



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년05월27일
 (11) 등록번호 10-0960137
 (24) 등록일자 2010년05월19일

(51) Int. Cl.
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 10/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0129394
 (22) 출원일자 2007년12월12일
 심사청구일자 2007년12월12일
 (65) 공개번호 10-2009-0062254
 (43) 공개일자 2009년06월17일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP17166558 A*
 KR1020050048453 A
 KR1020060109305 A
 KR100515029 B1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 에너세라믹
 경기 남양주시 진접읍 장현리 68-34
 (72) 발명자
 선양국
 서울특별시 강남구 대치동 대치현대아파트 104동 1603호
 박병천
 서울특별시 성동구 상왕십리동 노블리안 오피스텔 501호
 김형배
 충남 천안시 성정2동 1151번지 하나빌딩 5층
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 박진

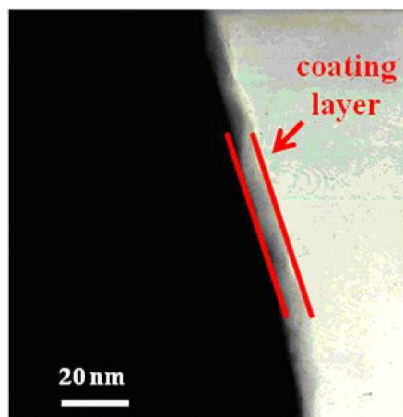
(54) 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 양극 활물질은 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활성 화합물 및 이 활성 화합물 표면에 비스무스(Bi) 계 화합물이 위치한다.

본 발명의 양극 활물질은 표면에 위치하는 비스무스계 화합물이 양극 활물질 근처에서 생성되는 산에 대한 저항력을 감소시켜, 종래 문제시되는 양극 활물질의 구조적인 변화와 양극 활물질과 전해액과의 반응을 억제하고, 양극 활물질을 구성하는 전이금속의 용해현상을 방지하는 역할을 한다. 따라서, 본 발명의 양극 활물질은 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성 및 고온 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 전해액 내의 리튬 이온의 이동성을 향상시켜 방전 전위의 향상을 가져올 뿐만 아니라 리튬 이차 전지의 충방전 특성, 수명 특성, 율 특성을 증가시킬 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 활성 화합물; 및

상기 활성 화합물 표면에 위치하고, BiOF, BiF₃, BiF₅, NH₄BiF₄, NH₄BiF₆, NH₄Bi₃F₁₀ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 비스무스(Bi)계 화합물

을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비스무스계 화합물은 층상으로 존재하여, 상기 활성 화합물 표면에 코팅층으로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 코팅층은 3 내지 500nm의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 코팅층은 5 내지 500nm의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 코팅층은 5 내지 300nm의 두께를 갖는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 비스무스계 화합물은 아일랜드 형상으로 상기 활성 화합물 표면에 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 아일랜드 형상으로 존재하는 비스무스계 화합물은 상기 활성 화합물 표면적 100%에 대하여 1 내지 100%의 면적으로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 아일랜드 형상으로 존재하는 비스무스계 화합물은 상기 활성 화합물 표면적 100%에 대하여 5 내지 100%의

면적으로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 아일랜드 형상으로 존재하는 비스무스계 화합물은 상기 활성 화합물 표면적 100%에 대하여 10 내지 100%의 면적으로 존재하는 것인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

청구항 12

제1항에 있어서,

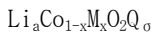
상기 활성 화합물은 하기 화학식 1 내지 7의 화학식으로 표현되는 리튬 복합 금속 산화물 중 적어도 하나인 리튬 이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]



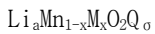
(상기 화학식 1에서, M은 B, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로겐 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.95$, $0 \leq y \leq 0.7$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq 1-x-y-z \leq 0.3$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 2]



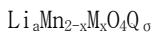
(상기 화학식 2에서, M은 Mg, B, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로겐 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.1$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 3]



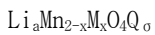
(상기 화학식 3에서, M은 B, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로겐 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 4]



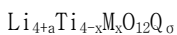
(상기 화학식 4에서, M은 B, Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로겐 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.3$, $0 \leq x \leq 0.2$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 5]



(상기 화학식 5에서, M은 B, Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로겐 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.3$, $0.3 \leq x \leq 0.7$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 6]



(상기 화학식 6에서, M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로겐 또는 S이고, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq x \leq$

0.1, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[화학식 7]



(상기 화학식 7에서, M은 Co, Ni, Mn, Fe, Mg, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.02$ 이다.)

청구항 13

제1항 및 제4항 내지 제12항 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

비수 전해액;

을 포함하는 리튬 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것으로서, 더욱 상세하게는 사이클 수명 특성과 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 양극 활물질 및 그를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

배경기술

[0002] PDA, 이동전화, 노트북 컴퓨터 등 정보통신을 위한 휴대용 전자 기기나 전기 자전거, 전기 자동차 등의 전원으로 충전과 방전을 거듭하며 사용하는 2차 전지의 수요가 급격하게 증가하고 있다. 특히, 이들의 제품성능이 핵심부품인 이차 전지에 의해 좌우되므로 고성능 전지에 대한 요구는 대단히 크다.

[0003] 일반적으로 전지에 요구되는 특성은 충방전 특성, 수명, 고율 특성과 더불어 고온에서의 안정성 등 여러 가지 측면이 있는데, 그 중 리튬 이차 전지는 높은 전압과 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 가장 주목받고 있다.

[0004] 현재 시판되는 소형 리튬 이차 전지는 양극에 LiCoO_2 를, 음극에 탄소를 사용한다. 일본 물리 에너지사는 양극으로 LiMn_2O_4 를 사용하고 있지만 그 사용량은 LiCoO_2 에 비해 무시할 수 있을 정도의 수준에 불과하다.

[0005] LiCoO_2 는 안정된 충·방전특성, 우수한 전자 전도성, 높은 열적 안정성 및 평탄한 방전 전압 특성을 갖는 뛰어난 물질이다. 그러나 Co의 매장량이 적고 고가인 데다가 인체에 대한 독성이 있기 때문에 다른 양극 재료 개발이 요구된다.

[0006] 따라서, LiCoO_2 를 대체하기 위해 현재 활발하게 연구 개발되고 있는 양극 재료로는 LiNiO_2 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 를 들 수 있다. 그러나 이러한 화합물은 모두 이하의 문제점에 의하여 실용화되지 못하고 있는 실정이다.

[0007] LiNiO_2 는 재료합성에 어려움이 있을 뿐만 아니라 열적 안정성에 문제가 있어 상품화되지 못하고 있다. LiMn_2O_4 는 저가격 제품에 일부가 상품화되고 있기는 하나, 스피넬 구조를 갖는 LiMn_2O_4 는 이론용량이 148 mAh/g 정도로 다른 재료에 비해 작고, 3차원 터널 구조를 갖기 때문에 리튬이온의 삽입·탈리시 확산저항이 커서 확산 계수가 2차원 구조를 갖는 LiCoO_2 와 LiNiO_2 에 비해 낮으며, 얇-텔러 효과(Jahn-Teller effect) 때문에 사이클 특성이 좋지 않다. 특히, 55°C 이상에서의 고온특성이 LiCoO_2 에 비해 열악하여 실제 전지에 널리 사용되고 있지 못하고 있는 실정이다.

[0008] 상기 양극 활물질을 사용한 리튬 이차 전지는 충방전을 거듭함에 따라서 수명이 급속하게 떨어지는 문제점이 있다. 이는 전지 내부의 수분이나 기타 영향으로 인해 전해질이 분해되거나 활물질이 열화되고, 전지의 내부저항

이 증가되어 생기는 현상에 기인한다. 특히 고온에서는 전지의 양극활물질 열화 반응이 급격화되는 특징이 있어, 이러한 문제점을 해결하기 위해 많은 노력들이 진행되고 있다.

[0009] 대한민국 등록특허공보 제10-277796호에는 양극 물질의 표면에 Mg, Al, Co, K, Na, Ca 등의 금속을 코팅하여 산화성 분위기에서 열처리하여 금속산화물을 코팅하는 기술이 공지되어 있다.

[0010] 또한, 최근 대한민국특허공개 제2003-32363호에 양극 활물질 표면에 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, 및 Zr의 금속을 포함하는 하이드록사이드, 옥시하이드록사이드, 옥시카보네이트, 하이드록시카보네이트 염을 코팅하는 기술을 공지하고 있다. 그러나 이러한 기술 역시 양극활물질, 특히 LiCo₂가 고전압에서 수명감소문제를 해결하지 못하고 있다.

[0011] 최근에는 LiCo₂ 활물질 표면에 AlF₃로 코팅하여 4.5 V Li/Li⁺에서도 용량이 감소하지 않고 고율 특성이 크게 향상된 기술을 보고하고 있다 (*Electrochem. Commun.*, **8(5)**, 821-826, 2006). 그러나 부도체인 플루오라이드 화합물보다 반도체 특성을 갖는 옥시플루오라이드 화합물의 전자 전도도가 높아 전기화학적 특성이 향상된다고 알려져 있다(*Journal of The Electrochemical Society*, **153**, 1A159-A170 2006).

[0012] 이러한 양극 활물질의 표면개질은 우수한 전기화학 특성 향상을 가져올 수 있는 반면, 고온에서의 급격한 양극 활물질과 전해액의 반응은 쉽게 억제시키기 어렵다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 고온 저장 특성 및 고온 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 상기 양극 활물질을 포함하여, 충방전 특성, 사이클 수명 특성, 고전압 특성, 고율 특성 및 방전 전위가 향상된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0015] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 활성 화합물 및 이 활성 화합물 표면에 위치하는 비스무스(Bi)계 화합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극활물질을 제공한다.

[0016] 본 발명은 또한 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 음극 활물질을 포함하는 음극 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

효 과

[0017] 본 발명의 양극 활물질은 표면에 위치하는 비스무스계 화합물이 양극 활물질 근처에서 생성되는 산에 대한 저항력을 감소시켜, 종래 문제시되는 양극 활물질의 구조적인 변화와 양극 활물질과 전해액과의 반응을 억제하고, 양극 활물질을 구성하는 전이금속의 용해현상을 방지하는 역할을 한다. 따라서, 본 발명의 양극 활물질은 리튬 이차 전지의 고온 저장 특성 및 고온 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 전해액 내의 리튬 이온의 이동성을 향상시켜 방전 전위의 향상을 가져올 뿐만 아니라 리튬 이차 전지의 충방전 특성, 수명 특성, 율 특성을 증가시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 관한 것으로서, 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질은 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활성 화합물 및 이 활성 화합물 표면에 위치하는 비스무스(Bi)계 화합물을 포함한다.

[0019] 상기 비스무스계 화합물은 전해액 내에서 형성되는 산과의 반응에 저항력을 가지며, 고온의 충방전이 진행되는 과정에서 양극 활물질 역할을 하는 활성 화합물이 직접적으로 전해액과 반응하는 것을 막아준다. 이는 활성 화합물의 종류에 한정되지 않으며, 리튬의 삽입과 탈리가 가능한 활성 화합물이라면 전해액내에서 형성되는 산과의 반응의 억제는 리튬 이차 전지의 특성 향상을 가져올 수 있다.

[0020] 상기 비스무스계 화합물로는 비스무스 금속 원소를 기준으로, 산화물, 질화물, 황화물, 불화물 등의 음이온이

결합된 화합물을 1종 또는 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있고, 아민기, 아세테이트기 등의 치환기를 사용한 화합물도 사용할 수 있다. 즉, 상기 비스무스계 화합물로는 비스무스를 포함하는 산화물, 질화물, 황화물, 불화물, 아민 화합물, 아세테이트 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0021] 상기 비스무스계 화합물의 구체적인 예로는 Bi_2O_3 , BiOF , BiF_3 , BiF_5 , NH_4BiF_4 , NH_4BiF_6 , $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$, $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0022] 본 발명의 표면에서 활성 화합물 표면에 위치하는 비스무스계 화합물은 나노 크기로 존재하는 것이 바람직하다. 이때, 비스무스계 화합물의 크기는 3nm 내지 900nm가 바람직하며, 3nm 내지 500nm가 더욱 바람직하다. 비스무스계 화합물의 입자 크기가 3nm 보다 작으면, 나노 크기의 비스무스계 화합물 입자끼리 뭉쳐, 900nm가 넘는 거대 입자를 형성할 가능성이 있으며, 900nm를 초과하면, 양극 활물질 표면 저항이 증가하여, 오히려 전지의 특성을 저하시키게 되어 바람직하지 않다.

[0023] 본 발명의 양극 활물질에서, 상기 비스무스계 화합물은 활성 화합물 표면에 층상으로 존재하여 코팅층 형태로 존재할 수도 있고, 또는 활성 화합물 표면에 드문드문 위치하는 아일랜드형(섬형)으로 존재할 수도 있다.

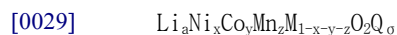
[0024] 상기 코팅층 형태로 존재하는 경우, 이 코팅층은 3 내지 500nm의 두께를 갖는 것이 바람직하며, 5 내지 500nm의 두께를 갖는 것이 더욱 바람직하며, 5 내지 300nm의 두께를 갖는 것이 가장 바람직하다. 상기 코팅층의 두께가 3nm 미만인 경우에는 코팅층 형성에 따른 효과를 얻기 어렵고, 500nm를 초과하면, 활성 화합물의 전기 화학적 특성을 저해하여 바람직하지 않다.

[0025] 또한, 아일랜드 형상으로 존재하는 경우에는, 상기 비스무스계 화합물은 상기 활성 화합물 표면적 100%에 대하여 1 내지 100%의 면적으로 존재하는 것이 바람직하며, 5 내지 100%의 면적으로 존재하는 것이 더욱 바람직하며, 10 내지 100%의 면적으로 존재하는 것이 가장 바람직하다. 비스무스계 화합물이 1% 미만의 면적으로 존재하는 경우에는 비스무스계 화합물이 존재함에 따른 효과를 얻기 어렵다. 아일랜드 형상으로 존재하는 경우, 100%의 면적으로 존재하는 것은 코팅층으로 존재하는 것을 의미한다.

[0026] 비스무스계 화합물이 활성 화합물 표면에 존재하는 형태와 상관없이, 본 발명의 양극 활물질에서 비스무스계 화합물의 함량은 상기 활성 화합물에 대하여 0.001 내지 15 몰%가 바람직하고, 0.005 내지 10 몰%가 더욱 바람직하고, 0.005 내지 8 몰%가 가장 바람직하다. 상기 비스무스계 화합물의 함량이 0.001 몰% 미만이면, 비스무스계 화합물이 포함됨에 따른 효과가 미미하고, 15 몰%를 초과하면, 전지의 방전 용량과 고율 특성 등의 전기 화학적 특성이 저하되어 바람직하지 않다.

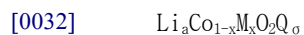
[0027] 상기 활성 화합물은 통상 리튬 이차 전지에 사용되는 화합물로 본 발명에서 특별히 한정하지는 않으며, 바람직하기로 육방정, 단사정, 사방정 결정구조를 갖는 층상계, 입방정 결정구조를 갖는 스피넬계, 또는 올리빈계인 리튬 복합 금속 산화물을 들 수 있다. 더욱 바람직하기로 하기 화학식 1 내지 7의 화학식으로 표현되는 리튬 복합 금속 산화물 중 적어도 하나를 들 수 있다.

[0028] [화학식 1]



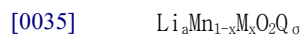
[0030] (상기 화학식 1에서, M은 B, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.95$, $0 \leq y \leq 0.7$, $0 \leq z \leq 0.7$, $0 \leq 1-x-y-z \leq 0.3$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[0031] [화학식 2]



[0033] (상기 화학식 2에서, M은 Mg, B, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.1$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

[0034] [화학식 3]



[0036] (상기 화학식 3에서, M은 B, Mg, Al, Cr, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로

이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq x \leq 0.5$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)

- [0037] [화학식 4]
- [0038] $Li_aMn_{2-x}M_xO_4Q_\sigma$
- [0039] (상기 화학식 4에서, M은 B, Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.3$, $0 \leq x \leq 0.2$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)
- [0040] [화학식 5]
- [0041] $Li_aMn_{2-x}M_xO_4Q_\sigma$
- [0042] (상기 화학식 5에서, M은 B, Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $1.0 \leq a \leq 1.3$, $0.3 \leq x \leq 0.7$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)
- [0043] [화학식 6]
- [0044] $Li_{4+a}Ti_{4-x}M_xO_{12}Q_\sigma$
- [0045] (상기 화학식 6에서, M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Ti, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.1$ 이다.)
- [0046] [화학식 7]
- [0047] $LiM_xPO_4Q_\sigma$
- [0048] (상기 화학식 7에서, M은 Co, Ni, Mn, Fe, Mg, V, Ti, Fe, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 1종의 원소이고, Q는 할로젠 또는 S이고, $0 \leq a \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, 및 $0 \leq \sigma \leq 0.02$ 이다.)
- [0049] 상기 화학식 1 내지 2의 리튬 복합 금속 산화물은 육방정 결정 구조를 가지며, 상기 화학식 3의 리튬 복합 금속 산화물은 단사정이나 사방정 결정 구조를 가지며, 상기 화학식 4 내지 6의 리튬 복합 금속 산화물은 입방정 결정 구조를 가지며, 상기 화학식 7의 리튬 복합 금속 산화물은 올리빈 구조를 갖는 것이다.
- [0050] 상기 구성을 갖는 본 발명의 양극 활물질은 산에 대한 저항력이 증가되고 전해질과의 반응이 억제되어 전지의 용량 감소 현상을 개선할 뿐만 아니라, 리튬의 삽입/탈리를 원활히하여, 종래 문제시되는 양극 활물질의 구조적 변화와 양극 활물질과 전해질과의 반응을 억제하여 전지의 용량이 줄어드는 현상을 개선할 수 있다. 또한 전해질 내의 리튬 이온의 이동성을 향상시켜 방전 전위를 향상시켜 리튬 이차 전지의 충방전 특성, 수명 특성, 및 율 특성을 증가시킬 수 있다. 더욱이 고온에서의 수명 특성 및 저장 특성이 크게 향상된다.
- [0051] 이하 본 발명의 양극 활물질을 제조하는 방법의 일 예를 자세하게 설명하기로 하나, 이하 제조 방법은 본 발명의 양극 활물질을 제조하는 일 예일 뿐, 활성 화합물 표면에 비스무스계 화합물이 위치하도록 할 수 있는 방법이면 어떠한 방법으로 실시하여도 무방하다. 또한 본 발명에서 비스무스계 화합물의 존재 형태 즉, 층상 또는 아일랜드 형태는 이하 공정의 조건을 적절하게 조절함에 따라 얻을 수 있으므로 이에 대하여는 자세한 설명을 생략하기로 한다.
- [0052] 상기 비스무스계 화합물이 활성 화합물 표면에 위치하도록 하는 방법은 용매를 사용하여 실시하는 방법과, 용매를 사용하지 않고 실시하는 방법이 있다. 용매를 사용하는 방법도 용매의 온도, 합성 pH, 합성 시간 및 합성 농도에 따라 적절한 방법을 선택할 수 있다.
- [0053] 첫째, 용매를 사용하여 실시하는 방법은 용매에 비스무스계 화합물 전구체를 첨가하는 단계, 상기 용매에 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활성 화합물을 첨가하여 혼합 용액을 제조하는 단계, 및 상기 혼합 용액을 건조하여 용매를 제거하는 단계를 포함한다. 또한 건조 공정을 실시한 이후에 열처리하는 단계를 더욱 포함할 수도 있다.

- [0054] 상기 비스무스 전구체는 비스무스를 포함하는 산화물, 질화물, 황화물, 불화물, 아민 화합물, 아세테이트 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0055] 본 제조 방법에 있어서, 상기 용매에 상기 활성 화합물을 먼저 첨가한 후, 비스무스계 화합물 전구체를 첨가할 수도 있다.
- [0056] 활성 화합물과 비스무스계 화합물 전구체 첨가 순서에 상관없이, 상기 첨가 단계 및 혼합 용액을 제조하는 단계는 모두 -10 내지 100℃에서 실시하는 것이 바람직하며, 5 내지 95℃에서 실시하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0057] 상기 비스무스계 화합물을 첨가하는 공정을 -10℃ 미만의 온도에서 실시하면, 반응이 빠르게 일어나지 않아 미반응물로 인한 불순물이 많이 생기는 문제가 있고, 100℃를 넘는 공정에서 실시하면, 반응 속도가 너무 빨라 나노 크기의 입자를 합성하기 어려우며, 용매가 증발되어 반응 농도를 맞추기 어려워 바람직하지 않다.
- [0058] 이 공정에 따라 표면에 비정질 비스무스계 화합물이 형성될 수 있다.
- [0059] 상기 비스무스계 전구체 화합물을 첨가하는 단계에서 킬레이팅화제(chelating agent)를 추가로 사용할 수도 있다.
- [0060] 상기 킬레이팅화제로는 암모늄 양이온 함유 화합물, 유기계 산, 다전해질(polyelectrolyte) 등을 1종류 이상 사용할 수 있다.
- [0061] 상기 암모늄 양이온 함유 화합물은 NH_4OH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 또는 이들의 조합을 사용할 수 있고, 상기 유기계 산으로는 구연산(citric acid), 글리콜린산(glycolic acid) 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 또한 상기 다전해질로는 폴리소듐 스티렌 설포네이트(polysodium styrene sulfonate), 폴리펩타이드(polypeptide), 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0062] 상기 킬레이팅화제를 추가로 사용하는 경우 킬레이팅화제의 사용량은 상기 비스무스계 화합물 전구체 1몰에 대하여 1 내지 10 몰이 바람직하다. 킬레이팅화제의 사용량이 상기 비스무스계 화합물 전구체 1몰에 대하여 1몰 미만이면, 킬레이팅화제를 사용함에 따른 효과가 거의 없고, 10몰을 초과하면, 원하는 pH를 얻을 수 없어 바람직하지 않다.
- [0063] 상기 비스무스계 화합물 전구체의 사용량은 활성 화합물에 대하여 0.001 내지 15 몰%가 바람직하며, 0.005 내지 10 몰%가 더욱 바람직하고, 0.005 내지 8 몰%가 가장 바람직하다. 상기 비스무스계 화합물 전구체의 사용량이 0.001 몰% 미만이면, 형성되는 비스무스계 화합물 사용에 따른 효과가 미미하고, 15 몰%를 초과하면 전지의 방전 용량과 고율 특성 등의 전기 화학적 특성이 저하되어 바람직하지 않다.
- [0064] 상기 용매로는 비스무스계 화합물 전구체가 용해될 수 있는 용매가 좋다. 그 대표적인 예로 물, 알코올 및 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 용매를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알코올로는 C1 내지 C4의 저급 알코올 등을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있고, 상기 에테르는 에틸렌 글라이콜 또는 부틸렌 글라이콜 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 건조 단계는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 장치를 이용하여 수행할 수 있다. 이때 건조 단계는 110 내지 200℃에서 5 내지 30 시간 동안 수행하며, 화합물의 변형을 줄이기 위해 진공상태에서 건조하는 것이 좋다.
- [0066] 상기 열처리 단계는 300 내지 1000℃에서 2 내지 10시간 동안 실시하는 것이 바람직하다. 이때 상기 열처리의 온도가 300℃ 미만이면 불순물이 제대로 제거되지 않아 순도가 떨어지게 되며, 이와 반대로 온도가 1000℃를 초과하면 형성되는 비스무스계 화합물의 녹는점을 넘거나 입자가 크게 성장하여 효과를 얻기가 어렵다.
- [0067] 용매를 사용하지 않는 방법으로는 밀(mill)을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0068] 또한 비스무스 화합물 전구체를 사용하지 않고, 비스무스 화합물 자체를 사용하여 스프레이법, 도포법 또는 프린팅 전사법 등을 이용하여 활성 화합물 표면에 위치하게 할 수도 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 양극활물질은 리튬 이차 전지의 양극활물질로 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0070] 본 발명의 제2 구현예는 또한 본 발명의 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극 및 비수 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

- [0071] 이러한 리튬 이차 전지는 고율로 갈수록 더 우수한 출력 특성을 나타내고, 전지의 용량 및 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라 열적 안정성이 우수한 잇점이 있으며, 고온 특성이 우수하다.
- [0072] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 과우지형 등으로 분류될 수 있다.
- [0073] 본 발명의 제3 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 음극, 양극 및 전해질을 포함한다. 리튬 이차 전지의 대표적인 예를 들면, 음극 및 양극 사이에 세퍼레이터를 배치하여 전극 조립체를 제조하고, 여기에 전해질을 주입하여 상기 음극, 상기 양극 및 상기 세퍼레이터가 전해질에 함침되도록 한 구조를 갖는다.
- [0074] 상기 양극은 상기 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함한다. 상기 양극은 본 발명의 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 혼합하여 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조한 후, 이 조성물을 알루미늄 포일 등의 양극 전류 집전체에 도포한 후 압연하여 제조할 수 있다.
- [0075] 상기 바인더로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필렌셀룰로즈, 디아세틸렌셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 또한 상기 도전제로는 구성되는 전지에 사용되고 있는 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있다.
- [0077] 상기 음극은 음극 활물질을 포함한다. 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 음극 활물질의 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료, 리튬, 리튬합금, 합금, 금속간 화합물, 유기 화합물, 무기 화합물, 금속 착체 및 유기 고분자 화합물 등 리튬 이온을 장 및 방출할 수 있는 화합물을 사용한다. 상기의 화합물을 각각 단독으로, 또는 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합하여 사용할 수 있다.
- [0078] 보다 구체적으로 탄소질 재료로는 코크스(coke), 열분해 탄소 류, 천연 흑연, 인조 흑연, 메조 카본마이크로 비즈(carbon micro beads), 흑연화 메조 페이스 구체, 기상 성장 탄소, 유리상 탄소류, 폴리 아크릴로 니트릴(poly acrylonitrile)계를 포함하는 탄소섬유계, 피치(pitch)계, 셀룰로즈계, 기상 성장 탄소계, 부정형 탄소, 유기물이 소성되는 탄소 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하며, 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합하여 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 리튬합금으로는 Li-Al계 합금, Li-Al-Mn계 합금, Li-Al-Mg계 합금, Li-Al-Sn계 합금, Li-Al-In계 합금, Li-Al-Cd계 합금, Li-Al-Te계 합금, Li-Ga계 합금, Li-Cd계 합금, Li-In계 합금, Li-Pb계 합금, Li-Bi계 합금 및 Li-Mg계 합금 등을 사용할 수 있다. 합금, 금속간 화합물로서는 천이 금속과 규소의 화합물이나 천이 금속과 주석의 화합물 등을 사용할 수 있고, 특히 니켈과 규소의 화합물이 바람직하다.
- [0080] 상기 음극은 역시 양극과 마찬가지로 상기 음극활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 혼합하여 음극활물질층 형성용 조성물을 제조한 후 이를 구리 포일 등의 음극 전류 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [0081] 상기 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하며, 리튬염이 용해된 것을 사용한다.
- [0082] 상기 리튬염은 통상적으로 사용되는 리튬염으로서 특별히 제한되지는 않으며, 예를 들면 리튬염으로는 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAlCl_4 , LiSbF_6 , LiSCN , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiBOB (Lithium Bis(oxalato)borate), 저급 지방족 카르본산 리튬, 클로로 보란 리튬, 테트라페닐붕산리튬, 및 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ ($\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2$), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 등의 이미드(imide)류 등을 사용할 수 있다.
- [0083] 상기 리튬염은 각각 단독으로 또는 본 발명의 효과를 손상시키지 않은 범위에서 임의로 조합하여 사용할 수 있으며, 특히 LiPF_6 를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0084] 또한 추가로 전해질을 불연성으로 하기 위해 사염화탄소, 삼불화염화 에틸렌, 혹은 인이 포함된 인산염 등을 전해질에 포함시킬 수도 있다.
- [0085] 뿐만 아니라, 상기 전해질 외에 무기 고체 전해질, 유기 고체 전해질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택

된 1종의 고체 전해질을 사용할 수도 있다.

- [0086] 상기 무기 고체 전해질로는 Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_4\text{SiO}_4$, Li_2SiS_3 , $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, 황화 인 화합물 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 유기 고체 전해질로는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 플루오르프로필렌 등이나 이러한 유도체, 혼합물, 또는 공중합체 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 이러한 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계 또는 케톤계 용매를 사용할 수 있다.
- [0089] 상기 카보네이트계 용매로는 환상 카보네이트, 환상 카르본산 에스테르 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 상기 환상 카보네이트로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate, VC) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 또한 상기 환상 카르본산 에스테르로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 에틸 메틸 카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC) 및 디프로필카보네이트(DPC) 등의 비환상 카보네이트, 포름산 메틸(methyl formic acid), 초산메틸(methyl acetic acid), 프로피온산 메틸(methyl propionic acid) 및 프로피온산 에틸(ethyl propionic acid) 등의 지방족 카르본산 에스테르(ester), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone, GBL) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종을 사용할 수 있다. 또한 필요에 따라 지방족 카르본산 에스테르(ester)를 20 부피% 이하의 범위로 포함시켜 사용할 수도 있다.
- [0090] 한편 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0091] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0092] [실시예]
- [0093] 양극활물질 제조
- [0094] **(실시예 1) Bi_2O_3 를 포함하는 표면개질층을 포함하는 양극 활물질의 제조**
- [0095] 교반식 반응기에 600 ml의 증류수에 LiMn_2O_4 를 50g 넣고 NH_4OH 를 사용하여 pH를 10으로 맞추었다. 400 ml의 증류수에 상기 LiMn_2O_4 대비 0.25몰%의 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 녹인 용액을 만들었다.
- [0096] 상기 LiMn_2O_4 이 교반되고 있는 교반식 반응기에 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 녹인 용액을 온도를 30°C로 유지시키면서 서서히 투입하였다. 얻어진 혼합물을 6시간 동안 교반하고, 이를 여과하여 $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 이 표면에 형성된 LiMn_2O_4 를 제조하였다.
- [0097] 제조된 화합물을 110°C 항온조에서 12시간 건조시킨 후 400°C로 5시간 열처리하여, Bi_2O_3 이 표면에 위치하는 LiMn_2O_4 인 표면개질된 양극 활물질을 제조하였다. 상기 제조된 양극 활물질에서 Bi_2O_3 의 코팅량은 LiMn_2O_4 대비 0.25몰%이었다. 제조된 양극 활물질에서, Bi_2O_3 는 LiMn_2O_4 의 표면에 아일랜드 형상으로 LiMn_2O_4 의 표면적 100%에 대하여 약 50-60%의 면적으로 존재하였다.
- [0098] **(실시예 2)**
- [0099] 활성 화합물을 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 표면개질을 진행하였다.
- [0100] **(실시예 3) BiOF 를 포함하는 표면개질층을 포함하는 양극 활물질의 제조**
- [0101] 교반식 반응기에서 600 ml의 증류수에 LiMn_2O_4 대비 0.75몰%의 NH_4F 를 첨가하여 용해시킨 후, 이 용액에 LiMn_2O_4 를 50g 넣고 NH_4OH 를 사용하여 pH를 7으로 맞추었다.

[0102] 400 ml의 증류수에 LiMn_2O_4 대비 0.25몰%의 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시켜 비스무스계 화합물 전구체 용액을 제조하였다.

[0103] 상기 교반식 반응기에 상기 비스무스계 화합물 전구체 용액을 온도를 30°C 로 유지시키면서 서서히 투입하였다. 얻어진 혼합 용액을 6시간 동안 교반하고, 이를 여과하여 이를 여과하여 $\text{NH}_4\text{Bi}_3\text{F}_{10}$ 이 표면에 형성된 LiMn_2O_4 를 제조하였다.

[0104] 얻어진 생성물을 110°C 항온조에서 12시간 건조시킨 후 400°C 로 5시간 열처리하여, LiMn_2O_4 표면에 BiOF를 포함하는 코팅층을 갖는 양극 활물질을 제조하였다. 상기 제조된 양극 활물질에서, BiOF의 코팅량은 LiMn_2O_4 대비 0.25몰% 이었다. 상기 제조된 양극 활물질에서 BiOF는 층상으로 존재하며, 그 두께는 10nm이었다.

[0105] **(실시예 4)**

[0106] 교반식 반응기에 투입한 양극활물질을 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 로 바꾼 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 표면개질을 진행하였다.

[0107] **(비교예 1)**

[0108] LiMn_2O_4 를 양극 활물질로 사용하였다.

[0109] **(비교예 2)**

[0110] $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 를 양극 활물질로 사용하였다.

[0111] **(실험예 1) 표면 특성 분석**

[0112] 상기 실시예 1에서 제조된 Bi_2O_3 를 포함하는 코팅층을 갖는 양극 활물질의 표면을 투과전자현미경(TEM, 상표명: JEM 2000, 회사명: JEOL, Japan)으로 관찰하여, 얻어진 결과를 도 1에 나타내었다.

[0113] 도 1은 실시예 1에서 제조된 양극 활물질의 표면을 투과전자현미경을 통하여 촬영한 사진으로, 미세 분말의 Bi_2O_3 가 양극 활물질 표면에 코팅되었음을 알 수 있다.

[0114] *** 반쪽 전지(Half cell)의 제조**

[0115] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 양극 활물질의 특성을 평가하기 위하여, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 양극 활물질 및 도전제로 아세틸렌블랙, 흑연(KS6, Lonza 사 제품), 결합제로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 85:3.75:3.75:7.5의 중량비로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 20 μm 두께의 알루미늄박에 균일하게 도포한 후 110°C 에서 건조한 다음, 롤 프레스로 가압하여 양극을 제조하였다.

[0116] 상기 제조된 양극과 리튬 메탈을 상대 전극으로 하며, 에틸렌 카보네이트: 디메틸 카보네이트(1:1 부피비) 혼합 용매에 1몰 LiPF_6 가 용해된 전해액을 사용하여 리튬 전지의 통상적인 제조공정에 따라 2032 규격의 코인 전지(coin cell)를 제조하였다.

[0117] **(실험예 2) 반쪽 코인 전지의 평가**

[0118] **수명 특성 평가**

[0119] 제조된 반쪽 코인 전지를 사용하여 고온 사이클 수명 특성을 평가하였다. 고온 사이클 수명특성은 3.0 내지 4.3 V의 전압 범위에서 0.7 C-rate의 전류 밀도로 평가 되었으며, 평가 온도는 55°C 였다.

표 1

	물질 구성	초기용량	용량유지율 (50 사이클)
실시예 1	0.25mol% Bi_2O_3 + LiMn_2O_4	99.6 mAh/g	93.8 %
실시예 3	0.25mol% BiOF + LiMn_2O_4	102.3 mAh/g	95.8 %
비교예 1	LiMn_2O_4	100.8 mAh/g	90.4 %

실시예 2	0.25mol% Bi ₂ O ₃ + LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	135.8 mAh/g	97.1 %
실시예 4	0.25mol% BiOF + LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	134.6 mAh/g	98.4 %
비교예 2	LiMn _{1.5} Ni _{0.5} O ₄	127.5 mAh/g	94.2 %

- [0121] 상기 표 1은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 양극 활물질을 사용한 전지의 고온 수명 특성을 보여주는 표이다.
- [0122] 표 1을 참조하면, 실시예 1의 경우에 55°C에서 50 사이클 동안 용량 유지율이 표면개질을 진행하지 않은 비교예 1의 경우보다 약 3.4% 정도 증가하였으며, 실시예 3의 경우에는 5.4%의 용량유지율의 향상을 보였다.
- [0123] 또한, 실시예 2의 경우에는 비교예 2에 비하여, 약 2.9% 정도, 실시예 4의 경우에는 4.2% 정도 용량유지율이 향상되었음을 알 수 있다.
- [0124] 일반적으로 전지의 사이클 특성 변화는 고온에서의 전해액과의 반응 및 양극 활물질에 포함되어 있는 전이금속의 용해로 인한 구조적인 변화가 큰 원인이 된다. 이에 대하여 상기 표 1에 나타난 것과 같이, 비스무스계 화합물이 표면개질된 실시예 1 내지 4의 양극 활물질의 사이클 특성이 현저하게 개선된 결과가 보인 것은 전해액과 양극 활물질 간의 부반응과 전이금속 용해를 통한 용량 열화를 막아주었기 때문인 것으로 생각된다.
- [0125] 이에 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

도면의 간단한 설명

- [0126] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 Bi₂O₃로 표면개질된 LiMn₂O₄의 투과전자현미경(TEM) 사진.

도면

도면1

