

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2011/059204 A2

(43) 국제공개일  
2011년 5월 19일 (19.05.2011)

PCT

- (51) 국제특허분류: 미분류
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/007768
- (22) 국제출원일: 2010년 11월 4일 (04.11.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2009-0108344 2009년 11월 11일 (11.11.2009) KR  
10-2010-0055262 2010년 6월 11일 (11.06.2010) KR
- (72) 발명자; 겸
- (71) 출원인 : 조재원 (JO, Jae Won) [KR/KR]; 인천 부평구 삼산동 494 엠코타운아파트 106-204, 403-090 Incheon (KR). 명승택 (MYUNG, Seung-Taek) [KR/KR]; 광주광역시 북구 매곡동 삼익아파트 101동 1807호, 500-150 Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 대아 (DAE-A INTERNATIONAL IP & LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 830-71 한양빌딩 3층, 135-936 Seoul (KR).

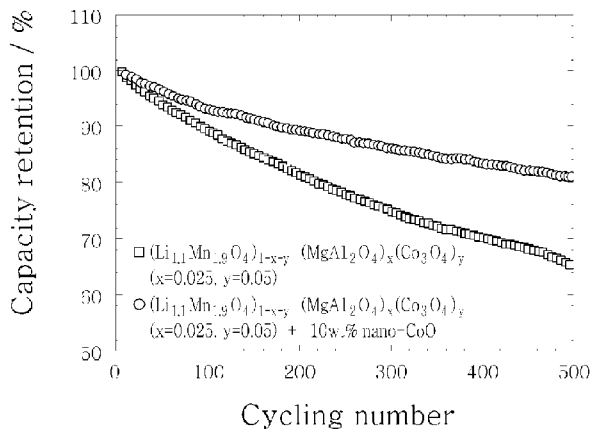
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ANODE ACTIVE MATERIAL FOR A RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 리튬이차전지용 양극 활물질

[Fig. 8]



(57) Abstract: The present invention relates to a production method for an anode active material for a rechargeable lithium battery, comprising the steps of: producing a lithium-containing oxide by subjecting a mixture of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to a heat treatment at  $900^\circ\text{C}$  to  $1,000^\circ\text{C}$  in air or oxygen for between 10 and 48 hours; producing a MO (where M is one or other of Mg, Co and Ni, and the valency is 2) which constitutes a nanoparticulate metal oxide (of from 5 to 500 nm); and producing an anode active material by dry or wet mixing the crushed nanoparticulate metal oxide in a weight ratio of between 0.01 to 10 weight percent with respect to the lithium-containing oxide. According to the present invention,  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.9}\text{O}_4$  which constitutes a basic spinel is substituted by  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  in the spinel form such that the structure is stabilised, and is substituted by  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in the spinel form such that electronic conductivity is improved and battery performance is enhanced, and the nanoparticulate metal oxide MO (where M is one or other of Mg, Co and Ni, and the valency is 2) which is introduced as an additive performs the role of a scavenger for HF (hydrogen fluoride) generated as electrolyte breakdown proceeds, thereby allowing use as an anode active material for a rechargeable lithium battery of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in the spinel form, and thus the present invention provides an anode active material for a rechargeable lithium battery wherein the rechargeable lithium battery can be of reduced cost and can have increased output, increased life and increased capacity, and also provides a production method therefor.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2011/059204 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  혼합물을  $900^\circ\text{C}$ - $1000^\circ\text{C}$ 에서, 공기 또는 산소 중에서 10 내지 48 시간 열처리하여, 리튬함유 산화물을 생성하는 단계; 나노입자 금속 산화물(5 - 500 nm)인 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)를 생성하는 단계; 및 분쇄된 상기 나노입자 금속산화물을 상기 리튬함유 산화물에 대하여 중량비 0.01 내지 10 wt % 로 건식 또는 습식 혼합하여 양극 활물질을 생성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 기본 스피넬인  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 에 스피넬형  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 로 치환함으로써, 구조가 안정화되고, 스피넬형  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 치환함으로써, 전자전도도가 향상되어 전지의 성능이 개선되고, 첨가제로 넣은 나노입자 금속산화물 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)이 전해질이 분해되면서 발생하는 HF(불화수소)의 포식자(scavenger) 역할을 하여, 스피넬형  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 리튬이온전지용 양극활물질로 사용할 수 있도록 함으로써, 리튬이차전지의 저가격화, 고출력화, 장수명화 및 대용량화를 구현할 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬이차전지용 양극 활물질

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이차전지용 양극 활물질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 전기화학적 특성 및 열적 안정성이 우수한 리튬이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

[2]

#### 배경기술

- [3] 최근 휴대전화, 노트형 퍼스널 컴퓨터 등의 휴대용 전자기기의 발달이나, 전기 자동차 (electric vehicle) 혹은 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicle)의 실용화 등에 수반하여 고용량의 2차전지의 필요가 기하급수적으로 증가하고 있다. 특히, 이들 제품의 성능은 핵심부품인 2차전지에 의해 좌우되므로 고성능 전지에 대한 요구는 대단히 크며 광범위하게 적용 가능하다.
- [4] 2차전지는 양극, 음극, 전해질 등으로 구성되며 양극 활물질은 리튬이온을 전지에 공급하기 위한 핵심재료이다. 양극 활물질은 전기화학반응을 일으켜 리튬 양이온을 음극 쪽으로 전달하는 역할을 하며, 음극 활물질에 비해 개발이 어려운 것으로 알려져 있다. 양극 활물질의 주원료는 그동안 리튬산화코발트(LiCoO<sub>2</sub>)가 주로 사용되었으나, LiCoO<sub>2</sub>가 사이클 도중 고전압 영역에서 상변화를 일으켜 사이클 수명에 영향을 줄 수 있다 (J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2091).
- [5] LiCoO<sub>2</sub>보다 용량이 더 높은 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 역시 고용량으로 주목받고 있으나, 현재 니켈금속의 계속적인 가격급등에 의해 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 활물질의 가격의 변동폭이 크다. 특히, LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>의 경우, 충전된 상태에서 열적으로 불안정하여 폭발을 유발할 수 있다는 단점이 있다(Electrochem. Solid State Lett. 7, A380-A383 (2004)).
- [6] 따라서, 저가로 공급이 안정하며, 독성이 없고, 전기화학적으로 열적으로 안정한 망간 계통의 물질이 대체물질로 각광받고 있다. 그 중에서도 스피넬형 구조의 리튬망간 산화물인 LiMnO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>2</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub> 등이 주목되고 있다. 특히 Li[(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 0.5) 은 그 열적 안정성이 우수하여 차세대 고출력용 및 대용량 리튬 2차전지 재료로 사용될 유력한 후보 중 하나이다.
- [7] 상기의 Li[(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> 는 비교적 높은 용량과 우수한 가역성을 나타낸다. 그러나, Li[(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> 는 물질 자체의 전자 전도도를 높일 수 있는 Co의 양이 LiCoO<sub>2</sub>와 비교하여 적기 때문에 부하특성(rate capability)이 아직 기대에 부응하지 못하는 실정이다. 또한 Li[(Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>]O<sub>2</sub> 는 충전된 상태에서 열적인 불안정성이 아직 극복되지 않아(Journal of The Electrochemical

Society, 155, A374-A383 (2008)) 현재의 고출력 및 대용량 전지 시스템에 사용되기는 아직 미지수이다.

- [8] 스피넬 구조를 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 높은 작동전압과 비교적 높은 가역용량을 나타내기 때문에 오래전부터 연구되어 오고 있는 양극 활물질이다. 이 물질의 가장 큰 장점이라고 하면 지구상에 풍부한 망간을 이용하기 때문에 그 가격이 다른 활물질에 비하여 상당히 낮다.  $\text{LiCoO}_2$  및  $\text{LiNiO}_2$ 와 비교하였을 때, 그 가역용량이 조금 낮기 때문에 이 물질의 경우, 휴대 전원용 리튬이온이차전지용 양극 활물질로는 사용되기 어려움이 있지만,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  자체의 열적 안정성이 다른 양극 활물질들과 비교하여 우수하다. 이러한 이유로,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 안전성이 중요시되는 중대형 리튬이온 2차전지용 양극 활물질로의 응용이 기대되고 있다.
- [9] 그러나,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  혹은  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 는 상온 사이클 수명은 우수하지만, 고온에서 연속적인 충방전시 용량이 급격히 감소하는 문제점이 있다. 특히  $40^\circ\text{C}$  이상의 고온에서 망간의 용해량이 증가하며 급격한 용량감소가 나타났다(Electrochemical and Solid-State Letters, 8, A171 (2005)). 이와 같은 고온에서의 망간용해로 인한 용량감소를 해결하기 위하여 산소자리에 불소 원자를 치환하는 등 많은 연구가 진행되어 왔으나 망간 용해문제를 해결하지 못하였다(Journal of Power sources, 81-82, 458 (1999)). 즉, 망간 자리에 여러가지 원소(Mg, Al, Co, Ni, Fe, Cr, Zn, Cu)들로 치환을 하였음에도 불구하고 망간용해로 인한 용량감소를 해결시키지 못하였다 (Journal of Power Sources, 68, 578 (1997); Journal of Power Sources, 68, 582 (1997); Solid State Ionics, 73, 233 (1994); Journal of Electrochemical Society, 143, 1607 (1996); Proceeding of 11th International Conference on Solid State Ionics, Honolulu, 1997, p. 23; Journal of Power Sources, 68, 604 (1997); Journal of Solid State Chemistries, 132, 372 (1997); Solid State Ionics, 118, 179 (1999); Chemistry of Materials, 7, 379 (1995); Journal of Electrochemical Society, 145, 1238 (1998); Materials Chemistry and Physics, 87, 162 (2004)); Journal of Power Sources, 102, 326 (2001)).
- [10] 심지어  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  혹은  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 를 안정한  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 로 나노미터 수준으로 표면코팅 혹은 표면 착체 형성을 하였음에도 불구하고 망간용해로 인한 용량 감소를 해결하지는 못하였다(Solid State Ionics, 167, 237 (2004); Electrochem. Solid-State Lett. 5 A167 (2002); Chem. Commun. 2001, 1074).
- [11] 따라서 스피넬형  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  혹은  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 의 망간용해를 억제하며 고온에서 안정적인 사이클 수명을 갖는 새로운 스피넬형 양극 활물질이 필요하다.

[12]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [13] 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 본 발명의 목적은 기본형인 스피넬  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 에 스피넬형  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 로 치환함으로써 구조가 안정화되고, 스피넬형  $\text{Co}_3$

O<sub>4</sub> 로 치환함으로써 전자 전도도가 향상되어 전지의 성능이 개선되는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공하기 위한 것이다.

[14] 또한, 본 발명의 다른 목적은 고온에서의 망간 용출을 최대한으로 억제하여 수명특성이 우수한 스피넬형 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공하는 것이다.

[15]

### 과제 해결 수단

[16] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 특징에 따르면, 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질은 기본형 스피넬(Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-x-y</sub>에 스피넬형(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>와 스피넬형(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>y</sub>를 치환시켜 생성되는 스피넬형 양극 활물질(Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-x-y</sub>(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>y</sub>로서, (0.001 ≤ x ≤ 0.2이고, 0.001 ≤ y ≤ 0.2)의 범위에 속하는 것을 특징으로 한다.

[17] 또한, 상기 스피넬형 양극 활물질에 나노입자 금속 산화물(5 - 500 nm)인 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)를 혼합하여 생성된 것을 특징으로 한다.

[18] 또한, 상기 나노입자 금속 산화물인 MO가 전해질이 분해되면서 발생하는 HF의 포식자 역할을 하는 것을 특징으로 한다.

[19] 또한, 상기 나노입자 금속 산화물은, 상기 스피넬형 양극 활물질에 대하여 중량비가 0.01 내지 10 wt % 인 것을 특징으로 한다.

[20] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 특징에 따르면, 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 혼합물을 900 °C - 1000 °C에서, 공기 또는 산소 중에서 10 내지 48시간 열처리하여, 리튬함유 산화물을 생성하는 단계; 나노입자 금속 산화물(5 - 500 nm)인 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)를 생성하는 단계; 및 분쇄된 상기 나노입자 금속산화물을 상기 리튬함유 산화물에 대하여 중량비가 0.01 내지 10 wt % 로 건식 또는 습식 혼합하여 양극 활물질을 생성하는 단계;를 포함한다.

[21]

### 발명의 효과

[22] 이상 살펴본 바와 같은 본 발명에 따르면, 기본형인 스피넬 Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>에 스피넬형 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 치환함으로써, 구조가 안정화되고, 스피넬형 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 치환함으로써, 전자 전도도가 향상되어 전지의 성능이 개선되는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[23] 또한, 본 발명에 따르면 고온에서의 망간 용출을 최대한으로 억제하여 수명특성이 우수한 스피넬형 리튬이차전지용 양극 활물질 및 그 제조하는 방법을 제공할 수 있다. 즉, 전해질 염 (salt)의 분해로 생성되는 불화수소 (HF)의 경우 스피넬 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 주성분인 망간을 쉽게 용해시키는데, 불화수소(HF)를 전기음성도가 높은 나노입자 금속산화물 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서

원자가는 2가)를 첨가하여 전해질 내에서 불화수소(HF)의 함유 수준을 최대한 낮추어 망간의 용해반응을 억제하여 스피넬 양극 활물질의 성능을 구현하도록 함으로써, 종래 양극 활물질에 비해 리튬이차전지의 저가격화, 고출력화, 장수명화 및 대용량화를 구현할 수 있는 리튬이차전지용 양극 활물질을 제공할 수 있다.

[24]

### 도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법을 나타낸 흐름도이다.

[26] 도 2는  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  와  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$  및  $x = 0.2, y = 0.2$ )의 X선 회절패턴을 나타낸 그래프이다.

[27] 도 3은  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  와  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$  및  $x = 0.2, y = 0.2$ ) 반전지의 초기 방전 커브를 나타낸 그래프이다.

[28] 도 4는  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 와  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$ )의 반전지 수명특성을 나타낸 그래프이다.

[29] 도 5는 나노 사이즈의 CoO 분말 형태를 나타낸 투과전자 현미경 사진이다.

[30] 도 6은 반전지에 있어서, 나노 사이즈의 CoO 가 첨가된 스피넬 전극의 초기 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

[31] 도 7은 반전지에 있어서, 나노 사이즈의 CoO 가 첨가된 스피넬 전극의 사이클링 특성을 나타낸 그래프이다.

[32] 도 8은 완전지에 있어서, 나노 사이즈의 CoO 가 첨가된 스피넬 전극의 사이클링 특성을 나타낸 그래프이다.

[33] 도 9는 사이클링이 끝난  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 분말의 투과전자 현미경 사진이다.

[34] 도 10은 비행시차형 이차이온 질량분석장치(Time-of flight secondary ion mass spectroscopy)를 이용하여 장기간 사이클링이 끝난  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{CoO})_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05, 10 \text{ wt } \% \text{ nano-CoO 포함}$ ) 분말을 분석한 비행시차형 이차이온 질량분석 스펙트라이다.

[35] 도 11은 투과전자 현미경(TEM)을 이용하여 사이클링이 끝난  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{CoO})_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05, 10 \text{ wt } \% \text{ nano-CoO 포함}$ ) 분말을 관찰한 사진이다.

[36] 도 12는 비행시차형 이차이온 질량분석장치(Time-of flight secondary ion mass spectroscopy)를 이용하여 장기간 사이클링이 끝난  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  (왼쪽)의  $\text{MnF}^+$  이차이온파편(fragment) 와  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{CoO})_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05, 10 \text{ wt } \% \text{ nano-CoO 포함}$ ) (오른쪽)의  $\text{MnF}^+$  이차이온파편(fragment)을 분석한 비행시차형 이차이온 질량분석 스펙트라이다.

[37]

### 발명의 실시를 위한 형태

- [38] 기타 실시예들의 구체적인 사항들은 상세한 설명 및 도면들에 포함되어 있다.
- [39] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [40] 이하, 본 발명의 실시예들에 의하여 리튬이차전지용 양극 활물질 및 제조방법을 설명하기 위한 도면들을 참고하여 본 발명에 대해 설명하도록 한다.
- [41]
- [42] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질은, 기본형 스피넬( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )<sub>1-x-y</sub>에 스피넬형( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sub>x</sub>와 스피넬형( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sub>y</sub>를 치환시켜 생성되는 스피넬형 양극 활물질( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )<sub>1-x-y</sub>( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sub>x</sub>( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sub>y</sub>로서,  $(0.001 \leq x \leq 0.2$ 이고,  $0.001 \leq y \leq 0.2)$ 의 범위에 속하는 것을 특징으로 한다.
- [43] 즉, 리튬 2차 전지용 양극 활물질에 열역학적으로 안정한  $\text{MgO}$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 더욱더 안정한  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 의 큐빅스피넬 구조를 생성시켜주고, 여기에 전자전도성을 향상시키기 위하여 큐빅스피넬 구조를 갖는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 기본형이  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 에 ( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )<sub>1-x-y</sub>( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sub>x</sub>( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sub>y</sub>  $0.001 \leq x \leq 0.2$ 이고,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ 의 범위내에서 치환시켜 줌으로써 상당한 구조의 안정화를 꾀할 수 있고 그리고 향상된 전자전도도에 의해 전지의 성능이 개선된다.
- [44]
- [45] 또한, 스피넬형 양극 활물질에 나노입자 금속 산화물(5 - 500 nm)인 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)를 혼합하여 생성되는 것이 바람직하다.
- [46] 이때, 첨가제로 넣은 나노입자 금속 산화물인 MO가 전해질이 분해되면서 발생하는 HF의 포식자 역할을 하게 된다.
- [47] 즉, 첨가제로 넣은 나노입자 금속 산화물(5 - 500 nm)인 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)가 전해질이 분해되면서 발생하는 HF의 포식자(scavenger)역할을 하여, 스피넬형  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 리튬이온전지용 양극 활물질로 사용할 수 있게 됨으로써, 리튬이차전지의 저가격화, 고출력화, 장수명화 및 대용량화를 구현할 수 있는 효과를 제공하게 되는 것이다.
- [48] 또한, 나노입자 금속 산화물은, 스피넬형 양극 활물질에 대하여 중량비가 0.01 내지 10 wt % 인 것이 바람직하다.
- [49]
- [50] 도 1을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법에 대해 자세히 살펴본다.

- [51] 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  혼합물을  $900^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$ 에서, 공기 또는 산소 중에서 10 내지 48시간 열처리하여, 리튬함유 산화물을 생성하는 단계, 나노입자 금속 산화물(5 - 500 nm)인 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)를 생성하는 단계 및 분쇄된 상기 나노입자 금속산화물을 상기 리튬함유 산화물에 대하여 중량비가 0.01 내지 10 wt % 로 건식 또는 습식 혼합하여 양극 활물질을 생성하는 단계를 포함한다.
- [52] 좀 더 구체적으로, 기본형 스피넬 ( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )에 스피넬형( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )와 스피넬형( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )를 치환시켜 생성되는 스피넬형 양극 활물질( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )<sub>1-x-y</sub>( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sub>x</sub>( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sub>y</sub>로서,  $0.001 \leq x \leq 0.2$ 이고,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ 의 범위에 속하는 것을 특징으로 하는 본 발명의 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은,
- [53] 먼저,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 설정된 비율로 혼합한다(단계 S100).
- [54] 여기서, 출발 물질인  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 경우 단일상을 생성시키기 위하여 입자크기가 20 마이크로미터 이하의 원료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [55] 그 다음, 그 혼합물을  $900^\circ\text{C}$  -  $1000^\circ\text{C}$ 에서, 공기 또는 산소 중에서 10 내지 48시간 열처리하여 리튬함유 복합 산화물을 생성한다(단계 S200).
- [56] 이때, 하소온도가 낮을수록 초기용량은 증가하지만, 수명특성이 열악한 문제점이 있으며, 하소온도가 높을수록 비표면적 감소로 인한 망간용출량을 감소시키는 장점을 가진다. 따라서, 본 발명은 망간용출량을 효과적으로 감소시키기 위한 적절한 하소온도를 유지하면서, 열역학적으로 안정한  $\text{MgO}$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 더욱더 안정한  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 의 큐빅스피넬 구조를 생성시켜주고, 여기에 전자전도성을 향상시키기 위하여 큐빅스피넬 구조를 갖는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 기본형인  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 에 일부분 치환시켜 결과물인 ( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )<sub>1-x-y</sub>( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sub>x</sub>( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sub>y</sub>에  $0.001 \leq x \leq 0.2$ 이고,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ 의 범위 내에서 제조함으로써 구조의 안정화를 꾀할 수 있고 그리고 향상된 전자전도도를 제공할 수 있게 된다.
- [57] 그 다음, 금속산화물 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)를 분쇄하여, 입자크기가 직경 5 내지 500nm인 나노입자 금속 산화물을 생성한다(단계 S300).
- [58] 마지막으로, 분쇄된 상기 나노입자 금속 산화물을 상기 리튬함유 산화물에 대하여 중량비가 0.01 내지 10 wt % 로 건식 또는 습식 혼합하여 양극 활물질을 생성한다(단계 S400).
- [59] 한편, 위의 "나노입자 금속 산화물"은 리튬 2차 전지용 양극 활물질과는 성분이 다른 금속 산화물로서 전기화학적으로 불활성인 물질을 사용한다. 이러한 나노입자의 금속 산화물을 양극 활물질의 재료인 리튬함유 산화물과 잘 분산시켜 공존하도록 함으로써, 충방전시 나노입자의 금속 산화물과 전해질 염(salt)의 분해로 생성되는 HF와의 반응을 선행하게 하여 선택적으로 리튬 2차 전지용 스피넬 양극 활물질과 HF와의 반응을 억제하여, 양극 활물질의 용량

유지율을 크게 향상시키게 된다.

- [60] 이러한 효과를 나타내는 나노입자 금속 산화물로는 기본적으로 생성 자유에너지와 전기음성도가 높은 금속 산화물이 바람직하다. 특히, CoO, NiO, MgO이 바람직하며, 금속 산화물의 특성에 따라 선택적으로 다양하게 사용될 수 있다.
- [61] 상기한 바와 같이, 이러한 나노입자의 금속 산화물을 양극 활물질의 재료인 리튬함유 산화물과 건식 혹은 습식 혼합하여 잘 분산시켜 사용한다.
- [62] 이때, 건식 혹은 습식 혼합하는 방법은 본 발명이 속하는 분야에서 사용되는 통상적인 방법을 모두 사용할 수 있으며, 본 발명에서는 이를 한정하지 않는다. 일례로, 나노입자의 금속 산화물을 휘발성이 높은 용매와 함께 혼합하는 방법을 들 수 있으며, 이때의 조건 또한 나노입자 금속 산화물에 따라 적절하게 조절할 수 있을 것이다.
- [63] 여기서, 혼합되는 나노입자 금속 산화물의 양은 양극 활물질의 전기화학적 특성을 향상시키기에 적절하게 조절하는 것이 바람직하다. 나노입자 금속 산화물을 양극 활물질 대비 중량비가 10 wt % 이하, 바람직하게는 0.01 내지 10 wt % 가 되도록 첨가함으로써 전지의 전체 용량이 줄어드는 문제를 방지할 수 있다.
- [64] 나노입자 금속 산화물의 양이 0.01 wt% 미만일 경우 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 나노입자 금속 산화물의 양이 10 wt %를 초과할 경우에는 전기화학적으로 불활성인 나노입자 금속 산화물이 너무 많아져 전지의 전체 용량이 줄어드는 문제가 발생하게 된다.
- [65]
- [66] 한편, 본 발명의 양극은 상기 양극 활물질을 이용하여 공지의 방법에 따라 제조할 수 있다.
- [67] 예를 들어, 상기의 양극 활물질을 폴리비닐리돈 등의 결합제 및 아세틸렌 블랙, 카본 블랙 등의 도전제와 함께 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 용매에 첨가하여 양극 활물질 슬러리 조성물을 제조한 다음, 그 슬러리 조성물을 알루미늄 포일 등의 전류 집전체에 도포한 후 건조하여 캐소드(양극)를 제조한다.
- [68] 그리고 애노드(음극)로서 카본 또는 리튬금속을 사용하여 상기 캐소드와 애노드의 중간에 세퍼레이터를 개재한 후 전지의 외장재인 스텐레스 스틸 및 알루미늄 파우치(pouch) 혹은 케이스에 삽입하고 전해액을 주입한 후 밀봉하여 리튬 2차 전지를 제조한다.
- [69]
- [70] 도 2를 참고하여, 본 발명의 일실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질의 하나인  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  및  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  의 X선 회절패턴을 살펴본다.
- [71] 도 2를 참고하면, 도시된 바와 같이 그래프 상단은  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  를 나타낸 것이고, 그래프 하단은  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$ ) 및

( $x = 0.2, y = 0.2$ )를 나타낸 것으로서, 합성된 두 물질은 전형적인 단일상의 스피넬 구조를 가지고 있으며,

[72]  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 의 경우 격자상수  $a = 8.207\text{\AA}$ ,

[73]  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$ )의 경우 격자상수  $a = 8.188\text{\AA}$ 이었다.

[74]  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.2, y = 0.2$ )의 경우 격자상수  $a = 8.138\text{\AA}$ 이었다.

[75] 비교적 이온반경이 작은 Al ( $0.53\text{\AA}$ )과 Co ( $0.535\text{\AA}$ )가 비교적 이온반경이 큰  $\text{Mn}^{3+}$  ( $0.65\text{\AA}$ )의 자리에 치환되어 들어가기 때문에 격자상수가 감소하게 됨을 알 수 있다.

[76] 열역학적인 고찰에서 살펴 보았을 때, 열역학적으로 안정한 MgO와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 더욱더 안정한  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 의 큐빅스피넬 구조를 생성시켜주고, 여기에 전자전도성을 향상시키기 위하여 큐빅스피넬 구조를 갖는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 를 치환시켜 줌으로서 상당한 구조의 안정화를 꾀할 수 있었고 그리고 향상된 전자전도도를 구현할 수 있을 것으로 사료된다.

[77] 도 3을 참고하여,  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$  와  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$ ) 반전지의 초기 방전 커브를 살펴본다.

[78] 도 3을 참고하면, 우선 인가전류는  $100\text{ mA/g}$  (1C)이고, 작동온도  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 로서,  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 의 경우, 4볼트 영역에서 스피넬 고유의 전압평탄영역을 나타내며 약  $100\text{ mAh/g}$ 의 용량을 나타내었다.

[79] 그리고,  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$ )의 경우, 전기화학적으로 활성인  $\text{Mn}^{3+}$ 의 자리에  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  및  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 가 일부 치환되었기 때문에 전기화학적으로 활성은  $\text{Mn}^{3+}$ 의 양이 줄어들게 되는데, 이로 인하여 용량은 약  $88\text{ mAh/g}$ 으로 줄어들게 되었지만, 구조상 안정성 향상으로 인한 격자 내의 에너지가 증가하여, 4볼트 이상의 영역에서 작동전압의 증가를 볼 수 있다.

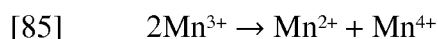
[80] 조성식  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.2, y = 0.2$ )의 경우, 방전 용량은 약  $60\text{ mAh/g}$ 이었다.

[81]

[82] 도 4를 참고하여,  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 와  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$ )의 반전지 수명특성을 살펴본다.

[83] 도 4를 참고하면, 우선 인가전류는  $100\text{ mA/g}$  (1C)이고, 작동온도는  $60\text{ }^\circ\text{C}$ 로서, 스피넬형  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 의 경우 사이클링을 거듭할수록 활물질로부터 망간 이온이 전해질내로 용출되며 고온에서 가속화되는데, 이는 아래와 같은 반응에 의해 이루어진다.

[84]



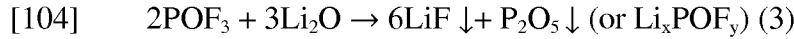
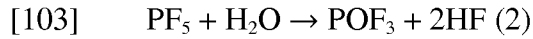
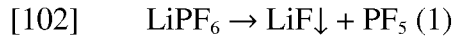
[86]

[87] 위의 반응에서,  $\text{Mn}^{4+}$ 는 전해질 내의 리튬 이온과 결합하여 전기화학적으로

- 불활성인  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  를 형성시키고,  $\text{Mn}^{2+}$ 는 다른 착체를 형성시키며 음극표면에 부착하여 금속으로 환원되어 셀의 저항을 증가시키는 원인이 된다.
- [88] 따라서, 도 4에 도시된 바와 같이, 위의 반응이 원인이 되어  $60^\circ\text{C}$ 에서 용량이 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다.
- [89] 그에 반하여, 스피넬형 양극 활물질  $(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05$ )의 경우,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 를  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_4$ 의 구조 내로 치환함으로써 구조 안정성을 확보하였을 뿐만 아니라,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 도  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{O}_4$ 의 구조 내로 치환함으로써, 전자전도도도 더욱 향상됨에 따라,  $60^\circ\text{C}$ 에서  $100^\circ\text{C}$  사이클 후에도 초기 용량의 약 97%를 유지함을 알 수 있다.
- [90]
- [91] 도 5는 나노 사이즈의  $\text{CoO}$  분말 형태를 나타낸 것으로서, 투과전자 현미경 사진에서 나타난 바와 같이,  $\text{CoO}$ 의 분말을 볼밀로써 분쇄한 결과 300nm이하의 미세 입자를 얻을 수 있었다.
- [92] 도 6을 참고하여, 반전지에 있어서 나노 사이즈의  $\text{CoO}$ 가 첨가된 스피넬 전극의 초기 충방전 상태를 살펴본다.
- [93] 도 6을 참고하면, 우선 인가전류는 100 mA/g 이고, 작동온도는  $25^\circ\text{C}$ 로서, 특히 나노 사이즈의  $\text{CoO}$ 가 첨가된 스피넬의 경우, 높은 방전 전압을 나타내는 것을 알 수 있으며, 이로써 저항이 낮아졌고 이에 따라 용량이 증가된 것을 알 수 있다.
- [94] 따라서, 나노 사이즈의  $\text{CoO}$ 가 첨가된 셀이 더욱 우수한 반전지 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [95] 도 7을 참고하여, 반전지에 있어서 나노 사이즈의  $\text{CoO}$ 가 첨가된 스피넬 전극의 사이클링 특성을 살펴본다.
- [96] 도 7을 참고하면, 우선 인가전류는 100mA/g 이고, 작동온도는  $60^\circ\text{C}$ 로서,  $60^\circ\text{C}$ 의 작동온도 하에서의 고온 사이클링에서도, 나노 사이즈의  $\text{CoO}$ 가 첨가된 셀이 더욱더 우수한 반전지 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [97] 도 8을 참고하여, 완전지에 있어서, 나노 사이즈의  $\text{CoO}$ 가 첨가된 스피넬 전극의 사이클링 특성을 살펴본다.
- [98] 도 8을 참고하면, 우선 인가전류는 100mA/g 이고, 작동온도는  $60^\circ\text{C}$ 로서, 그래프에 도시된 바와 같이,  $60^\circ\text{C}$ 의 작동온도 하에서의 고온 사이클링에서도, 완전지도 나노 사이즈의  $\text{CoO}$ 가 첨가된 셀이 더욱더 우수한 전지 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [99] 특히, 공개 특허 제2000-0029333호(2000.05.25)의 경우, 청구항 10을 보면 산화코발트의 격자상수가  $8.10 \pm 0.05 \text{ \AA}$ (공간군 Fd3m, 큐빅스피넬)으로 명기 있다. 이는 큐빅스피넬 구조를 갖는 산화코발트으로써  $\text{Co}_3\text{O}_4$  착산화물(coating oxide)을 사용한 경우이다. 본 발명의 경우 첨가물로 Fm3m의 공간군을 갖는 산화코발트( $\text{CoO}$ , 격자상수  $a = 4.26 \pm 0.05 \text{ \AA}$ )를 이용하였다.
- [100] 본 발명에서 강조하는 것은  $\text{CoO}$ 의 HF 포식(scavenge) 기능이다. 리튬전지용 전해질 내부에는 항상 약 50 ppm이하의 물( $\text{H}_2\text{O}$ )가 포함되어 있다. 전해질

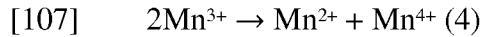
염(salt)인  $\text{LiPF}_6$ 가 물과 반응하면 쉽게 분해되게 되고 온도가 올라감에 따라 (40 - 60 °C) 그 분해반응은 더욱더 가속화되며 다음과 같은 화학반응이 일어나게 된다:

[101]



[105] 그리하여 생성된 HF가 양극 활물질을 계속적으로 분해시켜 결과적으로 Mn의 용출이 다음과 같은 반응에 의하여 아주 심각하게 일어난다.

[106]



[108]

[109] 도 9에 나타난 것처럼, 위의 반응에 의해서 양극 활물질은 투과전자현미경 (TEM, Hitachi사, S-800)사진처럼 아주 심각하게 분해반응이 일어나는 것을 알 수 있다.

[110] 반면에 나노 CoO입자를 넣어서 충방전을 실시한 결과 도 7과 도 8에서 볼 수 있듯이 아주 우수한 사이클링 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 나노 CoO입자가 전해질 염의 분해로 인해 생성되는 HF와 반응하여 HF를 포식 (scavenging)하기 때문이며 반응식은 다음과 같다.

[111]



[113]

[114] 그러한 HF의 포식 (scavenging)의 증거로서 비행시차형 이차이온 질량분석장치(Time-of flight secondary ion mass spectroscopy, ULVAC-PHI TFS2000, Perkin-Elmer사)를 이용하여 장기간 사이클링이 끝난  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{CoO})_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05, 10 \text{ wt } \% \text{ nano-CoO}$  포함) 분말을 분석한 결과를 도 10에 나타내었다.

[115] 도 10에서 보듯이, 77.94 mass에서 비교적 강한  $\text{CoF}^+$ 의 이차이온파편 (fragment)를 나타내는 것으로 미루어 보아 나노 CoO가 HF를 위의 식(5)의 반응에 따라 포식(scavenging)하는 것을 알 수 있다.

[116] 일반적으로  $\text{CoO}(\Delta_f G = -214 \text{ kJ/mol at } 25^\circ\text{C}, \text{ 생성자유에너지})$ 의 경우  $\text{Co}_3\text{O}_4(\Delta_f G = -774 \text{ kJ/mol at } 25^\circ\text{C})$ 보다 비교적 불안정하기 때문에 더 쉽게 HF를 포식(scavenging)하며 이는 매우 효과적인 것으로 판단된다.

[117] 따라서, 도 11에 나타낸 것처럼 사이클링 후 투과전자 현미경(TEM)을 이용하여 사이클링이 끝난  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{CoO})_y$  ( $x = 0.025, y = 0.05, 10 \text{ wt } \% \text{ nano-CoO}$  포함)분말을 관찰한 결과 사이클링 후에도 CoO가 HF를 (scavenging) 포식함에 따라 Mn의 용출을 막을 수 있었고 그로 인하여 양극활물질의 입자 형상이 충방전 전과 비교하여 거의 변함이 없음을 알 수

있다.

[118] 이러한 결과로 미루어 보아 얇은 착산화물(coating oxide)을 사용하는 것보다 본 발명에서 사용한 것처럼 나노입자 금속산화물을 첨가해 주는 것이 전지특성을 더욱 더 향상시키는 것으로 판단된다.

[119]

[120] 용출된 망간이 MnO의 형태로 산화가 되고 그리고 HF와 반응하여 도 12에 나타낸 것처럼 MnF<sub>2</sub>의 화합물을 다음과 같은 반응식에 의해서 생성시키는 것을 알 수 있다.

[121]

[122]  $MnO + 2HF \rightarrow MnF_2 + H_2O$  (6)

[123]

[124] 결국, (Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-x-y</sub>(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(CoO)<sub>y</sub> (x = 0.025, y = 0.05, 10 wt % nano-CoO 포함)한 분말이 HF를 잘 포식(scavenging)함에 따라 위의 도 12에 나타낸 것처럼 Mn의 용출을 상당부분 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다.

[125] 이러한 결과로 미루어 보아, 나노분말의 기능성을 이용하여 물질의 특성을 더욱더 개선 가능한 것으로 사료된다.

[126] 그리고, 본 발명의 제조방법에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질은, 휴대폰, PDA(Personal Digital Assistants), MP3 플레이어, 캠코더, 노트북 컴퓨터 등의 이동용 정보통신기기의 에너지원으로 사용되는 고성능 리튬 2차 전지와 전기전동기, 하이브리드 전기 자동차(Hybrid Electric Vehicle; HEV) 등 고출력 대형 수송기기용 2차 전지 등으로 광범위하게 적용할 수 있음은 명백하다.

[127]

[128] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것이 아니다.

[129]

[130] [실시예 1] 리튬 2차 전지용 양극 활물질의 제조

[131] 출발 물질로서 탄산리튬(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 산화망간(MnO<sub>2</sub>), 산화마그네슘(MgO), 산화알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 산화코발트(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)를 사용하였다. 조성은 (Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>)<sub>1-x-y</sub>(MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)<sub>y</sub> (0.001 ≤ x ≤ 0.2, 0.001 ≤ y ≤ 0.2)이다.

[132] 위에 명시된 출발물질들을 에탄올을 넣어 습식 혼합 후, 110°C 정도에서 24시간 건조시킨다. 이것을 500°C에서 약 10시간, 900°C - 1000°C에서, 공기 중 또는 산소 중에서 10 내지 48시간 열처리하여 주변 위의 조성을 갖는 물질이 합성된다.

[133]

[134] [실시예 2] 나노입자 금속 산화물의 제조

[135] 볼밀링을 이용하여 산화코발트(CoO)의 분말을 5 - 500 nm의 범위에 들어오도록 분쇄한다. 분쇄된 입자를 80°C 정도에서 수분을 제거하여 준다.

[136]

[137] [실시예 3]

[138] 위 단계에 의해 만들어진  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025$ ,  $y = 0.05$ )에 분쇄된 나노입자 산화코발트( $\text{CoO}$ )를 중량비 95 : 5의 비율로 균일하게 혼합하였다.

[139]

[140] 상기 활물질과 바인더로 폴리비닐리덴 플로우라이드 및 도전제로서 카본 블랙을 95:2:3의 중량비로 NMP(N-메틸 피롤리돈)에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 닥터블레이드법을 이용하여 알루미늄 호일에 100 마이크로미터 두께로 코팅한 후 120 °C의 온도에서 NMP를 날려 보낸 다음 일정한 압력으로 프레싱하여 일정한 크기로 잘라 양극판을 제조하였다.

[141] 음극판으로서 리튬 호일도 양극과 같은 크기로 잘라 통상의 방법으로 반전지를 제조하였다.

[142] 그리고, 상기 양극판과 음극판의 중간에 세퍼레이터를 개재한 후 가열 및 압착한 후 전지의 외장지인 코인셀 내로 삽입하고 전해액을 주입한 후 밀봉하여 리튬 2차 전지를 제조하였다.

[143] 세퍼레이터는 셀가드(Celgard)사 제품을 사용하였으며, 전해질은 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 를 용해시킨 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(EC/DEC)를 사용하였다.

[144]

[145] [실시예 4]

[146] 위 단계에 의해 만들어진  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_3\text{O}_4)_y$  ( $x = 0.025$ ,  $y = 0.05$ )에 분쇄된 나노입자 산화코발트( $\text{CoO}$ )를 중량비 90:10의 비율로 균일하게 혼합하였다. 그 후, [실시예 3]과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[147]

[148] [실시예 5]

[149] 인조흑연(그라파이트)을 음극활물질로, 바인더로는 폴리비닐리덴 플로우라이드를 각각 90:10의 중량비로 NMP(N-메틸 피롤리돈)에 분산시켜 슬러리를 제조하였다.

[150] 이 슬러리를 닥터블레이드법을 이용하여 알루미늄 호일에 100 마이크로미터 두께로 코팅한 후 120 °C의 온도에서 NMP를 날려 보낸 다음 일정한 압력으로 프레싱하여 일정한 크기로 잘라 음극극판을 제조하였다.

[151] 양극과 같은 크기로 잘라 통상의 방법으로 완전지를 제조하였다. 그리고, 상기 양극판과 음극판의 중간에 세퍼레이터를 개재한 후 가열 및 압착한 후 전지의 외장지인 코인셀 내로 삽입하고 전해액을 주입한 후 밀봉하여 리튬 이온 전지를 제조하였다. 세퍼레이터는 셀가드(Celgard)사 제품을 사용하였으며, 전해질은 1몰의  $\text{LiPF}_6$ 를 용해시킨 에틸렌 카보네이트/디에틸 카보네이트(EC/DEC)를 사용하였다.

[152]

- [153] 사용된 양극은 [실시예 3]과 [실시예 4]에 상기된 양극을 사용하여 완전지를 제조하였다.
- [154]
- [155] [비교예 1] 리튬 2차 전지용 양극 활물질의 제조
- [156] 출발 물질로서 탄산리튬( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), 산화망간( $\text{MnO}_2$ )을 사용하였다. 조성은  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 이다. 위에 명시된 출발물질들을 에탄올을 넣어 습식 혼합 후, 110 °C 정도에서 24시간 건조시킨다. 이것을 [실시예 1]과 같은 조건으로 열처리하여 비교물질인  $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ 를 합성하였다.
- [157]
- [158] [비교예 2]
- [159] 이 물질을 이용하여 [실시예 3]과 같은 조건으로 양극판 및 반전지와 [실시예 5]와 같은 조건으로 음극판을 제조하여 리튬이온전지를 제조하였다.
- [160]
- [161] [시험예 1] XRD 측정
- [162] 상기 [실시예 1]과 [실시예 2] 및 [비교예 1]에서 제조된 물질들을 X선 회절 분석장시 (상표명:Rint-2000, 회사명:Rigaku, Japan)을 이용하여 X선 회절패턴을 측정하고 도 2에 나타내었다.
- [163]
- [164] [시험예 2] TEM 측정
- [165] 상기 [실시예 2]에 의해 제조된 나노입자 금속산화물의 TEM(상표명:H800, 회사명: Hitachi, Japan)의 사진을 도 5에 나타내었다. 분쇄된 금속 산화물의 입자들의 크기가 5 - 500 nm의 범위에 속하는 것을 확인할 수 있다.
- [166]
- [167] [시험예 3] 전지의 특성 평가
- [168] [실시예 3] 내지 [실시예 5] 및 [비교예 2]에 의해 제조된 리튬전지의 특성을 평가하기 위하여 충방전 사이클러 (Hokuto Denko, 모델명 SM8, Japan)를 이용하여 60 °C의 온도, 3.3 - 4.3 V의 전압영역 및 100 mA/g의 전류밀도 조건에서 충방전 실험을 하고 충방전 곡선을 도 2, 도 3 및 도 6에 나타내고, 방전용량 및 효율을 도 4, 도 7 및 도 8에 나타내었다.
- [169] 본 발명의 실시예의 경우, 비교예 보다 방전 용량 및 사이클링 특성이 우수하며, 특히, 도 7 및 도 8에서 볼 수 있듯이 나노입자 금속산화물 ( $\text{CoO}$ )를 10 wt %첨가하여 줌에 따라 그 용량 유지율이 현저하게 향상되는 것을 알 수 있다.
- [170]
- [171] [시험예 4] TEM 측정
- [172] [비교예 2]에 사용된 양극활물질과 [실시예 5]에 사용된 양극활물질을 60 °C에서 100회 사이클링 후 TEM을 이용하여 활물질의 형태를 관찰하였다. [비교예 2]에 사용된 양극활물질은 전해질 염의 분해로 인하여 생성된 HF에 의해서 입자의 형태가 상당히 열화되었지만, [실시예 5]에 사용된 양극활물질은  $\text{CoO}$ 가

도 11에 나타난 것처럼 HF를 포식(scavenging)함에 따라 전해질 내의 HF수준을 현저하게 줄여 입자의 형태를 유지할 수 있었다.

[173]

[174] [시험예 5] 비행시차형 이차이온 질량분석장치 측정

[175] [비교예 2]에 사용된 양극활물질과 [실시예 5]에 사용된 양극활물질을 60 °C에서 100회 사이클링 후, 그러한 HF의 포식(scavenging)의 증거를 확인하기 위하여 비행시차형 이차이온 질량분석장치(Time-of flight secondary ion mass spectroscopy, ULVAC-PHI TFS2000, Perkin-Elmer사)를 이용하여  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}$   $(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{CoO})_y$  ( $x = 0.025$ ,  $y = 0.05$ , 10 wt % nano-CoO 포함) 분말을 분석한 결과를 도 10에 나타내었다.

[176] 도 10에서 보듯이, 77.94 mass에서 비교적 강한  $\text{CoF}^+$ 의 이차이온파편(fragment)를 나타내는 것으로 미루어 보아 나노 CoO가 HF를 포식(scavenging)하는 것을 알 수 있다.

[177] 용출된 망간이 MnO의 형태로 산화되고 HF와 반응하여 도 12에 나타낸 것처럼  $\text{MnF}_2$ 의 화합물을 생성시키는 것을 알 수 있다. 결국,  $(\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x-y}(\text{MgAl}_2\text{O}_4)_x(\text{CoO})_y$  ( $x = 0.025$ ,  $y = 0.05$ , 10 wt % nano-CoO 포함)한 분말이 HF를 잘 포식(scavenging)함에 따라 위의 그림에 나타난 것처럼 망간(Mn)의 용출을 상당 부분 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다.

[178] 이러한 결과로 미루어 보아, 나노 분말의 기능성을 이용하여 물질의 특성을 더욱더 개선 가능한 것으로 판단된다.

[179]

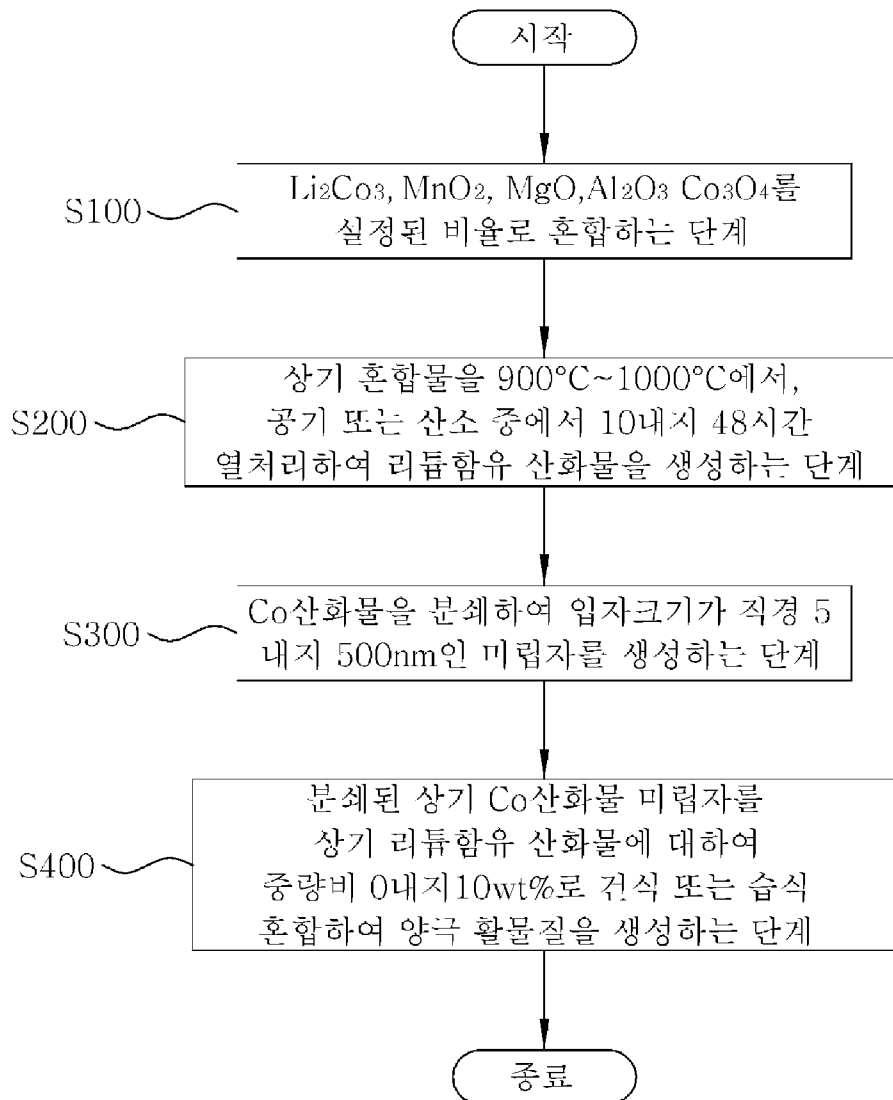
[180] 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구의 범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구의 범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

[181]

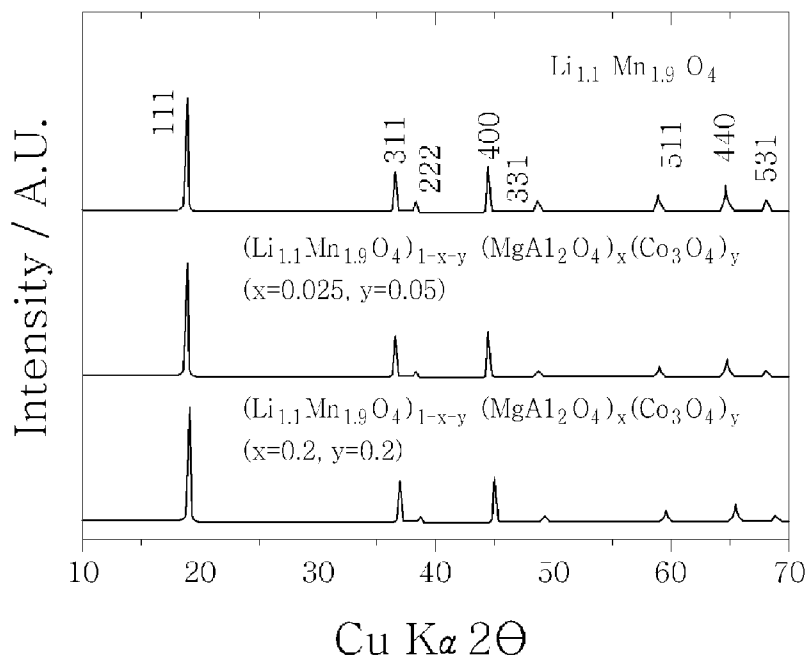
## 청구범위

- [청구항 1] 기본형 스피넬( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )<sub>1-x-y</sub>에 스피넬형( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sub>x</sub>와 스피넬형( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sub>y</sub>를 치환시켜 생성되는 스피넬형 양극 활물질( $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ )<sub>1-x-y</sub>( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sub>x</sub>( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )<sub>y</sub>로서, ( $0.001 \leq x \leq 0.2$ 이고,  $0.001 \leq y \leq 0.2$ )의 범위에 속하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 스피넬형 양극 활물질에 나노입자 금속 산화물(5 - 500 nm)인 MO (M = Mg, Co, Ni 중 어느 하나로서 원자가는 2가)를 혼합하여 생성된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,  
상기 나노입자 금속 산화물인 MO가 전해질이 분해되면서 발생하는 HF의 포식자 역할을 하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제 2항에 있어서, 상기 나노입자 금속 산화물은,  
상기 스피넬형 양극 활물질에 대하여 중량비가 0.01 내지 10 wt % 인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

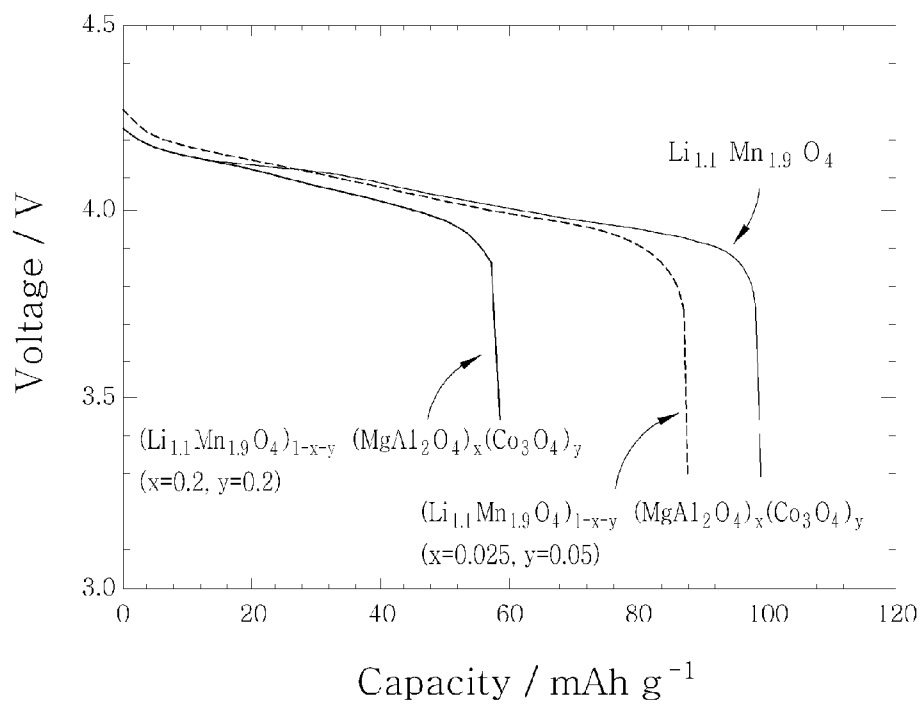
[Fig. 1]



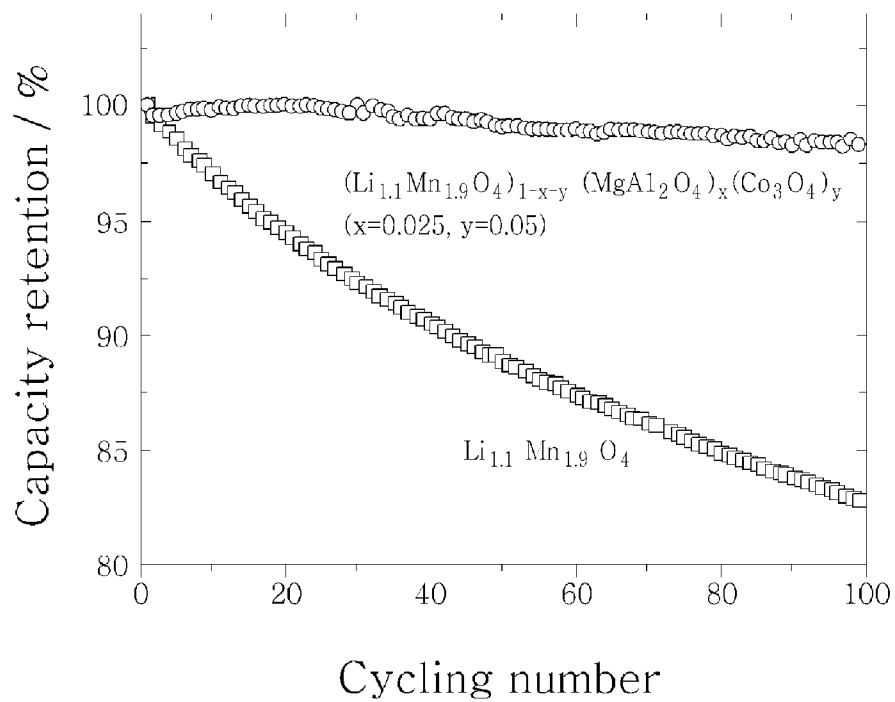
[Fig. 2]



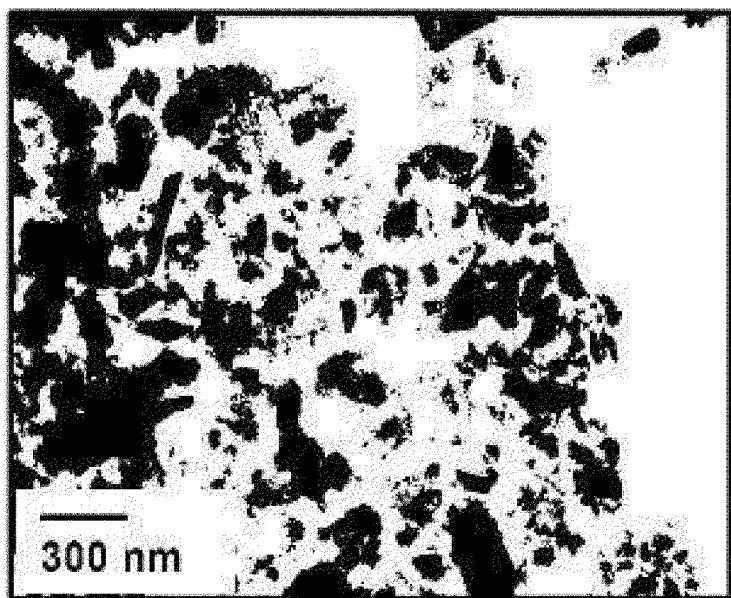
[Fig. 3]



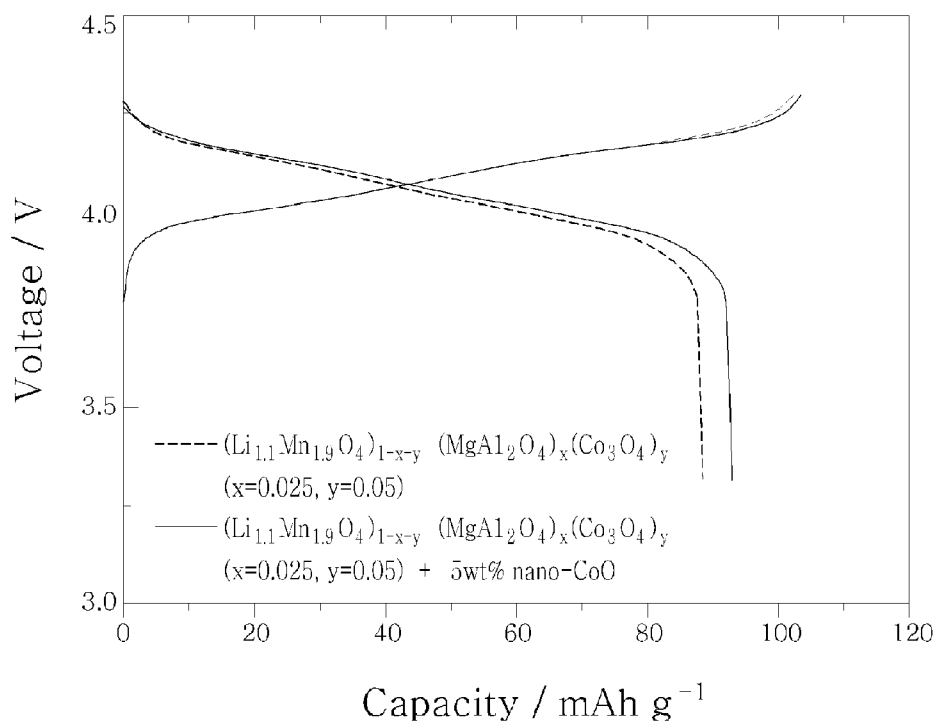
[Fig. 4]



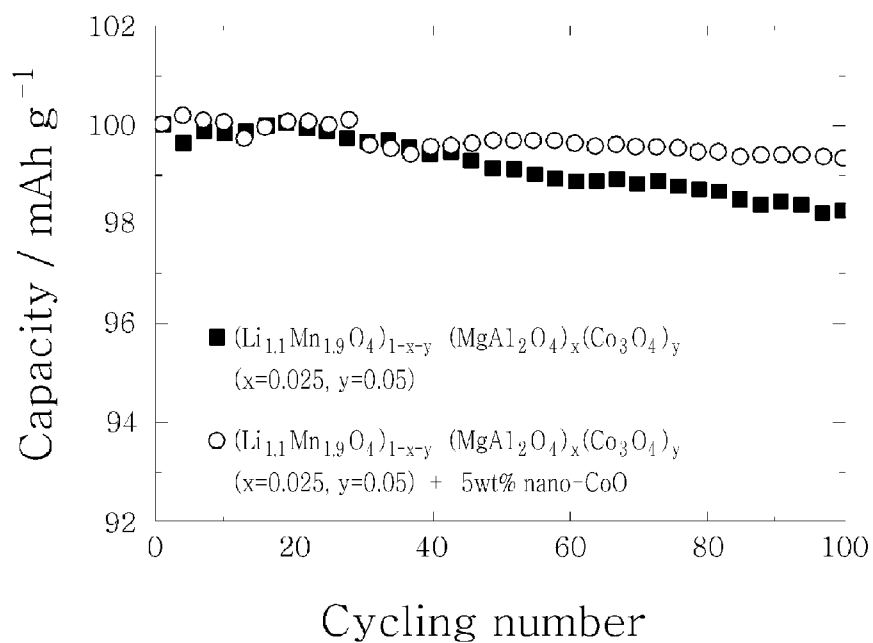
[Fig. 5]



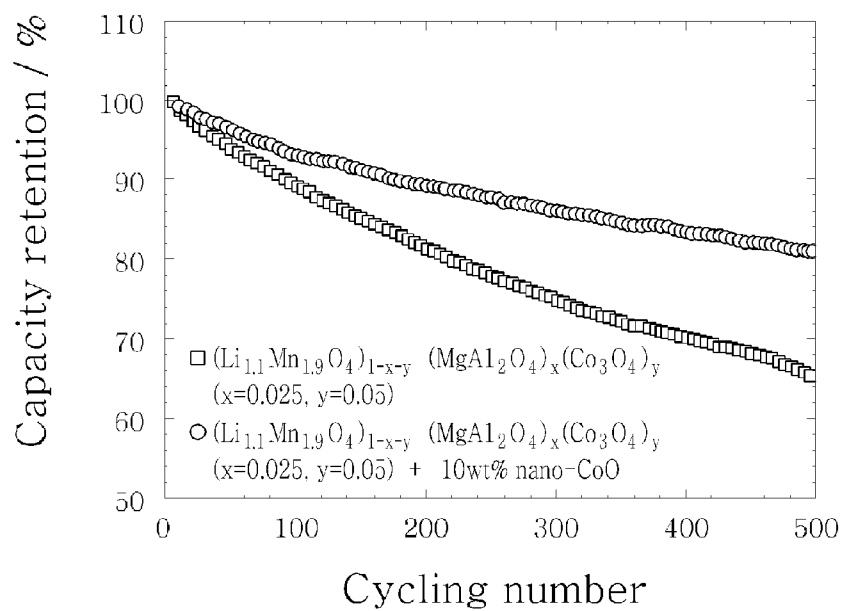
[Fig. 6]



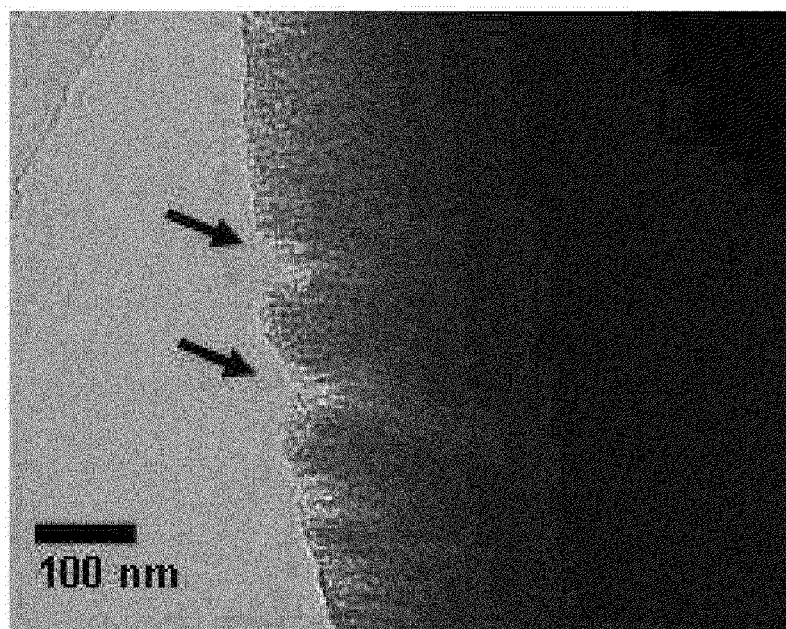
[Fig. 7]



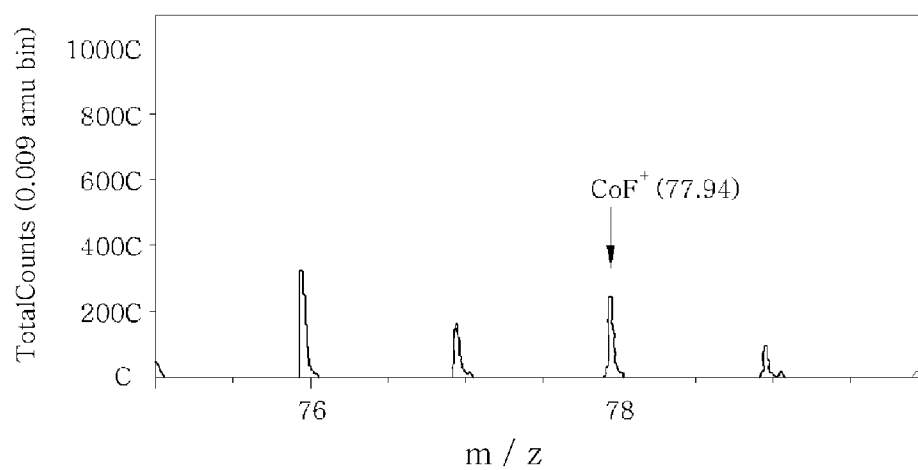
[Fig. 8]



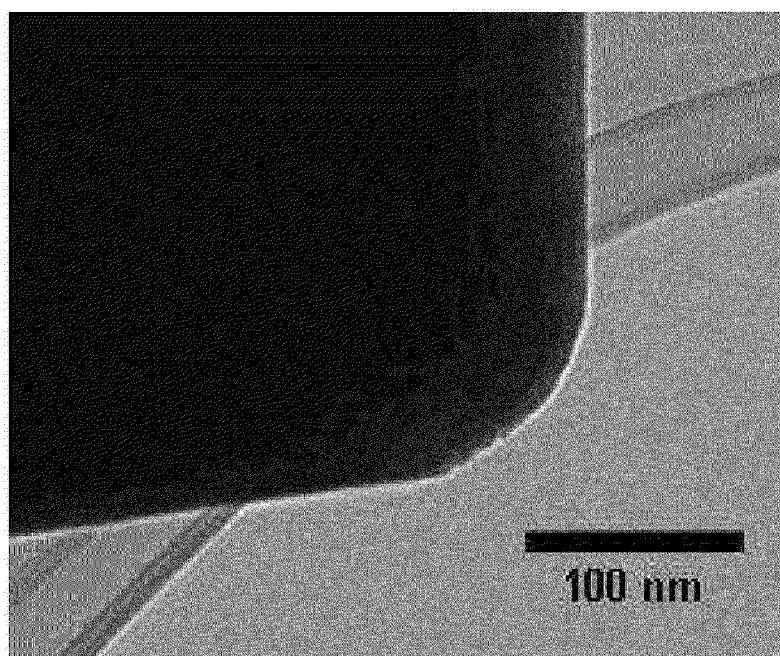
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]

