



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0018613

(43) 공개일자 2016년02월17일

- | | |
|--|------------------------|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) | (71) 출원인 |
| <i>H01M 4/505</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01) | 울산과학기술원 |
| <i>H01M 4/36</i> (2006.01) | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| (52) CPC특허분류(Coo. Cl.) | (72) 발명자 |
| <i>H01M 4/505</i> (2013.01) | 조재필 |
| <i>H01M 10/052</i> (2013.01) | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| (21) 출원번호 10-2016-0008881(분할) | 정민술 |
| (22) 출원일자 2016년01월25일 | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| 심사청구일자 없음 | 이상한 |
| (62) 원출원 특허 10-2014-0025094 | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| 원출원일자 2014년03월03일 | (74) 대리인 |
| 심사청구일자 2014년03월03일 | 유미특허법인 |
| (30) 우선권주장 | |
| 1020130022981 2013년03월04일 대한민국(KR) | |

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

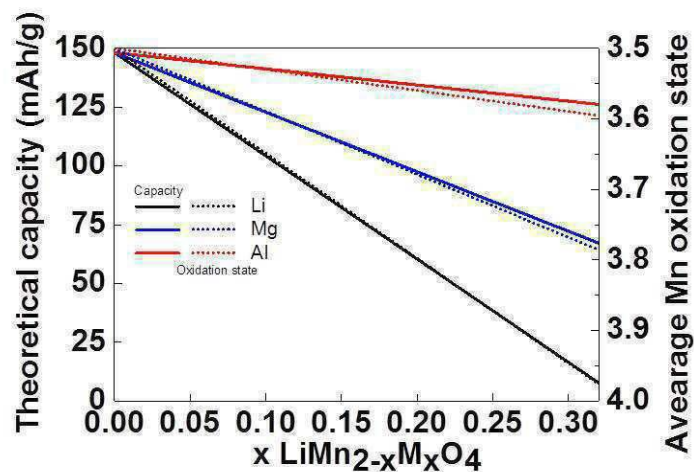
리튬 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되고, Mn의 평균 산화수는 3.6 내지 4.0인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $0 < x \leq 0.35$ 이고 $0 \leq y \leq 1$ 이고 M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
H01M 4/366 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 코어부 및 하기 화학식 3로 표시되는 표면부를 포함하고, 상기 코어부의 Mn의 평균 산화수는 3.5 내지 3.6이고, 상기 표면부의 Mn의 평균 산화수는 3.7 내지 4.0인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.05$ 이고 $0 \leq y \leq 0.4$ 이고 M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, $0 \leq x \leq 0.35$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고, x 및 y는 동시에 0이 아니고, M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 2 및 3의 M은 서로 독립적으로, Be, Sr, Ba, Sc, Y, Lu, Zr, Cr, Mo, W, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Ti, 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면부의 두께는 1nm 내지 5 μm 인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 표면부의 두께는 1nm 내지 100nm인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

상기 표면부는 코어부에 대해 에피택시얼(epitaxial) 층으로 형성된 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 표면부는 전체적으로 스핀넬 구조(Fd-3m)를 가지는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 표면부는 금속이온의 자리바꿈으로 파생된 테트라고날 상(I41/amd)과 레이어드상 (R-3m)을 국부적으로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

리튬 원료 물질, M 원료 물질 및 Mn 원료 물질을 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; (상기 혼합 용액 내 리튬, M 및 Mn의 함량은, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 동일함)

상기 혼합 용액을 또 다른 양극 활물질 표면에 코팅하는 단계; 및

상기 코팅된 양극 활물질을 열처리하는 단계;를 포함하는 제조 방법이되,

상기 제조 방법에 의해 수득된 양극 활물질은,

하기 화학식 2로 표시되는 코어부 및 하기 화학식 3로 표시되는 표면부를 포함하고, 상기 코어부의 Mn의 평균 산화수는 3.5 내지 3.6이고, 상기 표면부의 Mn의 평균 산화수는 3.7 내지 4.0인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.05$ 이고 $0 \leq y \leq 0.4$ 이고 M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, $0 \leq x \leq 0.35$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고, x 및 y는 동시에 0이 아니고, M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 코팅된 양극 활물질을 열처리하는 단계;는 500 내지 800℃에서 수행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 코팅된 양극 활물질을 열처리하는 단계;는 10분 내지 5 시간 동안 수행되는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 화학식 2 및 3의 M은 서로 독립적으로, Be, Sr, Ba, Sc, Y, Lu, Zr, Cr, Mo, W, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Ti, 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 혼합 용액을 또 다른 양극 활물질 표면에 코팅하는 단계;는,

분무 건조 방법을 이용하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 리튬 원료 물질은 리튬 아세테이트(acetate), 리튬 나이트레이트(nitrate), 리튬 설페이트(sulfate), 리튬 카보네이트(carbonate), 리튬 시트레이트(citrate), 리튬 프탈레이트(phthalate), 리튬 퍼클로레이트(perchlorate), 리튬 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 리튬 아크릴레이트(acrylate), 리튬 포메이트(formate), 리튬 옥살레이트(oxalate), 리튬 할라이드(halide), 리튬 옥시할라이드(oxyhalide), 리튬 보라이드(boride), 리튬 옥사이드(oxide), 리튬 설파이드(sulfide), 리튬 퍼옥사이드(peroxide), 리튬 알콕사이드(alkoxide), 리튬 하이드록사이드(hydroxide), 리튬 암모늄(ammonium), 리튬 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,

상기 M 원료 물질은, M 아세테이트(acetate), M 나이트레이트(nitrate), M 설페이트(sulfate), M 카보네이트(carbonate), M 시트레이트(citrate), M 프탈레이트(phthalate), M 퍼클로레이트(perchlorate), M 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), M 아크릴레이트(acrylate), M 포메이트(formate), M 옥살레이트(oxalate), M 할라이드(halide), M 옥시할라이드(oxyhalide), M 보라이드(boride), M 옥사이드(oxide), M 설파이드(sulfide), M 퍼옥사이드(peroxide), M 알콕사이드(alkoxide), M 하이드록사이드(hydroxide), M 암모늄(ammonium), M 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,

상기 Mn 원료 물질은, 망간 아세테이트(acetate), 망간 나이트레이트(nitrate), 망간 설페이트(sulfate), 망간 카보네이트(carbonate), 망간 시트레이트(citrate), 망간 프탈레이트(phthalate), 망간 퍼클로레이트(perchlorate), 망간 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 망간 아크릴레이트(acrylate), 망간 포메이트(formate), 망간 옥살레이트(oxalate), 망간 할라이드(halide), 망간 옥시할라이드(oxyhalide), 망간 보라이드(boride), 망간 옥사이드(oxide), 망간 설파이드(sulfide), 망간 퍼옥사이드(peroxide), 망간 알콕사이드(alkoxide), 망간 하이드록사이드(hydroxide), 망간 암모늄(ammonium), 망간 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 또 다른 양극 활물질은, 스피넬계 리튬 전이금속 화합물, 층상계 리튬 전이금속 화합물, Ni계 리튬 전이금속 화합물 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 표면부의 두께는 1nm 내지 5 μ m인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 표면부의 두께는 1nm 내지 100nm인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 17

제8항에 있어서,

상기 코팅층은 코어부에 대해 에피택시얼(epitaxial) 층으로 형성된 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 18

제8항에 있어서,

상기 표면부는 전체적으로 스핀넬 구조(Fd-3m)를 가지는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 19

제8항에 있어서,

상기 코팅층은 금속이온의 자리바꿈으로 파생된 테트라고날 상(I41/amd)과 레이어드상 (R-3m)을 국부적으로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

전해질을 포함하고,

상기 양극 활물질은 제1항에 따른 양극 활물질인 것인 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명의 일 구현예는 전지의 용량특성 및 고온 수명특성을 개선시킬 수 있는 Mn의 산화수를 제어한 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 발생시키는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션될 때의 화학전위 (chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다. 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 물질을 각각 양극과 음극의 활물질로서 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0004] 상기 양극 활물질로는 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (x는 0.95 내지 1이고, M은 Al, Co, Ni, Mn 또는 Fe임) 또는 LiMn_2O_4 등이 사용되고 있으나, 이 중에서 LiCoO_2 가 부피 에너지 밀도(volumetric energy density)가 높고, 고온 특성, 특히 60℃에서의 사이클 수명 특성 및 90℃에서의 스웰링 특성이 우수하여 주로 사용되고 있다.

[0005] 상기 음극 활물질로는 부피 팽창이 적고 초기 비가역적인 반응이 매우 낮은, 천연흑연 또는 인조흑연 등의 탄소 계 물질이 사용되고 있다. 상기 탄소계 물질의 초기 충전용량 대비 방전용량의 비가역 용량은 약 10% 정도이다.

그러나 리튬 이차 전지의 용량 증가 요청에 따라 370 내지 250mAh/g의 용량을 갖는 탄소기반 음극 활물질에서 1000mAh/g 이상의 높은 용량을 갖는 금속 및 금속 산화물 기반의 음극 활물질로 방향이 전환되었다. 이러한 금속 및 금속 산화물 기반의 음극 활물질은 리튬과 화학적인 결합을 이루는 반응으로 전기화학적 에너지를 창출하며, 리튬과 반응하는 초기 충전 반응에서 비가역적인 반응을 하는 것이 특징적이다. 그러나 이러한 비가역적인 반응은 안정한 화합물의 형성(예를 들면, Li_2O)과 더불어 부피 팽창에 따른 물리적 스트레스로 인한 입자의 깨짐, 극판 탈리 등을 초래한다. 또한 음극에서의 비가역적인 반응은 초기 양극 활물질의 리튬 손실(loss)을 야기하여 충방전 중 전지용량을 급격하게 감소시키고, 리튬 손실로 인한 과도한 스트레스 양극 활물질 입자의 깨짐 및 결정구조의 붕괴를 초래한다.

[0006]

이 같은 문제에 대해, LiCoO_2 와 같이 상용화된 층상계 물질과 사방정계 Imm(orthorhombic Imm) Li_2NiO_2 를 물리적으로 혼합하여 양극 활물질로서 사용하여 리튬 이차 전지에서의 과방전을 억제하는 동시에, 초기 충전 반응시 Li 이온 제공체인 희생 양극으로 작용하도록 하는 방법이 제안되었다. 그러나, 이 방법은 통상 Ni 이 풍부한 화합물을 사용하는 경우의 문제점 중 하나인, LiNiO_2 의 표면에 과량 분포하는 Ni^{2+} 가 공기중의 수분과 반응하여 LiOH 와 Li_2CO_3 의 불순물을 형성시키고, 이러한 불순물들은 용량을 저하시키는 문제점이 있다. 또한 상기 불순물들의 존재는 리튬 이차 전지의 제조 과정 중에서 화성 공정을 실시하는 동안 그리고 충전된 상태에서 60°C 이상의 고온에서 저장하는 경우 가스 발생을 야기하며, 결과적으로 과도한 전지 스웰링을 초래한다.

[0007]

이를 해결하기 위해 LiNiO_2 의 표면을 Al_2O_3 로 코팅하는 등의 추가 과정을 수행하는 방법이 제안되었으나, 표면처리된 LiNiO_2 는 공기 중 장기 보관시 불안정하다는 문제점이 있다.

[0008]

따라서 최근 중대형 이차전지용 양극 활물질로써 스피넬 구조를 가진 LMO(LiMn_2O_4)에 대한 관심이 늘고 있다. 그 이유로는 원료 물질인 망간이 저렴하고 스피넬 구조적 안정성, 출력 특성이 우수하며, 친환경적이기 때문이다.

[0009]

그러나 용량이 LCO, NCM, LFP 등의 양극 활물질과 비교하여 상대적으로 낮으며(~ 120 mAh/g), 충방전과정에서의 3가 Mn 이온에 기인한 Jahn-Teller distortion과 전해질과 LMO전극간의 계면반응에 의한 전해질의 망간이온 용출에 의해 전극 수명특성이 저하되는 단점이 있다. 이는 특히 고온에서 전지를 사용할 때 더욱 심각해진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011]

본 발명의 일 구현예는 전지의 용량특성(>120 mAh/g) 및 고온 수명특성을 개선시킬 수 있는 Mn의 산화수를 제어한 리튬 이차 전지용 양극 활물질, 그 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0013]

본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되고, Mn의 평균 산화수는 3.6 내지 4.0인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0014]

[화학식 1]

[0015]



[0016]

(상기 화학식 1에서, $0 < x \leq 0.35$ 이고 $0 \leq y \leq 1$ 이고 M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)

[0017]

상기 M은 Be, Sr, Ba, Sc, Y, Lu, Zr, Cr, Mo, W, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Ti, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0018]

상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면 코팅 물질로 이용될 수 있다.

[0019]

상기 또 다른 양극 활물질은, 스피넬계 리튬 전이금속 화합물, 층상계 리튬 전이금속 화합물, Ni계 리튬 전이금속 화합물 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0020]

상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 $5\mu\text{m}$ 일

수 있다.

- [0021] 상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 100nm 일 수 있다.
- [0022] 상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층은 코어에 대해 에피택시얼(epitaxial) 층으로 형성될 수 있다.
- [0023] 상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층은 전체적으로 스피넬 구조(Fd-3m)를 가질 수 있다.
- [0024] 상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층은 금속이온의 자리바꿈으로 파생된 테트라고날 상(I41/amd)과 레이어드상(R-3m)을 국부적으로 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 준비하는 단계; 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0027] [화학식 1]
- [0028] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$
- [0029] (상기 화학식 1에서, $0 < x \leq 0.35$ 이고 $0 \leq y \leq 1$ 이고 M은 1 내지 3개의 금속 또는 이들의 조합이다.)
- [0030] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;는 500 내지 800℃에서 수행될 수 있다.
- [0031] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;는 10분 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0032] 상기 M은 Be, Sr, Ba, Sc, Y, Lu, Zr, Cr, Mo, W, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Ti, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0033] 상기 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 준비하는 단계;는, 리튬 원료 물질, M 원료 물질 및 Mn 원료 물질을 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 분무 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0034] 상기 리튬 원료 물질은 리튬 아세테이트(acetate), 리튬 나이트레이트(nitrate), 리튬 설페이트(sulfate), 리튬 카보네이트(carbonate), 리튬 시트레이트(citrate), 리튬 프탈레이트(phthalate), 리튬 퍼클로레이트(perchlorate), 리튬 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 리튬 아크릴레이트(acrylate), 리튬 포메이트(formate), 리튬 옥살레이트(oxalate), 리튬 할라이드(halide), 리튬 옥시할라이드(oxyhalide), 리튬 보라이드(boride), 리튬 옥사이드(oxide), 리튬 설파이드(sulfide), 리튬 퍼옥사이드(Peroxide), 리튬 알콕사이드(alkoxide), 리튬 하이드록사이드(hydroxide), 리튬 암모늄(ammonium), 리튬 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,
- [0035] 상기 M 원료 물질은, M 아세테이트(acetate), M 나이트레이트(nitrate), M 설페이트(sulfate), M 카보네이트(carbonate), M 시트레이트(citrate), M 프탈레이트(phthalate), M 퍼클로레이트(perchlorate), M 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), M 아크릴레이트(acrylate), M 포메이트(formate), M 옥살레이트(oxalate), M 할라이드(halide), M 옥시할라이드(oxyhalide), M 보라이드(boride), M 옥사이드(oxide), M 설파이드(sulfide), M 퍼옥사이드(Peroxide), M 알콕사이드(alkoxide), M 하이드록사이드(hydroxide), M 암모늄(ammonium), M 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,
- [0036] 상기 Mn 원료 물질은, 망간 아세테이트(acetate), 망간 나이트레이트(nitrate), 망간 설페이트(sulfate), 망간 카보네이트(carbonate), 망간 시트레이트(citrate), 망간 프탈레이트(phthalate), 망간 퍼클로레이트(perchlorate), 망간 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 망간 아크릴레이트(acrylate), 망간 포메이트(formate), 망간 옥살레이트(oxalate), 망간 할라이드(halide), 망간 옥시할라이드(oxyhalide), 망간 보라이드(boride), 망간 옥사이드(oxide), 망간 설파이드(sulfide), 망간 퍼옥사이드(Peroxide), 망간 알콕사이드(alkoxide), 망간 하이드록사이드(hydroxide), 망간 암모늄(ammonium), 망간 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합일 수 있다.

- [0037] 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은, 상기 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 준비하는 단계; 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅하는 단계; 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 코팅된 또 다른 양극 활물질을 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 또 다른 양극 활물질은, 스피넬계 리튬 전이금속 화합물, 층상계 리튬 전이금속 화합물, Ni계 리튬 전이금속 화합물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0039] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅하는 단계;에서, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 5 μ m일 수 있다.
- [0040] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅하는 단계;에서, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0041] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅하는 단계;에서, 상기 코팅층은 코어에 대해 에피택시얼(epitaxial) 층으로 형성될 수 있다.
- [0042] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅하는 단계;에서, 상기 코팅층은 전체적으로 스피넬 구조(Fd-3m)를 가질 수 있다.
- [0043] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅하는 단계;에서, 상기 코팅층은 금속이온의 자리바꿈으로 파생된 테트라고날 상(I41/amd)과 레이어드상 (R-3m)을 국부적으로 포함할 수 있다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하고, 상기 양극 활물질은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질인 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0046] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 고용량의 특성을 유지하면서 전해질과의 반응 안정성, 열적 안정성 및 율특성이 개선될 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명의 일 구현예에서는 상기 양극 활물질을 제조하는 효과적인 방법을 제공할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 용량 특성, 고온 특성 및 수명 특성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 망간자리를 치환하는 M(이종금속)이 Li, Mg, Al일 때 x(치환 mol수)에 대한 이론적 용량 및 망간의 평균 산화수에 대한 그래프이다.
- 도 2은 실시예 1, 2, 3 및 비교예 1의 전기 화학적 데이터이다.
- 도 3은 실시예 1, 2, 3 및 비교예 1의 고온(60℃)에서의 충/방전 수명 대비 방전용량 그래프이다.
- 도 4은 비교예 1, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예3에서 사용된 양극 활물질의 X선 회절분석 결과이다.
- 도 5은 실시예 ad-1, ad-2, ad-3, 비교예 ad-1 및 ad-2의 전기 화학적 데이터이다.
- 도 6은 실시예 ad-1, ad-2, ad-3, 비교예 ad-1 및 ad-2의 고온(60℃)에서의 충/방전 수명 대비 방전용량 그래프이다.
- 도 7은 실시예 ad-1, ad-2, ad-3, 비교예 ad-1 및 ad-2의 상온에서의 0.5C 충전, 0.5C, 1C, 3C, 5C, 7C, 및 0.5C 방전 조건에 대한 충/방전 수명 대비 방전용량 그래프이다.

도 8는 실시예 ad-1에 의한 Mn의 표면 산화수가 제어된 양극 활물질의 입자들을 보여주는 TEM사진이다.

도 9는 도 8에서의 1차 입자를 확대시킨 TEM사진이다.

도 10은 비교예 ad-1, 비교예 ad-2, 비교예 ad-3, 실시예 ad-1 및 실시예 ad-2에서 사용된 양극 활물질의 X선 회절분석 결과이다.

도 11 및 12는 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 표면 STEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0054] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 1로 표시되고, Mn의 평균 산화수는 3.6 내지 4.0인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0055] [화학식 1]
- [0056]
$$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$$
- [0057] (상기 화학식 1에서, $0 < x \leq 0.35$ 이고 $0 \leq y \leq 1$ 이고 M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)
- [0058] 또는, 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.35$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고, x 및 y는 동시에 0이 아니고, M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0059] 보다 구체적으로, Mn의 산화수가 제어된 상기 양극 활물질은 스핀넬 구조일 수 있다. 상기 양극 활물질은 고용량 특성을 유지하면서 Mn 산화수가 3.7이상으로 열적 안정성이 우수할 수 있다. 이로부터 용량특성 및 고온 수명특성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0060] 보다 구체적으로, 상기 M은 Be, Sr, Ba, Sc, Y, Lu, Zr, Cr, Mo, W, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Ti, 또는 이들의 조합일 수 있다. 보다 구체적으로 Al일 수 있다. 상기 M은 요구되는 특성에 따라 선택될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0061] 또한, 상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면 코팅 물질로 이용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 또 다른 양극 활물질은, 스핀넬계 리튬 전이금속 화합물, 층상계 리튬 전이금속 화합물, Ni계 리튬 전이금속 화합물 또는 이들의 조합일 수 있다. 이에 대한 설명은 보다 상세히 후술하도록 한다.
- [0062] 상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 5 μm 일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 양극 활물질은, 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅층을 형성하고, 상기 코팅층의 두께는 1nm 내지 100nm일 수 있다. 이러한 경우, 코어 양극 재료와의 상호 작용 또는 코어 재료의 단점을 보완하여 전지 특성을 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0064] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 준비하는 단계; 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0065] [화학식 1]
- [0066]
$$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$$
- [0067] (상기 화학식 1에서, $0 < x \leq 0.35$ 이고 $0 \leq y \leq 1$ 이고 M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)
- [0068] 또는, 상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.35$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고, x 및 y는 동시에 0이 아니고, M은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0069] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;는 500 내지 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위에 따라 제조되는 양극 활물질의 특성을 조절할 수 있다.
- [0070] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;는 10분 내지 5 시간 동안 수행될 수 있으며, 이러한 시간

범위에 따라 제조되는 양극 활물질의 특성을 조절할 수 있다.

- [0071] 기타 화학식 1에 대한 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예와 동일하기 때문에 그 설명을 생략하도록 한다.
- [0072] 보다 구체적으로, 상기 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 준비하는 단계;는, 리튬 원료 물질, M 원료 물질 및 Mn 원료 물질을 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 분무 건조하는 단계;를 포함할 수 있다. 다만, 이러한 습식 방법 이외에 건식 방법 등도 이용할 수 있으며, 본 발명의 일 구현예가 상기 습식 방법에 제한되는 것은 아니다.
- [0073] 상기 리튬 원료 물질은 리튬 아세테이트(acetate), 리튬 나이트레이트(nitrate), 리튬 설페이트(sulfate), 리튬 카보네이트(carbonate), 리튬 시트레이트(citrate), 리튬 프탈레이트(phthalate), 리튬 퍼클로레이트(perchlorate), 리튬 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 리튬 아크릴레이트(acrylate), 리튬 포메이트(formate), 리튬 옥살레이트(oxalate), 리튬 할라이드(halide), 리튬 옥시할라이드(oxyhalide), 리튬 보라이드(boride), 리튬 옥사이드(oxide), 리튬 설파이드(sulfide), 리튬 퍼옥사이드(peroxide), 리튬 알콕사이드(alkoxide), 리튬 하이드록사이드(hydroxide), 리튬 암모늄(ammonium), 리튬 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,
- [0074] 상기 M 원료 물질은, M 아세테이트(acetate), M 나이트레이트(nitrate), M 설페이트(sulfate), M 카보네이트(carbonate), M 시트레이트(citrate), M 프탈레이트(phthalate), M 퍼클로레이트(perchlorate), M 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), M 아크릴레이트(acrylate), M 포메이트(formate), M 옥살레이트(oxalate), M 할라이드(halide), M 옥시할라이드(oxyhalide), M 보라이드(boride), M 옥사이드(oxide), M 설파이드(sulfide), M 퍼옥사이드(peroxide), M 알콕사이드(alkoxide), M 하이드록사이드(hydroxide), M 암모늄(ammonium), M 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,
- [0075] 상기 Mn 원료 물질은, 망간 아세테이트(acetate), 망간 나이트레이트(nitrate), 망간 설페이트(sulfate), 망간 카보네이트(carbonate), 망간 시트레이트(citrate), 망간 프탈레이트(phthalate), 망간 퍼클로레이트(perchlorate), 망간 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 망간 아크릴레이트(acrylate), 망간 포메이트(formate), 망간 옥살레이트(oxalate), 망간 할라이드(halide), 망간 옥시할라이드(oxyhalide), 망간 보라이드(boride), 망간 옥사이드(oxide), 망간 설파이드(sulfide), 망간 퍼옥사이드(peroxide), 망간 알콕사이드(alkoxide), 망간 하이드록사이드(hydroxide), 망간 암모늄(ammonium), 망간 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 또한, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은, 상기 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 준비하는 단계; 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 또 다른 양극 활물질의 표면에 코팅하는 단계; 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 코팅된 또 다른 양극 활물질을 열처리하는 단계;를 포함할 수 있다. 상기 또 다른 양극 활물질에 대한 설명은 보다 상세히 후술하도록 한다.
- [0077] 다만, 구체적인 예를 들어, 상기 또 다른 양극 활물질은, 스피넬계 리튬 전이금속 화합물, 층상계 리튬 전이금속 화합물, Ni계 리튬 전이금속 화합물 또는 이들의 조합일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0079] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, LMO의 표면 부분에만 이중 금속이 도핑된 LMO로 코팅하는 방법을 통해 Mn의 표면 산화수가 제어된 산화수 구배형 양극 활물질은 스피넬 구조를 제공할 수 있다. 이에 상기 양극 활물질 내부는 고용량 특성을 유지하면서 전해질과 접하는 외부의 표면의 Mn 산화수가 3.7이상으로 열적 안정성이 우수할 수 있다. 이로부터 용량특성 및 고온 수명특성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.
- [0080] 보다 구체적으로 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 화학식 2로 표시되는 코어부 및 하기 화학식 3로 표시되는 표면부를 포함하고, 상기 코어부의 Mn의 평균 산화수는 3.5 내지 3.6이고, 상기 표면부의 Mn의 평균 산화수는 3.7 내지 4.0인 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [0081] [화학식 2]
- [0082]
$$\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$$
- [0083] (상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.05$ 이고 $0 \leq y \leq 0.4$ 이고 M은 1 내지 3개의 금속 또는 이들의 조합이다.)

- [0084] [화학식 3]
- [0085] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$
- [0086] (상기 화학식 3에서, $0 \leq x \leq 0.35$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고, x 및 y 는 동시에 0이 아니고, M 은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)
- [0087] 또는, 상기 화학식 3에서, $0 < x \leq 0.35$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고, M 은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0089] 전술한 바와 같이 상기 화학식 3로 표시되는 표면부는 M 의 도핑으로 인해 Mn 의 평균 산화수가 3.7 내지 4.0으로 조절될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 Mn 의 평균 산화수는 3.7 내지 3.9일 수 있다. 전술한 바와 같이 이러한 표면부는 열적 안정성 및 전해질과의 반응 안정성이 개선될 수 있다.
- [0090] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3로 표시되는 화합물의 도핑 원소인 M 은 산소와 보다 강한 결합력을 가질 수 있어 구조적인 안정성을 달성할 수 있다. 또한, Mn 의 평균 산화수가 4가에 가깝게 증가할수록 산소와 보다 강한 결합력을 가질 수 있어 구조적인 안정성을 달성할 수 있다.
- [0091] 상기 리튬 이차 전지용 양극 활물질은 스피넬 구조일 수 있다.
- [0092] 구체적인 예를 들어, 상기 M 은 Be, Sr, Ba, Sc, Y, Lu, Zr, Cr, Mo, W, Ru, Os, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Co, Ni, Mn, Fe, Al, Mg, Zn, Ti, 또는 이들의 조합일 수 있다. 보다 구체적으로 Al일 수 있다. 상기 M 은 요구되는 특성에 따라 선택될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0093] 상기 표면부는, 상기 양극 활물질 표면으로부터 상기 양극 활물질 중심으로의 깊이가 상기 양극 활물질의 직경의 0.01 내지 10%일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 전지의 용량 특성 및 열적 안정성을 동시에 만족시킬 수 있다. 보다 구체적으로, Mn 의 평균 산화수가 증가하게 되면 구조적 안정성은 증가하게 되나 용량 특성이 감소하기 때문에 적절한 두께로 상기 표면부가 형성되는 것이 좋다.
- [0094] 보다 구체적으로, 상기 표면부는 상기 양극 활물질에 대해 0.1 내지 10중량%일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우, 전술한 바와 같이 전지의 용량 특성 및 열적 안정성을 동시에 만족시킬 수 있다.
- [0095] 보다 구체적으로, 상기 표면부의 깊이가 1nm 내지 5 μm 일 수 있다. 보다 구체적으로, 1 내지 100nm일 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질의 직경은 300nm 내지 50 μm 일 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우, 전술한 바와 같이 전지의 용량 특성 및 열적 안정성을 동시에 만족시킬 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0096] 보다 구체적으로, 상기 표면부 내 Mn 의 평균 산화수는, 상기 양극 활물질의 표면으로부터 상기 양극 활물질의 중심까지 구배(gradient)될 수 있다.
- [0097] 보다 구체적으로, 상기 표면부 내 Mn 의 평균 산화수 구배는 표면부가 높은 산화수를 가지도록 구배될 수 있다.
- [0098] 즉, 상기 표면부의 최외각은 Mn 의 평균 산화수가 4에 가까울 수 있고, 상기 표면부의 최하단(코어에 인접)은 Mn 은 산화수가 3.6에 가까울 수 있다. 보다 구체적으로, 3.5에 가까울 수 있다.
- [0099] 이러한 Mn 의 평균 산화수 구배로 인해, 고용량을 유지 하면서도 우수한 고온 수명특성을 보이는 효과가 있다.
- [0101] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 준비하는 단계; 상기 화학식 3로 표시되는 화합물을 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 표면에 코팅하는 단계; 및 상기 화학식 3로 표시되는 화합물이 코팅된 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.
- [0102] [화학식 2]
- [0103] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$
- [0104] (상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.05$ 이고 $0 \leq y \leq 0.4$ 이고 M 은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)
- [0105] [화학식 3]

- [0106] $\text{Li}_{1+x}\text{M}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_4$
- [0107] (상기 화학식 3에서, $0 \leq x \leq 0.35$ 이고, $0 \leq y \leq 1$ 이고, x 및 y 는 동시에 0이 아니고, M 은 1 내지 3가의 금속 또는 이들의 조합이다.)
- [0108] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법에 의해, 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질이 제조될 수 있다.
- [0109] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3로 표시되는 화합물이 코팅된 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;는 500 내지 800℃에서 수행될 수 있다.
- [0110] 또한, 상기 화학식 3로 표시되는 화합물이 코팅된 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 열처리하는 단계;는 10분 내지 5 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0111] 상기 열처리 하는 단계의 조건(예를 들어, 온도, 시간 등)에 의해 상기 양극 활물질의 표면부(화학식 3)의 두께(깊이 또는 함량)이 결정될 수 있다.
- [0112] 예를 들어, 상기 양극 활물질 내 표면부의 두께가 깊을 경우, 전지의 용량이 줄어들 수 있다. 이와 반대의 경우 전지의 고온 수명 특성에 영향을 줄 수 있다. 이에 목적하는 효과에 따라 열처리 조건을 변경할 수 있다.
- [0113] 보다 구체적으로, 상기 화학식 3로 표시되는 화합물을 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 표면에 코팅하는 단계;는, 리튬 원료 물질, M 원료 물질 및 Mn 원료 물질을 포함하는 코팅액을 준비하는 단계; 상기 코팅액 내 상기 화학식 2로 표시되는 화합물을 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; 및 상기 분산액을 분무 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0114] 이러한 방법에 의해, 화학식 2로 표시되는 화합물을 균일하게 코팅할 수 있다. 다만, 이러한 습식 방법 이외에 건식 방법 등도 이용할 수 있으며, 본 발명의 일 구현예가 상기 습식 방법에 제한되는 것은 아니다.
- [0115] 구체적인 예를 들어, 상기 리튬 원료 물질은 리튬 아세테이트(acetate), 리튬 나이트레이트(nitrate), 리튬 설페이트(sulfate), 리튬 카보네이트(carbonate), 리튬 시트레이트(citrate), 리튬 프탈레이트(phthalate), 리튬 퍼클로레이트(perchlorate), 리튬 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 리튬 아크릴레이트(acrylate), 리튬 포메이트(formate), 리튬 옥살레이트(oxalate), 리튬 할라이드(halide), 리튬 옥시할라이드(oxyhalide), 리튬 보라이드(boride), 리튬 옥사이드(oxide), 리튬 설파이드(sulfide), 리튬 퍼옥사이드(peroxide), 리튬 알콕사이드(alkoxide), 리튬 하이드록사이드(hydroxide), 리튬 암모늄(ammonium), 리튬 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,
- [0116] 상기 M 원료 물질은, M 아세테이트(acetate), M 나이트레이트(nitrate), M 설페이트(sulfate), M 카보네이트(carbonate), M 시트레이트(citrate), M 프탈레이트(phthalate), M 퍼클로레이트(perchlorate), M 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), M 아크릴레이트(acrylate), M 포메이트(formate), M 옥살레이트(oxalate), M 할라이드(halide), M 옥시할라이드(oxyhalide), M 보라이드(boride), M 옥사이드(oxide), M 설파이드(sulfide), M 퍼옥사이드(peroxide), M 알콕사이드(alkoxide), M 하이드록사이드(hydroxide), M 암모늄(ammonium), M 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합이고,
- [0117] 상기 Mn 원료 물질은, 망간 아세테이트(acetate), 망간 나이트레이트(nitrate), 망간 설페이트(sulfate), 망간 카보네이트(carbonate), 망간 시트레이트(citrate), 망간 프탈레이트(phthalate), 망간 퍼클로레이트(perchlorate), 망간 아세틸아세토네이트(acetylacetonate), 망간 아크릴레이트(acrylate), 망간 포메이트(formate), 망간 옥살레이트(oxalate), 망간 할라이드(halide), 망간 옥시할라이드(oxyhalide), 망간 보라이드(boride), 망간 옥사이드(oxide), 망간 설파이드(sulfide), 망간 퍼옥사이드(peroxide), 망간 알콕사이드(alkoxide), 망간 하이드록사이드(hydroxide), 망간 암모늄(ammonium), 망간 아세틸아세톤(acetylacetone), 이들의 수화물, 및 이들의 조합일 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0118] 또한, 상기 코팅액의 용매는 물, 에탄올, 아세톤, 이소프로필 알코올, 메탄올, N -메틸피롤리돈, 테트라하이드로퓨란, 데칸, 이들의 조합 등이 될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0119] 보다 구체적으로 상기 용매는 물 또는 알코올계 용매를 단독으로 사용할 수도 있으며, 또는 물에 대한 알코올류 용매의 혼합 형태로 사용할 수도 있다. 이러한 경우, 상기 물에 대한 알코올류 용매의 중량 비율은 0.1 내지 10이 될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0120] 상기 열처리 단계에 의해, 상기 양극 활물질은 스피넬 형태로 전환될 수 있다. 또한, 상기 화학식 3로 표시되는 화합물을 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 표면에 코팅하는 단계;는 수회 반복하여 실시할 수 있다.
- [0121] 이러한 방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한 추가적인 설명은 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 동일하기 때문에 설명을 생략하도록 한다.
- [0123] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 상기 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0124] 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0125] 상기 전류 집전체로는 스테인레스강, 알루미늄, 니켈, 철, 구리, 티탄, 탄소, 도전성 수지 외에 구리나 스테인레스강의 표면에 카본, 니켈 혹은 티탄을 처리시킨 것, 또는 도전성 금속이 코팅된 폴리머 기재 등이 사용될 수 있다. 집전체의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 구체적으로 박형상, 판형상, 메시(그리드), 폼(스펀지) 형상을 들 수 있으며, 이중에서도 집전 효율이 보다 우수한 스펀지 형상을 사용하는 것이 좋다.
- [0126] 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질과 함께 도전제 및 결합제를 포함한다.
- [0127] 상기 양극 활물질은 앞서 설명한 바와 동일하며, 그 함량은 음극 활물질의 비가역 용량에 따라 적절히 선택할 수 있다. 바람직하게는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 5 내지 20중량%로 포함되는 것이 음극을 비가역 용량을 용이하게 제어할 수 있고, 전지의 저항 상승 및 전극 밀도 저하의 우려가 없다.
- [0128] 상기 도전제로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 고분자 물질을 사용할 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0129] 상기 결합제로는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0130] 상기와 같은 구성을 갖는 양극은, 양극 활물질, 도전제, 결합제를 용매 중에서 혼합하여 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 전류 집전체 상에 코팅 후 건조하거나, 또는 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조가 가능하다.
- [0131] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 데칸 등을 사용할 수 있으며, 상기 양극 활물질층 형성용 조성물 중에 포함되는 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준으로 사용된다.
- [0132] 상기 음극은 양극과 마찬가지로 전류 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함한다.
- [0133] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 결합제 및 선택적으로 도전제를 포함한다.
- [0134] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 사용할 수 있다.
- [0135] 구체적으로는 리튬 금속이나 리튬 합금; 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유, Si, SiO_x, Sn, SnO₂ 등을 사용할 수 있다.
- [0136] 상기 결합제 및 도전제는 앞서 양극에서 사용된 것과 동일하다.
- [0137] 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극 활물질, 결합제, 용매 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이를 구리 집전체에 직접 코팅한 후 건조하거나, 또는 별도의 지지체 상에 캐스팅한 후 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질층 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조할 수 있다.
- [0138] 상기 리튬 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 유기 용매에 리튬염이 용해된 비수성 전해질, 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하다.
- [0139] 상기 비수성 전해질에 있어서, 비수성 유기 용매로는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로

필렌카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇠상 카보네이트; 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, γ -부티로락톤 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 1,2-디옥산, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르류; 아세토니트릴 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 사용할 수 있으며, 이들 중 1종 단독으로 또는 2종 이상의 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 환상 카보네이트와 쇠상 카보네이트의 혼합용매를 사용하는 것이 좋다.

[0140] 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCl 및 LiI 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M인 것이 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가져 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있어 바람직하다.

[0141] 상기 고체 전해질로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질 또는 LiI , Li_3N 등의 무기 고체 전해질이 사용될 수 있다.

[0142] 상기와 같은 구성을 갖는 리튬 이차 전지는 음극과 양극 사이에 전자 전도를 차단하고, 리튬 이온을 전도할 수 있는 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다.

[0143] 상기 세퍼레이터는 리튬 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한없이 사용가능하며, 예를 들면, 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 다층막이 사용될 수도 있다.

[0144] 이러한 구성 요소를 가지는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 형상은 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 각형 등 어느 형상이든지 가능하며, 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 적용 분야에 맞도록 적절히 설계 적용한다.

[0146] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0148] **비교예 1: 망간의 평균 산화수가 +3.5가인 LiMn_2O_4 를 이용한 전지 코인 전지**

[0149] Mn_2O_4 (평균입경: 약 $6\mu\text{m}$)를 Li_2CO_3 와 균일하게 혼합한 후 이 혼합물을 산소 분위기 하에서 15시간동안 770°C 에서 소성하여 망간의 평균 산화수가 +3.5 가인 화학양론적 LiMn_2O_4 를 제조 하였다.

[0150] 이후, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시킨 후, 이 용액에 상기 양극 활물질 및 카본 블랙 도전재를 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합 비율은 95:2.5:2.5 중량비로 하였다. 상기 슬러리를 Al 포일에 코팅하고, 120°C 에서 120분간 건조하여 양극을 제조하였다.

[0151] 상기 양극과 음극으로는 리튬 금속을, 전해액으로는 1.1M LiPF_6 in EC/DEC=1/1(v/v) 혼합용액을 사용하여 반쪽 전지인 CR2016 사이즈의 코인 전지를 제조하였다.

[0153] **실시예 1: Mn의 산화수가 제어된 양극 활물질을 이용한 코인 전지**

[0154] 물에 대한 에탄올의 중량 비율이 3:7 용매 (다만, 상기 비율은 0:10 내지 10:0사이의 조성이 될 수 있음) 100ml에 다음과 같은 조성을 갖는 $\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 의 양이 30g이 되도록 Li, Al, Mn의 원료인 Lithium acetate, Aluminum nitrate, Manganese(II) acetate를 녹인 후, 이 혼합용액을 분무건조방식을 통해 산화수가 +3.7이상인 이중금속으로 도핑된 LMO($\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$)를 얻었다. 이후 이 건조된 분말을 1시간동안 500°C 에서 소성하여 스피넬 구조를 가지는 양극 활물질 제조하였다.

[0155] 이후, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시킨 후, 이 용액에 상기 양극 활물

질 및 카본 블랙 도전재를 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합 비율은 85:5:10 중량비로 하였다. 상기 슬러리를 Al 포일에 코팅하고, 120℃에서 120분간 건조하여 양극을 제조하였다.

[0156] 제조된 양극과 음극으로는 리튬 금속을, 전해액으로는 1.1M LiPF₆ in EC/DEC=1/1(v/v) 혼합용액을 사용하여 반쪽 전지인 CR2016 사이즈의 코인 전지를 제조하였다.

[0158] **실시예 2: Mn의 산화수가 제어된 양극 활물질을 이용한 코인 전지**

[0159] 실시예 1과 동일한 방법으로 +3.7이상인 이중금속으로 도핑된 LMO(Li_{1.15}Al_{0.15}Mn_{1.7}O₄)을 1시간동안 600℃에서 열처리를 하여 이 물질을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0161] **실시예 3: Mn의 산화수가 제어된 양극 활물질을 이용한 코인 전지**

[0162] 실시예 1과 동일한 방법으로 +3.7이상인 이중금속으로 도핑된 LMO(Li_{1.15}Al_{0.15}Mn_{1.7}O₄)을 1시간동안 700℃에서 열처리를 하여 이 물질을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0164] **비교예 ad-1: 망간의 평균 산화수가 +3.5가인 LiMn₂O₄를 이용한 전지 코인 전지**

[0165] Mn₂O₄ (평균입경: 약 6μm)를 Li₂CO₃와 균일하게 혼합한 후 이 혼합물을 산소 분위기 하에서 15시간동안 770℃에서 소성하여 망간의 평균 산화수가 +3.5 가인 화학양론적 LiMn₂O₄를 제조 하였다.

[0166] 이후, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시킨 후, 이 용액에 상기 양극 활물질 및 카본 블랙 도전재를 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합 비율은 95:2.5:2.5 중량비로 하였다. 상기 슬러리를 Al 포일에 코팅하고, 120℃에서 120분간 건조하여 양극을 제조하였다.

[0167] 상기 양극과 음극으로는 리튬 금속을, 전해액으로는 1.1M LiPF₆ in EC/DEC=1/1(v/v) 혼합용액을 사용하여 반쪽 전지인 CR2016 사이즈의 코인 전지를 제조하였다.

[0169] **비교예 ad-2: 망간의 평균 산화수가 +3.5가인 LiMn₂O₄를 이용한 전지 코인 전지**

[0170] 비교예 ad-1과 동일한 방법으로 화학양론적 LiMn₂O₄를 제조 한 후 2시간동안 750℃에서 추가적으로 열처리를 한 물질을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 비교예 ad-1과 동일하게 실시하여 코인 전지를 제조하였다.

[0172] **실시예 ad-1: Mn의 표면 산화수가 제어된 양극 활물질을 이용한 코인 전지**

[0173] 물에 대한 에탄올의 중량 비율이 3:7인 용매 100ml에 다음과 같은 조성을 갖는 Li_{1.15}Al_{0.32}Mn_{1.53}O₄ 코팅 물질의 양이 5g이 되도록 Li, Al, Mn 의 원료인 Lithium acetate, Aluminum nitrate, Manganese(II) acetate를 녹인 후, 비교예 ad-1에서 제조된 화학양론적 LiMn₂O₄을 이 용액에 첨가하여 균일하게 분산시킨다.

[0175] *이 혼합용액을 분무건조방식을 통해 망간의 평균 산화수가 +3.5가인 LiMn₂O₄ 전구체를 산화수가 +3.7이상인 이중금속으로 도핑된 LMO(Li_{1.15}Al_{0.32}Mn_{1.53}O₄)로 전구체로 코팅시켰다. 이후 이 건조된 분말을 1시간동안 750℃에서 소성하여 Mn의 표면 산화수가 제어된 Mn 산화수 구배형의 스핀넬 구조를 가지는 양극 활물질 제조하였다.

[0176] 이후, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 용해시킨 후, 이 용액에 상기 양극 활물질 및 카본 블랙 도전재를 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합 비율은 95:2.5:2.5 중량비로 하였다. 상기 슬러리를 Al 포일에 코팅하고, 120℃에서 120분간 건조하여 양극을 제조하였다.

[0177] 제조된 양극과 음극으로는 리튬 금속을, 전해액으로는 1.1M LiPF_6 in EC/DEC=1/1(v/v) 혼합용액을 사용하여 반쪽 전지인 CR2016 사이즈의 코인 전지를 제조하였다.

[0179] **실시예 ad-2: Mn의 표면 산화수가 제어된 양극 활물질을 이용한 코인 전지**

[0180] 실시예 ad-1과 동일한 방법으로 +3.7이상인 이종금속으로 도핑된 $\text{LMO}(\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.32}\text{Mn}_{1.53}\text{O}_4)$ 로 LiMn_2O_4 전구체를 코팅한 후 2시간동안 750℃에서 열처리를 하여 이 물질을 양극 활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 ad-1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0182] **실시예 ad-3: Mn의 표면 산화수가 제어된 양극 활물질을 이용한 코인 전지**

[0183] 실시예 ad-2에 제조된 양극 활물질을 다시 전구체로 이용하여 실시예 ad-1과 동일한 방법으로 +3.7이상인 이종금속으로 도핑된 $\text{LMO}(\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.32}\text{Mn}_{1.53}\text{O}_4)$ 로 실시예 ad-2에서 제조된 양극 활물질을 한 번 더 코팅한 후 2시간 동안 750℃에서 열처리를 하여 이 물질을 양극 활물질로 사용하였다. 상기 양극 활물질을 이용하여 코인 전지를 제조하는 과정은 상기 실시예 ad-1과 동일하다.

[0185] **실험예**

[0186] 도 1은 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 의 망간자리를 치환하는 M(이종금속)이 Li, Mg, Al일 때 x(치환 mol수)에 대한 이론적 용량 및 망간의 평균 산화수에 대한 그래프이다. 이종금속의 양이 늘어날수록(x가 증가할수록) 망간의 평균 산화수는 증가하며, 용량은 Li, Mg, Al순으로 용량 감소폭이 증가함을 알 수 있다.

[0187] 실시예 1, 2 및 3에서 만들어진 LMO는 조성이 $\text{Li}_{1.15}\text{Al}_{0.15}\text{Mn}_{1.7}\text{O}_4$ 로 이론용량은 74mAh/g이고, Mn의 평균 산화수는 +3.765이다.

[0189] 상기 실시예 1, 2, 3 및 비교예 1의 코인 전지의 특성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0190]

Material	열처리 온도/시간	Charge Capacity (mAh/g)	Discharge Capacity (mAh/g)	Coulombic efficiency (%)	Retention (50%)	Specific Surface area (m^2/g)
비교예 1	770℃, 15h	133.87	127.46	95.21	72.72	0.3
실시예 1	500℃, 1h	60.64	57.80	95.32	93.90	5.40
실시예 2	600℃, 1h	62.60	55.45	88.58	92.28	5.27
실시예 3	700℃, 1h	64.00	61.47	96.05	95.36	5.08

[0191] **측정 조건 및 장비**

[0192] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 코인 전지를 25℃에서, 3.0 내지 4.3V 범위 내에서 0.1C의 전류밀도로 충/방전 한 후 1회 충방전에 따른 전압 프로파일을 측정하였다.

[0194] 도 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 전기 화학적 데이터이다.

[0195] 도 2 및 표 1에서 알 수 있듯이, 비교예 1은 초기 충전 용량 133.9mAh/g, 초기 방전 용량 127.5mAh/g으로 쿨롱

효율 95.2%임을 알 수 있다.

- [0196] 실시예1내지 3은 산화수가 +3.76으로 산화수가 +3.5인 비교예1과 비교하여 물질의 Mn산화수에 의한 경향성을 보기 위한 실시예이다.
- [0197] 도2 및 표 1에서 알 수 있듯이, 실시예 1은 초기 충전 용량 60.6mAh/g, 초기 방전 용량 57.8mAh/g으로 쿨롱 효율 95.32%임을 알 수 있다. 즉, 실시예 1은 비교예1 대비 이종금속 도핑과 과량의 리튬의 망간 자리 치환으로 산화수가 증가함으로써 초기 충방전 용량은 50%이상 감소하였다.
- [0198] 또한, 실시예 2는 실시예 1과 비교하여 물질의 열처리 온도에 따른 경향성을 보기 위한 실시예이다..
- [0199] 도 1 및 표 1에서 알 수 있듯이, 실시예 2는 초기 충전 용량62.6mAh/g, 초기 방전 용량 55.5mAh/g으로 쿨롱 효율 88.58%임을 알 수 있다.
- [0200] 실시예 1와 같이 이종금속 도핑과 과량의 리튬의 망간자리치환으로 초기 충방전 용량은 감소하였다.
- [0201] 실시예 3도 실시예2와 같이 물질의 열처리 온도에 따른 경향성을 보기 위한 실시예이다.
- [0202] 도 2 및 표 1에서 알 수 있듯이, 실시예 3은 초기충전용량은 64.0mAh/g, 초기 방전 용량 61.5mAh/g으로 쿨롱 효율은 96.1%임을 알 수 있다.
- [0203] 실시예 3의 경우, 실시예 1및 2와 같이 이종금속과 과량의 리튬의 망간자리치환으로 초기 충방전용량은 감소하였다. 그러나 실시예2 대비 코팅 열처리 온도를 더 높임으로써 쿨롱 효율은 약간 향상됨을 알 수 있었다.
- [0205] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따른 코인 전지를 60℃, 3.0 내지 4.3V 범위 내에서 0.5C 충전1.0C방전의 전류밀도로 충/방전 하였다. 그 결과로서, 충방전을 50회 실시하여 얻어진 싸이클 횟수에 따른 용량 변화를 도 3에 나타내었다.
- [0206] 즉, 도 3은 실시예 1, 2, 3 및 비교예 1의 고온(60℃)에서의 충/방전 수명 대비 방전용량 그래프이다.
- [0207] 상기 도 3에서 알 수 있듯이, 비교예 1는 50회의 충/방전 싸이클에서 72.7%의 용량 유지율을 보였으며 실시예 1, 실시예 2및 실시예 3은 50회의 충/방전 싸이클에서 각각 93.9%, 92.3% 및 95.4%의 용량 유지율을 보였다. 일반적으로 입자의 표면적이 넓을수록 부반응 면적이 넓어져 고온수명 열화가 급속히 진행된다. 이로부터 표 1의 입자의 표면적이 0.3m²/g인 비교예1대비 실시예1,2 및 3의 표면적이 5 m²/g이상인 점을 감안하면 Mn의 산화수가 제어된 양극 활물질은 전지의 고온 수명 향상에 효과적임을 알 수 있다.
- [0209] 도 4는 비교예 1, 실시예 1, 실시예2및 실시예 3에서 사용된 양극 활물질의 X선 회절분석 결과이다.
- [0210] 상기 결과에 의하면 실험과정에서의 불순물 생성은 없는 것을 확인할 수 있다.
- [0212] 상기 실시예 ad-1, ad-2, ad-3, 비교예 ad-1, 및 ad-2의 코인 전지의 특성을 평가하였으며, 그 결과는 하기 표 2과 같다.

표 2

Material	열처리 온도/시간	Charge Capacity (mAh/g)	Discharge Capacity (mAh/g)	Coulombic efficiency (%)	Retention (50%)
비교예 ad-1	770℃, 15h	133.87	127.46	95.21	58.2
비교예 ad-2	+750℃, 2h	131.54	129.76	98.65	59.3
실시예 ad-1	+750℃, 1h	128.23	125.81	98.11	73.1
실시예 ad-2	+750℃, 2h	127.99	126.43	98.78	73.2
실시예 ad-3	(+750℃, 2h) X 2	125.47	125.41	99.95	82.0

- [0214] 측정 조건 및 장비
- [0215] 상기 실시예 ad-1 내지 ad-3, 비교예 ad-1 및 ad-2의 코인 전지를 25℃에서, 3.0 내지 4.3V 범위 내에서 0.1C의 전류밀도로 충/방전 한 후 1회 충방전에 따른 전압 프로파일을 측정하였다.
- [0216] 도 5은 실시예 ad-1, ad-2, ad-3, 비교예 ad-1 및 ad-2의 전기 화학적 데이터이다.
- [0217] 도 5 및 표 2에서 알 수 있듯이, 비교예 ad-1은 초기 충전 용량 133.9mAh/g, 초기 방전 용량 127.5mAh/g으로 쿨롱 효율 95.2%임을 알 수 있다.
- [0218] 비교예 ad-2는 비교예 ad-1에 추가 열처리에 의한 경향성을 보기 위함이다.
- [0219] 도1 및 표 2에서 알 수 있듯이, 비교예 ad-2는 초기 충전 용량 131.5mAh/g, 초기 방전 용량 129.8mAh/g으로 쿨롱 효율 98.65%임을 알 수 있다. 즉, 비교예 ad-2는 비교예 ad-1 대비 약3% 정도 쿨롱 효율이 증가하였다.
- [0220] 또한, 도1 및 표 2에서 알 수 있듯이, 실시예 ad-1은 초기 충전 용량 128.2mAh/g, 초기 방전 용량 125.8mAh/g으로 쿨롱 효율 98.11%임을 알 수 있다. 표면부의 이중금속 도핑과 과량의 리튬의 망간 자리 치환으로 초기 충방전 용량은 감소하였다. 또한, 실시예 ad-1은 비교예 ad-1 대비 약3% 정도 쿨롱 효율이 증가하였다.
- [0221] 또한, 실시예 ad-2는 실시예 ad-1과 비교하여 표면 코팅된 물질의 열처리 시간에 따른 이중금속의 내부확산 정도를 알기 위한 실시예이다.
- [0222] 도 5 및 표 2에서 알 수 있듯이, 실시예 ad-2는 초기 충전 용량 128.0mAh/g, 초기 방전 용량 126.4mAh/g으로 쿨롱 효율 98.8%임을 알 수 있다.
- [0223] 실시예 ad-1과 같이 표면부의 이중금속 도핑과 과량의 리튬의 망간자리치환으로 초기 충방전 용량은 감소하였다. 그러나 실시예 ad-1 대비 열처리 시간이 길어짐으로써 쿨롱 효율이 약간 증가함을 보였다.
- [0224] 실시예 ad-3은 실시예 ad-2와 비교하여 코팅층 형성 횟수에 따른 코팅의 균질성, 고온수명 향상 정도 및 이중금속의 내부확산 정도를 알아보기 위한 실시예이다.
- [0225] 도 5 및 표 2에서 알 수 있듯이, 실시예 ad-3은 초기충전용량은 125.47mAh/g, 초기 방전 용량 125.41mAh/g으로 쿨롱 효율은 99.95%임을 알 수 있다.
- [0226] 실시예 ad-3의 경우, 실시예 ad-1과 같이 코팅층의 이중금속과 과량의 리튬의 망간자리치환으로 초기 충방전용량은 감소하였다. 그러나 실시예 ad-2 대비 코팅 횟수를 더 늘림으로써 쿨롱 효율과 고온 수명은 더욱 향상됨을 알 수 있었다.
- [0228] 상기 실시예 ad-1 내지 3, 비교예 ad-1 및 ad-2에 따른 코인 전지를 60℃, 3.0 내지 4.3V 범위 내에서 0.5C 충전1.0C방전의 전류밀도로 충/방전 하였다. 그 결과로서, 충방전을 100회 실시하여 얻어진 싸이클 횟수에 따른 용량 변화를 도 6에 나타내었다.
- [0229] 즉, 도 6은 실시예 ad-1, 2, 3, 비교예 ad-1 및 2의 고온(60℃)에서의 충/방전 수명 대비 방전용량 그래프이다.
- [0230] 상기 도 6에서 알 수 있듯이, 비교예 ad-1는 100회의 충/방전 싸이클에서 58.2%의 용량 유지율을 보였으며 비교예 ad-2, 실시예 ad-1, 실시예 ad-2및 실시예 ad-3은 100회의 충/방전 싸이클에서 각각 59.3%, 73.1%, 73.2% 및 82.0%의 용량 유지율을 보였다. 이로부터 Mn의 표면부의 산화수가 제어된 양극 활물질은 전지의 고온 수명 향상에 효과적임을 알 수 있다.
- [0232] 도 7은 실시예 ad-1, 2, 3, 비교예 ad-1 및 비교예 ad-2의 상온에서의 0.5C 충전, 0.5C, 1C, 3C, 5C, 7C, 및 0.5C 방전 조건에 대한 충/방전 수명 대비 방전용량 그래프이다.
- [0233] 도 7에서 알 수 있듯이, 비교예 ad-1보다 실시예 ad-1, ad-2 및 ad-3이 출력 특성이 개선된 것을 알 수 있었다.
- [0235] 하기 표 3은 Mn의 표면 산화수의 제어유무에 따른 양극 활물질의 ICP분석과 이 결과로부터 얻어낸 조성, 이론용량, 실제 방전 용량 및 실제 코팅부의 중량% 분석 결과이다.

표 3

	비교예 ad-1	비교예 ad-2	실시예 ad-1	실시예 ad-2	실시예 ad-3
Li (ppm)	46716	49497	50236	48925	47311
Mn	666577	716961	700578	689791	650259
Al	1.18	17.4	2196	2169	4383
S	1968	2168	2085	2018	1943
조성	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.08}\text{Al}_{0.012}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.074}\text{Al}_{0.01}\text{Mn}_{1.914}\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.086}\text{Al}_{0.026}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$
이론용량	127	127	119	121	116
1st DISCHARGE CAPACITY (mAh/g)	127.46	129.9	126.0	126.2	125.41
Designed Coating wt%	-	-	5	5	5+5
Real Coating wt%	-	-	3.87	3.87	8.29

비교예 ad-1 및 비교예 ad-2의 화학 조성은 $\text{Li}_{1.06}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 이지만 불순물인 S에 의한 차이로 실제 화학양론적 LiMn_2O_4 에 가깝다고 볼 수 있다. 그리고 실시예 ad-1, ad-2, 및 ad-3의 조성은 상기와 같고 이 조성에 따른 이론 용량은 각 119, 121, 및 116 mAh/g 이지만 실제 방전용량은 126.0, 126.2, 및 125.41 mAh/g로 높게 나왔다.

이로부터 실시예 ad-1, ad-2, 및 ad-3은 한 조성으로 균일하게 이루어진 입자가 아니라 Mn의 표면 산화수가 제어된 안정한 표면부와 고용량을 낼 수 있는 코어부로 나뉘는 것을 알 수 있다.

또한 디자인된 표면부의 중량%와 실제 코팅된 표면부의 중량%의 차이는 분무건조를 통해 코팅하는 과정에서 약간의 손실이 발생할 수 있음을 의미한다.

도 8는 실시예 ad-1에 의한 Mn의 표면 산화수가 제어된 양극 활물질의 입자들을 보여주는 TEM사진이다.

일반적으로 TEM은 빔에 대해 회절 조건을 충족시키는 부분은 다른 부분보다 어두운 회절콘트라스트(암시야상)를 보이며 그렇지 않은 부분은 밝은 회절 콘트라스트(명시야상)를 보인다.

따라서 도 8에서 하나의 1차 입자내의 어두운 회절무늬와 밝은 회절무늬로부터 1차 입자는 두 종류의 원자 배열을 보이는 코어부분과 표면부로 나뉘는 것을 확인할 수 있다.

도 9는 도 8에서의 1차 입자를 확대시킨 TEM사진이다. 회절 콘트라스트에 의하면 1차 입자는 코어부와 표면부로 나뉘는 것을 보다 명확하게 확인할 수 있다.

도 10은 비교예 ad-1, 비교예 ad-2, 실시예 ad-1, 실시예 ad-2 및 실시예 ad-3에서 사용된 양극 활물질의 X선 회절분석 결과이다.

상기 결과에 의하면 실험과정에서의 불순물 생성은 없는 것을 확인할 수 있다.

도 11 및 12는 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 표면 STEM 사진이다. 코팅층과 베어 물질간에 경계선(Grain Boundary)이 없으며 금속 칼럼들이 내부부터 표면까지 일직선상에 놓인 것으로 보아 에피택셜(epitaxial) 코팅층을 형성 하였음을 알 수 있다. 상기 도 11 및 12로부터 FD-3m의 16c 사이트에 전이 금속이 위치하는 것을 알 수 있으며, FD-3m의 알파 칼럼과 베타 칼럼의 구분이 없어지는 것을 알 수 있다.

다시 말해서 스피넬 구조 $\text{Li}(8a)[\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y]16d[\text{empty}](16c)\text{O}_4(32e)$ 에서 비어있어야 할 16C 사이트에 전이 금

속이 존재하고, 또 망간 알파 베타 칼럼 간 전이 금속의 농도차가 없는 것으로 보아 스피넬 구조내 금속이온의 위치가 변화하여 다른 구조를 생성함을 의미하고 이 구조는 레이어드 구조(R-3m)와 유사함을 알 수 있다. (그림 12 II)

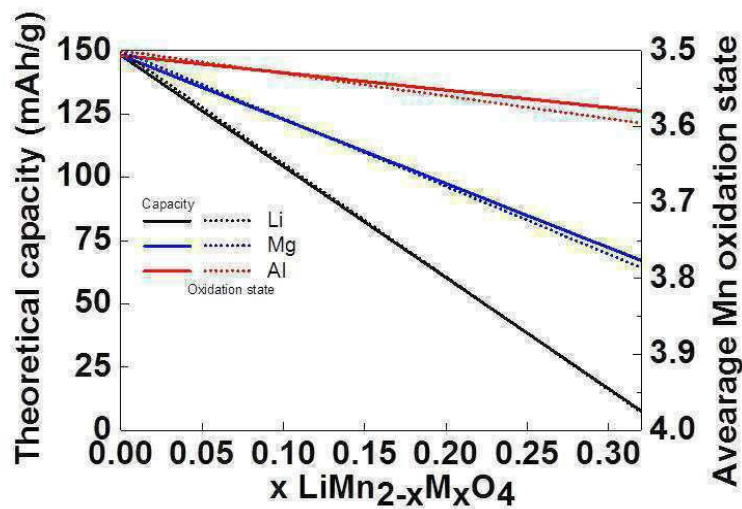
[0252] 상기 도 11 및 12로부터 FD-3m의 8a 리튬 사이트에 전이 금속이 위치 하는 것을 알 수 있으며 이 칼럼은 망간 베타칼럼과 동등한 밝기를 보이는 것으로 보아 테트라고날 상(I41/amd)과 유사 함을 알 수 있다. (그림 12 III)

[0253] 하지만 이러한 변화는 매우 국부적으로 일어남으로 XRD 나 다른 실험 방법으로도 명확한 해석은 불가능 하였다.

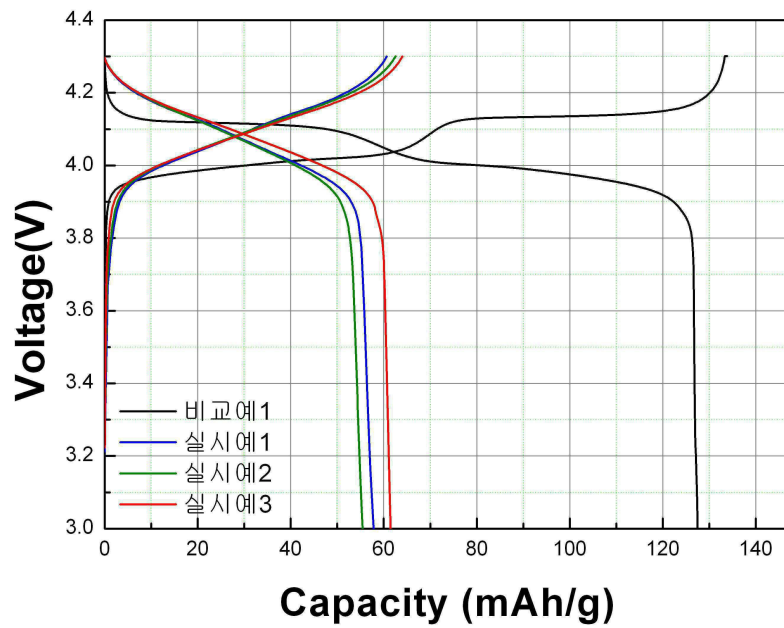
[0255] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

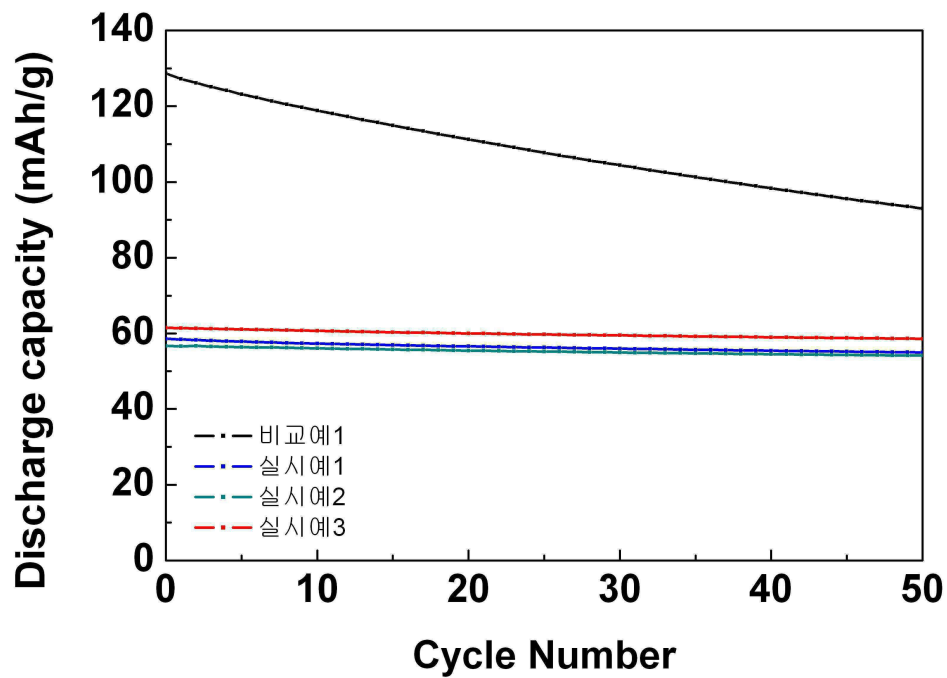
도면1



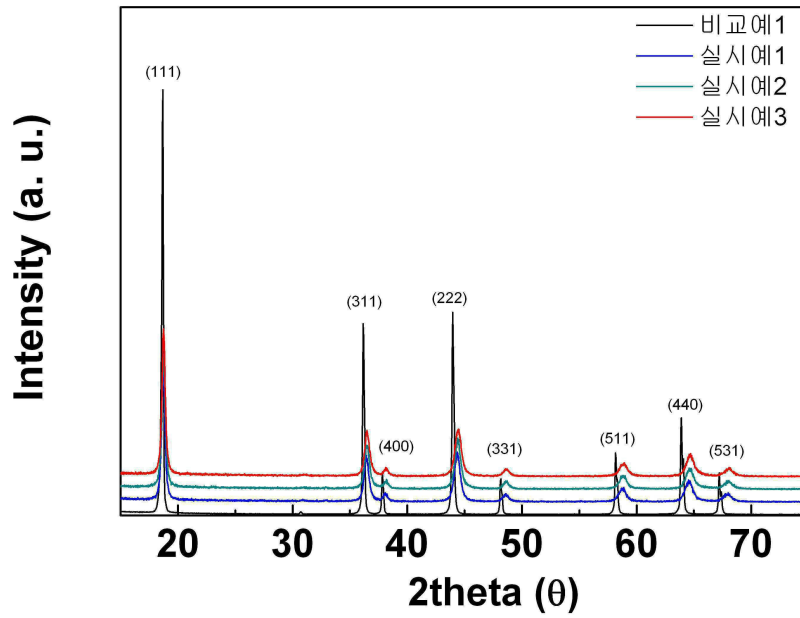
도면2



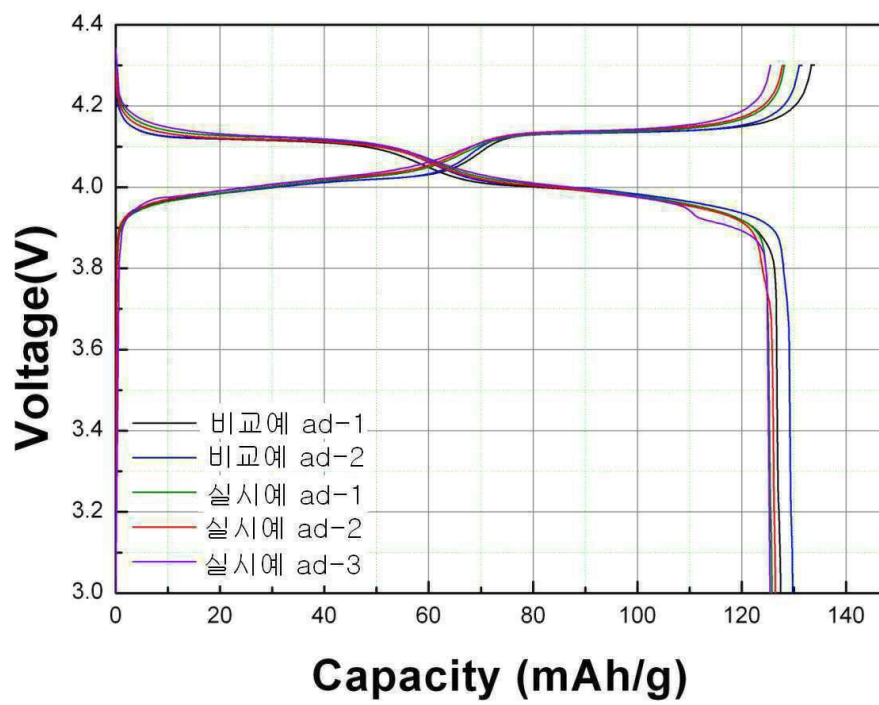
도면3



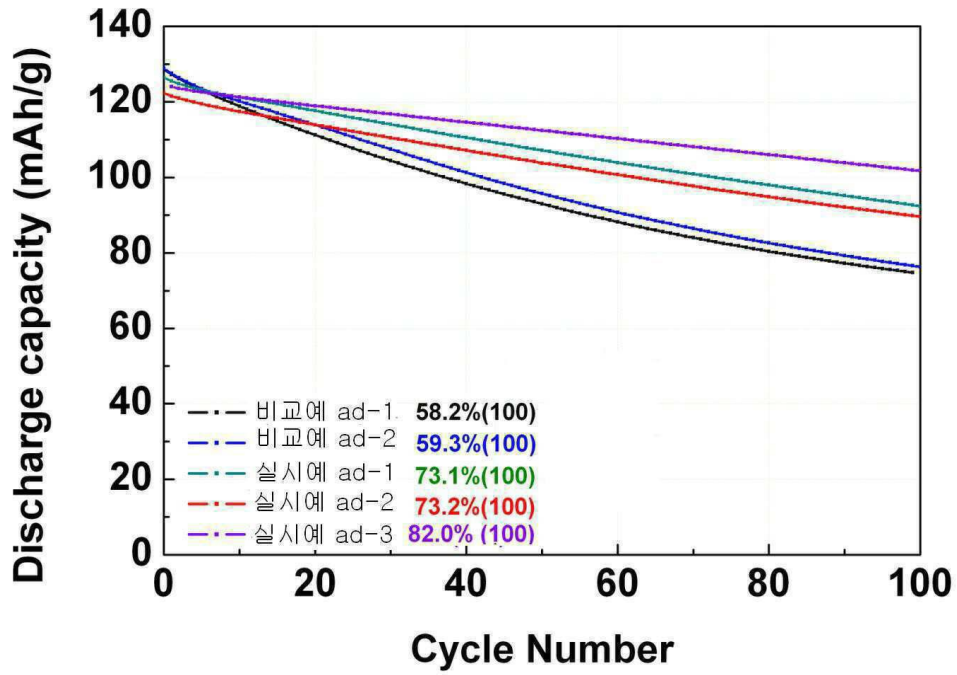
도면4



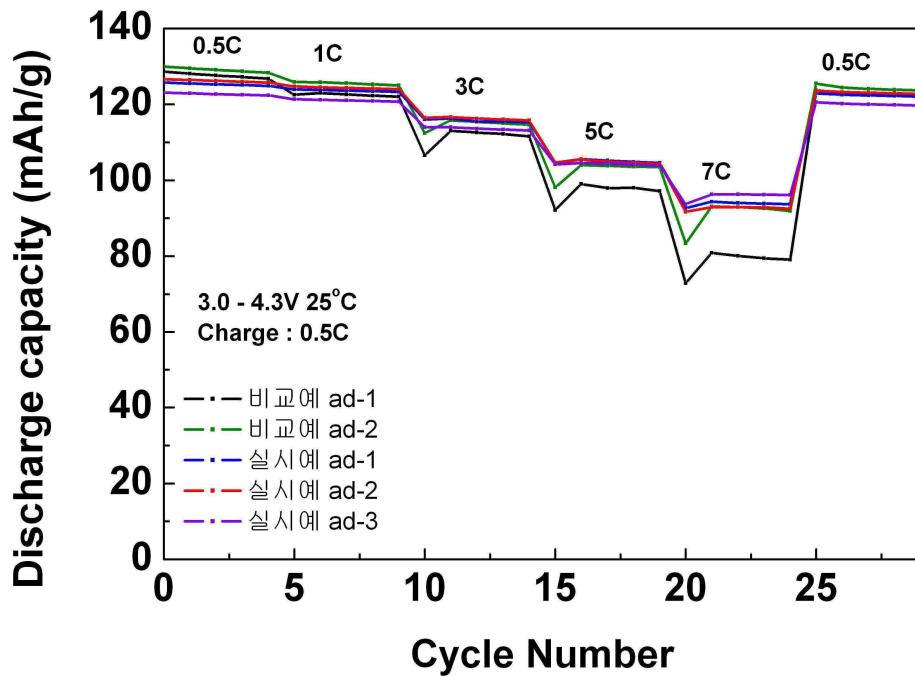
도면5



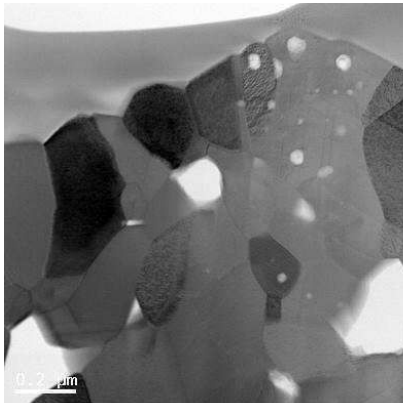
도면6



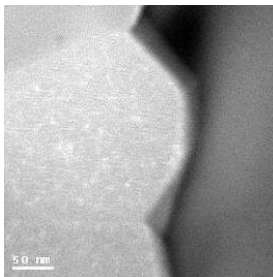
도면7



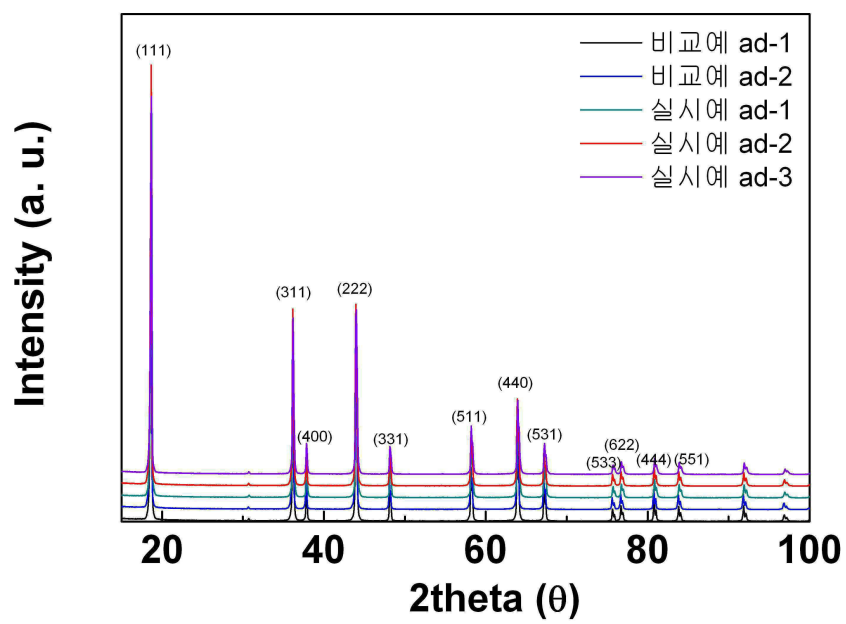
도면8



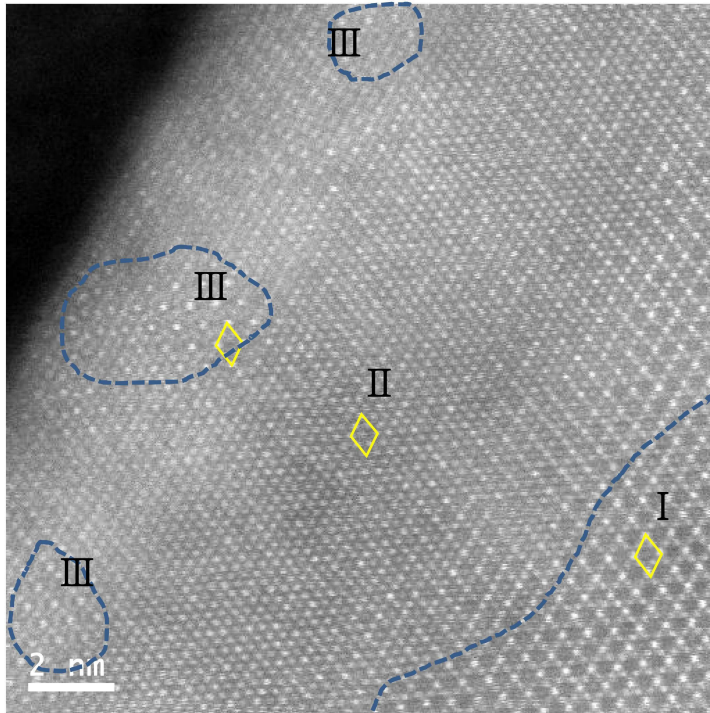
도면9



도면10



도면11



도면12

