



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0100261
(43) 공개일자 2022년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/505 (2010.01) C01G 45/12 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)
C01G 45/1228 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0002501

(22) 출원일자 2021년01월08일

심사청구일자 2021년01월08일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

강용목

서울특별시 종로구 송월길 99, 207동 902호(홍파동, 경희궁자이 2단지)

이수원

경상남도 진주시 대신로 195, 16-2

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

백두진, 김정연, 권성현, 유광철, 강일신

전체 청구항 수 : 총 10 항

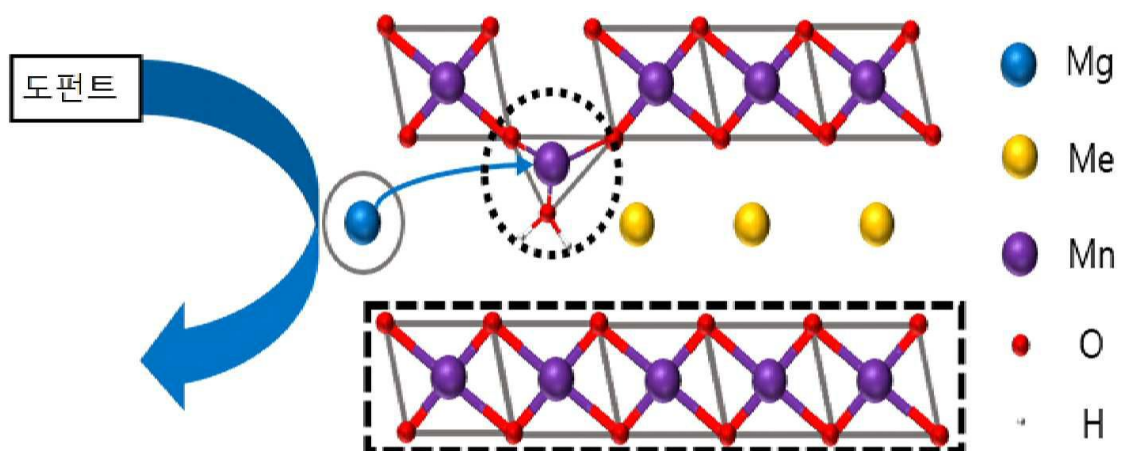
(54) 발명의 명칭 양극 활물질

(57) 요약

본 발명은 결정수 및 망간계 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질은 2차원 결정구조를 갖는 제1 결정상 및 3차원 결정구조를 갖는 제2 결정상을 포함하되, 상기 제1 결정상은 망간계 금속 산화물로 이루어지고, 망간(Mn)과 산소(O)가 결합된 단위 격자 내에서 망간이 상기 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral sit

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



e)를 채우고 있는 단위 격자 구조가 2차원적으로 연장된, 열역학적으로 안정상(stable phase)의 2차원 층상 결정 구조이고, 상기 제2 결정상은 층상 구조를 이루는 상기 망간계 금속 산화물 내에서 일부 망간이 상기 결정수 내 산소와 화학 결합하여, 망간이 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조와 망간이 사면체 자리(tetrahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조가 혼재되어 있는, 열역학적으로 준안정상(metastable phase)의 3차원 결정구조이고, 상기 제1 결정상에서, 2차원적으로 연장된 단위 격자 중 적어도 하나의 단위 격자에 도펀트가 도핑된 양극 활물질을 개시한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/0459 (2013.01)

C01P 2002/52 (2013.01)

(72) 발명자

최영주

서울특별시 성북구 고려대로27길 47, 404호

이기혁

충청남도 천안시 서북구 두정중9길 31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711111832
과제번호	2017R1A2B3004383
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	상보적 복합화 방법 및 음이온 산화/환원에 기반한 신전극소재 탐색 및 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711121529
과제번호	2020M3D1A1110527
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	디지털 트윈 기술 기반 반응계면이 극대화된 금속-공기 전지용 3D 공기극 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	고려대학교 산학협력단
연구기간	2020.08.31 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

결정수 및 망간계 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질로서,

상기 양극 활물질은 2차원 결정구조를 갖는 제1 결정상 및 3차원 결정구조를 갖는 제2 결정상을 포함하되,

상기 제1 결정상은 망간계 금속 산화물로 이루어지고, 망간(Mn)과 산소(O)가 결합된 단위 격자 내에서 망간이 상기 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조가 2차원적으로 연장된, 열역학적으로 안정상(stable phase)의 2차원 층상 결정구조이고,

상기 제2 결정상은 층상 구조를 이루는 상기 망간계 금속 산화물 내에서 일부 망간이 상기 결정수 내 산소와 화학 결합하여, 망간이 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조와 망간이 사면체 자리(tetrahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조가 혼재되어 있는, 열역학적으로 준안정상(metastable phase)의 3차원 결정구조이고,

상기 2차원 결정구조는 망간 산화물로 이루어진 2 이상의 단위층, 및

상기 2 이상의 단위층 사이에 배치되며, 망간을 제외한 금속의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 포함하고,

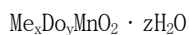
상기 2 이상의 단위층 사이에 도펀트가 도핑된 양극 활물질.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 [화학식 1]로 표현되는, 양극 활물질.

[화학식 1]



화학식 1에서, 상기 Me는 알칼리 금속 원소, 및 알칼리 토금속 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소이고,

상기 도펀트(Do)은 알칼리 토금속 원소, 전이 금속 원소, 및 전이 후 금속 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소이고,

$0.23 \leq x \leq 1$, $0.01 \leq y \leq 1$ 및 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이다.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 Me는 Li, Na, K, 중에서 선택되는 1종 이상의 원소인, 양극 활물질.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 도펀트는 Al, Mg, Cu, Zn, Fe 중에서 선택되는 1종 이상의 원소인, 양극 활물질.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 Me와 도펀트는 상이한 원소로 구성되는 양극 활물질.

청구항 6

결정수 및 망간 산화물로 이루어진 2 이상의 단위층을 포함하는 2차원 결정구조를 갖는 제1 결정상을 얻는 제1 단계;

상기 제1 단계에서 얻은 망간계 산화물을 열처리하여 결정수 함량을 조절함으로써 2차원 결정구조를 갖는 제1 결정상 및 3차원 결정구조를 갖는 제2 결정상을 모두 포함하는 망간계 산화물의 양극 활물질을 얻는 제2 단계; 및

상기 2 이상의 단위층 사이에 도펀트를 도핑하는 제3 단계를 포함하는 양극 활물질 제조 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 제3 단계는 상기 도펀트가 첨가된 전해질 내에서, 상기 양극 활물질의 충방전을 진행하여 수행되는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 제3 단계는 상기 제1 단계에서,

상기 도펀트 전구체 용액을 혼합한 후, 이온 교환으로 수행되는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 9

제 6항에 있어서,

상기 제3 단계는 상기 제2 단계에서,

제1 결정상 및 3차원 결정구조를 갖는 제2 결정상을 모두 포함하는 망간계 산화물과 전기화학적 활성 원소와 도펀트가 포함된 전구체를 혼합한 후, 화학 합성으로 수행되는 양극 활물질의 제조방법.

청구항 10

제 6항에 있어서,

도펀트를 포함하는 금속(Me) 망간 산화물의 산소친화도가 높은 도펀트로 인해 안정해진 가역적 상전이를 통해 4.8 V 내지 1.5 V 전압 범위에서 0.1 C의 전류밀도로 충/방전을 진행했을 때 250 내지 285 mAh/g 범위의 초기 용량을 가지며, 이를 100회 충/방전 후 용량 저감율을 0% 초과 25% 이하인 양극 활물질 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극 활물질에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전지(Battery)는 전기에너지를 화학에너지의 형태로 저장하는 장치이다. 이 중, 이차전지는 가역적인 충/방전이 가능한 특성을 가지며, 전극, 전해질 및 분리막을 포함한다.

[0004] 이 중, 이차전지의 전기화학적 특성에 주로 기여하는 것은 전극으로, 각각 양극과 음극으로 이루어져 있으며, 전기화학적 활성을 위한 활물질(Active material)을 포함한다.

[0005] 다양한 형태의 이차전지 중, 양극 활물질로 리튬계 물질을 포함하는 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고 기억 효과(Memory effect)가 없으며, 자가 방전이 적은 편으로, 휴대 전자 기기용 에너지 저장 장치로 널리 활용되고 있다.

[0006] 다만, 전기 자동차(Electric vehicle)와 같이 기존의 에너지 저장을 필요로 하는 기기들 보다 높은 에너지 밀도, 우수한 수명 등 다양한 전기화학적 특성을 요구하는 기기들이 등장하면서 양극과 음극 활물질로 상용화되었던 LiCoO_2 , 탄소계 흑연보다 뛰어난 전극 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 충/방전 시 나타나는 구조변화를 가역적으로 만들어 우수한 용량 및 수명 특성을 나타내는 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질은 결정수 및 망간계 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 상기 양극 활물질은 2차원 결정구조를 갖는 제1 결정상 및 3차원 결정구조를 갖는 제2 결정상을 포함하되, 상기 제1 결정상은 망간계 금속 산화물로 이루어지고, 망간(Mn)과 산소(O)가 결합된 단위 격자 내에서 망간이 상기 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조가 2차원적으로 연장된, 열역학적으로 안정상(stable phase)의 2차원 층상 결정구조이고, 상기 제2 결정상은 층상 구조를 이루는 상기 망간계 금속 산화물 내에서 일부 망간이 상기 결정수 내 산소와 화학 결합하여, 망간이 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조와 망간이 사면체 자리(tetrahedral site)를 채우고 있는 단위 격자 구조가 혼재되어 있는, 열역학적으로 준안정상(metastable phase)의 3차원 결정구조이고, 상기 2차원 결정구조는 망간 산화물로 이루어진 2 이상의 단위층, 및 상기 2 이상의 단위층 사이에 배치되며, 망간을 제외한 금속의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 포함하고, 상기 2 이상의 단위층 사이에 도펀트가 도핑될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 양극 활물질은 하기 [화학식 1]로 표현될 수 있다.

[0013] [화학식 1]

[0014] $\text{Me}_x\text{Do}_y\text{MnO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

[0015] 화학식 1에서, 상기 Me는 알칼리 금속 원소, 및 알칼리 토금속 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소이고,

[0016] 상기 도펀트(Do)은 알칼리 토금속 원소, 전이 금속 원소, 및 전이 후 금속 원소로 이루어진 군으로부터 선택되

는 1종 이상의 금속 원소이고,

[0017] $0.23 \leq x \leq 1$, $0.01 \leq y \leq 1$ 및 $0.01 \leq z \leq 0.5$ 이다.

[0018] 또한, 상기 Me는 Li, Na, K 중에서 선택되는 1종 이상의 원소일 수 있다.

[0019] 또한, 상기 도펀트는 Mg, Al, Zn, Cu 중에서 선택되는 1종 이상의 원소인, 양극 활물질.

[0020] 또한, 상기 Me와 도펀트는 상이한 원소로 구성될 수 있다.

[0022] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질의 제조 방법은 결정수 및 망간 산화물로 이루어진 2 이상의 단위층을 포함하는 2차원 결정구조를 갖는 제1 결정상을 얻는 제1 단계; 상기 제1 단계에서 얻은 망간계 산화물을 열처리하여 결정수 함량을 조절함으로써 2차원 결정구조를 갖는 제1 결정상 및 3차원 결정구조를 갖는 제2 결정상을 모두 포함하는 망간계 산화물의 양극 활물질을 얻는 제2 단계; 및 상기 2 이상의 단위층 사이에 도펀트를 도핑하는 제3 단계를 포함할 수 있다.

[0023] 또한, 상기 제3 단계는 상기 도펀트가 첨가된 전해질 내에서, 상기 양극 활물질의 충방전을 진행하여 수행될 수 있다.

[0024] 또한, 상기 제3 단계는 상기 제1 단계에서, 상기 도펀트 전구체 용액을 혼합한 후, 이온 교환으로 수행될 수 있다.

[0025] 또한, 상기 제3 단계는 상기 제2 단계에서, 제1 결정상 및 3차원 결정구조를 갖는 제2 결정상을 모두 포함하는 망간계 산화물과 전기화학적 활성 원소와 도펀트가 포함된 전구체를 혼합한 후, 화학 합성으로 수행될 수 있다.

[0026] 한편, 도펀트를 포함하는 금속(Me) 망간 산화물의 산소친화도가 높은 도펀트로 인해 안정해진 가역적 상전이를 통해 4.8 V 내지 1.5 V 전압 범위에서 0.1 C의 전류밀도로 충/방전을 진행했을 때 250 내지 285 mAh/g 범위의 초기 용량을 가지며, 이를 100회 충/방전 후 용량 저감율을 0% 초과 25% 이하일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 실시예에 따르면, 충/방전 시 나타나는 구조변화를 가역적으로 만들어 우수한 용량 및 수명 특성을 나타내는 것이 가능하다.

[0029] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 내 서로 다른 두 결정구조를 나타낸 예시도이고,

도 2와 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질의 충/방전 시의 결정구조 변화를 나타낸 예시도로, 도 2는 충전 상태, 도 3은 방전 상태를 각각 나타낸 것이고,

도 4는 발명의 실시예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지를 나타낸 도면이고,

도 5는 발명의 실시예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 사이클 충/방전 특성을 나타낸 그래프이고,

도 6은 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 사이클 충방전 특성을 나타낸 그래프이고,

도 7은 발명의 실시예와 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지 각각에 대한 사이클 용량 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실

시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

- [0033] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0034] 여러 종류의 양극 활물질 중 층상구조 계열 소재는 높은 이론 용량 및 평균 전압으로 인해 전기 자동차 등의 분야에서 요구되는 높은 에너지 밀도를 달성할 수 있어 최근에도 활발히 연구되고 있다. 하지만 층상구조 계열 소재의 장점인 높은 이론 용량은 알칼리 이온의 탈리량이 늘어날 때 발생하는 비가역적인 구조 변화 등으로 인해 도달할 수 없는 목표로 여겨져 왔으며, 산화/환원의 중심인 전이금속을 대체하거나 산소와 친화성이 높은 금속 원소 Doping을 통해 비가역적 구조변화를 지연시키는 것이 현존하는 해결책이다.
- [0035] 일반적으로 층상구조 계열 양극 활물질 소재는 전하 전달 매개체인 알칼리 금속 (Li, Na, K 등) 층과 전이금속 산화물층으로 이루어져 있다. 이때 전이금속 산화물층 사이에 있던 알칼리 금속이 일정 비율 이상 빠져나가게 되면 열역학적으로 층상구조를 유지할 수 없게 되어 구조가 변하게 되고, 이렇게 형성된 구조는 기존 층상구조보다 열역학적으로 안정하기 때문에 다시 기존 층상구조로 돌아갈 수 없는 비가역성을 지닌다.
- [0036] 이러한 비가역적인 구조 변화는 상기 해결책을 사용하더라도 완전히 방지할 수는 없으며 이로 인해 층상구조 계열의 높은 이론 용량을 완전히 활용하는 것은 불가능한 것으로 여겨져 왔다.
- [0037] 본 발명에서는 망간계 금속 산화물층 사이에 삽입된 결정수를 이용해 가역적인 구조 변화를 유도시켜 층상구조 소재의 이론용량에 가까운 전기화학적 특성을 구현하고 충/방전 가역성을 극대화하고자 한다.
- [0038] 이하에서는, 도 1 내지 도 3를 함께 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질에 따라 제조되며, 2차원 층상 결정구조를 나타내며 리튬-버네사이트(Li-birnessite)인 양극 활물질에 대해 설명한다.
- [0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질에 따라 제조된 양극 활물질 내 서로 다른 두 결정구조를 나타낸 예시도이고, 도 2와 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질에 따라 제조된 양극 활물질의 충/방전 시의 결정구조 변화를 나타낸 예시도로, 도 2는 충전 상태, 도 3은 방전 상태를 각각 나타낸 것이다.
- [0040] 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질은 결정수를 포함하는 망간계 금속 산화물이며, 비가역적인 구조 변화가 완전히 일어나기 전에 결정구조 내에 적절히 함유된 결정수로 인해 안정상 대신에 준 안정상으로의 구조 변화가 유도됨으로써 방전 시 원래 구조로 돌아가는 가역성 상전이 현상을 보일 수 있다.
- [0041] 해당 양극 활물질은 결정수와 망간계 금속 산화물을 포함할 수 있다. 망간계 금속 산화물은 도 1에 나타난 바와 같이 망간(Mn)과 산소(O)가 결합된 단위 격자 구조가 2차원적으로 연장된 2차원 결정구조(도 1의 점선 네모 부분)를 가질 수도 있고, 망간계 금속 산화물 내 망간(Mn)이 결정수(Crystal water) 내 산소(O)와 결합하여 3차원 결정구조(도 1의 점선 동그라미 부분)를 가질 수도 있다.
- [0042] 이하, 일 구현예에서는 편의상 상기 2차원 결정구조를 갖는 상을 제1 결정상, 상기 3차원 결정구조를 갖는 상을 제2 결정상이라고 각각 지칭한다.
- [0043] 우선, 상기 제1 결정상은 망간계 금속 산화물로 이루어진 2차원 결정구조(층상 결정구조)를 갖는다. 일 구현예에서, 상기 2차원 결정구조의 단위 격자 내에서, 상기 망간은 상기 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site)를 채우고 있다.
- [0044] 2차원 결정구조는 다시 망간 산화물로 이루어진 2 이상의 단위층과, 상기 2 이상의 단위층 사이에 배치되며, 망간을 제외한 금속의 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소(Me)를 포함할 수 있다.
- [0045] 망간을 제외한 금속 원소(Me)는 충/방전 과정에서 2 이상의 단위층 사이의 공간에서 반복적으로 삽입되거나 탈리되어 망간(Mn)을 반복적으로 산화/환원시킬 수 있다. 구체적으로, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 방전 과정에서 망간을 제외한 금속 원소(Me)는 단위층 사이로 삽입되고, 양극 활물질의 충전 과정에서는 망간을 제외한 금속 원소(Me)가 단위층 사이에서 탈리될 수 있다.
- [0046] 즉, 상기 망간을 제외한 금속 원소(Me)는 상기 2 이상의 단위층 사이를 드나들면서 망간(Mn)의 전기화학적 활성을 유도하는 역할을 수행한다.

- [0047] 일 구현예에서 상기 망간을 제외한 금속 원소(Me)의 예시로는 알칼리 금속 원소, 알칼리 토금속 원소, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 그러나, 일 구현예에 따른 상기 망간을 제외한 금속 원소(Me)가 반드시 이에 한정되는 것은 아니고, 상기 2 이상의 단위층 사이에서 망간(Mn)의 전기화학적 활성화에 기여할 수 있는 다른 전형 원소, 또는 전이 원소들을 포함할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 2 이상의 단위층 사이에는 적어도 하나의 도펀트(예를 들어, Mg, Al, Zn)가 도핑되어 위치할 수 있다.
- [0049] 여기서, 도펀트는 산소 친화도가 우수한 금속 원소로 구성될 수 있다.
- [0050] 도펀트는 상기 2 이상의 단위층 사이에 자리잡아 망간(Mn) 산화물의 구조적 안정화에 기여한다.
- [0051] 일 구현예에서, 상기 2 이상의 단위층 사이에는 결정수가 더 배치되어 있을 수 있다. 즉, 결정수는 망간을 제외한 금속 원소(Me)와 함께 상기 2 이상의 단위층 사이에 배치되어 있을 수 있다.
- [0052] 한편, 결정수는 2 이상의 단위층 사이에 존재할 수 있다. 결정수는 망간을 제외한 금속 원소(Me)와는 달리 2 이상의 단위층 사이에 탈리되지 않고 계속 남아있을 수 있다. 이에 따라, 2 이상의 단위층 사이로 망간을 제외한 금속 원소(Me)가 반복적으로 삽입, 또는 탈리되더라도 단위층들의 배열이 무너지지 않고 계속 유지될 수 있다.
- [0053] 한편, 일 구현예에 따른 결정수는 전술한 바와 같이 망간(Mn)과 화학 결합을 이룰 수 있다. 일 구현예에서, 상기 결정수와 망간 간의 화학 결합은 충/방전에 따라 가역적으로 진행될 수 있다. 구체적으로, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 충전 과정에서는 망간(Mn)과 상기 단위층을 구성하는 산소와의 결합이 끊어지고, 망간을 제외한 금속 원소(Me)는 단위층 밖으로 탈리된다. 이때, 상기 결합이 끊어진 망간(Mn)은 상기 결정수 내의 산소와 결합을 이루어 3차원 결정구조를 형성하게 된다.
- [0054] 반면, 양극 활물질의 방전 과정에서는 결정수의 산소와 망간(Mn) 간의 결합이 끊어지고, 상기 결합이 끊어진 망간(Mn)은 단위층을 구성하는 산소와 재결합을 이룬다.
- [0055] 즉, 일 구현예에서 결정수 내의 산소와 망간의 결합에 의한 제2 결정구조 형성 반응과, 단위층을 구성하는 산소와 망간(Mn)의 결합에 의한 제1 결정구조 형성반응은 상호 가역적인 관계에 있을 수 있다.
- [0056] 이와 같이 상기 제1, 제2 결정구조의 형성 반응이 상호 가역적으로 이루어지는 현상은 상기 결정수 내 산소와 망간(Mn) 간 결합 및 단위층을 이루는 산소와 망간(Mn) 간 결합의 열역학적 안정성 차이에 기인한 것이다.
- [0057] 일 구현예에서, 단위층을 이루는 산소와 망간(Mn) 간 결합을 통해 형성되는 제1 결정상은 열역학적으로 안정상(stable phase)이다. 그러나, 결정수 내 산소와 망간(Mn)의 결합을 통해 형성되는 제2 결정상은 열역학적으로 준안정상(metastable phase)이다.
- [0058] 이에 따라, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 충전 상태에서 외부 에너지에 의해 안정상인 제1 결정상이 준안정상인 제2 결정상으로 상전이 되고, 방전 상태에서 준안정상인 제2 결정상이 안정상인 제1 결정상으로 상전이 될 수 있다.
- [0059] 일 구현예에서, 상기 제2 결정상은 전술한 바와 같은 3차원 결정구조를 가지며, 열역학적으로 준안정상이다.
- [0060] 일 구현예에 따른 양극 활물질의 초기 상태에서 제2 결정상이 상기 범위로 포함되는 경우, 양극 활물질의 충/방전 횟수(cycle)가 증가하더라도 제1 결정상과 제2 결정상 간 가역적 상전이 관계를 유지할 수 있다.
- [0061] 일 구현예에 따른 제2 결정상은 전술한 바와 같이 3차원 결정구조를 가질 수 있다. 상기 3차원 결정구조의 단위 격자 내에서, 상기 망간은 상기 단위 격자의 팔면체 자리(octahedral site) 및 사면체 자리(tetrahedral site)를 채우고 있을 수 있다. 즉, 2차원 결정구조의 단위 격자 내 망간과, 3차원 결정구조의 단위 격자 내 망간은 산소와의 결합 수가 상이할 수 있다.
- [0062] 일 구현예에서, 3차원 결정구조의 단위 격자 내 망간과 산소의 배치관계는 망간을 중심원소로 하는 스피넬(spinel) 결정구조의 배치관계와 유사한 양상을 나타낸다. 그러나, 일반적인 스피넬 결정구조가 망간(Mn) 하나에 산소 6개가 결합되는 것과 달리, 일 구현예에 따른 3차원 결정구조는 단위 격자 내에서 망간(Mn) 하나에 산소 4개가 결합되어 있을 수도 있고, 망간(Mn) 하나에 산소 6개가 결합되어 있을 수도 있다.
- [0063] 일반적인 스피넬 결정구조는 열역학적으로 안정적이며, 비가역적인 특성을 나타낸다. 충전 시 층상 구조가 열역학적으로 안정적인 스피넬 결정구조로 상전이될 경우, 반복적인 충/방전에 의해 스피넬 결정구조 함량이 점점 늘어가게 된다. 스피넬 결정 구조는 층상 구조에 비해 이론 용량이 낮으므로, 양극 활물질의 용량 및 수명이 두

드러지게 저하될 수 있다.

- [0064] 따라서, 일반적인 이차전지용 양극 활물질로는 이와 같은 스피넬 결정구조를 갖는 물질을 포함하지 않도록 조절하는 것은 물론, 반복적인 충/방전 상태에서 스피넬 결정구조를 갖는 물질이 생성되지 않도록 조절해야 한다.
- [0065] 일반적인 이차전지용 양극 활물질은 고전압까지 충전하는 과정에서 스피넬 결정구조가 형성되므로, 스피넬 결정구조 형성을 방지하기 위해 전압을 낮추어 충/방전을 진행한다. 이와 같이 전압을 낮추어 충/방전 구동을 진행함에 따라 양극 활물질의 이론 용량보다 낮은 용량을 나타낼 수 밖에 없었다.
- [0066] 그러나, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 제1 결정상과 제2 결정상이 상호 가역적 상전이 관계에 있으므로, 고전압에서 충/방전을 반복하더라도 망간과 결정수 내 산소와 결합을 이뤄 열역학적으로 준 안정상인 제2 결정상을 형성하는 가역적 상전이를 통해 이론 용량에 근접한 우수한 용량 특성과 우수한 수명 특성을 동시에 나타낼 수 있다.
- [0067] 한편, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 도 1에 도시된 바와 같이 상기 제1 결정상과 제2 결정상이 내부에 혼재되어 있을 수 있다. 단, 상기 제1 결정상과 제2 결정상은 입체적 차원이 서로 상이하므로, 양극 활물질 내 제1 결정상과 제2 결정상이 혼재되어 존재하더라도 제1 결정상과 제2 결정상의 함량에 따라 전반적인 미세 구조가 서로 다르게 나타날 수 있다.
- [0068] 즉, 양극 활물질의 임의의 한 영역을 선택할 경우, 해당 영역에서의 미세 구조는 제1 결정상과 제2 결정상 중 함량이 더 많은 결정상에 상응하는 미세 구조를 나타낸다.
- [0069] 상기 양극 활물질은 Mn(II) 혹은 Mn(VII)를 포함한 전구체를 산화, 환원 작용을 통해 합성한다. 마이크로파, 수열, 실온합성 등 다양한 방법을 이용하며 각 합성 환경에서 필요한 산화/환원제, 수소 농도 지수, 킬레이트제를 사용한다.
- [0070] 또한, 도 2 및 도 3을 참조하면, 도 1에 따른 양극 활물질은 충/방전을 거치지 않은 초기 상태로서, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 충전과 방전을 한차례 수행함에 따라 내부 결정구조가 순차적으로 도 1, 도 2, 도 3 과 같은 순서로 변화하게 된다.
- [0071] 또한, 방전이 완료된 양극 활물질에 대하여 충/방전을 반복할 경우, 양극활물질은 도 2, 도 3의 내부 결정구조를 반복하여 나타내게 된다.
- [0072] 우선 도 2를 참고하면, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 충전 상태에서는 제1 결정상이 줄어들고 제2 결정상이 형성된다. 구체적으로, 양극 활물질의 충전 상태에서는 망간계 금속 산화물 내 망간(Mn) 중 적어도 일부가 2차원 층상 결정구조로부터 이탈(migration)하여 2차원 층상 결정구조 대비 다소 열역학적으로 불안정해지고, 상기 이탈된 망간(Mn)이 결정수 내 산소(O)와 결합하는 반응이 지배적으로 진행된다. 따라서 충전이 진행될수록 양극 활물질 내 제2 결정상의 함량이 점차 증가하게 된다.
- [0073] 반면 도 3을 참고하면, 일 구현예에 따른 양극 활물질의 방전 상태에서는 제2 결정상이 줄어들고 제1 결정상이 형성된다. 구체적으로, 양극 활물질의 방전 상태에서는 망간계 금속 산화물 내 망간(Mn)과 결정수 내 산소(O) 간 결합이 끊어지는 반응이 지배적으로 진행되며, 이탈(migration)되었던 망간(Mn)이 다시 열역학적으로 안정된 방향으로 되돌아가면서 단위층을 구성하는 산소와 결합을 이루어 2차원 층상 결정구조를 형성할 수 있다. 따라서 방전이 진행될수록 양극 활물질 내 제1 결정상의 함량이 점차 증가하게 된다.
- [0074] 또한, 방전 상태에서는 2 이상의 단위층 사이에 도펀트가 도핑되어 구조를 안정화 시킬 수 있다.
- [0075] 이와 같이, 일 구현예에 따른 양극 활물질은 열역학적으로 안정상인 제1 결정상과 열역학적으로 준안정상인 제2 결정상 간 상호 가역적 상 전이 관계에 있으므로, 충/방전을 반복하더라도 이론 용량에 근접한 우수한 용량 특성과 우수한 수명 특성을 동시에 구현할 수 있다.
- [0076] 이하에서는 도 4를 참조하여, 발명의 실시예에 따른 양극 활물질에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지에 대해 설명한다.
- [0077] 도 4는 발명의 실시예에 따른 양극 활물질에 따라 제조된 양극 활물질을 포함하는 이차전지를 나타낸 도면이다.
- [0078] 도 4에 따른 이차전지(21)는 일구현예에 따른 양극 활물질을 함유한 양극(23), 음극(22) 및 전해질을 포함하는 분리막(24)을 포함한다.
- [0079] 양극(23) 및 음극(22)은 집전체상에 양극 활물질층 형성용 조성물 및 음극 활물질층 형성용 조성물을 각각 도포

및 건조하여 제작된다.

[0080] 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 양극 활물질로는 전술한 일 구현예에 따른 양극 활물질을 사용한다.

[0081] 한편, 도 4에 따른 이차전지(21)는 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지 구조에 관한 것일 뿐, 본 발명이 이로 한정되는 것은 아니며, 구체적인 실시 내용은 다음의 실시 과정을 통해 후술한다.

[실시예]

[전기 화학 도핑]

[0085] 전해질 제조 : 전기 화학 도핑을 위해 도펀트 (Mg, Al, Cu 또는 Zn 등 산소 친화도가 높은 다른 원소) 가 첨가된 전해질을 제조한다. 우선, 각기 다른 carbonate 계 비수 전해액인 EC(ethylene carbonate), DEC(diethylene carbonate)가 1:1 의 부피비율로 섞인 EC/DEC 전해액에 1 몰농도의 리튬염(LiPF₆) 이 녹아있는 1M LiPF₆ in EC/DEC 전해질을 준비한다. 해당 전해질의 1 중량비 (1wt%)에 해당하는 만큼의 도펀트염[Do · (TFSI)₂, Do · bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]를 첨가하여 24 시간 동안 교반한다. 제조된 전해질은 도펀트염을 포함하고 있는 전해질 (1wt% Do · TFSI added 1M LiPF₆ in EC/DEC) 이다.

[0086] 전기 화학 도핑 : 앞서 제조한 도펀트염이 첨가된 전해질을 이용해 2032 coin type Li half cell을 글로브박스 안에서 제작한 뒤, 1.5 V 내지 4.8 V 전압 범위에서 0.1 C의 전류밀도로 충/방전을 수행하면 충전 시 양극 활물질에서 전하 운반 역할을 하는 알칼리 금속 원소(Me)가 빠져 나갔던 자리에 방전 시 알칼리 금속 원소와 함께 전해질 내에 존재하던 도펀트가 전이금속산화물층 사이에 함께 삽입된다.

[0087] 해당 과정은 도 1에 나타나 있으며 이러한 전기 화학 도핑으로 인해 도펀트(Mg)가 층 사이로 삽입되면 도펀트(Mg)의 높은 산소 친화도로 인해 상기 제 2 결정상의 형성이 더 용이해지고 결과적으로 가역적 상전이 현상을 원활히 함으로써 해당 양극 활물질의 충 · 방전 가역성을 극대화 할 수 있다.

[0088] 한편, 여기서, 도펀트는 도핑되는 원소로 정의될 수 있으며, 도펀트는 Mg, 혹은 Al, Cu, Zn로 한정되는 것은 아니며, 다른 산소 친화도가 높은 금속 원소일 수 있다.

[0089] 한편, 도펀트는 상술한 금속 원소(Me)와 상이한 금속일 수 있다.

[화학적 이온 교환을 이용한 도핑]

[0092] 소듐 망간 산화물 합성법 1 : 망간 전구체로 NaMnO₄ 2.5 ml 를 증류수 40 mL 에 넣고 220℃ 의 온도에서 6 시간 동안 수열 합성 또는 마이크로파 합성을 수행함으로써 소듐 망간 산화물을 얻는다.

[0093] 얻어진 소듐 망간 산화물을 증류수로 3 회 세척한 후, 진공 하에서 약 60 ℃ 24 시간 동안 건조함으로써 표면에 남아있는 잔여 수분을 제거한다.

[0095] 소듐 망간 산화물 합성법 2 : 망간 전구체로 MnSO₄ · H₂O 8 mmol을 8 mmol 의 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA, Ethylenediamine tetraacetic acid) 디소듐염(disodium salt) 과 함께 25 ml 의 증류수에 넣고 혼합한다. 혼합된 용액에 1.2M NaOH 수용액을 분당 3 mL씩 넣어준다. 혼합된 용액을 약 1 시간 동안 교반 후 망간계 산화물을 얻는다. 얻어진 물질을 증류수로 3 회 세척한 후, 진공 하에서 약 60 ℃ 24 시간 동안 건조함으로써 표면에 남아있는 잔여 수분을 제거한다.

[0097] 화학적 이온 교환을 이용한 도핑 : 상기 합성법을 사용해 합성한 소듐 망간 산화물 0.1g을 도펀트염이 첨가된 전해질 (1wt% Do · TFSI added 1M LiPF₆ in EC/DEC) 10 ml 에 넣고 24 시간 동안 교반 후 도핑된 망간계 산화물을 얻는다. 이후 얻어진 물질을 증류수로 3 회 세척한 후, 진공 하에서 약 60 ℃ 24 시간 동안 건조함으로써 표면에 남아있는 잔여 수분을 제거한다.

[0099] **[직접 합성]**

[0100] 상기 전기화학 또는 화학적 이온 교환을 통한 도핑 외에 상기 망간 전구체와 충/방전 시 삽입/이탈되는 전기화학적 활성 원소(Li, Na, K 등)를 포함한 전구체, 그리고 도핑 원소 (도펀트염이 첨가된 전해질 또는 도펀트염의 수용액)가 포함된 수용액을 동시에 반응시켜 도핑 된 층상 구조 망간 산화물을 수열 합성법에 의해 제조. 이후 얻어진 물질을 증류수로 세척한 후 60℃ 에서 24시간 동안 건조함으로써 표면에 남아있는 잔여 수분을 제거한다.

[0102] 상기 과정을 거쳐 제조된 실시예의 양극 활물질은 $\text{Li}_{0.43}\text{Do}_{0.05}\text{MnO}_2 \cdot 0.30\text{H}_2\text{O}$ 로 표현되는 조성을 가진다.

[0104] **[전극 및 전지 제조]**

[0105] **[전극 제조]**

[0106] 양극 활물질 형성용 조성물은 양극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 제조되는데, 양극 활물질로는 기술한 일 구현예에 따른 양극 활물질을 사용한다.

[0107] 상기 바인더는, 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 양극 활물질의 총중량 100중량부를 기준으로 1 내지 50 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 비제한적인 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 그 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 2 내지 5 중량부를 사용한다. 바인더의 함량이 상기 범위일 때 집전체에 대한 활물질층의 접착력이 양호하다.

[0108] 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0109] 상기 도전제의 함량은 양극 활물질의 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 도전제의 함량이 상기 범위일 때 최종적으로 얻어진 전극의 전도도 특성이 우수하다.

[0110] 상기 용매의 비제한적 예로서, N-메틸피롤리돈 등을 사용한다.

[0111] 상기 용매의 함량은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 하여 1 내지 10 중량부를 사용한다. 용매의 함량이 상기 범위일 때 활물질층을 형성하기 위한 작업이 용이하다.

[0112] 상기 양극 집전체는 3 내지 500 μm 의 두께로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 열처리 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0113] 본 실험에서는 양극을 제조하기 위해 Al 집전체 위에 양극 활물질 : 도전제 : 바인더를 각각 8 : 1 : 1의 중량 비율로 섞어 진공오븐에 70℃에서 5시간 열처리한다.

[0115] **[전지 제작]**

[0116] 2032 coin type Li half cell을 글로브박스 안에서 제작한다.

[0117] 일 구현예에 따른 전해질은 비수계 전해질일 수 있다. 일 구현예에서, 비수계 전해질은 금속염 함유 비수계 전

해질일 수 있다.

- [0118] 금속염 함유 비수계 전해질은, 비수 전해액과 금속염으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다. 상기 금속염을 이루는 금속으로는 알칼리 금속, 알칼리 토금속 중에서 선택된 어느 하나 이상의 원소를 사용할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 금속염은 리튬염, 나트륨염, 마그네슘염, 칼륨염, 칼슘염 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다. 일 구현예에서, 상기 금속염은 리튬염과 나트륨염 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0119] 상기 비수 전해액으로는, 비제한적인 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0120] 상기 유기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 등이 사용될 수 있다.
- [0121] 상기 무기 고체 전해질로는, 비제한적인 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등이 사용될 수 있다.
- [0122] 상기 금속염으로 리튬염을 사용할 경우, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 비제한적인 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르복실산 리튬, 테트라페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0123] 실시예에서는 도펀트로 산소 친화도가 높은 Mg 의 삽입을 위해 1M LiPF_6 in EC/DEC 전해질에 1wt% 의 $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ 첨가제를 혼합하여 테스트에 사용하였다.
- [0124] 비교예에서는 도펀트를 사용하지 않은 1M LiPF_6 in EC/DEC 전해질을 테스트에 사용하였다.
- [0125] 이하에서는 도 5 내지 도 7을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 양극 활물질 및 양극 활물질을 포함하는 이차 전지의 특성에 대해 설명한다.
- [0127] **[분석 결과]**
- [0128] **평가 1: 양극 활물질의 전기화학 특성 비교**
- [0129] 제조된 실시예와 비교예의 반쪽 전지에 대하여 1.5 V 내지 4.8 V의 전압 범위에서 0.1 C의 전류밀도로 충/방전을 수행한 다음 각각 1회, 2회, 10회, 30회, 50회, 70회, 100회 켜의 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다.
- [0130] 도 5는 실시예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 1회, 2회, 10회, 30회, 50회, 70회, 100회 켜 충/방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0131] 도 6은 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 이차전지의 1회, 2회, 10회, 30회, 50회, 70회, 100회 켜 충/방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0132] 도 5 및 도 6을 참고하면, 두 양극 활물질은 첫 충전 수행 시 약 74 (실시예) 내지 80 (비교예) mAh/g의 용량을 나타내었다. 한편, 첫 방전 수행 시, 실시예에 따른 양극 활물질이 약 275 mAh/g, 비교예에 따른 양극 활물질이 약 277 mAh/g의 용량을 나타냄을 확인할 수 있다. 하지만 초회 이후의 충/방전 그래프를 보면 실시예가 비교예보다 높은 용량을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0133] 또한 도 7을 참고하면, 100회 켜 기준으로 실시예는 약 207 mAh/g, 비교예는 약 132 mAh/g 의 방전 용량을 나타내고 있으며 이는 각각 초회차 대비 75 %, 47 %의 용량 유지율을 나타낸다.
- [0134] 즉, 도 5 내지 도 7을 통해 산소친화도가 높은 도펀트(Mg)가 삽입된 실시예에 따른 양극 활물질이 극대화된 가

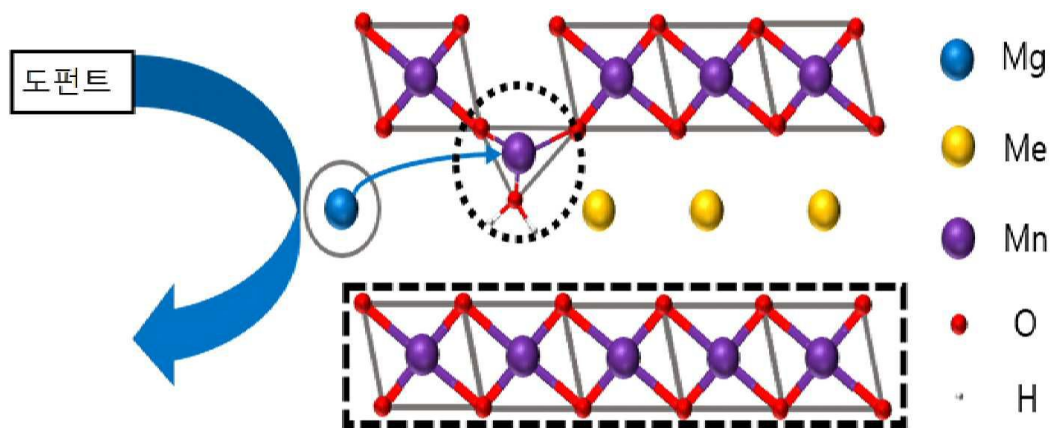
역성을 바탕으로 비교예 대비 높은 용량 유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0135] 이는 도펀트의 첨가로 인해, 방전 상태에서 2 이상의 단위층 사이에 산소 친화도가 우수한 도펀트가 도핑되어 2 이상의 단위층 사이를 구조적으로 안정화 시킬 수 있다.

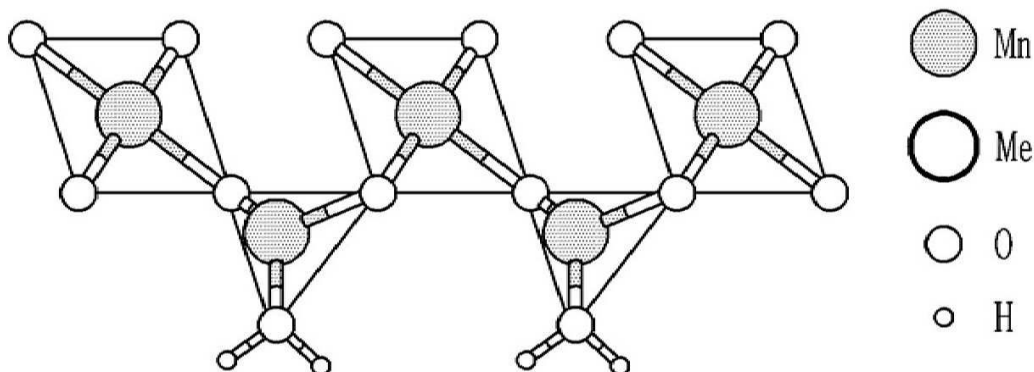
[0137] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

도면

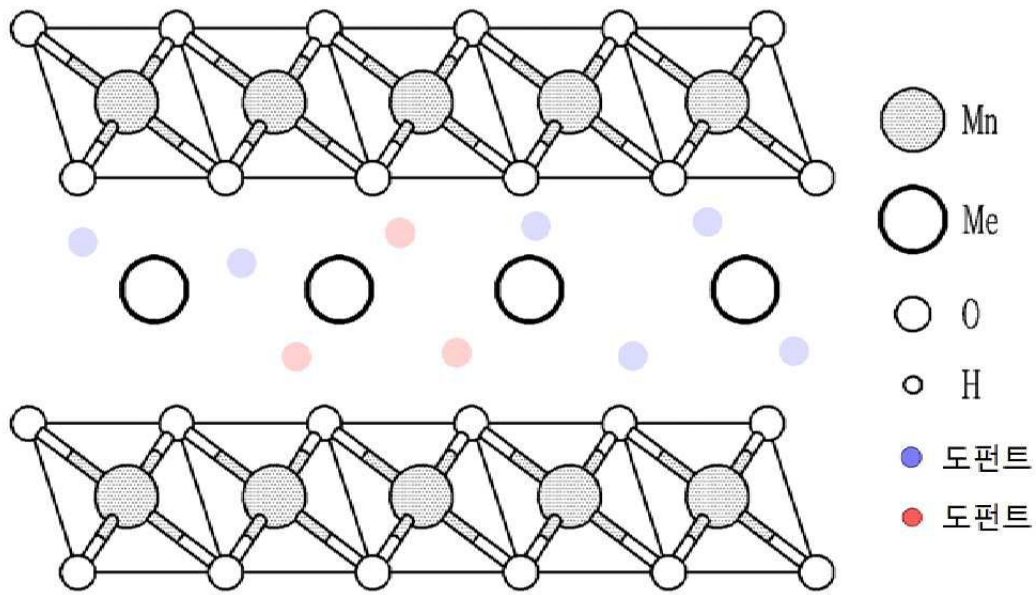
도면1



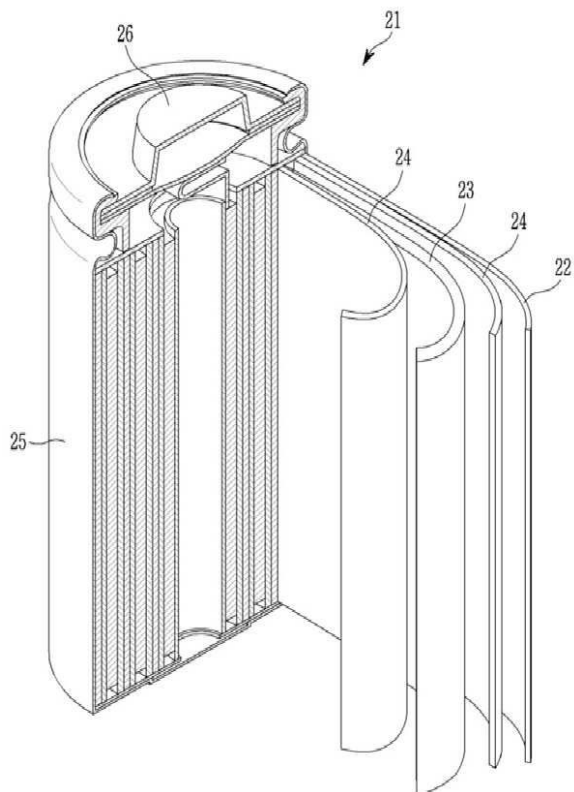
도면2



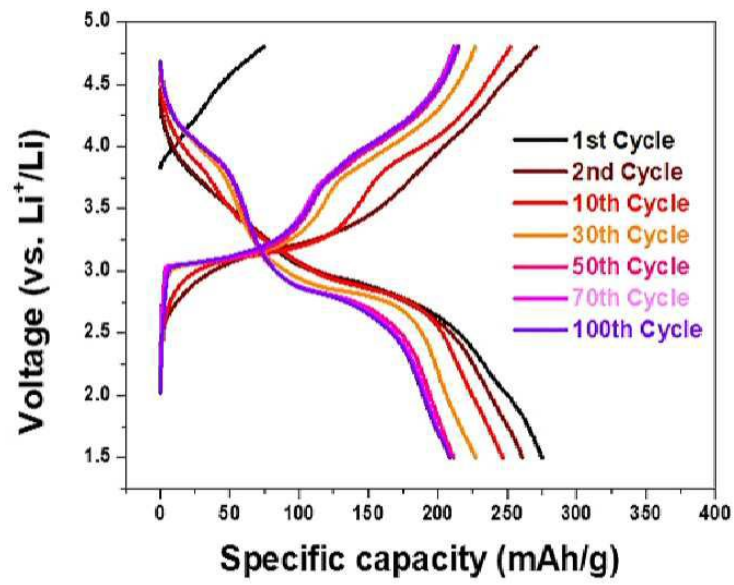
도면3



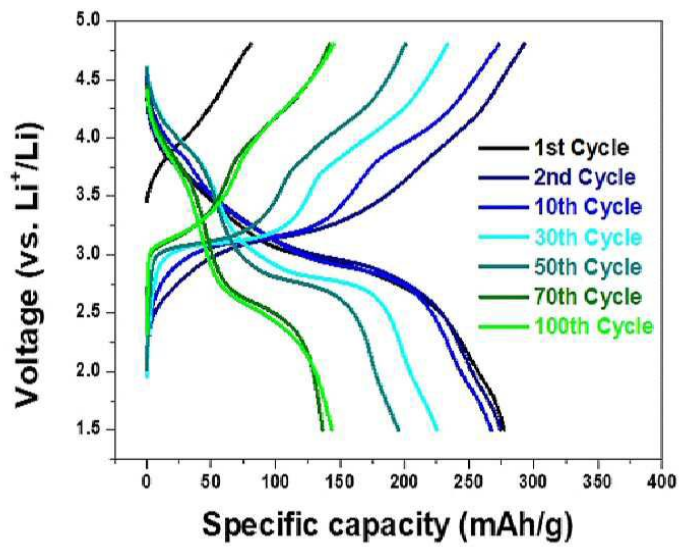
도면4



도면5



도면6



도면7

