



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0062018
(43) 공개일자 2025년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) C01G 45/12 (2025.01)
H01M 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
C01G 45/1242 (2025.01)
(21) 출원번호 10-2023-0146476
(22) 출원일자 2023년10월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박제식
서울특별시 양천구 신월로20길 7, 105동 1901호
(신월동, 신정뉴타운두산위브아파트)
민홍석
경기도 용인시 수지구 성북1로 107, 504동 101호
(성북동, 성남마을벽산첼시빌2차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인(유한)

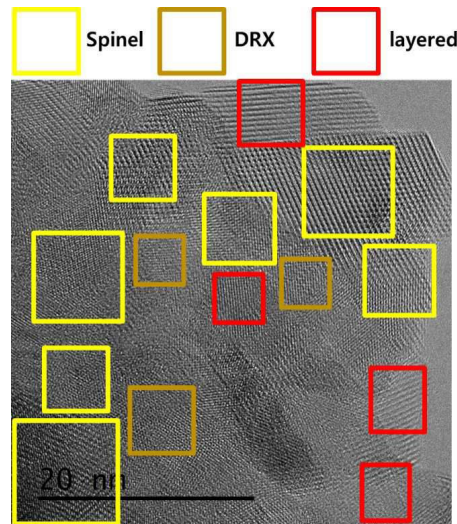
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 다상 구조의 리튬이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 다상 구조의 리튬이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

노성우

서울특별시 구로구 새말로 31, 102동 1902호(구로동, 신도림롯데아파트)

서정현

대전광역시 중구 서문로 32, 105동 301호(문화동, 한밭우성아파트)

서임술

충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단로 160, 102동 101호 (오창대성베르힐아파트)

성주영

경기도 성남시 분당구 내정로 152, 131동 102호(수내동, 파크타운)

임충범

경기도 수원시 권선구 호매실로165번길 70, 1508동 404호(호매실동, 수원호매실휴먼시아15단지아파트)

서동화

대전광역시 유성구 대학로 291 외국인교수아파트 A동 1108호

이은렬

울산광역시 울주군 범서읍 대동길 21, 201동 803호 (문수애시앙)

박상욱

대전광역시 유성구 어은로57번길 9

김호준

대전광역시 유성구 궁동로 71, 207호

명세서

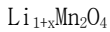
청구범위

청구항 1

화학식1로 표현되는 리튬 산화물을 포함하고,

적어도 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt structure, DRX)를 포함하는 다상 구조(Multi-phase structure)를 나타내는 리튬이차전지용 양극 활물질.

[화학식1]



상기 x는 $0 \leq x \leq 0.75$ 를 만족함.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 층상 구조(Layered structure), 스핀넬 구조(Spinel structure) 및 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt structure, DRX) 중 적어도 2종 이상의 구조를 나타내는 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=19^\circ \pm 0.5^\circ$, $31^\circ \pm 0.5^\circ$, $36.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $48.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $55^\circ \pm 0.5^\circ$, $58.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $67.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $68.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $76^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $84^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보이는 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=38^\circ \pm 0.5^\circ$, $44.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $64.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $77.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $81^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보이는 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스핀넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비($A_{\text{spinel}}/A_{\text{total}}$) 0.1 내지 99.8인 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비($A_{\text{DRX}}/A_{\text{total}}$) 0.2 내지 0.99인 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 산화물은 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스피넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비(A_{spinel}/A_{total}) 0.4 내지 0.6인 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비(A_{DRX}/A_{total}) 0.4 내지 0.6인 리튬이차전지용 양극 활물질.

청구항 10

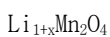
원료를 준비하는 단계;

상기 원료를 분쇄하여 중간체를 얻는 단계; 및

상기 중간체를 열처리하여 화학식1로 표현되는 리튬 산화물을 얻는 단계를 포함하고,

적어도 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt structure, DRX)를 포함하는 다상 구조(Multi-phase structure)를 나타내는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

[화학식1]



상기 x는 $0 \leq x \leq 0.75$ 를 만족함.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 중간체를 얻는 단계는 볼밀(Ball-mill)로 상기 원료에 10G 내지 22G의 힘을 10시간 내지 30시간 가하여 분쇄하는 것인 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 층상 구조(Layered structure), 스피넬 구조(Spinel structure) 및 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt structure, DRX) 중 적어도 2종의 구조를 나타내는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=19^\circ \pm 0.5^\circ$, $31^\circ \pm 0.5^\circ$, $36.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $48.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $55^\circ \pm 0.5^\circ$, $58.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $67.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $68.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $76^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $84^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보이는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=38^\circ \pm 0.5^\circ$, $44.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $64.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $77.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $81^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보이는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스피넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비(A_{spinel}/A_{total}) 0.1 내지 99.8인 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비(A_{DRX}/A_{total}) 0.2 내지 0.99인 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 17

제10항에 있어서,

상기 리튬 산화물은 $Li_{1.25}Mn_2O_4$ 를 포함하는 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스피넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비(A_{spinel}/A_{total}) 0.4 내지 0.6인 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

청구항 19

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비(A_{DRX}/A_{total}) 0.4 내지 0.6인 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다상 구조의 리튬이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용하여 전력을 저장하는 장치이다. 전지의 대표적인 예인 리튬이차전지는 양극 및 음극에서 리튬이온이 흡장(Intercalate) 및 방출(disintercalate)될 때의 화학전위(Chemical potential)의 차이를 이용하여 전기 에너지를 저장한다.

[0003] 리튬이차전지의 양극 활물질로는 리튬 산화물을 사용하며, 그 예로 $LiCoO_2$; $LiMn_2O_4$; $LiMnO_2$; $LiNiO_2$; Ni, Co, Mn 또는 Al 등이 복합화된 산화물 등이 있다.

[0004] $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$ 등의 리튬 망간 산화물은 열적 안정성이 우수하고 가격이 저렴하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 고온 특성이 열악하다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 다상 구조의 리튬이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 더욱 분명해

질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 화학식1로 표현되는 리튬 산화물을 포함하고, 적어도 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt structure, DRX)를 포함하는 다상 구조(Multi-phase structure)를 나타내는 것일 수 있다.
- [0008] [화학식1]
- [0009] $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$
- [0010] 상기 x 는 $0 \leq x \leq 0.75$ 를 만족할 수 있다.
- [0011] 상기 양극 활물질은 층상 구조(Layered structure), 스핀넬 구조(Spinel structure) 및 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt structure, DRX) 중 적어도 2종 이상의 구조를 나타내는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=19^\circ \pm 0.5^\circ$, $31^\circ \pm 0.5^\circ$, $36.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $48.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $55^\circ \pm 0.5^\circ$, $58.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $67.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $68.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $76^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $84^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보이는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=38^\circ \pm 0.5^\circ$, $44.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $64.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $77.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $81^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보이는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스핀넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비($A_{\text{spinel}}/A_{\text{total}}$) 0.1 내지 99.8인 것일 수 있다.
- [0015] 상기 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비($A_{\text{DRX}}/A_{\text{total}}$) 0.2 내지 0.99인 것일 수 있다.
- [0016] 상기 리튬 산화물은 $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스핀넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비($A_{\text{spinel}}/A_{\text{total}}$) 0.4 내지 0.6인 것일 수 있다.
- [0018] 상기 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비($A_{\text{DRX}}/A_{\text{total}}$) 0.4 내지 0.6인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질의 제조방법은 원료를 준비하는 단계; 상기 원료를 분쇄하여 중간체를 얻는 단계; 및 상기 중간체를 열처리하여 화학식1로 표현되는 리튬 산화물을 얻는 단계를 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 중간체를 얻는 단계는 볼밀(Ball-mill)로 상기 원료에 10G 내지 22G의 힘을 10시간 내지 30시간 가하여 분쇄하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따르면 다상 구조의 리튬이차전지용 양극 활물질 및 이의 제조방법을 얻을 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따르면 에너지 밀도와 수명이 개선된 리튬이차전지를 얻을 수 있다.
- [0023] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예1에 따른 양극 활물질을 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰한 결과이다.
- 도 2는 실시예3에 따른 양극 활물질을 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과이다.

도 3은 실시예4에 따른 양극 활물질을 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과이다.

도 4는 실시예1에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다.

도 5는 실시예2에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다.

도 6은 실시예3에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다.

도 7은 실시예4에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다.

도 8은 실시예1에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다.

도 9는 실시예2에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다.

도 10은 실시예3에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다.

도 11은 실시예4에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0026] 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다. 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0027] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0028] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

[0030] 본 발명에 따른 양극 활물질은 하기 화학식1로 표현되는 리튬 산화물을 포함할 수 있다.

[0031] [화학식1]

[0032] $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$

[0033] 상기 x는 $0 \leq x \leq 0.75$ 를 만족할 수 있다.

[0034] 상기 양극 활물질은 적어도 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt structure, DRX)를 포함하는 다상 구조(Multi-phase structure)를 나타낼 수 있다. 구체적으로 상기 양극 활물질은 층상 구조(Layered structure), 스핀넬 구조(Spinel structure) 및 양이온-무질서 암염 구조(Cation-disordered rocksalt

structure, DRX) 중 적어도 2종 이상의 구조를 나타낼 수 있다.

- [0035] 상기 양이온-무질서 암염 구조(DRX)는 큰 음이온이 가장 조밀하게 쌓이고, 모든 팔면체 구멍에 양이온이 채워진 구조이다. 상기 양이온-무질서 암염 구조(DRX)는 음이온과 양이온이 번갈아 있는 형태로 층상 구조(Layered structure)보다 전기적인 반발력이 작기 때문에 매우 안정하다. 따라서 상기 양이온-무질서 암염 구조(DRX)의 양극 활물질은 충전 및 방전시 부피 변화가 적고 리튬 과잉(Li-rich) 산화물과 비슷한 메커니즘으로 리튬이온을 흡장 및 방출할 수 있다.
- [0036] 상기 스핀넬 구조(Spinel structure)는 산소이온이 층상 구조와 유사하게 팔면체를 이루고 있고, 그 내부에는 전이금속의 이온이 존재하는 형태이다. 리튬이온과 전이금속의 이온은 각각 8a 사면체와 16d 팔면체에 존재한다. 이러한 구조적인 특징으로 인해 상기 스핀넬 구조는 3차원적인 리튬이온의 확산 경로를 갖고, 그에 따라 다양한 방향에서 리튬이온의 삽입이 가능하다.
- [0037] 상기 층상 구조(Layered structure)는 MO_2 구조가 이루는 층과 리튬이온의 층이 교대로 적층된 구조일 수 있다. 상기 MO_2 구조는 전이금속의 이온이 중심에 위치하고 꼭지점에 산소이온이 존재하는 팔면체가 서로 모서리를 공유하는 구조일 수 있다. 상기 층상 구조에서 리튬이온은 2차원적인 확산 경로를 갖기 때문에 확산 속도가 빠르다. 또한, 상기 층상 구조는 리튬이온의 저장 공간이 넓어 높은 이론 용량을 보인다.
- [0038] 상기 화학식1의 리튬 원소의 몰 수인 x 가 변화함에 따라 상기 양극 활물질의 상(Phase) 분율이 달라질 수 있다. 적절한 상 분율을 갖는 양극 활물질을 사용하면 리튬이차전지의 에너지 밀도, 수명 등을 개선할 수 있다. 이에 대해서는 실시예와 함께 후술한다.
- [0039] 본 발명과 같은 다상 구조의 리튬 망간 산화물은 단순한 분쇄 및 소성 공정으로는 제조할 수 없다. 본 발명에 따른 리튬이차전지용 양극 활물질의 제조방법은 원료를 준비하는 단계, 상기 원료를 고에너지 유성 볼밀(High-energy planetary ball-mill) 장치로 분쇄하여 중간체를 얻는 단계 및 상기 중간체를 열처리하여 상기 화학식1로 표현되는 리튬 산화물을 얻는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 원료는 리튬 전구체, 망간 전구체 등을 포함할 수 있다.
- [0041] 상기 리튬 전구체는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 Li_2O , LiCO_3 , LiNO_3 , Li_3N , LiF , LiS , LiI 등을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 망간 전구체는 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 등을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 원료를 목적하는 리튬 산화물의 조성에 맞게 칭량하여 준비할 수 있다.
- [0044] 이후, 상기 원료를 일반 볼밀(Ball-mill)이 아닌 고에너지 유성 볼밀 장치로 분쇄하여 중간체를 얻을 수 있다.
- [0045] 상기 고에너지 유성 볼밀 장치는 상업적으로 판매하는 장치라면 어떠한 것도 사용할 수 있고, 예를 들어 RETSCH사의 PM200을 사용할 수 있다.
- [0046] 상기 중간체를 얻는 단계는 고에너지 유성 볼밀 장치로 상기 원료에 10G 내지 22G, 또는 17G 내지 22G의 힘을 10시간 내지 30시간, 또는 25시간 내지 30시간 가하여 분쇄하는 것일 수 있다. 상기 원료에 가해지는 힘 및 시간의 범위를 만족해야 다상 구조의 양극 활물질을 제조할 수 있다.
- [0047] 상기 중간체를 열처리하여 리튬 산화물을 얻을 수 있다. 상기 열처리의 방법 및 조건은 특별히 제한되지 않고 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법 및 조건으로 수행할 수 있다. 예를 들어, 상기 중간체를 퍼니스(Furnace)에 투입하고 가열하거나, 마이크로파를 조사하는 등의 방법으로 열처리할 수 있다.
- [0049] 이하 실시예를 통해 본 발명의 다른 형태를 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 실시예1
- [0052] LiMn_2O_4 로 표현되는 리튬 산화물을 제조하였다. 상기 조성에 맞게 리튬 전구체와 망간 전구체를 칭량하여 원료를 준비하였다. 고에너지 유성 볼밀 장치(RETSCH PM200)를 약 450rpm으로 구동하여 상기 원료에 약 17.77G의 힘을

약 25시간 동안 가하였다. 이를 통해 얻은 중간체를 열처리하여 리튬 산화물을 얻었다.

[0054] 실시예2

[0055] $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 표현되는 리튬 산화물을 제조하였다. 상기 조성에 맞게 리튬 전구체와 망간 전구체를 칭량하여 원료를 준비하였다. 이후에는 실시예1과 동일한 방법 및 조건으로 리튬 산화물을 제조하였다.

[0057] 실시예3

[0058] $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 표현되는 리튬 산화물을 제조하였다. 상기 조성에 맞게 리튬 전구체와 망간 전구체를 칭량하여 원료를 준비하였다. 이후에는 실시예1과 동일한 방법 및 조건으로 리튬 산화물을 제조하였다.

[0060] 실시예4

[0061] $\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 표현되는 리튬 산화물을 제조하였다. 상기 조성에 맞게 리튬 전구체와 망간 전구체를 칭량하여 원료를 준비하였다. 이후에는 실시예1과 동일한 방법 및 조건으로 리튬 산화물을 제조하였다.

[0063] 도 1은 실시예1에 따른 양극 활물질을 투과 전자 현미경(Transmission electron microscope, TEM)으로 관찰한 결과이다. 도 2는 실시예3에 따른 양극 활물질을 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과이다. 도 3은 실시예4에 따른 양극 활물질을 투과 전자 현미경으로 관찰한 결과이다.

[0064] 도 1 내지 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질은 층상 구조(Layered structure), 스핀넬 구조(Spinel structure) 및 양이온-무질서 암염 구조(DRX)가 모두 고르게 나타난다.

[0065] 도 4는 실시예1에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다. 도 5는 실시예2에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다. 도 6은 실시예3에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다. 도 7은 실시예4에 따른 양극 활물질을 X-선 회절 분석한 결과이다.

[0066] 도 4 내지 도 6을 참조하면, 실시예1 내지 실시예3에 따른 양극 활물질은 양이온-무질서 암염 구조(DRX)에 기인한 피크와 스핀넬 구조에 기인한 피크가 모두 발견된다.

[0067] 구체적으로 본 발명에 따른 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=19^\circ \pm 0.5^\circ$, $31^\circ \pm 0.5^\circ$, $36.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $48.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $55^\circ \pm 0.5^\circ$, $58.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $67.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $68.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $76^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $84^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보인다. 이들은 스핀넬 구조에 기인한 피크들이다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 $2\theta=38^\circ \pm 0.5^\circ$, $44.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $64.5^\circ \pm 0.5^\circ$, $77.5^\circ \pm 0.5^\circ$ 및 $81^\circ \pm 0.5^\circ$ 에서 피크를 보인다. 이들은 양이온-무질서 암염 구조(DRX)에 기인한 피크들이다.

[0069] 도 7을 참조하면, 실시예4에 따른 양극 활물질은 스핀넬 구조에 기인한 피크가 발견되지 않는다. 다만, 이와 같은 실시예4의 결과는 x의 증가에 따라 양이온-무질서 암염 구조(DRX) 내에서 부분적인 스핀넬 상이 형성되기 때문이고, 실시예4에 따른 양극 활물질에 스핀넬 상이 존재하지 않는 것은 아니다.

[0070] 도 4 내지 도 6의 결과를 바탕으로 각 피크의 면적비를 계산하여 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

[0071]

구분	조성	$A_{\text{DRX}}/A_{\text{total}}^{1)}$	$A_{\text{spinel}}/A_{\text{total}}^{2)}$
실시예1	LiMn_2O_4	0.2	99.8
실시예2	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$	52.4	47.6
실시예3	$\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	90	10

실시예4	$\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_2\text{O}_4$	100	0
------	---	-----	---

[0072] 1) $A_{\text{DRX}}/A_{\text{total}}$: CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비

[0073] 2) $A_{\text{spinel}}/A_{\text{total}}$: CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스피넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비

[0074] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 스피넬 구조에 기인한 피크의 면적(A_{spinel})의 비($A_{\text{spinel}}/A_{\text{total}}$) 0.1 내지 99.8인 것일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 양극 활물질은 CuK α 선을 사용한 X-선 회절 분석에서 나타나는 전체 피크의 면적(A_{total}) 대비 양이온-무질서 암염 구조에 기인한 피크의 면적(A_{DRX})의 비($A_{\text{DRX}}/A_{\text{total}}$) 0.2 내지 0.99인 것일 수 있다. 즉, 이를 통해 본 발명에 따른 양극 활물질은 다상 구조임을 확인할 수 있다.

[0075] 도 8은 실시예1에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다. 도 9는 실시예2에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다. 도 10은 실시예3에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다. 도 11은 실시예4에 따른 양극 활물질을 적용한 리튬이차전지의 용량 및 수명 평가 결과이다.

[0076] 각 리튬이차전지의 초기 용량 및 용량 유지율을 하기 표 2에 정리하였다.

표 2

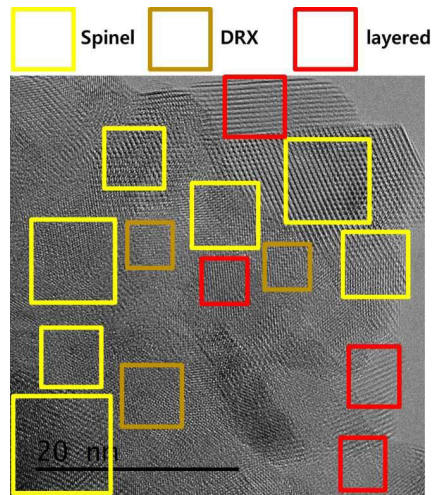
항목	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4
조성	LiMn_2O_4	$\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_{1.75}\text{Mn}_2\text{O}_4$
$A_{\text{DRX}}/A_{\text{total}}$	0.2	52.4	90	100
$A_{\text{spinel}}/A_{\text{total}}$	99.8	47.6	10	0
초기 용량[mAh/g]	273	211	195	156
용량@30cycle [mAh/g]	230	224	223	225
용량 유지율@30cycle	84.31%	99.16%	98.23%	99.11%
용량@50cycle [mAh/g]	207	209	207	204
용량 유지율@50cycle	77.9%	92.6%	90.5%	91.8%

[0078] 도 8 내지 도 11 및 표 2를 참조하면, 실시예1은 초기 용량이 높고 실시예4는 용량 유지율이 우수하다. 또한, $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 로 표현되는 본 발명에 따른 양극 활물질이 가장 좋은 결과를 보인다.

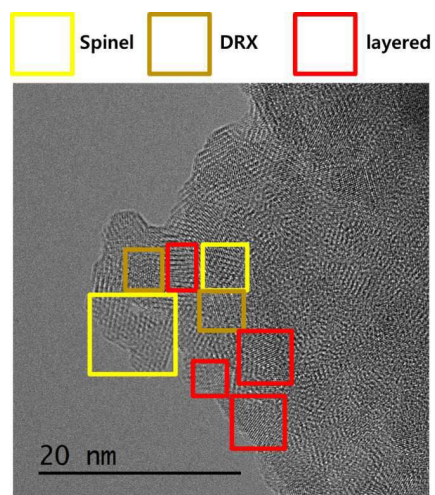
[0080] 이상으로 본 발명의 실험예 및 실시예에 대해 상세히 설명하였는바, 본 발명의 권리범위는 상술한 실험예 및 실시예에 한정되지 않으며, 다음의 특허청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태도 본 발명의 권리범위에 포함된다.

도면

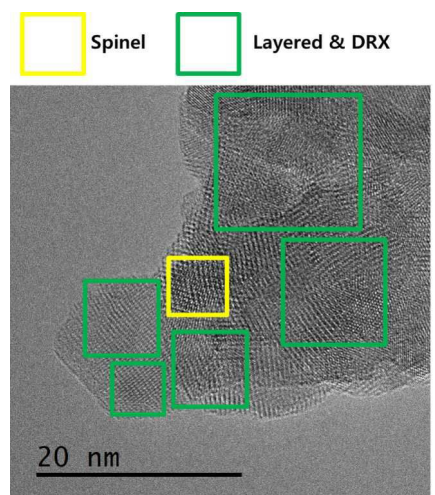
도면1



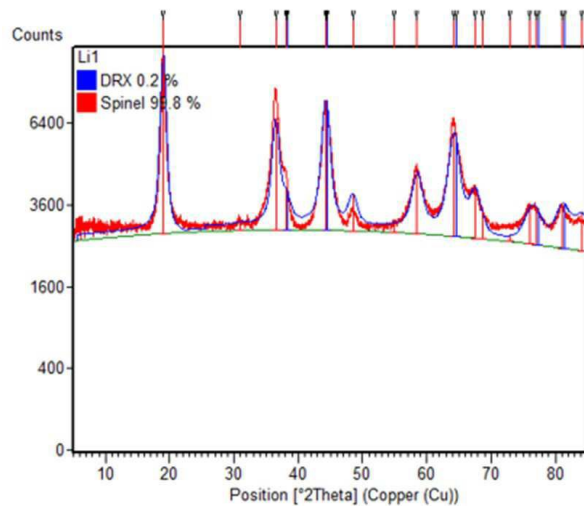
도면2



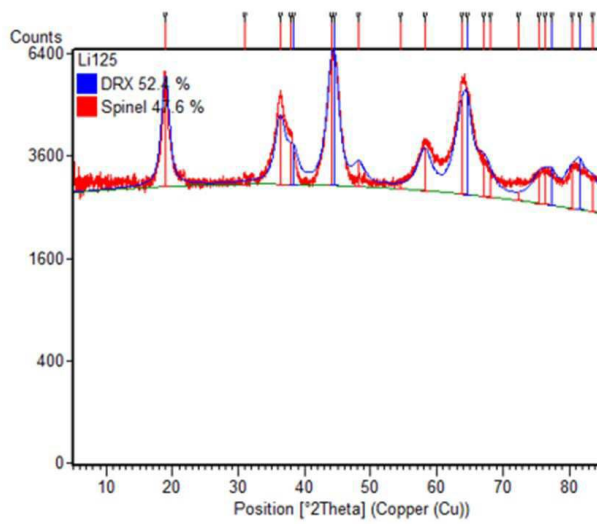
도면3



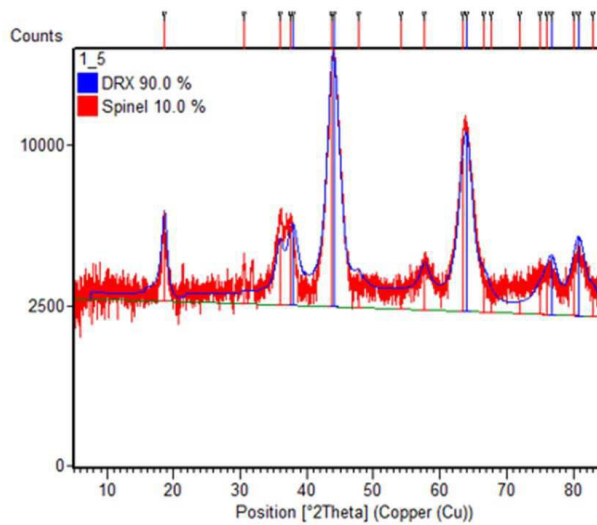
도면4



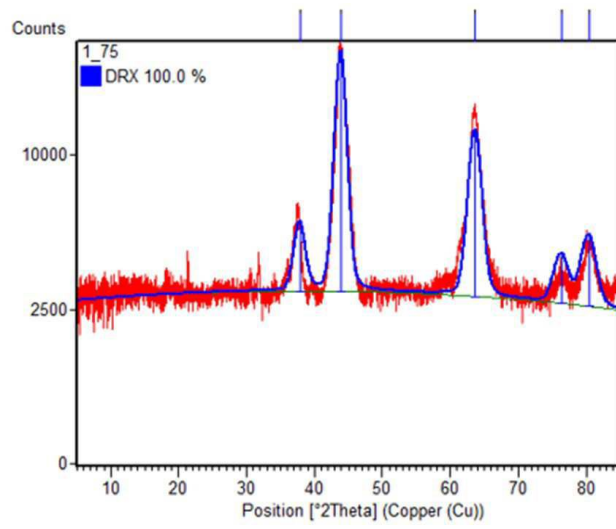
도면5



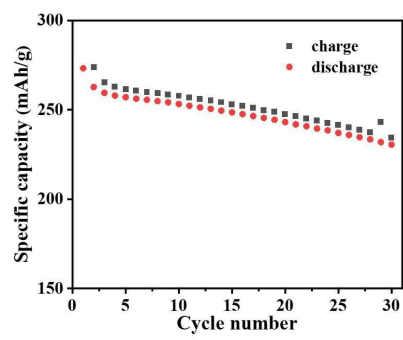
도면6



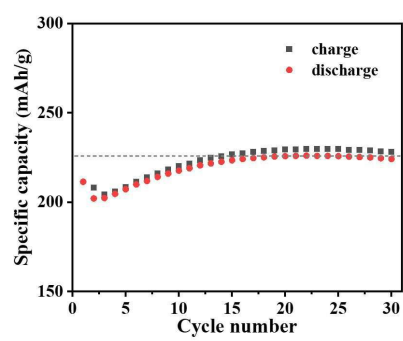
도면7



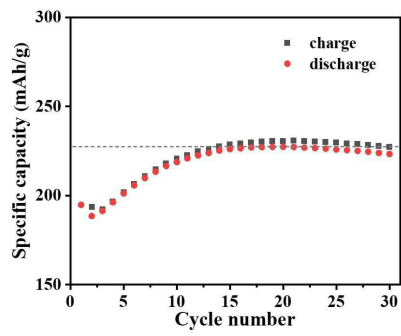
도면8



도면9



도면10



도면11

