



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0122136
(43) 공개일자 2024년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0014938
(22) 출원일자 2023년02월03일
심사청구일자 2023년02월03일

(71) 출원인
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
명승택
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 406A호
보로니나 나탈리아
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 405호
유준호
서울특별시 광진구 능동로 209 세종대학교 충무관 405호
(74) 대리인
특허법인이상

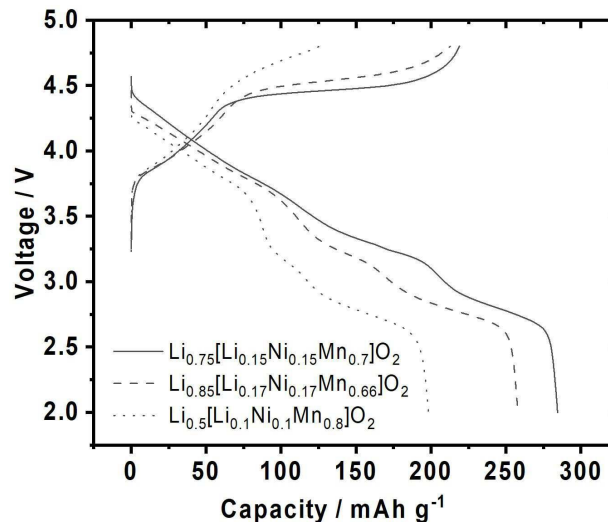
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온전지용 양극활물질, 이의 제조방법 및 이를 이용한 리튬이온전지

(57) 요약

본 발명은 리튬이온전지용 양극활물질 및 이를 이용한 리튬이온전지에 관한 것이다. 본 발명에 따른 리튬이온전지용 양극활물질은 나트륨 이온이 빠져나온 그 자리에 리튬이온이 삽입되는 이온 교환 반응을 통해 형성된 것으로서 리튬 함량이 높으면서도 단일상을 유지하며 산소의 산화환원 반응이 동시에 수행되며 전지의 용량이 향상되는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 리튬이온전지용 양극활물질을 적용한 리튬이온전지는 충방전 과정에서 가스 방출 즉, O_2 및 CO_2 가스가 방출되지 않아 구동 안정성을 유지할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01M 2004/021 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345352688
과제번호 2020R1A6A1A03043435(20220143)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 대학중점연구지원사업
연구과제명 하이브리드재료응용연구소
기 여 율 20/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415184637
과제번호 20012196(20220670)
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 산업기술알키미스트프로젝트사업
연구과제명 AI 기반 초임계 소재
기 여 율 20/100
과제수행기관명 연세대학교 산학협력단
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711169602
과제번호 2020R1A2B5B01095954(20220243)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 에너지 저장을 위한 나트륨 이온 전지용 고용량 양극소재 개발
기 여 율 20/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711149062
과제번호 2020K1A3A1A30103765(20211192)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 국가간협력기반조성(R&D)
연구과제명 비수계 아연이온전지용 신규 양극소재 개발
기 여 율 20/100
과제수행기관명 세종대학교 산학협력단
연구기간 2021.12.01 ~ 2022.11.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711172403
과제번호 2022R1F1A1063351(20220740)
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 이공분야기초연구사업
연구과제명 고에너지밀도 리튬 이온 전지용 Co-free 신규 층상고용량 양극 소재 개발
기 여 율 20/100
과제수행기관명 세종대학교
연구기간 2022.06.01 ~ 2023.02.28

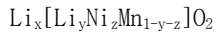
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬이온전지용 양극활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.5 < x < 0.85$, $0.1 < y < 0.17$, $0.1 < z < 0.17$ 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.6 < x < 0.8$, $0.12 < y < 0.165$, $0.12 < z < 0.165$ 인, 리튬이온전지용 양극활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은 육방정계 결정구조를 갖고, 공간군은 $P6_3/mc$ 이고, 층상구조이며 O_2 상을 갖는, 리튬이온전지용 양극활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극활물질은 전지의 충방전 반응 동안 층상구조의 O_2 단일상을 유지하는, 리튬이온전지용 양극활물질.

청구항 5

전구물질을 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계;

상기 전구체 혼합물에 대하여 연소합성법을 수행하여 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 화합물 및 리튬공급원을 혼합하고 이온 교환 반응을 수행하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는, 리튬이온전지용 양극활물질의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.5 < x < 0.85$, $0.1 < y < 0.17$, $0.1 < z < 0.17$ 이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, x , y 및 z 는 상기 화학식 1에서 기재된 바와 같다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 1에서, $0.6 < x < 0.8$, $0.12 < y < 0.165$, $0.12 < z < 0.165$ 인, 리튬이온전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 전구물질은 나트륨염, 리튬염, 니켈염 및 망간염을 포함하는, 리튬이온전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 리튬공급원은 리튬염으로서 LiNO_3 및 LiCl 을 포함하는, 리튬이온전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 이온 교환 반응은 상기 화합물 입자의 적어도 일부 이상의 표면 및 내부에서 수행되는, 리튬이온전지용 양극활물질.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 양극활물질 입자의 평균 크기는 1 내지 $2.5\ \mu\text{m}$ 인, 리튬이온전지용 양극활물질.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 층상 구조이며 P2 상을 갖는, 리튬이온전지용 양극활물질의 제조방법.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 이온 교환 반응은 볼 밀링(ball-milling) 방법으로 수행되는 것인, 리튬이온전지용 양극활물질.

청구항 13

하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 포함하는 양극;

음극활물질을 포함하는 음극; 및

이들 사이에 위치하고 리튬이온을 포함하는 전해질;을 포함하되,

전지의 충방전 시 상기 양극에서 리튬이온의 탈삽입 반응과 함께 산소의 산화환원 반응이 발생하는, 리튬이온전지;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, $0.5 < x < 0.85$, $0.1 < y < 0.17$, $0.1 < z < 0.17$ 이다.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 양극활물질은 육방정계 결정구조를 갖고, 공간군은 $\text{P6}_3/\text{mc}$ 이고, 층상계 O2 상을 갖는, 리튬이온전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 양극활물질은 전지의 충방전 반응 동안 층상구조의 O2 단일상을 유지하는, 리튬이온전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬이온전지용 양극활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 휴대용 전화, 휴대형 컴퓨터 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동 전원으로 사용되는 이차전지에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이차전지의 예로 니켈카드뮴 전지, 니켈수소전지, 니켈아연 전지, 리튬이차전지 등이 있다. 이 중 리튬이차전지는 재충전이 가능하고 작동 전압이 높으며 단위중량 당 에너지 밀도가 높은 장점 때문에 첨단 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있고, 상기 전지가 모바일 전자 시장의 주를 이루고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 기술적 과제는 전지의 용량을 향상시키고 안정한 사이클 거동을 위한 리튬이온전지용 양극활물질 및 이를 이용한 리튬이온전지를 제공하는 것이다.

[0004] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 리튬이온전지용 양극활물질을 포함할 수 있다.

[0006] [화학식 1]

[0007] $\text{Li}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$

[0008] 상기 화학식 1에서, $0.5 < x < 0.85$, $0.1 < y < 0.17$, $0.1 < z < 0.17$ 일 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1에서, $0.6 < x < 0.8$, $0.12 < y < 0.165$, $0.12 < z < 0.165$ 일 수 있고, 더욱 구체적으로 $0.7 < x < 0.79$, $0.14 < y < 0.16$, $0.14 < z < 0.16$ 일 수 있다.

[0009] 상기 양극활물질은 육방정계 결정구조를 갖고, 공간군은 $P6_3/mc$ 이고, 층상구조이며 O_2 상을 갖는 것일 수 있다.

[0010] 상기 양극활물질은 전지의 충방전 반응 동안 층상구조의 O_2 단일상을 유지할 수 있다.

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 다른 측면은 전구물질을 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하는 단계; 상기 전구체 혼합물에 대하여 연소합성법을 수행하여 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 합성하는 단계; 및 상기 화합물 및 리튬공급원을 혼합하고 이온 교환 반응을 수행하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 제조하는 단계;를 포함하는, 리튬이온전지용 양극활물질의 제조방법을 포함할 수 있다.

[0012] [화학식 1]

[0013] $\text{Li}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$

[0014] 상기 화학식 1에서, $0.5 < x < 0.85$, $0.1 < y < 0.17$, $0.1 < z < 0.17$ 이고,

[0015] [화학식 2]

[0016] $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$

[0017] 상기 화학식 2에서, x , y 및 z 는 상기 화학식 1에서 기재된 바와 같다.

[0018] 상기 화학식 1에서, $0.6 < x < 0.8$, $0.12 < y < 0.165$, $0.12 < z < 0.165$ 일 수 있다.

[0019] 상기 전구물질은 나트륨염, 리튬염, 니켈염 및 망간염을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 리튬공급원은 리튬염으로서 LiNO_3 및 LiCl 을 포함할 수 있다.

- [0021] 상기 이온 교환 반응은 상기 화합물 입자의 적어도 일부 이상의 표면 및 내부에서 수행되는 것일 수 있다.
- [0022] 상기 화학식 2로 표시되는 양극활물질 입자의 평균 크기는 1 내지 2.5 μm 일 수 있다.
- [0023] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 층상 구조이며 P2 상을 가질 수 있다.
- [0024] 상기 이온 교환 반응은 볼 밀링(ball-milling) 방법으로 수행될 수 있다.
- [0025] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 또 다른 측면은 상술한 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 포함하는 양극; 음극활물질을 포함하는 음극; 및 이들 사이에 위치하고 리튬이온을 포함하는 전해질;을 포함하되, 전지의 충방전 시 리튬이온의 탈삽입 반응과 함께 산소의 산화환원 반응이 발생하는, 리튬이온전지를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 상술한 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 리튬이온전지용 양극활물질은 나트륨 이온이 빠져나온 그 자리에 리튬이온이 삽입되는 이온 교환 반응을 통해 형성된 것으로서 리튬 함량이 높으면서도 단일상을 유지하며 산소의 산화환원 반응이 동시에 수행되며 전지의 용량이 향상되는 효과가 있다. 또한, 본 발명의 리튬이온전지용 양극활물질을 적용한 리튬이온전지는 충방전 과정에서 가스 방출 즉, 산소 및 CO_2 가스가 방출되지 않아 구동 안정성을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 를 적용한 리튬이온전지의 X선 회절 분석법(XRD; X-ray diffraction)의 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 를 적용한 리튬이온전지의 충방전 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 (a) Mn K edge 및 (b) Ni K edge에 대한 X-선 흡수 가장자리 구조(XANES; X-ray absorption near edge structure) 분광 분석 스펙트럼의 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 O K edge에 대한 X-선 흡수 가장자리 구조(XANES; X-ray absorption near edge structure) 분광 분석 스펙트럼 결과이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 operando-DEMS(Differential electrochemical mass spectroscopy)의 결과이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질의 조성에 따른 충방전 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온 교환 반응 이전의 화합물 $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대한 주사전자현미경(SEM) 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 발명은 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 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.

- [0030] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.
- [0032] 리튬이온전지용 양극활물질
- [0033] 본 발명의 리튬이온전지용 양극활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 갖는 화합물일 수 있다.
- [0034] [화학식 1]
- [0035] $\text{Li}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$
- [0036] 상기 화학식 1에서, $0.5 < x < 0.85$, $0.1 < y < 0.17$, $0.1 < z < 0.17$ 일 수 있다. 구체적으로, $0.6 < x < 0.8$, $0.12 < y < 0.165$, $0.12 < z < 0.165$ 일 수 있고, 더 구체적으로 $0.7 < x < 0.79$, $0.14 < y < 0.16$, $0.14 < z < 0.16$ 일 수 있다.
- [0037] 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질은 육방정계 결정구조(hexagonal crystal system)를 가질 수 있다. 구체적으로, 육방정 구조를 가지고 공간군(space group)은 $P6_3/mc$ 이고, 층상계 O2 상을 갖는 화합물일 수 있다.
- [0038] 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질은 전지에 적용되어 충방전 반응이 진행될 시 리튬의 탈삽입 반응과 함께 산소 음이온이 산화환원 반응(redox reaction)할 수 있다. 산소 음이온의 redox 반응을 통하여 전지의 용량은 증가할 수 있다.
- [0039] 상기 화학식 1에서 리튬의 조성이 $0.5 < x < 0.85$ 범위를 만족하는 경우, 리튬이온전지의 충전 반응이 수행되는 전압 구동 범위 내에서 산소의 산화 환원 반응(redox reaction)이 수행될 수 있다. 자세하게는, 충방전 그래프의 약 4.2 내지 4.5 V 구간에서 용량이 급격히 증가하는 구간(oxygen plateau)을 확인할 수 있고, 이를 통해 양극 활물질 구조 내 리튬이온 양의 증가에 따라서 첫 충전용량이 향상되며, 산소의 redox 반응이 활발해지므로 전지의 용량이 증가하는 효과가 있다. 더 나아가, 상기 화학식 1에서 $0.6 < x < 0.8$ 범위를 만족하는 경우, 상술한 oxygen plateau가 더 길어지고 평평한 구간을 뚜렷하게 확인 가능하며 산소의 redox 반응량의 증가로 전지의 용량이 더욱 향상될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서 $0.7 < x < 0.79$ 범위를 만족하는 경우에 최적의 전지 용량을 나타낼 수 있다.
- [0040] 한편, 본 발명의 양극활물질, 상기 화학식 1에서 리튬 조성, 즉 x 가 0.85 이상인 경우에는 이온 교환 반응 전 화합물(후술하는 화학식 2에 해당)의 합성 시 P2 구조의 형성이 어려운 제조 측면의 문제가 발생할 수 있다. 다른 한편, 상기 화학식 1에서 리튬 조성, 즉 x 가 0.5 미만인 경우에는, 산소의 redox 반응이 나타나지 않아 oxygen plateau를 확인할 수 없으며 이 경우 또한 이온 교환 반응 전 화합물(후술하는 화학식 2에 해당)의 합성 시 P2 구조의 형성이 어려운 제조 측면의 문제가 발생할 수도 있다.
- [0041] 일 구체예에서, 상기 화학식 1은 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질은 육방정계 결정구조(hexagonal crystal system)를 가질 수 있다. 구체적으로, 육방정 구조를 가지고 공간군(space group)은 $P6_3/mc$ 이고, 층상 구조이며 O2 상을 갖는 화합물일 수 있다.
- [0043] 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질은 전지에 적용되어 충방전 반응이 진행될 시 리튬의 탈삽입 반응과 함께 산소 음이온의 산화환원 반응(redox reaction)이 진행될 수 있다. 이로써 산소의 redox 반응에 의한 oxygen plateau를 확인할 수 있으며, 이로써 전지 용량 증가에 이점이 있는 층상 구조의 O2 단일상을 안정적으로 유지할 수 있다. 따라서, 안정적인 단일상을 유지하는 본 발명의 양극활물질을 적용할 시 안정적인 전지 사이클 거동을 기대할 수 있다.
- [0044] 한편, 산소 음이온의 산화환원 반응(redox reaction)이 수행될 시 일부의 산소 음이온이 상기 양극활물질로부터 탈락하게 되는 비가역적인 반응에 의해 가스들, 예를 들어 O_2 , CO_2 등의 가스가 생성될 수 있음이 알려져 있다. 즉, 전지의 충방전 과정에서 해당 가스들이 생성되거나 방출된다는 것은 산소 음이온의 산화환원반응이 비가역 반응이라는 것을 의미할 수 있으며, 전지의 충방전 구동 시 전지 용량을 감소시키는 요인 중 하나가 될 수 있다. 반면, 본 발명의 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질은 산소 음이온의 산화 환원 반응이 가역적으로 수행될 수 있으므로, 사이클 중 양극활물질의 구조적 안정성을 띠며 이로써 전지의 구동 과정 중 O_2 , CO_2 등의 가스 방출이 없게 되어 용량 감소 없이 안정적인 전지의 구동을 나타낼 수 있다.

- [0046] 상술한 화학식 1의 양극활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 이온 교환 반응이 수행되어 형성된 것일 수 있다.
- [0047] [화학식 2]
- [0048] $\text{Na}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$
- [0049] 상기 화학식 2에서, x, y 및 z는 상기 화학식 1에서 기재된 바와 같을 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 2는 $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 층상 구조이며 P2 상을 가질 수 있다.
- [0051] 상기 이온 교환 반응은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 입자에서, 구체적으로 적어도 일부 이상의 표면 및 내부에서, 더욱 구체적으로 상기 화합물 입자의 표면 및 내부를 포함하는 입자 전체에서 수행되는 것일 수 있다. 또한, 상기 이온 교환 반응은 상기 화학식 2의 나트륨 이온이 빠져나온 그 자리에 리튬이온이 삽입되는 것으로 각 원소의 조성은 변하지 않을 수 있다. 다만, 이온 교환 반응 이전의 화합물이 P2 상인 것과 달리, 이온 교환 반응이 수행된 양극활물질은 O2 상일 수 있고, 상기 이온 교환 반응으로 양극활물질의 상 변화가 나타날 수 있다.
- [0052] 상기 이온 교환 반응을 수행하기 위해 상기 화학식 2의 화합물에 리튬 함량을 높이기 위한 리튬공급원으로서 리튬염, 예를 들어 LiNO_3 및 LiCl 를 혼합하고 볼 밀링(ball milling)하는 단계를 포함할 수 있다. 이온 교환 시 입자의 표면 및 내부까지 이온 교환 반응을 수행하기 위해서 입자 사이즈는 작을수록 유리할 수 있다. 볼 밀링 단계의 사용으로 이온 교환을 위한 입자를 미세하게 분쇄하여 사용할 수도 있고, 볼 밀링 단계가 진행되며 이온 교환 반응이 진행되는 동안 입자의 사이즈가 대략 수 마이크로 범위의 크기로 형성될 수도 있다. 따라서, 이온 교환을 위한 입자는 미세한 크기를 가지며 이의 적어도 일부 이상의 표면 및 내부까지 리튬이온의 침투가 용이하게 일어날 수 있고, 이로써 입자의 내부에 존재하는 나트륨 이온으로부터 리튬이온으로의 치환이 수행될 수 있다.
- [0053] 상기 화학식 2로 표시되는 양극활물질 입자의 평균 크기는 약 1 내지 2.5 μm , 구체적으로 1.3 내지 2.1 μm , 일 예로 1.5 내지 1.9 μm 일 수 있다. 또한, 상기 입자는 상술한 평균 크기를 가지면서 최소 1 μm 내지 최대 3.5 μm 범위 내의 크기로 존재할 수도 있다.
- [0055] 리튬이온전지
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지는 상술한 양극활물질을 포함하는 양극, 산소 음이온이 산화환원 반응하는 음극활물질을 포함하는 음극 및 이들 사이에 위치하고 리튬이온을 포함하는 전해질을 구비할 수 있다.
- [0058] 리튬이온전지용 양극활물질의 제조방법
- [0059] 양극활물질, 도전재 및 바인더를 혼합하여 양극재료를 얻을 수 있다.
- [0060] 상기 양극활물질은 상술한 화학식 1로 나타낸 조성을 포함할 수 있다.
- [0061] 먼저, 상기 양극활물질의 제조방법은, 전구물질들을 혼합하여 전구체 혼합물을 제조하고 연소합성법을 수행하여 상술한 화학식 2로 표시되는 화합물을 합성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [0062] 상기 전구물질은 나트륨염, 리튬염, 니켈염 및 망간염을 포함할 수 있다. 상기 전구물질은 금속의 산화물, 질화물, 탄화물, 붕화물 또는 이들의 수화물 등을 포함할 수 있고, 구체적으로 질화물 또는 이의 수화물을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 더욱 구체적으로, 상기 전구물질은 질산나트륨(NaNO_3), 질산리튬(LiNO_3), 질산니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 질산망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 및 이의 수화물 중에서 적절히 선택되어 사용될 수 있다.
- [0063] 상기 각각의 전구물질 분말들을 몰비에 따라 혼합하여 전구체 혼합물을 제조할 수 있다. 특히, 상기 나트륨염은 후술하는 연소합성법이 진행되며 소실될 가능성을 고려해 상기 몰비에 추가로 더 투입할 수 있다. 상기 몰비는 나트륨염, 리튬염, 니켈염 및 망간염의 순서대로 0.75 : 0.15 : 0.15 : 0.7 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은

아니다.

- [0064] 그 다음, 상기 전구체 혼합물에 시트르산($C_6H_8O_7$) 및 수크로스($C_{12}H_{22}O_{11}$)을 물에 녹인 후 건조하고, 발열반응을 유도하여 연소하고 화합물 분말을 수득할 수 있다. 수득한 분말은 펠릿화(pelletizing)하고, 공기 분위기 하에서 1차 열처리를 수행할 수 있고, 예를 들어 500 내지 1300 °C, 700 내지 1100 °C, 800 내지 1000 °C의 온도로 수 내지 수십 시간 동안 열처리를 진행할 수 있다. 상기 1차 열처리가 완료된 이후의 조성은 상술한 화학식 2로 나타낼 수 있다.
- [0065] 이후, 상기 화학식 2의 화합물 및 리튬공급원을 혼합하고 이온 교환 반응을 수행할 수 있다.
- [0066] 상기 리튬공급원은 리튬 함량을 높이기 위한 것으로서 리튬염, 예를 들어 $LiNO_3$ 및 $LiCl$ 를 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 이온 교환 반응은 나트륨 이온이 빠져나온 그 자리에 리튬이온이 삽입되는 것일 수 있고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 입자의 적어도 일부 이상의 표면 및 내부에서 수행되는 것일 수 있다. 상기 이온 교환 반응은 볼 밀링(ball milling) 방법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0068] 상기 볼 밀링(ball milling) 방법은 300 내지 700 rpm, 구체적으로 400 내지 600 rpm, 일 구체예에서 500 rpm 조건으로 대략 30분간 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 상술한 이온 교환 반응이 완료된 이후, 상기 화학식 1의 화합물에 대하여 추가적으로 공기 분위기 하에서 열처리를 진행할 수 있고, 예를 들어 200 내지 350 °C, 240 내지 310 °C, 270 내지 290 °C의 온도로 수 시간 동안 열처리를 진행할 수 있다. 이온 교환이 완료된 양극활물질은 조성 내 리튬의 함량이 과량 함유된 것일 수 있다.
- [0071] 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재는 아세틸렌 블랙일 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더는 폴리불화비닐리덴일 수 있다. 상기 양극활물질, 상기 도전재 및 상기 바인더의 혼합비율은 예를 들어 8:1:1의 질량비를 가질 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0072] 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하여 양극을 형성할 수 있다. 양극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체 일 수 있다. 상기 집전체는 포일형의 Al일 수 있다. 양극재료를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형 방법, 또는 유기용매 등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 열건조하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 유기용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌 옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬롯다이 코팅법, 바코팅법, 닥터블레이드 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다. 집전체 상에 도포된 양극재료의 두께는 10 내지 500 μm , 구체적으로는 50 내지 150 μm 일 수 있다.
- [0074] 음극
- [0075] 음극활물질, 도전재 및 바인더를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다.
- [0076] 상기 음극활물질은 전지의 충방전 반응 시, 음극활물질의 적어도 일부의 표면에서 리튬 양이온의 탈삽입 반응과 동시에 산소 음이온의 산화환원 반응이 함께 수행될 수 있다.
- [0077] 상기 음극활물질은 리튬이온을 탈삽입하거나 변환(conversion)반응을 일으킬 수 있는 금속, 금속합금, 금속산화물, 금속불화물, 금속황화물, 천연 흑연, 인조흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료 및 이들의 복합체 등을 사용하여 형성할 수 있다.
- [0078] 음극활물질, 도전재 및 바인더를 혼합하여 음극재료를 얻을 수 있다. 이때, 상기 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 그래핀 등의 탄소 재료일 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재는 카본 블랙일 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 사불화에틸렌, 불화비닐리덴계 공중합체, 육불화프로필렌 등의 불소 수지, 및/또는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의

폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더는 폴리불화비닐리덴일 수 있다.

[0079] 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하여 음극을 형성할 수 있다. 음극 집전체는 Al, Ni, 스테인레스 등의 도전체일 수 있다. 음극재료를 음극 집전체 상에 도포하는 것은 가압 성형 방법, 또는 유기용매 등을 사용하여 페이스트를 만든 후 이 페이스트를 집전체 상에 도포하고 열건조하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 유기용매는 N,N-디메틸아미노프로필아민, 디에틸트리아민 등의 아민계; 에틸렌 옥사이드, 테트라히드로푸란 등의 에테르계; 메틸에틸케톤 등의 케톤계; 아세트산메틸 등의 에스테르계; 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 비양성자성 극성 용매 등일 수 있다. 페이스트를 양극 집전체 상에 도포하는 것은 예를 들면, 그라비아 코팅법, 슬롯다이 코팅법, 바코팅법, 닥터블레이드 코팅법, 스프레이 코팅법을 사용하여 수행할 수 있다.

[0081] 전해질

[0082] 전해질은 리튬이온이 이동할 수 있도록 하는 이온 전달 매개체로서, 리튬염 및 유기용매를 함유할 수 있다. 상기 전해질에 추가적으로 첨가제를 포함할 수도 있다.

[0083] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어 리튬이온을 생성할 수 있는 염으로서, 리튬염의 음이온은 1가 내지 2가의 단분자, 다분자 및 고분자 음이온 중에서 선택되는 것이고, 예를 들어 LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 및 이들의 조합 등을 사용할 수 있고, 이들의 2종 이상의 혼합물을 사용할 수도 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiPF_6 를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0084] 상기 리튬염을 유기용매에 용해시켜 비수계 전해질로 사용할 수 있다. 상기 유기용매로는, 예를 들면 프로필렌 카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 이소프로필메틸카보네이트, 비닐렌카보네이트, 4-트리플루오로메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,2-디(메톡시카르보닐옥시)에탄 등의 카르보네이트류; 1,2-디메톡시에탄, 1,3-디메톡시프로판, 펜타플루오로프로필메틸에테르, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필디플루오로메틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 포름산메틸, 아세트산메틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류; N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 등의 아미드류; 3-메틸-2-옥사졸리돈 등의 카르바메이트류; 술포란, 디메틸술포사이드, 1,3-프로판술포탄 등의 황 함유 화합물; 또는 상기한 유기용매에 추가로 불소 치환기를 도입한 것을 사용할 수 있다.

[0085] 상기 첨가제로는 예를 들어, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 등이 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0086] 이와는 달리, 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드계의 고분자 화합물, 폴리오르가노실록산쇄 또는 폴리옥시알킬렌쇄 중 적어도 1종 이상을 포함하는 고분자 화합물 등의 유기계 고체 전해질일 수 있다. 또한, 고분자 화합물에 비수전해액을 담지한, 이른바 겔 타입의 전해질을 이용할 수도 있다. 한편, 무기계 고체 전해질을 이용할 수도 있다. 이들 고체 전해질을 이용하여 리튬이온전지의 안정성을 보다 높일 수 있는 경우가 있다. 또한, 고체 전해질이 후술하는 세퍼레이터의 역할을 하는 경우도 있고, 그 경우에는 분리막을 필요로 하지 않는 경우도 있다.

[0088] 분리막

[0089] 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 유리 섬유, 불소 수지, 질소 함유 방향족 중합체 등의 재질로 이루어지는 다공질 필름, 부직포, 직포 등의 형태를 가지는 재료일 수 있다. 상기 세퍼레이터의 두께는, 전지의 부피 에너지 밀도가 높아지고, 내부 저항이 작아진다는 점에서, 기계적 강도가 유지되는 한 얇을수록 바람직하다. 상기 세퍼레이터의 두께는, 일반적으로 5 내지 200 μm 정도 일 수 있다.

[0091] 리튬이온전지의 제조방법

[0092] 양극, 세퍼레이터 및 음극을 순서대로 적층하여 전극군을 형성한 후 동전형의 조립형 나트륨 이차전지를 제조할 수 있다. 한편, 필요에 따라 상기 전극군을 말아서 전지캔에 수납하고, 전극군에 비수전해액을 함침시킴으로써 나트륨 이차전지를 제조할 수도 있다.

- [0094] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [0096] 실시예: $\text{Li}_x[\text{Li}_y\text{Ni}_z\text{Mn}_{1-y-z}]\text{O}_2$ 양극활물질의 합성
- [0097] 먼저, 전구물질로서 NaNO_3 , LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하고 몰비에 따라 혼합하여 전구체 혼합물을 제조한다. 상기 몰비는 NaNO_3 , LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 순서대로 0.75 : 0.15 : 0.15 : 0.7 몰비로 계량할 수 있다. 열처리 시 유실되는 양을 대비하여 NaNO_3 의 양은 5 mol%를 추가로 더 투입한다. 상기 전구체 혼합물의 총 질량 대비 20 wt%의 시트르산($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 및 5 wt%의 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 을 물에 녹인 후 건조한다. 건조된 결과물에 발열반응을 유도하여 연소하고 연소 이후 화합물 분말을 수득한다. 수득한 분말은 펠릿화(pelletizing)하고, 이를 공기 분위기 하에서 900 °C의 온도로 12시간 동안 열처리를 수행할 수 있다. 열처리가 완료된 화합물의 조성은 $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0098] 그 다음, 이온 교환 반응을 진행하기 위해 상기 $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 과 함께 리튬공급원으로서 LiNO_3 및 LiCl 과 혼합하고 볼 밀링(ball milling)한 후, 이를 공기 분위기 하에서 280 °C의 온도로 1시간 동안 열처리한다. 이온 교환이 완료된 결과물의 조성은 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 일 수 있다.
- [0100] 전지예:
- [0101] 상기 실시예로 제조한 양극활물질을 사용하고, 바인더 및 도전재를 혼합하여 슬러리를 제조할 수 있다. 양극활물질 : 도전재 : 바인더의 비율은 8:1:1의 질량비를 맞추어 정량 후 혼합할 수 있다. 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF; Polyvinylidene fluoride)을 사용하고, 상기 도전재는 아세틸렌 블랙을 사용할 수 있다. 상기 슬러리는 Al 포일 집전체 상에 도포되어 양극으로 사용할 수 있다. 또한, 1 M 농도의 LiPF_6 를 혼합 비수계 용매에 용해하여 전해질로 사용할 수 있다. 상기 혼합 비수계 용매는, 복수 종의 카보네이트계 유기용매를 혼합한 혼합용매일 수 있고, 자세하게는 에틸렌 카보네이트(EC; Ethylene carbonate) 및 에틸메틸카보네이트(Ethylmethyl carbonate)의 혼합용매일 수 있고, 이의 혼합 비율은 3:7의 부피비로 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 모든 제작과정은 글러브 박스 안에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0103] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 를 적용한 리튬이온전지의 X선 회절 분석법(XRD; X-ray diffraction)의 결과이다.
- [0104] 도 1을 참조하면, 리트벨트 정련법(Rietveld refinement)을 적용한 분석 결과, 본 발명의 리튬이온전지용 양극활물질, 구체적으로 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 의 결정구조는 층상형 O2 구조이고, 육방구조(hexagonal structure)이며 공간군 $P6_3/mc$ 을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0106] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 를 적용한 리튬이온전지의 충방전 그래프이다.
- [0107] 도 2를 참조하면, 본 발명의 양극활물질로 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 를 적용한 리튬이온전지는 219 mAh g^{-1} 의 충전용량과, 284 mAh g^{-1} 의 방전용량을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0109] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 (a) Mn K

edge 및 (b) Ni K edge에 대한 X-선 흡수 가장자리 구조(XANES; X-ray absorption near edge structure) 분광 분석 스펙트럼의 결과이다.

[0110] 도 3을 참조하면, 본 발명의 양극활물질로 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 을 적용한 경우, 망간과 니켈 전이금속의 충/방전간 산화수 거동을 확인할 수 있으며, 구체적으로 망간 이온의 산화수는 충전 시 +4가에서 방전 시 일부가 +3가 쪽으로 변화하고, 니켈 이온의 산화수는 충전 시 +2가에서 +4가로 변화하며 방전 시 +2가로 가역적으로 환원하는 것을 확인할 수 있다. 이때, 도 3(b)에서 NCA는 Li, Ni, Co 및 Al을 포함하는 범용의 리튬이온전지용 양극활물질이며 비교군으로 사용되었으며 니켈 이온이 +3가를 나타내는 일반적인 조성의 것을 사용할 수 있다.

[0112] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 O K edge 에 대한 X-선 흡수 가장자리 구조(XANES; X-ray absorption near edge structure) 분광 분석 스펙트럼 결과이다.

[0113] 도 4를 참조하면, 본 발명의 양극활물질로 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 을 적용한 경우, 초기 상태(OCV로 표기)에서 산소와 전이금속 결합에 의한 두 개의 피크가 529.5 eV 및 532 eV에서 나타나는 것을 알 수 있다. 충전 시(4.5 V로 표기) 상기 두 피크 사이에서 새로운 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 이는 산소의 산화 환원반응의 결과로 생겨난 전자 홀에 의한 피크(529.8 eV)로 볼 수 있다. 따라서, 본 발명의 양극활물질은 충방전 시 가역적으로 거동하는 것을 알 수 있다.

[0115] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 operando-DEMS(Differential electrochemical mass spectroscopy)의 결과이다.

[0116] 도 5를 참조하면, 본 발명의 양극활물질을 적용할 시, 특히 산소의 산화 환원 반응이 수행됨에도 불구하고 충방전 과정에서 가스 방출 즉, 산소 및 CO_2 가스가 방출되지 않는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 조성을 갖는 양극활물질은 전지의 구동 시 산소 음이온의 가역적인 redox 반응이 일어남을 알 수 있고 이를 통해 전기화학적으로 안정적인 구동을 유지할 수 있음을 알 수 있다.

[0118] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질의 조성에 따른 충방전 그래프이다.

[0119] 도 6을 참조하면, 본 발명의 리튬이온전지의 충전 반응에서 약 4.2 내지 4.5 V 범위 내의 oxygen plateau의 존재로 산소의 산화 환원 반응(redox reaction)이 수행됨을 확인할 수 있다. 그 결과, 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 218 mAh g^{-1} 의 충전용량, 284 mAh g^{-1} 의 방전용량으로 최적의 성능을 나타내었고, oxygen plateau 또한 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 양극활물질 구조 내 리튬이온 양의 증가에 따라서 첫 충전용량이 향상하며, 산소의 redox 반응이 활발해지므로 전지의 용량이 증가함을 알 수 있다. 한편, 양극활물질 $\text{Li}_{0.85}[\text{Li}_{0.17}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}]\text{O}_2$ 에 대하여 산소의 redox 반응이 감소하여 전지의 용량은 약간 감소하였다. 이보다 리튬 조성이 더 많은 경우에는 이온 교환 반응 전 물질에서 P2 구조가 형성되지 않음을 유추할 수 있다. 다른 한편, 양극활물질 $\text{Li}_{0.5}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$ 에 대하여 oxygen plateau가 존재하지 않으며 산소의 redox 반응을 확인할 수 없고 전지의 용량이 감소함을 알 수 있다. 이는 이온 교환 반응 전 물질($\text{Na}_{0.5}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}]\text{O}_2$)에서 P2 구조가 형성되지 않음을 유추할 수 있다.

[0121] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 이온 교환 반응 이전의 화합물 $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대한 주사전자현미경(SEM) 결과이다.

[0122] 도 7을 참조하면, 본 발명에서 이온 교환 반응 전 양극활물질 $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대한 입자의 평균 크기는 약 $1.7 \mu\text{m}$ 이고, 입자의 최소 크기 약 $1 \mu\text{m}$ 이고, 최대 크기는 약 $3.5 \mu\text{m}$ 인 것으로 확인할 수 있다.

[0124] 표 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지용 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대한 유도 결합 플라

즈마 질량분석법(ICP-AES; Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) 결과이다.

표 1

Elemental proportion (mol)			
Li	Na	Ni	Mn
0.9206	0.0014	0.1506	0.7

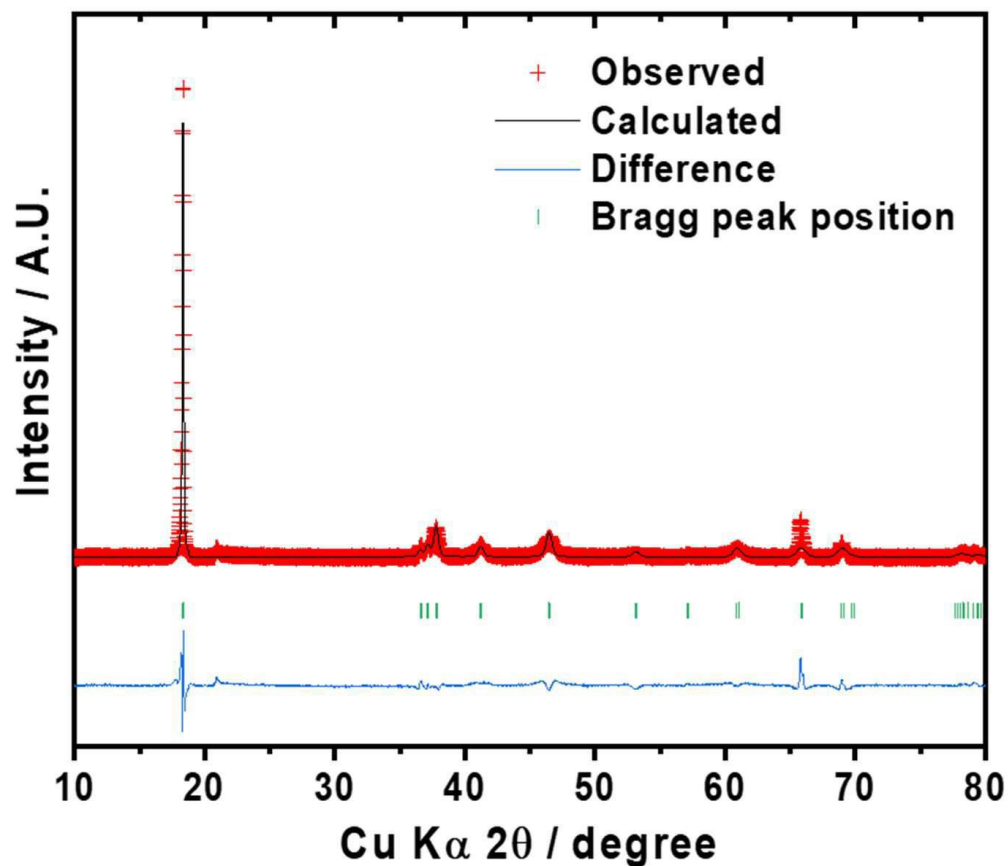
표 1을 참조하면, 본 발명에서 이온 교환 반응이 완료된 양극활물질 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 에 대하여 나트륨 원소가 약 0.0014 mol (약 0.003 %)으로 나타나는 것으로 보아, 양극활물질 입자 내 나트륨 원소는 거의 존재하지 않는 것으로 판단할 수 있다. 또한, 리튬원소 함량이 약 0.92 mol로서 설계된 $\text{Li}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 와 매우 근접하게 제조된 것으로 판단할 수 있다. 따라서, 본 발명의 양극활물질 입자는 이의 표면 및 내부까지도 리튬 이온으로의 이온 교환 반응이 진행되었음을 알 수 있다.

결론적으로, 도 7 및 표 1을 참조하면, 이온 교환 반응 이전의 화합물 $\text{Na}_{0.75}[\text{Li}_{0.15}\text{Ni}_{0.15}\text{Mn}_{0.7}]\text{O}_2$ 입자는 평균 크기가 수 마이크로 수준으로 작으므로 화합물 입자의 표면과 이를 포함하는 내부까지도 이온 교환 반응이 원활히 수행됨을 확인할 수 있다.

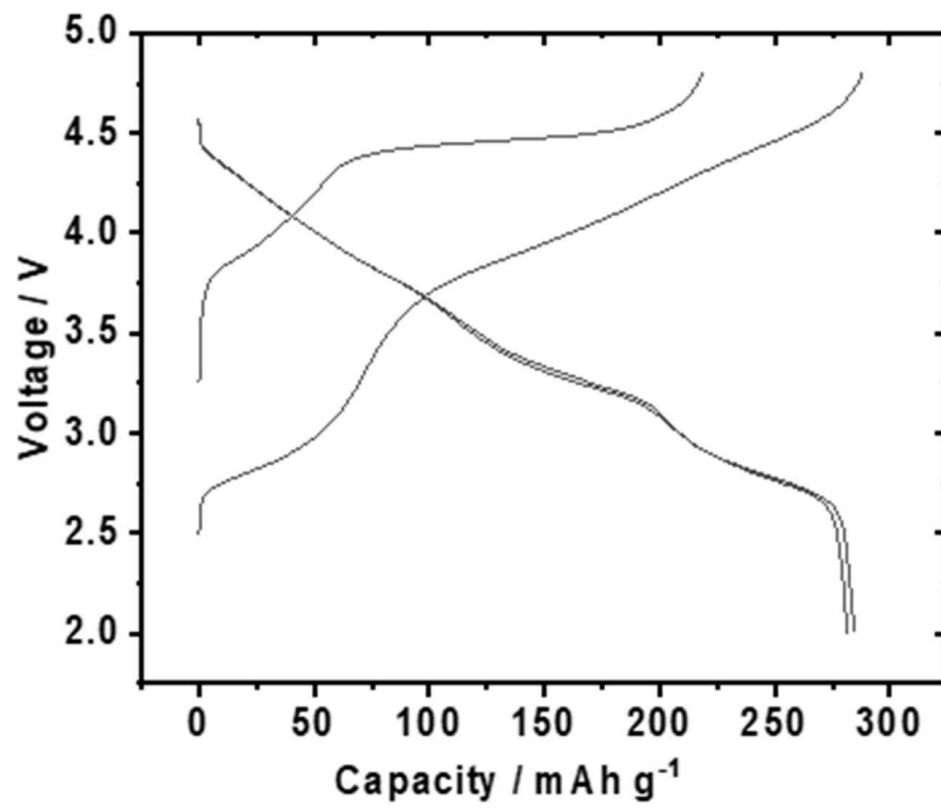
한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

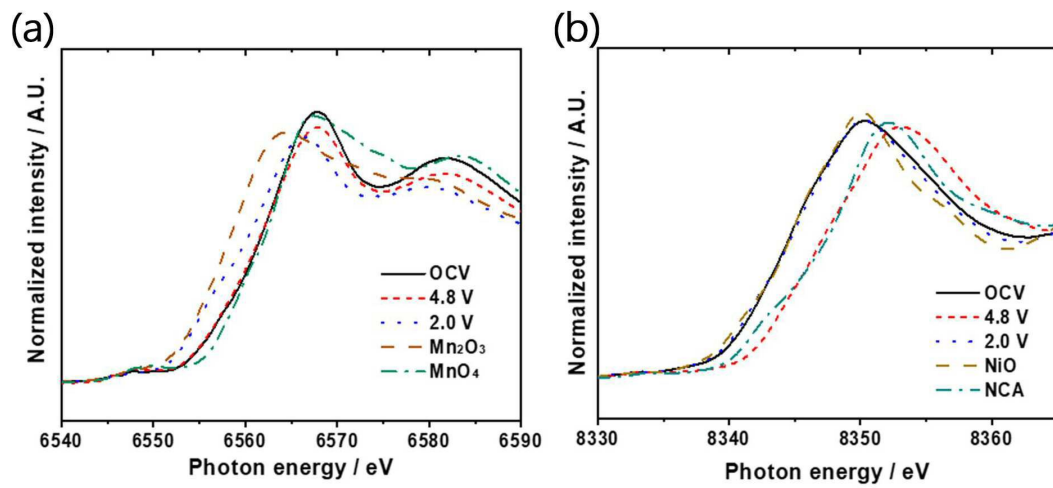
도면1



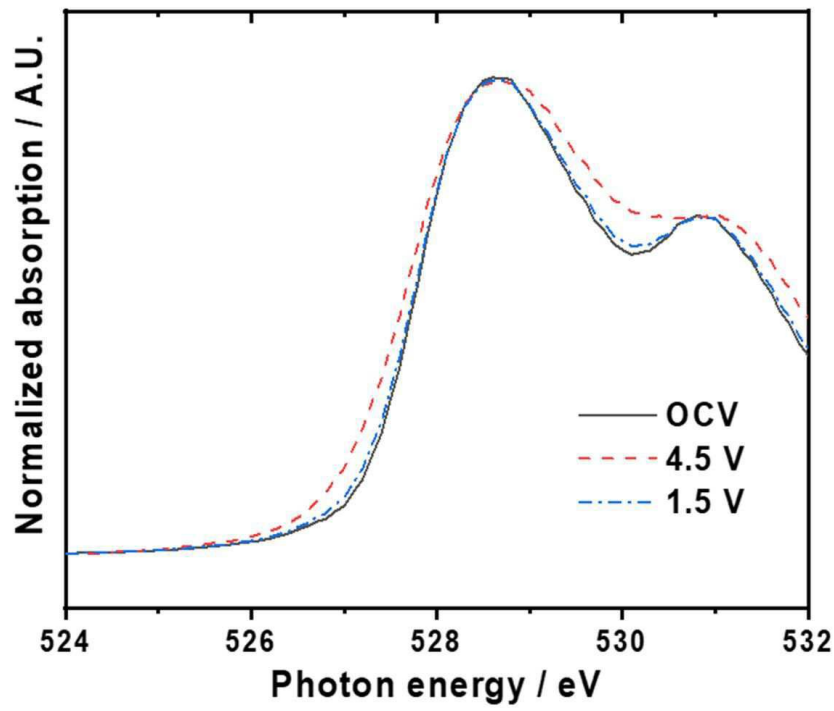
도면2



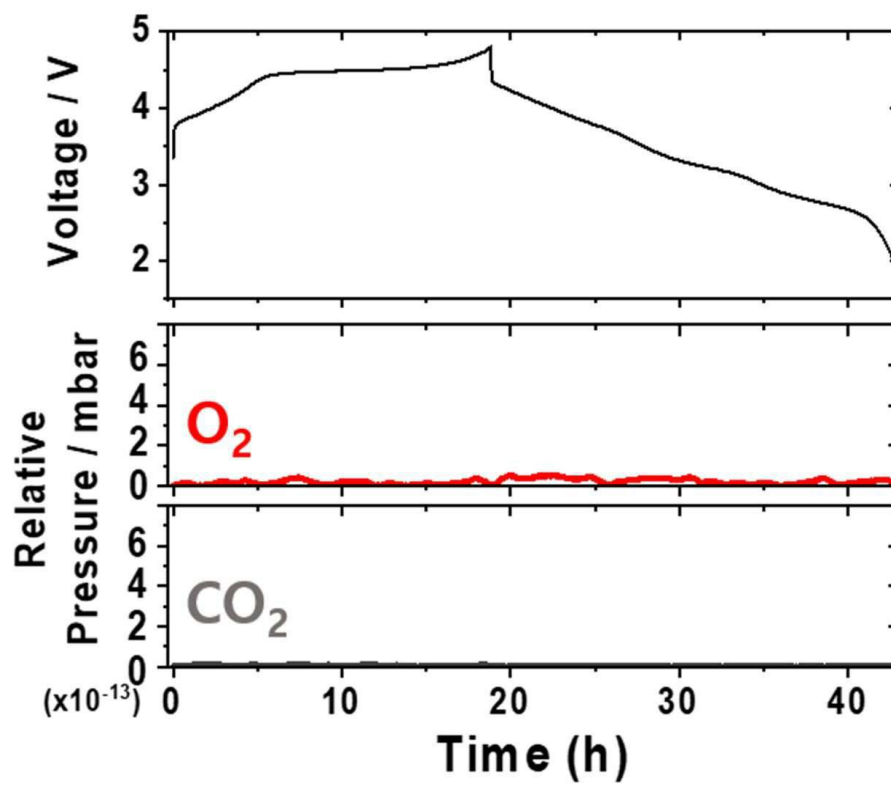
도면3



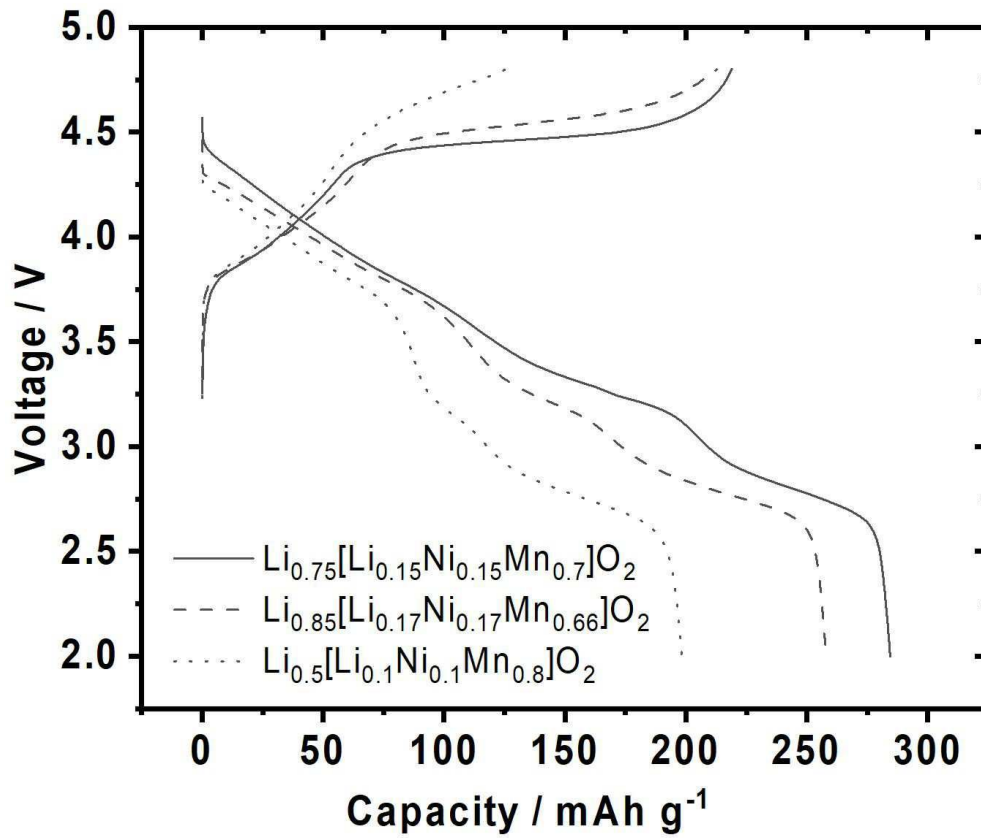
도면4



도면5



도면6



도면7

