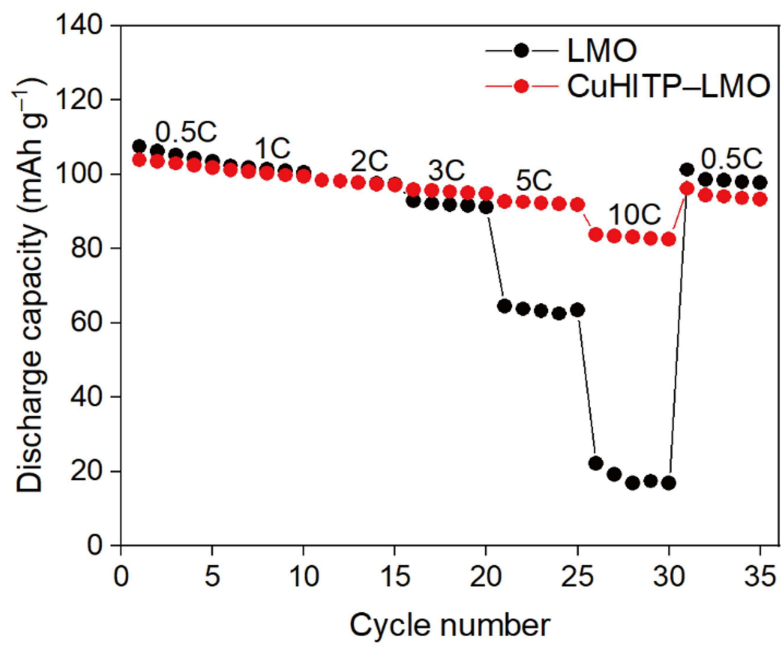
도면18



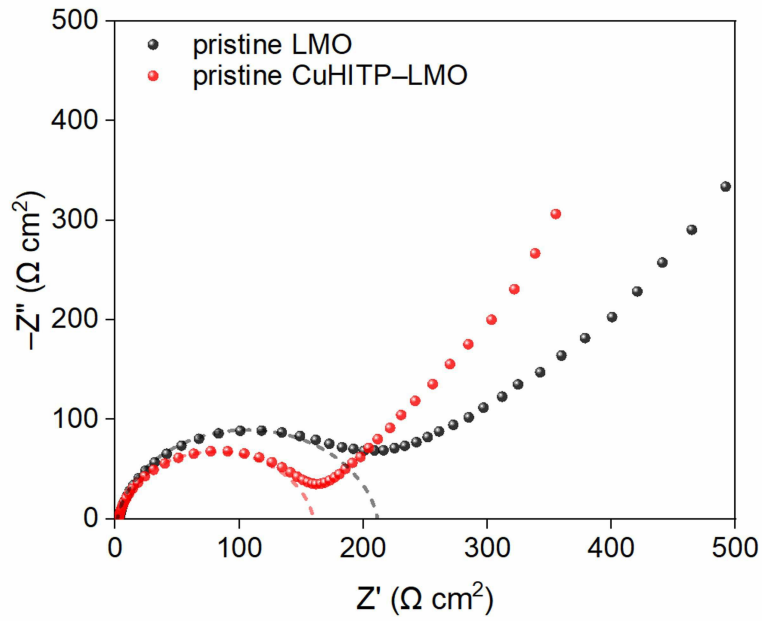
도면19



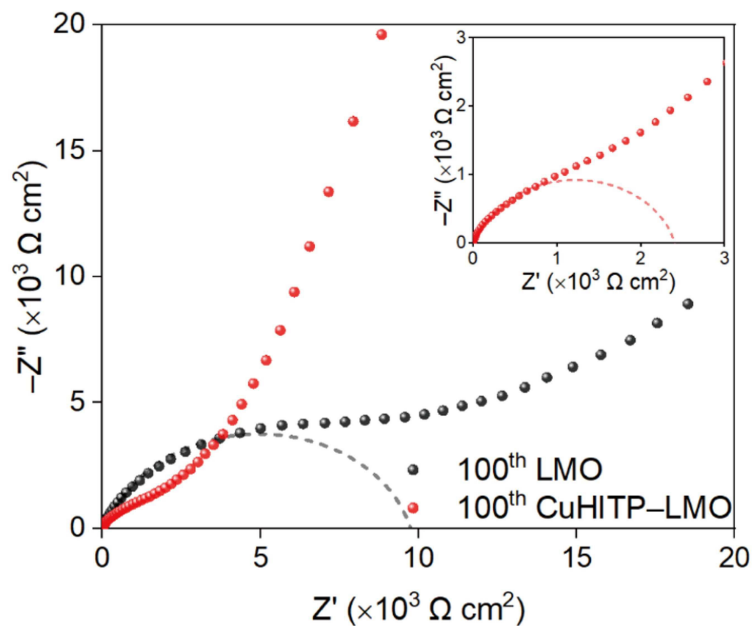
도면20



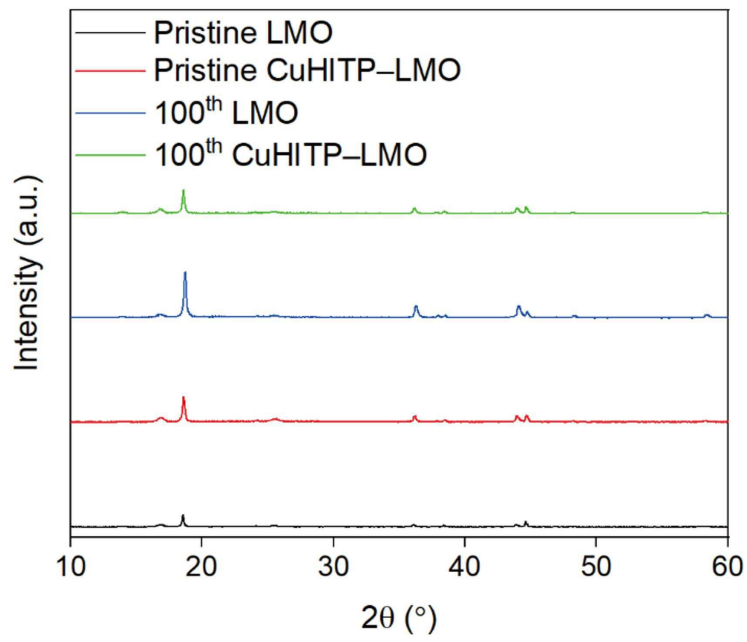
도면21a



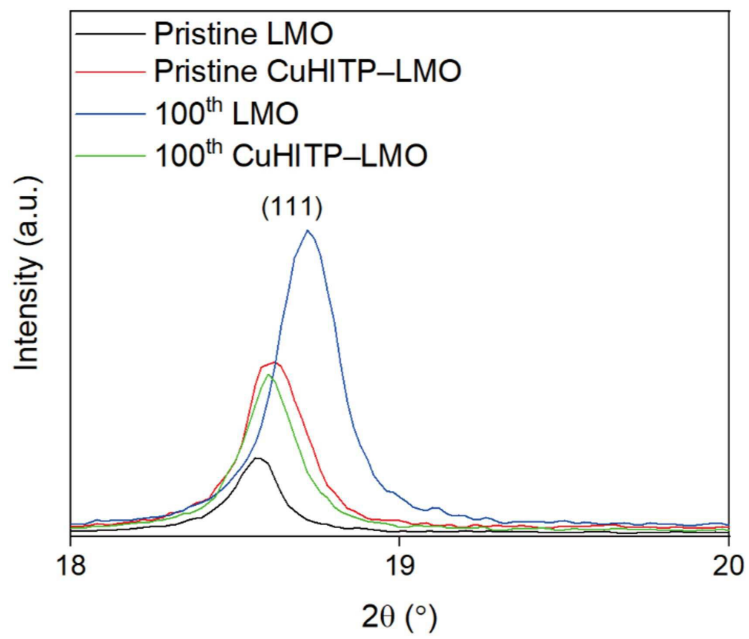
도면21b



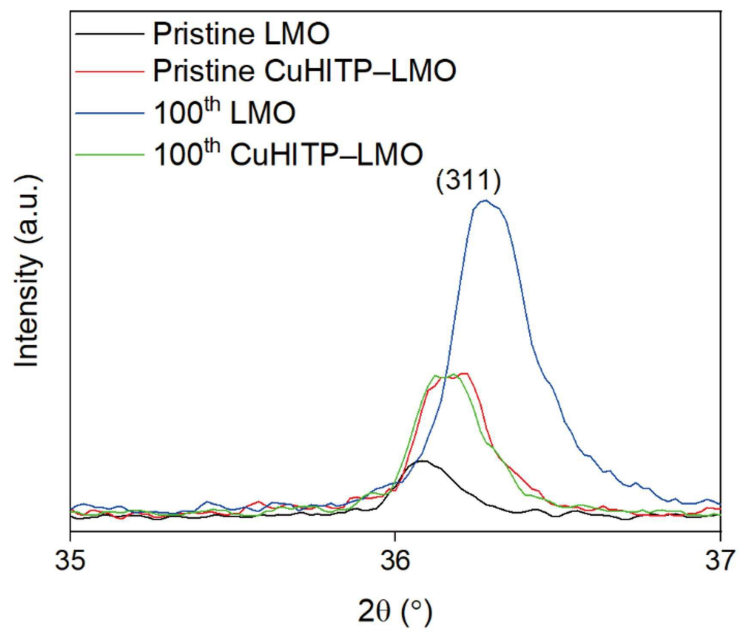
도면22a



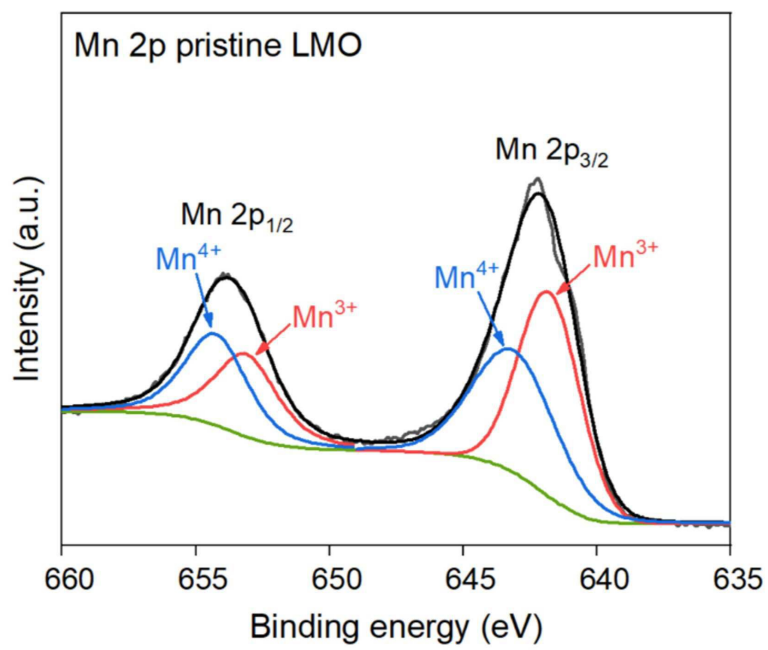
도면22b



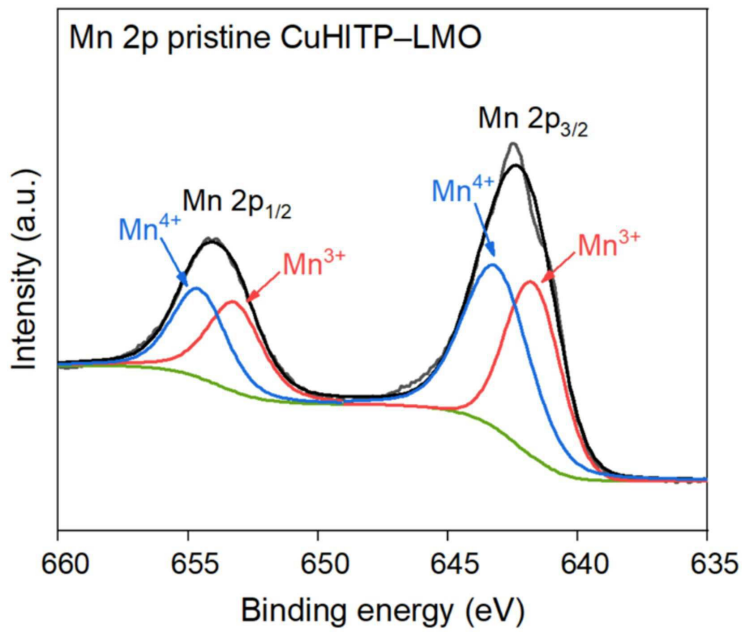
도면22c



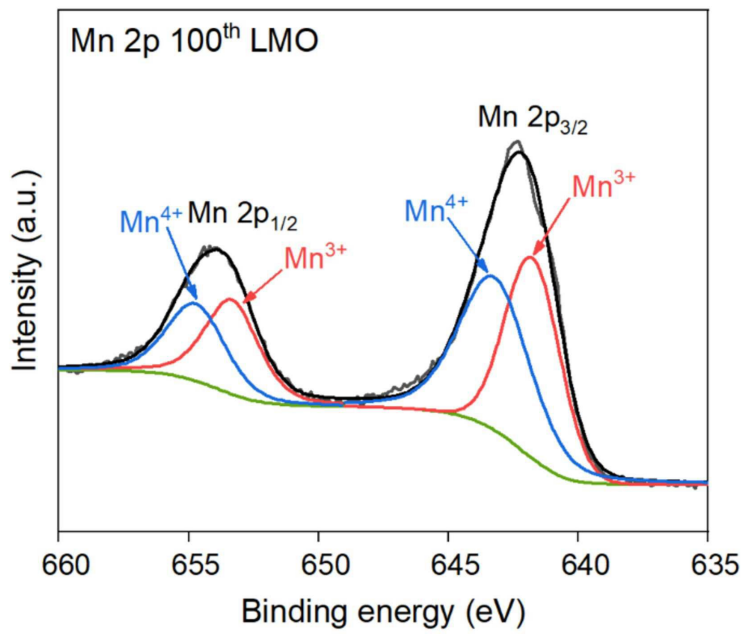
도면23a



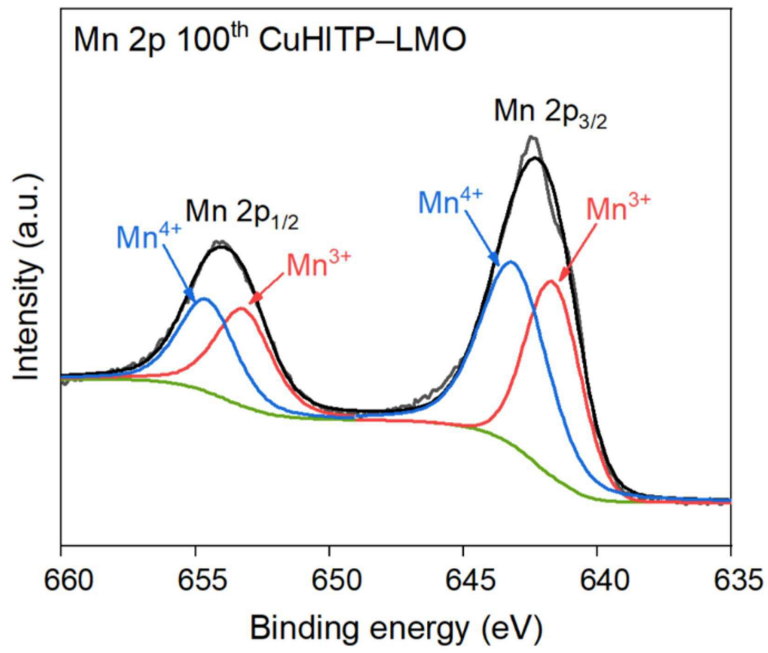
도면23b



도면23c



도면23d



도면24

