(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0113850
(43) 공개일자 2016년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0040068
(22) 출원일자 2015년03월23일
심사청구일자 2015년03월23일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
조재필
울산 남구 문수로 409번길 20, 105동 1701호(신정동, 문수로아이파크1단지아파트)
노은솔
부산 남구 분포로 111, 136동 502호 (용호동, 엘지메트로시티아파트)
이민준
울산 울주군 언양읍 유니스트길 50, 302동 804호
(74) 대리인
유미특허법인

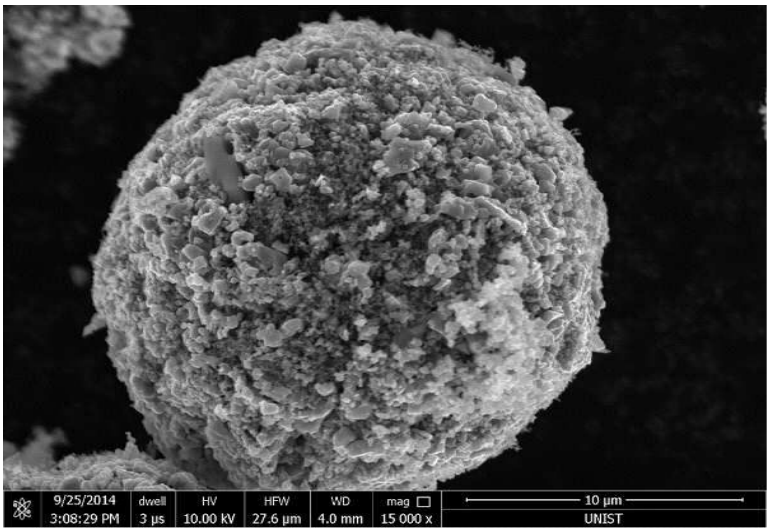
전체 청구항 수 : 총 20 항

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

(57) 요 약

이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고, 상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인, 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/625 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 10042840
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원
연구사업명 녹색산업선도형이차전지기술개발사업
연구과제명 고용량(≥120MAH/G), 고밀도(≥2.0G/ML) EV용 LMO 양극활물질 기술개발
기 여 율 1/1
주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
연구기간 2014.06.01~2015.05.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고,

상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고,

상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 2차 입자 내 리튬 망간 산화물계 입자에 대한 도전재 입자의 중량비는,

1:99 내지 20:80인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간 산화물계 입자에 포함된 스피넬 구조인 물질은,

하기 화학식 1로 표시되는 것인,

이차 전지용 양극 활물질.

[화학식 1]

$Li_{1+x}M_yMn_{2-y}O_4$

(상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.2$이고, $0 < y \leq 0.1$이고, M= Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, 및Zr 을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소임)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공극의 직경은,

1 내지 200 ㎚ 인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 도전재 입자는,

수퍼-피(super-P), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼니스 블랙(furnace black), 오일 블랙(oil black), 서멀 블랙(thermal black), 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 물질을 포함하는 것인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 도전재 입자의 직경은,

1 내지 50㎚인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 2차 입자의 형상은,

구형인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 2차 입자의 직경은,

2 내지 50 ㎛인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 9

스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계;

상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 혼합물을 분무 건조(Spray dry)하여, 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자인 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은, 직경이 5 내지 500 ㎚인 입자를 포함하는,

이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 혼합물을 분무 건조(Spray dry)하여, 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자인 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;에서,

상기 분무 건조는,

80 내지 200 ℃에서 수행되는 것인,

이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계;에서,

상기 혼합물 전체 중량(100 중량%)에 대해, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은 40 내지 49 중량% 포함되고, 상기 도전재 분말은 1 내지 10 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되는 것인,

이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계;에서,

상기 혼합물 내 리튬 망간 산화물계 분말에 대한 도전재 분말의 중량비는,

1:99 내지 20:80인,

이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계;에서,

상기 용매는,

물, 에탄올(ethanol), 아세톤(actone), 메탄올(methanol), 포름산(formic acid), 암모니아(ammonia), 아이소프로파놀(isopropanol, IPA), n-메틸피롤리돈(n-methyl pyrrolidone), n-부타놀(n-butanol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran , THF),, 데칸(decane), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것인,

이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계;는,

습식으로 수행되는 것인,

이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 습식으로 수행되는 분쇄는,

상기 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말에 분산매를 투입하고, 볼밀(ball-mill)하는 것인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 분산매는,

물, 에탄올, 메탄올 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 17

제14항에 있어서,

스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계;는,

8 내지 12 시간 동안 수행되는 것인,

이차 전지용 양극 활물질.

청구항 18

제9항에 있어서,

상기 리튬 망간 산화물계 분말은,

하기 화학식 2로 표시되는 것인,

[화학식 2]

$Li_{1+x}M_yMn_{2-y}O_4$

(상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.2$이고, $0 < y \leq 0.1$이고, M= Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, 및 Zr 을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소임)

청구항 19

제9항에 있어서,

상기 도전재 분말은,

수퍼-피(super-P), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼니스 블랙(furnace black), 오일 블랙(oil black), 서멀 블랙(thermal black), 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 입자를 포함하는 것인,

이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법.

청구항 20

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 양극은 양극 활물질은 포함하고,

상기 양극 활물질은 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고,

상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고,

상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인,

이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 이차 전지용 양극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차 전지는, 고성능의 소형 전지 형태로 제작되어 스마트 폰, 노트북, 및 컴퓨터를 비롯한 이동용 정보통신기기의 에너지 저장원으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 최근에는 고출력 대형 수송 기기용 전지 형태로 제작되어 전기 자동차 (Electric Vehicle), 하이브리드 전기 자동차(Hybrid Electric Vehicle) 등에 활용하기 위한 연구도 진행되고 있다.

[0003] 이러한 소형 및 대형 분야를 모두 아우르기 위해서는, 용량 특성, 출력 특성 등이 우수한 이차 전지가 요구된다. 이러한 요구에 부합하기 위하여, 이차 전지의 구성 요소 중 실질적으로 에너지 밀도의 발현에 기여하는 양극 활물질에 관한 연구가 집중적으로 이루어지는 추세이다.

[0004] 구체적으로, 작은 직경의 양극 활물질 입자들을 뭉쳐 직경이 10 ㎛ 이상인 2차 입자로 합성함으로써 고밀도화를 추구하는 연구가 많다. 그러나, 이처럼 양극 활물질 입자들로만 이루어진 2차 입자는 빠른 전자의 이동이 불가한 문제가 있고, 이를 해소하기 위해 상기 2차 입자의 표면을 탄소로 코팅하는 연구가 다수 제안된 바 있다.

[0005] 그러나, 상기 2차 입자가 스피넬 구조의 양극 활물질로 이루어진 경우, 탄소 코팅에 의하여 상기 2차 입자 내 산소가 결핍되는 문제가 발생하여, 양극 활물질의 전자 전도성을 높이는 데 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기 지적된 문제점들을 해소하기 위해, 본 발명자들은 스피넬 구조의 양극 활물질 입자 및 도전재 입자가 뭉쳐진 2차 입자 형태의 양극 활물질을 제시하는 바이다. 그 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0007] 본 발명의 일 구현예에서는, 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고, 상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인, 이차 전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 분무 건조(Spray dry)하여, 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자인 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은, 직경이 5 내지 500 ㎚인 입자를 포함하는, 이차 전

지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현에에서는, 상기 이차 전지용 양극 활물질 중 어느 하나를 양극에 포함하는 이차 전지를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예에서는, 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고, 상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인, 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0011] 구체적으로, 상기 2차 입자 내 리튬 망간 산화물계 입자에 대한 도전재 입자의 중량비는, 1:99 내지 20:80일 수 있다.

[0012] 상기 리튬 망간 산화물계 입자에 포함된 스피넬 구조인 물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0013] [화학식 1] $Li_{1+x}M_yMn_{2-y}O_4$ (상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.2$이고, $0 < y \leq 0.1$이고, M=Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, 및 Zr을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소임)

[0014] 상기 공극의 직경은, 1 내지 200 ㎚ 일 수 있다.

[0015] 상기 도전재 입자는, 수퍼-피(super-P), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼니스 블랙(furnace black), 오일 블랙(oil black), 서멀 블랙(thermal black), 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 상기 도전재 입자의 직경은, 1 내지 50 ㎚일 수 있다.

[0017] 상기 2차 입자의 형상은, 구형일 수 있다.

[0018] 상기 2차 입자의 직경은, 2 내지 50 ㎛일 수 있다.

[0019]

[0020] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 분무 건조(Spray dry)하여, 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자인 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은, 직경이 5 내지 500 ㎚인 입자를 포함하는, 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0021] 상기 혼합물을 분무 건조(Spray dry)하여, 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자인 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;에서, 상기 분무 건조는, 80 내지 200 ℃에서 수행되는 것일 수 있다.

[0022] 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계;에서, 상기 혼합물 전체 중량(100 중량%)에 대해, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은 40 내지 49 중량% 포함되고, 상기 도전재 분말은 1 내지 10 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0023] 구체적으로, 상기 혼합물 내 리튬 망간 산화물계 분말에 대한 도전재 분말의 중량비는, 1:99 내지 20:80일 수 있다.

[0024] 한편, 상기 용매는, 물, 에탄올(ethanol), 아세톤(actone), 메탄올(methanol), 포름산(formic acid), 암모니아(ammonia), 아이소프로파놀(isopropanol, IPA), n-메틸피롤리돈(n-methyl pyrrolidone), n-부타놀(n-butanol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran , THF), 데칸(decane) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0025] 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계;는, 습식으로 수행되는 것일 수 있다.

[0026] 구체적으로, 상기 습식으로 수행되는 분쇄는, 상기 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말에 분산매를 투입하고, 볼밀(ball-mill)하는 것일 수 있다.

[0027] 이때, 상기 분산매는, 물, 에탄올, 메탄올 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0028] 한편, 상기 분쇄는, 8 내지 12 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0029] 상기 리튬 망간 산화물계 분말은, 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0030] [화학식 2] $Li_{1+x}M_yMn_{2-y}O_4$ (상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.2$이고, $0 < y \leq 0.1$이고, M=Al, Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, 및 Zr 을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소임)

[0031] 상기 도전재 분말은, 수퍼-피(super-P), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼니스 블랙(furnace black), 오일 블랙(oil black), 서멀 블랙(thermal black), 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 양극은 양극 활물질은 포함하고, 상기 양극 활물질은 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고, 상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인, 이차 전지를 제공한다.

[0033] 구체적으로, 상기 2차 입자 내 리튬 망간 산화물계 입자에 대한 도전재 입자의 중량비는, 1:99 내지 20:80일 수 있다.

발명의 효과

[0034] 본 발명의 일 구현 예에 따른 이차 전지용 양극 활물질은, 직경이 작고 스피넬 구조인 양극 활물질 입자 사이의 공극에 도전재 입자가 균일하게 분포된 2차 입자의 형태이므로, 고밀도화를 이룰 수 있을 뿐만 아니라 상기 2차 입자 내부의 전자 전도를 원활하게 할 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법은, 스피넬 구조인 양극 활물질 분말을 분쇄한 뒤 도전재 분말 및 용매를 혼합하여 분무 건조함에 따라, 비교적 단순한 방법에 의하여 상기 우수한 특성을 지닌 이차 전지용 양극 활물질을 수득할 수 있다.

[0036] 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따른 이차 전지는, 상기 이차 전지용 양극 활물질 중 어느 하나를 포함함으로써, 용량 특성 및 출력 특성이 우수하게 발현될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은, 본 발명의 일 실시예인 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한 SEM 이미지이다.

도 2는, 본 발명의 일 비교예인 리튬 이차 전지용 양극 활물질에 대한 SEM 이미지이다.

도 3는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 리튬 이차 전지에 대해, 첫 사이클의 충·방전 테스트를 실시한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예 및 일 비교예에 따른 각 리튬 이차 전지에 대해, 방전 속도를 변화시키면서 사이클 수에 따른 방전 용량을 기록한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에서는, 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고, 상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인, 이차 전지용 양극 활물질을 제공한다.

[0040] 이는, 직경이 작고 스피넬 구조인 양극 활물질 입자(즉, 리튬 망간 산화물계 입자) 사이의 공극에 도전재 입자가 균일하게 분포된 2차 입자의 형태이므로, 고밀도화를 이룰 수 있을 뿐만 아니라 상기 2차 입자 내부의 전자 전도를 원활하게 할 수 있는 이점이 있는 이차 전지용 양극 활물질에 해당된다.

[0041] 이와 달리, 만약 직경이 작고 스피넬 구조인 양극 활물질 입자로만 이루어진 2차 입자의 표면에 탄소 코팅층이 형성되어 있는 형태라면, 상기 탄소 코팅층 내부에는 산소가 결핍되는 문제가 발생하고, 결국 그 전자 전도성에는 한계가 있을 수 밖에 없다.

[0042] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 이차 전지용 양극 활물질에 관하여 자세히 설명하기로 한다.

[0043] 우선, 상기 2차 입자 내 리튬 망간 산화물계 입자에 대한 도전재 입자의 중량비는, 1:99 내지 20:80일 수 있다.

[0044] 상기 중량비 범위 내에서, 상기 도전재 입자의 함량이 증가할수록 전자 전도성이 증가하고, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 함량이 증가할수록 고밀도화되는 경향이 있다.

[0045] 다만, 상기 도전재 입자의 함량이 상기 중량비 범위를 초과하는 과량일 경우(즉, 상기 중량비가 20:80을 초과하는 경우), 오히려 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 함량은 감소하므로 고밀도화되기 어렵고, 이를 포함하는 이차 전지의 용량이 감소될 수 있다.

[0046] 이와 달리, 상기 도전재 입자의 함량이 상기 중량비 범위 미만의 소량일 경우(즉, 상기 중량비가 1:99 미만인 경우), 상기 도전재 입자에 의하여 발현되는 전자 전도성 효과가 미미할 수 있고, 이를 포함하는 이차 전지의 성능이 향상될 수 없다.

[0047] 상기 리튬 망간 산화물계 입자에 관한 설명은 다음과 같다.

[0048] 상기 리튬 망간 산화물계 입자에 포함된 스피넬 구조인 물질은, 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[0049] [화학식 1] $Li_{1+x}M_yMn_{2-y}O_4$ (상기 화학식 1에서, $0 \leq x \leq 0.2$이고, $0 < y \leq 0.1$이고, M= Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, 및 Zr 을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소임)

[0050] 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은, 5 내지 500 ㎚일 수 있다. 이러한 범위일 경우, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 존재하는 공극의 직경가 1 내지 200 ㎚일 수 있다.

[0051] 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경 및 상기 공극의 직경이 상기 각 범위를 만족하는 경우, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포될 수 있다. 이때, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경이 증가할수록 상기 공극의 직경 또한 증가하는 경향이 있다.

[0052] 다만, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경 및 상기 공극의 직경이 상기 각 범위의 상한을 초과하는 경우, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 지나치게 과량 분포하게 된다. 이와 달리, 상기 각 범위의 하한 미만인 경우, 상기 공극의 크기가 지나치게 작아져 상기 도전재 입자가 소량 분포하게 된다. 상기 도전재 입자의 함량에 따른 문제는 전술한 바와 같다.

[0053] 상기 도전재 입자에 관한 설명은 다음과 같다.

[0054] 상기 도전재 입자는, 전자 전도성이 있는 물질을 포함하는 것이라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 수퍼-피(super-P), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼니스 블랙(furnace black), 오일 블랙(oil black), 서멀 블랙(thermal black), 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 물질을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는 상기 도전재 입자로 수퍼-피(super-P)를 사용하였다.

[0055] 상기 도전재 입자의 직경은, 1 내지 50 ㎚일 수 있다. 이러한 범위일 경우, 상기 공극에 균일하게 분포되기에 적합할 수 있다. 다만, 상기 도전재 입자의 직경이 50 ㎚를 초과하는 경우, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 소량 분포할 수 밖에 없다. 이와 달리, 상기 도전재 입자의 직경이 1 ㎚ 미만인 경우에는, 공극에 상기 도전재 입자가 지나치게 과량 분포하게 될 수 있다. 상기 도전재 입자의 함량에 따른 문제는 전술한 바와 같다.

[0056] 상기 2차 입자에 관한 설명은 다음과 같다.

[0057] 상기 2차 입자의 형상은, 구형일 수 있다.

[0058] 상기 2차 입자의 직경은, 2 내지 50 ㎛일 수 있다.

[0059]

[0060] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 혼합물을 분무 건조(Spray dry)하여, 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자인 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은, 직경이 5 내지 500 ㎚인 입자를 포함하는, 이차 전지용 양극 활물질의 제조 방법을 제공한다.

[0061] 이는, 스피넬 구조인 양극 활물질 분말을 분쇄한 뒤 도전재 분말 및 용매를 혼합하여 분무 건조함에 따라, 비교적 단순한 방법에 의하여 상기 우수한 특성을 지닌 이차 전지용 양극 활물질을 수득할 수 있는 방법에 해당된다.

[0062] 이하, 상기 수득되는 이차 전지용 양극 활물질의 특성은 전술한 바와 같아 생략하고, 상기 각 단계에 관하여 자세히 설명하기로 한다.

[0063] 우선, 상기 혼합물을 분무 건조(Spray dry)하여, 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자인 이차 전지용 양극 활물질을 수득하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0064] 상기 혼합물에는 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 상기 도전재 분말 및 상기 용매가 포함되어 있고, 이를 분무 건조하면 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말을 이루는 각 입자들이 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에는 공극이 형성되며, 상기 도전재 분말을 이루는 각 입자들은 상기 공극에 균일하게 분포되어, 전술한 형태의 이차 전지용 양극 활물질이 형성될 수 있다.

[0065] 이때, 상기 분무 건조는, 80 내지 200 ℃에서 수행되는 것일 수 있다. 만약 상기 분무 건조가 200 ℃를 초과하는 고온에서 수행될 경우 상기 각 입자들이 뭉치지 못한 채 건조되어 전술한 형태의 이차 전지용 양극 활물질이 형성되지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 80 ℃ 미만의 저온에서 수행될 경우 상기 용매가 모두 건조되기 어려워 기기에 달라붙게 되며, 그 결과 이차 전지용 양극 활물질을 수득하기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[0066] 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말, 도전재 분말 및 용매의 혼합물을 제조하는 단계;에 관한 설명은 다음과 같다.

[0067] 상기 제조된 혼합물은, 상기 혼합물 전체 중량(100 중량%)에 대해, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은 40 내지 49 중량% 포함되고, 상기 도전재 분말은 1 내지 10 중량% 포함되고, 상기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0068] 상기 각 함량의 범위를 만족하는 경우, 상기 혼합물 내 리튬 망간 산화물계 분말에 대한 도전재 분말의 중량비는, 1:99 내지 20:80일 수 있다. 이는, 최종적으로 수득되는 양극 활물질 내 각 구성요소의 중량비와 일치하며, 이에 대한 자세한 설명은 전술한 바와 같다.

[0069] 한편, 상기 용매는, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말 및 상기 도전재 분말을 용해시킬 수 있는 용매라면 특별히 한정되지는 않는다. 예를 들면, 물, 에탄올(ethanol), 아세톤(actone), 메탄올(methanol), 포름산(formic acid), 암모니아(ammonia), 아이소프로파놀(isopropanol, IPA), n-메틸피롤리돈(n-methyl pyrrolidone), n-부타놀(n-butanol), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran , THF), 데칸(decane), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0070] 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 분쇄하는 단계;는, 습식으로 수행되는 것일 수 있다.

[0071] 구체적으로, 상기 습식으로 수행되는 분쇄는, 상기 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말에 분산매를 투입하고, 볼밀(ball-mill)하는 것일 수 있다.

[0072] 이때, 상기 분산매는, 상기 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 분말을 균일하게 분산시켜 상기 볼밀을 수행하기에 적합한 것일 수 있다. 예를 들면, 물, 에탄올, 메탄올 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0073] 한편, 상기 분쇄는, 8 내지 12 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 만약 상기 분쇄가 12 시간을 초과하여 장시간 동안 수행될 경우, 상기 리튬 망간 산화물계 분말을 이루는 입자 내 리튬이 빠져나가거나, 부반응으로 인해 표면에 부산물들이 생겨 문제가 발생 수 있다. 이와 달리, 8 시간 미만의 단시간 동안 수행될 경우, 상기 리튬 망간 산화물계 분말을 이루는입자들이 균일하게 분쇄되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0074] 상기 각 원료 물질, 즉 상기 리튬 망간 산화물게 분말 및 상기 도전재 분말에 관한 설명은 다음과 같고, 보다 자세한 설명은 전술한 바와 같다.

[0075] 상기 리튬 망간 산화물계 분말은, 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0076] [화학식 2] $Li_{1+x}M_yMn_{2-y}O_4$ (상기 화학식 2에서, $0 \leq x \leq 0.2$이고, $0 < y \leq 0.1$이고, M= Al, Ag, Au, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Lu, Mg, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Ru, Sc, Sr, Ti, V, W, Y, Zn, 및 Zr 을 포함하는 군에서 선택되는 어느 하나의 원소임)

[0077] 상기 도전재 분말은, 수퍼-피(super-P), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼니스 블랙(furnace black), 오일 블랙(oil black), 서멀 블랙(thermal black), 케첸 블랙(Ketjen black), 덴카 블랙(Denka black) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 입자를 포함하는 것일 수 있다.

[0078] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 양극은 양극 활물질은 포함하고, 상기 양극 활물질은 스피넬 구조인 리튬 망간 산화물계 입자; 및 도전재 입자;를 포함하는 2차 입자이고, 상기 리튬 망간 산화물계 입자의 직경은 5 내지 500 ㎚이고, 상기 2차 입자는 상기 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에 공극이 존재하며, 상기 공극에 상기 도전재 입자가 균일하게 분포된 형태인, 이차 전지를 제공한다.

[0079] 이는, 상기 이차 전지용 양극 활물질 중 어느 하나를 포함함으로써, 용량 특성 및 출력 특성이 우수하게 발현될 수 있는 이차 전지에 해당된다.

[0080] 상기 이차 전지용 양극 활물질 및 그 제조 방법에 관한 설명은 전술한 바와 같아 생략한다.

[0081] 상기 양극은 본 발명의 일 구현예에 따른 양극 활물질과, 도전재, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조한 다음, 알루미늄 집전체 상에 직접 코팅 및 건조하여 제조한다. 또는 상기 양극 활물질 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 제조가 가능하다.

[0082] 상기 도전재는 카본 블랙, 흑연, 금속 분말을 사용하며, 결합제는 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물이 가능하다. 또한 용매는 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 데칸 등을 사용한다. 이때 양극 활물질, 도전재, 결합제 및 용매의 함량은 이차 전지에서 통상적으로 사용하는 수준으로 사용된다.

[0083] 상기 음극은 양극과 마찬가지로 음극 활물질, 결합제 및 용매를 혼합하여 애노드 활물질 조성물을 제조하며, 이를 구리 집전체에 직접 코팅하거나 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극 활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 제조한다. 이때 음극 활물질 조성물에는 필요한 경우에는 도전재를 더욱 함유하기도 한다.

[0084] 상기 음극 활물질로는 리튬을 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 재료가 사용되고, 예컨대, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유 등을 사용한다. 또한 도전재, 결합제 및 용매는 전술한 양극의 경우와 동일하게 사용된다.

[0085] 상기 세퍼레이터는 이차 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 일예로 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.

[0086] 상기 이차 전지에 충전되는 전해질로는 비수성 전해질 또는 공지된 고체 전해질 등이 사용 가능하며, 리튬염이 용해된 것을 사용한다.

[0087] 상기 비수성 전해질의 용매는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등의 환상 카보네이트; 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 쇄상 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 있다. 이들을 단독또는 복수개 조합하여 사용할 수 있다. 특히, 환상 카보네이트와 쇄상 카보네이트와의 혼합 용매를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0088] 또한 전해질로서, 폴리에틸렌옥시드, 폴리아크릴로니트릴 등의 중합체 전해질에 전해액을 함침한 겔상 중합체 전해질이나, LiI, Li_3N 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.

[0089] 이때 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다.

[0090] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예, 이와 대비되는 비교예, 및 이들에 관한 시험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0091] **<실시예: 본 발명의 일 구현 예에 따른 이차 전지용 양극 활물질의 제조 및 이를 포함하는 이차 전지의 제작>**

[0092] **실시예 1: 이차 전지용 양극 활물질의 제조**

[0093] 원료 물질로서, 리튬 망간 산화물계 분말로는 $Li_{1.03}Al_{0.15}Mn_{1.82}O_4$를 제조하여 준비하고, 도전재 분말로는 수퍼-피

(super-P, 구입처: TIMCAL), 분산매로는 증류수(H_2O)를 직접 제조하여(사용 기기: Arium, Sartorius)를 준비하였다.

[0094] 구체적으로, 상기 리튬 망간 산화물계 분말은 상기 최종 조성($Li_{1.03}Al_{0.15}Mn_{1.82}O_4$)에 맞추어 Mn_3O_4, Li_2CO_3, 및 $Al(NO_3)_3$의 몰수를 결정하고, 이들 분말을 골고루 혼합한 다음, 박스로에서 650 ℃에서 5 시간 동안 열처리한 뒤, 온도를 높여 770 ℃에서 17 시간 동안 열처리하여 제조하였다.

[0095] 우선, 상기 리튬 망간 산화물계 분말($Li_{1.03}Al_{0.15}Mn_{1.82}O_4$)을 습식 분쇄하여, 입자의 직경이 100 ㎚이 되도록 하였다.

[0096] 구체적으로, 상기 리튬 망간 산화물계 분말을 물(H2O, arium, statorius로 제조)과 혼합한 뒤, 볼밀(ballmill, DAIHAM, Scientific) 기기를 사용하여 300 내지 500 rpm 범위의 교반 속도 조건으로 볼밀(ball-mill)하였다.

[0097] 상기 볼밀의 조건은, 0.5 내지 6 π 범위의 다양한 크기를 가지는 지르코니아 볼(Zr ball)을 사용(사용량: 20개)하였다. 또한, 이때, 상기 분산매에 대한 상기 리튬 망간 산화물계 분말의 중량비는 1:2 (리튬 망간 산화물계 분말:분산매)가 되도록 하였다.

[0098] 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말($Li_{1.03}Al_{0.15}Mn_{1.82}O_4$)에, 상기 도전재 분말(super-P) 및 상기 용매를 첨가하여 혼합물을 제조한 뒤, 이를 분무 건조함으로써 이차 전지용 양극 활물질을 수득할 수 있었다.

[0099] 구체적으로, 상기 혼합물은, 상기 혼합물 전체 중량 100 중량%에 대해, 상기 분쇄된 리튬 망간 산화물계 분말은 45 중량%이고, 상기 도전재 분말은 5 중량%이고, 상기 용매는 잔부로 포함되도록 제조하였다. 또한, 분무 건조 시 온도는 160 ℃로 유지하며 1 시간 동안 수행하였다.

[0100] **실시예 2: 이차 전지의 제작**

[0101] 실시예 1에서 제조된 이차 전지용 양극 활물질, 도전재(super-P,구입처), 및 바인더(PVdF)의 중량비가 8:1:1(양극 활물질:도전재:바인더)이 되도록 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에서 균일하게 혼합하여, 슬러리로 제조하였다.

[0102] 상기 슬러리를 알루미늄 박에 고르게 도포한 후, 롤프레스에서 압착한 뒤, 100℃ 진공 오븐에서 12 시간 동안 진공 건조하여 양극을 제조하였다.

[0103] 상대 전극으로는 리튬 호일(Li-foil)을 사용하고, 전해액으로는 에틸렌 카보네이트(EC, Ethylene Carbonate):디메틸 카보네이트(DMC, Dimethyl Carbonate)의 부피비가 1:7인 혼합 용매에 1.15 M 농도로 $LiPF_6$용액을 용해시킨 것을 사용하여, 통상적인 제조방법에 따라 2032 반쪽 전지(half coin cell)를 제작하였다.

[0104] **<비교예: 리튬 망간 산화물 입자로만 이루어진 이차 전지용 양극 활물질 및 이를 포함하는 이차 전지의 제작>**

[0105] **비교예 1: 이차 전지용 양극 활물질의 제조**

[0106] 도전재 분말을 사용하지 않은 점을 제외하고, 실시예 1과 모두 동일한 방법에 의하여 이차 전지용 양극 활물질을 제조하였다.

[0107] **비교예 2: 이차 전지의 제작**

[0108] 실시예 1 대신 비교예 1의 이차 전지용 양극 활물질을 사용한 점을 제외하고, 동일한 방법에 의해 2032 반쪽 전지(half coin cell)를 제작하였다.

[0109] **<실험예: 실시예 및 비교예의 각 이차 전지용 양극 활물질 및 리튬 이차 전지의 특성 평가>**

[0110] **시험예 1: 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진 평가**

[0111] 실시예 1 및 비교예 1의 각 이차 전지용 양극 활물질의 외관을 평가하기 위하여, 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진을 촬영하여 각각 도 1(실시예 1) 및 도 2 (비교예 1)에 나타내었다.

[0112] 도 1 및 도 2 공통적으로 작은 입자들이 집합되어 2차 입자로 형성된 것을 확인할 수 있다. 그러나, 실시예 1(도 1)의 이차 전지용 양극 활물질 2차 입자에서는 리튬 망간 산화물계 입자 사이의 공극에 도전재(super-P) 입자가 균일하게 분포된 것이 관찰되며, 비교예 1(도 2)의 이차 전지용 양극 활물질 2차 입자는 단순히 리튬 망간 산화물계 입자로만 이루어져 있는 것이 관찰된다.

[0113] 구체적으로, 실시예 1(도 1)의 이차 전지용 양극 활물질은 직경이 100 ㎚로 분쇄된 리튬 망간 산화물계 입자가 집합되고, 상기 집합된 리튬 망간 산화물계 입자 사이에는 직경이 10 ㎚인 공극이 존재하고, 상기 공극에는 직경이 5 ㎚인 도전재 입자가 균일하게 분포되어 있고, 이들이 이루는 2차 입자의 직경은 20 ㎛인 것을 파악할 수 있다.

[0114] 이로써, 실시예 1의 이차 전지용 양극 활물질은 상기 공극에 균일하게 분포된 도전재 입자에 의하여 상기 2차 입자 내부의 전자 전도를 원활하게 할 뿐만 아니라, 상기 직경으로 분쇄된 리튬 망간 산화물계 입자에 의하여 고밀도화를 이룰 수 있는 것으로 평가된다.

[0115] 이와 달리, 비교예 1의 이차 전지용 양극 활물질은 단지 리튬 망간 산화물계 입자로만 이루어져 있어, 실시예 1에 비하여 전자 전도성이 열위할 것으로 추론된다.

[0116]

[0117] **실험예 2: 초기 용량 평가**

[0118] 실제로, 실시예 2 및 비교예 2의 각 이차 전지의 초기 용량을 비교하기 위하여, 첫 사이클의 충·방전 테스트를 수행하여 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0119] 구체적으로, 충전 및 방전은 3 내지 4.3 V의 전위 영역에서 12 mA/g의 전류를 인가하며, 상온에서 수행하였다.

[0120] 도 3에 따르면, 비교예 2의 이차 전지는 117 mAh/g, 실시예 2의 이차 전지는 120 mAh/g의 용량을 나타내고 있다.

[0121] 실험예 1에서 확인한 바와 같이, 실시예 1의 이차 전지용 양극 활물질은 그 2차 입자의 내부 공극에 도전재 입자가 균일하게 분포되어 있으므로, 이를 포함하는 실시예 2의 이차 전지는 저항이 감소되어 과전압(overpotential)이 감소되고, 그 결과 위와 같이 높은 용량이 발현되는 평가할 수 있다.

[0122] 이와 달리, 비교예 1의 이차 전지용 양극 활물질은 단지 리튬 망간 산화물계 입자로만 이루어져 있으므로, 이를 포함하는 비교예 2의 이차 전지는 실시예 2에 비하여 저항이 높고, 상대적으로 과전압이 발생하여, 낮은 용량이 발현되는 것으로 추론된다.

[0123] **실험예 3: 율별 출력 특성 평가**

[0124] 실시예 2 및 비교예 2의 각 이차 전지에 대한 율별 출력 특성을 평가하기 위하여, 각 이차 전지를 충전한 뒤 방전 속도를 높이고, 다시 충전하였다.

[0125] 구체적으로, 충전을 4.3 V까지 0.5 C의 속도로 수행하였고, 방전은 0.5 , 1, 3, 10, 30, 100, 200, 300, 500, 1000 C로 단계적으로 속도를 변화시키며 수행하였다. 각 방전 속도(율속) 당 3사이클씩 진행하였고, 각 방전 속도 당 용량 유지율도 확인하여, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

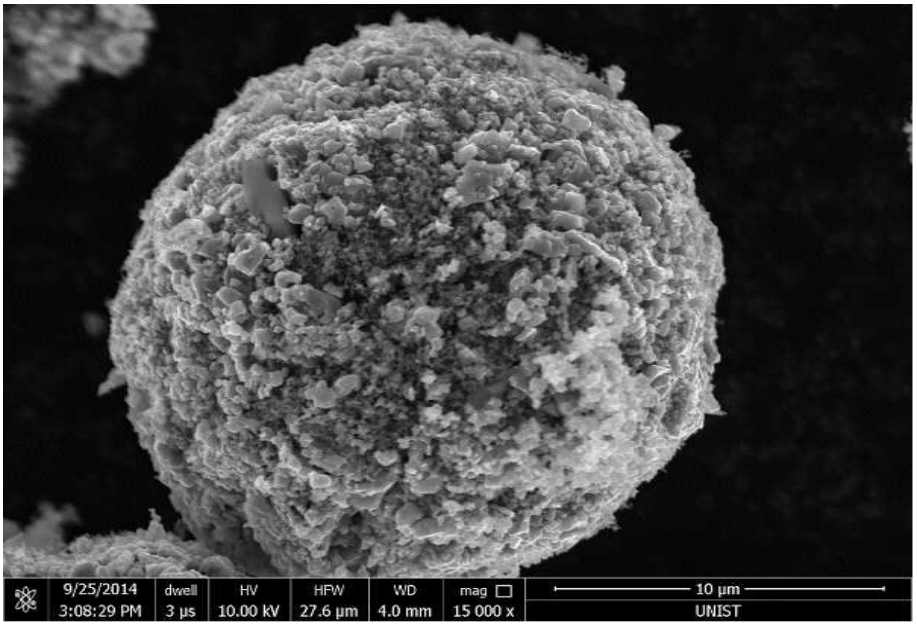
[0126] 도 4에 따르면, 비교예 2의 이차 전지에 비하여 실시예 2의 율별 특성이 우수한 것으로 확인될 뿐만 아니라, 각 방전 속도에서의 용량 유지율 더욱 우수한 것을 알 수 있다.

[0127] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든

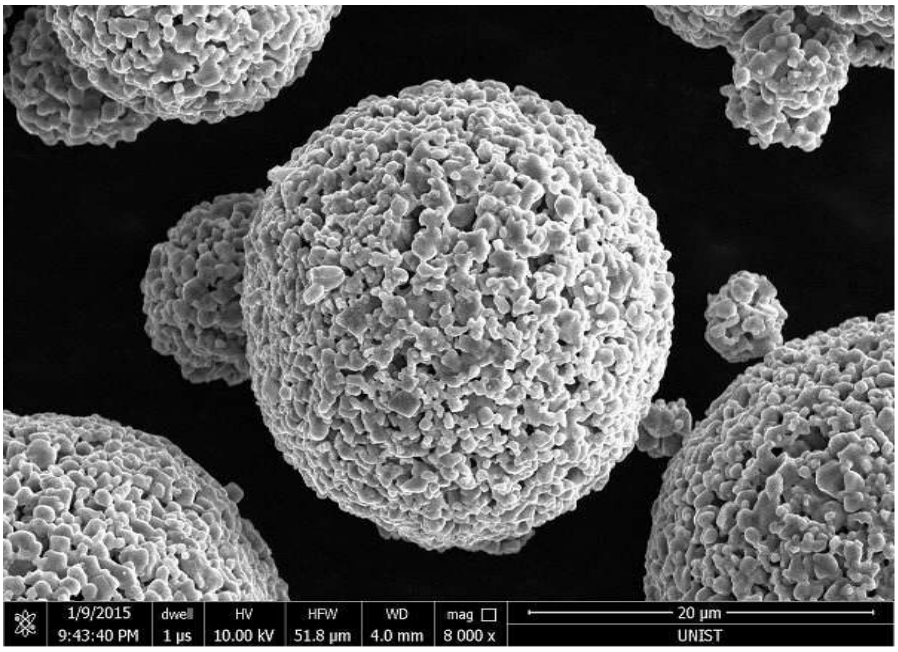
면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

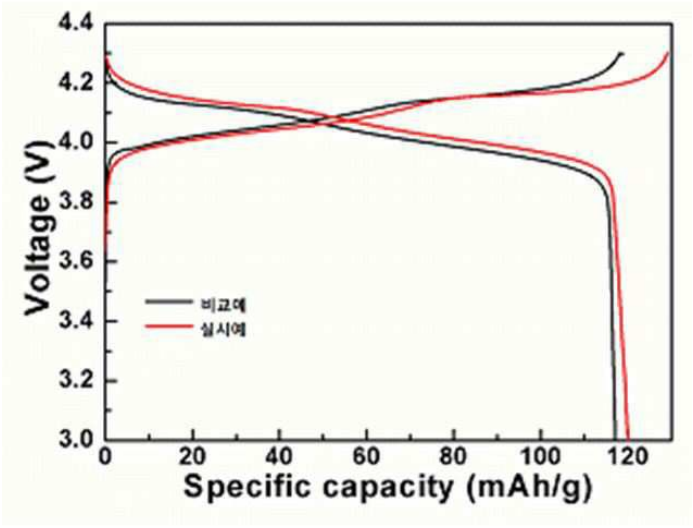
도면1



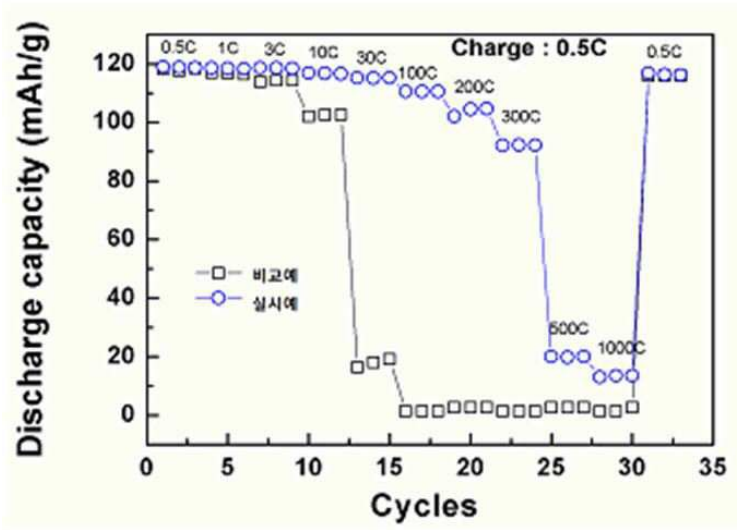
도면2



도면3


Voltage (V)
Specific capacity (mAh/g)
비교예
실시예

도면4


Discharge capacity (mAh/g)
Cycles
Charge : 0.5C
0.5C
1C
3C
10C
30C
100C
200C
300C
500C
1000C
0.5C
비교예
실시예