



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0136099
(43) 공개일자 2016년11월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/485 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0069828
(22) 출원일자 2015년05월19일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
이수정
경기도 평택시 오성면 창내3길 32
김영기
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

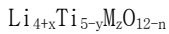
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 음극 활물질에 관한 것으로서, 이 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물을 포함하고, F2g 피크(400cm⁻¹ 내지 550cm⁻¹)에 대한 F2u 피크(200cm⁻¹ 내지 300cm⁻¹)의 라만 스펙트럼 강도비(I(F2u)/I(F2g))인 R이 0.7 이상이다.

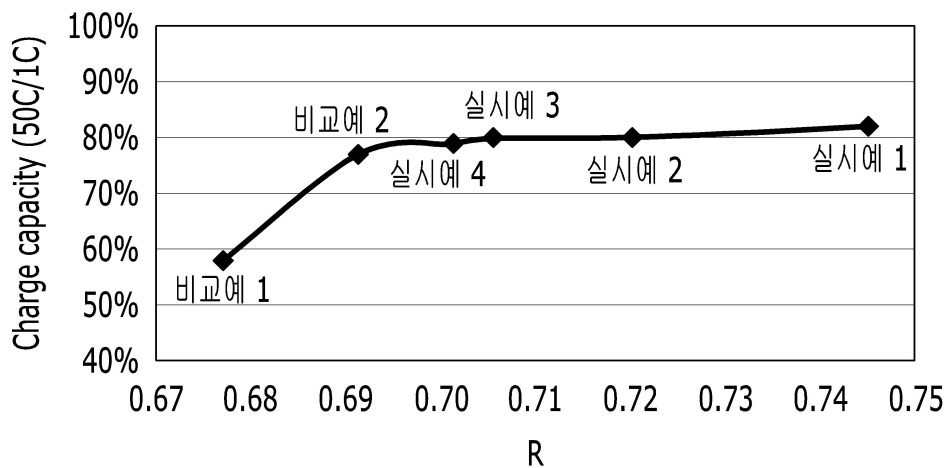
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, -0.2 ≤ x ≤ 0.2, -0.3 ≤ y ≤ 0.3, 0 ≤ z ≤ 0.3, -0.3 ≤ n ≤ 0.3이고,

M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, Ba, La, Ce, Ag, Ta, Hf, Ru, Bi, Sb, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/58 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

신동현

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

박선일

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

엄수진

서울특별시 동대문구 사가정로 148, 103동 2302호
(전농동, SK아파트)

명세서

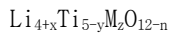
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물을 포함하고, F2g 피크(400cm^{-1} 내지 550cm^{-1})에 대한 F2u 피크 (200cm^{-1} 내지 300cm^{-1})의 라만 스펙트럼 강도비(F2u/F2g)인 R이 0.7 이상인

리튬 이차 전지용 음극 활물질.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $-0.3 \leq y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.3$, $-0.3 \leq n \leq 0.3$ 이고,

M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, Ba, La, Ce, Ag, Ta, Hf, Ru, Bi, Sb, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R은 0.7 내지 1인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 라만 스펙트럼은 레이저 광원을 사용하여 측정된 것인 리튬 이차 전지용 음극 활물질.

청구항 4

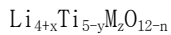
하기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물을 포함하고, F2g 피크(400cm^{-1} 내지 550cm^{-1})에 대한 F2u 피크 (200cm^{-1} 내지 300cm^{-1})의 라만 스펙트럼 강도비(I(F2u)/(F2g))인 R이 0.7 이상인 음극 활물질을 포함하는 음극;

양극 활물질을 포함하는 양극; 및

전해질

을 포함하는 리튬 이차 전지.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $-0.3 \leq y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.3$, $-0.3 \leq n \leq 0.3$ 이고,

M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, Ba, La, Ce, Ag, Ta, Hf, Ru, Bi, Sb, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

청구항 5

제4항에 있어서,

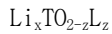
상기 R은 0.7 내지 1인 리튬 이차 전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 양극 활물질은 하기 화학식 2, 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표현되는 것인 리튬 이차 전지.

[화학식 2]



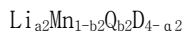
(상기 화학식 2에서, T는 $M'_{1-k}A_k$ (M' 은 $Ni_{1-d}Mn_dCo_e$, $0.65 \leq d + e \leq 0.85$, $0.1 \leq e \leq 0.4$, A는 도펀트이고, $0 \leq k < 0.05$ 이다);

L은 F, S, P 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있고,

$0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고,

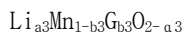
$0 \leq z \leq 2$ 이다.)

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, $0.90 \leq a2 \leq 1.8$, $0 \leq b2 \leq 0.5$, $0 \leq a2 < 2$, Q는 Mg, La, Tb, Gd, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Sr, Ca, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

[화학식 4]



(상기 화학식 4에서, $0.90 \leq a3 \leq 1.8$, $0 < b3 \leq 0.5$, $0 \leq a3 \leq 2$, G는 Mg, La, Tb, Gd, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Sr, Ca, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 양극은 활성탄을 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 양극 활물질과 활성탄의 혼합비는 99 : 1중량% 내지 89 : 11 중량%인 리튬 이차 전지.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 도펀트는 B, Ca, Zr, S, F, P, Bi, Al, Mg, Zn, Sr, Cu, Fe, Ga, In, Cr, Ge 및 Sn로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지용 음극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지는 다양한 분야에서 에너지원으로 사용되고 있으며, 최근 전기 자동차의 에너지원으로 사용하기 위한 연구가 진행되고 있다. 특히 전기 자동차의 상용화 이전에 널리 사용될 시스템인 ISG(Idle Stop & Go 또는 Integrated Starter & Generator) 시스템에 사용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이차 전지

를 이러한 전기 자동차 또는 ISG 시스템에 적용하기 위해서는 고입출력 특성이 요구된다.

[0004] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0005] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료, 주석 산화물, 리튬 바나듐계 산화물 등과 같은 산화물 등이 사용되고 있다. 최근에는 스피넬 구조의 리튬 티탄 산화물(예를 들어 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)이 높은 열적 안정성, 높은 가역성 및 고효율 특성을 나타내어 많은 주목을 받고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

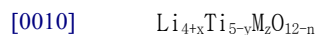
[0006] 본 발명의 일 구현예는 고출 특성이 우수한 전지를 제공할 수 있는 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예에 따르면 하기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물을 포함하고, $\text{F}2\text{g}$ 피크(400cm^{-1} 내지 550cm^{-1})에 대한 $\text{F}2\text{u}$ 피크(200cm^{-1} 내지 300cm^{-1})의 라만 스펙트럼 강도비($I(\text{F}2\text{u})/I(\text{F}2\text{g})$)인 R이 0.7 이상인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0011] (상기 화학식 1에서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $-0.3 \leq y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.3$, $-0.3 \leq n \leq 0.3$ 이고,

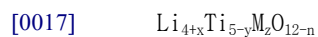
[0012] M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, Ba, La, Ce, Ag, Ta, Hf, Ru, Bi, Sb, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

[0013] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 R은 0.7 내지 1일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 라만 스펙트럼은 레이저 광원을 사용하여 측정된 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물을 포함하고, $\text{F}2\text{g}$ 피크(400cm^{-1} 내지 550cm^{-1})에 대한 $\text{F}2\text{u}$ 피크(200cm^{-1} 내지 300cm^{-1})의 라만 스펙트럼 강도비($I(\text{F}2\text{u})/I(\text{F}2\text{g})$)인 R이 0.7 이상인 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0016] [화학식 1]



[0018] (상기 화학식 1에서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $-0.3 \leq y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.3$, $-0.3 \leq n \leq 0.3$ 이고,

[0019] M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, Ba, La, Ce, Ag, Ta, Hf, Ru, Bi, Sb, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)

[0020] 상기 양극 활물질은 하기 화학식 2, 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표현되는 화합물일 수 있다.

[0021] [화학식 2]



[0023] 상기 화학식 2에서, T는 $\text{M}'_{1-k}\text{A}_k$ (M' 은 $\text{Ni}_{1-d-e}\text{Mn}_d\text{Co}_e$, $0.65 \leq d + e \leq 0.85$, $0.1 \leq e \leq 0.4$, A는 도펀트이고, $0 \leq k < 0.05$ 이다. 이때, 상기 도펀트는 B, Ca, Zr, S, F, P, Bi, Al, Mg, Zn, Sr, Cu, Fe, Ga, In, Cr, Ge

및 Sn로 이루어진 군에서 선택될 수 있다)

- [0024] L은 F, S, P 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있고,
- [0025] $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고,
- [0026] $0 \leq z \leq 2$ 이다.)
- [0027] [화학식 3]
- [0028] $Li_{a2}Mn_{1-b2}Q_{b2}D_{4-a2}$
- [0029] (상기 화학식 3에서, $0.90 \leq a2 \leq 1.8$, $0 \leq b2 \leq 0.5$, $0 \leq a2 < 2$, Q는 Mg, La, Tb, Gd, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Sr, Ca, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)
- [0030] [화학식 4]
- [0031] $Li_{a3}Mn_{1-b3}G_{b3}O_{2-a3}$
- [0032] (상기 화학식 4에서, $0.90 \leq a3 \leq 1.8$, $0 < b3 \leq 0.5$, $0 \leq a3 \leq 2$, G는 Mg, La, Tb, Gd, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Sr, Ca, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)
- [0033] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극은 활성탄을 더욱 포함할 수 있다. 이때, 양극 활물질과 활성탄의 혼합비는 99:1 중량% 내지 89:11 중량%일 수 있다.
- [0034] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 고율 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.
 도 2는 실시예 1의 음극 활물질에 대한 라만 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프.
 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 음극 활물질의 고율 충전 특성을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0038] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 활물질은 하기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물을 포함한다.
- [0039] [화학식 1]
- [0040] $Li_{4+x}Ti_{5-y}M_zO_{12-n}$
- [0041] (상기 화학식 1에서, $-0.2 \leq x \leq 0.2$, $-0.3 \leq y \leq 0.3$, $0 \leq z \leq 0.3$, $-0.3 \leq n \leq 0.3$ 이고,
- [0042] M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, Ba, La, Ce, Ag, Ta, Hf, Ru, Bi, Sb, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)
- [0043] 상기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물은 리튬 이온이 테트라헤드랄(tetrahedral, 8a) 또는 하프 옥타헤드랄(half octahedral 1/2, 16c) 사이트(site)에 위치하는 화합물이다. 이러한 리튬 티탄산 화합물은 충전 공정에서 리튬이 삽입되는 경우, 테트라헤드랄 또는 하프 옥타헤드랄 사이트에 위치하는 리튬 이온이 옥타헤드랄(16c 또는 16d) 사이트로 전이되게 된다.
- [0044] 또한, 이러한 리튬 이온의 전이 공정이 용이하게 발생하는 경우 충방전이 보다 활발하게 일어날 수 있으므로 고율 충방전 특성을 향상시킬 수 있다. 이러한 옥타헤드랄 사이트로의 전이는 리튬 이온이 테트라헤드랄 사이트

에 위치하는 경우보다는 하프 옥타헤드랄 사이트에 위치하는 경우 보다 용이하게 일어날 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예는 리튬 티탄산 화합물에 포함되는 리튬 이온의 격자 위치를 조절하여, 리튬 이온 삽입이 용이, 즉 리튬 이온의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 용이하게 발생될 수 있도록 함에 따라, 고율 충방전 특성을 향상시킨 활물질을 제공하는 것이다.

- [0045] 이러한 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 화학식 1로 표현되는 리튬 티탄산 화합물을 포함하는 음극 활물질은 F2g 피크(400cm^{-1} 내지 550cm^{-1})에 대한 F2u 피크(200cm^{-1} 내지 300cm^{-1})의 라만 스펙트럼 강도비($I(\text{F2u})/I(\text{F2g})$)인 R이 0.7 이상일 수 있고, 0.7 내지 1일 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, R은 0.7 내지 0.8일 수 있다.
- [0046] 상기 F2u 피크는 하프 옥타헤드랄 사이트에 위치하는 리튬 이온에 기인한 피크이며, F2g 피크는 테트라헤드랄 사이트에 위치하는 리튬 이온에 기인한 피크이다. 따라서 상기 라만 스펙트럼 강도비($I(\text{F2u})/I(\text{F2g})$)인 R로부터 리튬 이온이 하프 옥타헤드랄 사이트와 테트라헤드랄 사이트에 위치하는 비율을 알 수 있다.
- [0047] 이때, R이 0.7 이상인 경우 옥타헤드랄 사이트로 전이가 용이한 하프 옥타헤드랄 사이트에 리튬 이온이 적절하게 위치하고 있으며, 따라서 우수한 고율 충방전 특성을 나타낼 수 있다. 특히, 이러한 고율 충방전 특성은 R이 0.7 내지 1 때 더욱 효과적으로 얻을 수 있다.
- [0048] 상기 라만 스펙트럼은 레이저 광원을 사용하여 측정된 것으로서, 이때 레이저 광원으로는 파장이 514nm 내지 622nm인 레이저를 사용할 수 있다. 또한 상기 라만 스펙트럼의 피크 강도비는 피크의 높이를 의미한다.
- [0049] 본 발명의 일 구현예에 따른 음극 활물질의 제조 방법은 다음과 같다.
- [0050] 리튬 원료 물질 및 티타늄 원료 물질을 혼합하여 혼합물을 제조한다. 이 혼합 공정은 볼밀링(ball milling), 비드밀링(beads mill) 공정으로 실시할 수 있다. 상기 혼합 공정에서 M 원료 물질(M은 Li, Mg, Al, Ca, Sr, Cr, V, Fe, Co, Ni, Zr, Zn, Si, Y, Nb, Ga, Sn, Mo, W, Ba, La, Ce, Ag, Ta, Hf, Ru, Bi, Sb, As 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨)을 더욱 첨가할 수도 있다.
- [0051] 상기 리튬 원료 물질로는 리튬 카보네이트, 리튬 하이드록사이드 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 티타늄 원료 물질로는 티타늄 옥사이드, 티타늄 하이드록사이드, 티타늄 나이트레이트 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. M 원료 물질을 더욱 사용하는 경우, M 원료 물질로는 M을 포함하는 옥사이드, 하이드록사이드, 나이트레이트 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 혼합 공정에서 혼합비는 상기 화학식 1의 조성이 얻어질 수 있는 범위 내에서 적절하게 조절할 수 있다.
- [0053] 상기 혼합물을 1차 열처리하여 1차 열처리 생성물을 제조한다. 상기 1차 열처리 공정은 100°C 내지 500°C 에서 1시간 내지 24시간 동안 실시할 수 있다. 상기 1차 열처리 공정 온도가 상기 범위에 포함되는 경우, 결정 구조가 적절하게 발달할 수 있고, 리튬 이온이 하프 옥타헤드랄 사이트에 원하는 수준으로 위치할 수 있으며, 적절한 입자 크기를 갖는 생성물을 제조할 수 있다. 즉, 1차 열처리 공정을 상기 온도에서 상기 시간 동안 실시하는 경우, 원하는 R값을 갖는 활물질을 제조할 수 있다.
- [0054] 이어서, 상기 1차 열처리 생성물을 2차 열처리하여 상기 화학식 1의 음극 활물질을 제조한다.
- [0055] 상기 2차 열처리 공정은 600°C 내지 1000°C 에서 실시할 수 있다. 이 2차 열처리는 결정성을 향상시키고 부생성물을 제거하기 위하여 실시하는 것으로서, 2차 열처리를 상기 온도 범위에서 실시하는 경우 입자 과성장 없이 결정성을 보다 향상시키고, 부생성물을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 리튬 이차 전지는 상기 음극 활물질을 포함하는 음극; 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 전해질을 포함한다.
- [0057] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질은 하기 화학식 2, 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표현되는 화합물일 수 있다.
- [0058] [화학식 2]
- [0059] $\text{Li}_x\text{TO}_{2-z}\text{L}_z$
- [0060] 상기 화학식 2에서, T는 $\text{M}'_{1-k}\text{A}_k$ (M' 은 $\text{Ni}_{1-d-e}\text{Mn}_d\text{Co}_e$, $0.65 \leq d + e \leq 0.85$, $0.1 \leq e \leq 0.4$, A는 도펀트이고, $0 \leq k < 0.05$ 이다. 이때, 상기 도펀트는 B, Ca, Zr, S, F, P, Bi, Al, Mg, Zn, Sr, Cu, Fe, Ga, In, Cr, Ge

및 Sn로 이루어진 군에서 선택될 수 있다)

- [0061] L은 F, S, P 또는 이들의 조합에서 선택될 수 있고,
- [0062] $0.95 \leq x \leq 1.05$ 이고,
- [0063] $0 \leq z \leq 2$ 이다.)
- [0064] [화학식 3]
- [0065] $Li_{a2}Mn_{1-b2}Q_{b2}D_{4-a2}$
- [0066] (상기 화학식 3에서, $0.90 \leq a2 \leq 1.8$, $0 \leq b2 \leq 0.5$, $0 \leq a2 < 2$, Q는 Mg, La, Tb, Gd, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Sr, Ca, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)
- [0067] [화학식 4]
- [0068] $Li_{a3}Mn_{1-b3}G_{b3}O_{2-a3}$
- [0069] (상기 화학식 4에서, $0.90 \leq a3 \leq 1.8$, $0 < b3 \leq 0.5$, $0 \leq a3 \leq 2$, G는 Mg, La, Tb, Gd, Ce, Pr, Nd, Sm, Ba, Sr, Ca, 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다)
- [0070] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극은 활성탄을 더욱 포함할 수 있다. 이때, 양극 활물질과 활성탄의 혼합비는 99 : 1 중량% 내지 89 : 11 중량%일 수 있다. 양극에 활성탄을 더욱 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 고속 충전 효과를 더욱 효과적으로 얻을 수 있다. 또한 양극 활물질과 활성탄의 혼합비가 상기 범위에 포함되는 경우, 전지에 악영향없이 보다 우수한 고속 충전 효과를 얻을 수 있다.
- [0071] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 양극은 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질 층 및 이 양극 활물질 층을 지지하는 전류 집전체를 포함한다.
- [0072] 상기 양극 활물질 층은 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [0074] 이때, 상기 바인더 및 도전재의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0075] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0077] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 음극은 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질 층과, 이 음극 활물질 활물질은 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다. 상기 음극 활물질 층에서 바인더의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우에는 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 사용할 수 있다.
- [0079] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0080] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸

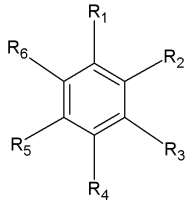
렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

- [0081] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설펜화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0082] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0083] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0084] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0085] 상기 음극과 양극은 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 음극은 비수용성 바인더를 사용시에는 용매로 N-메틸피롤리돈 등의 유기 용매를 사용할 수 있고, 수용성 바인더를 사용하는 경우에는 용매로 물을 사용할 수 있다.
- [0086] 상기 전해질은 유기 전해액(organic liquid electrolyte)일 수도 있고, 고체 전해질일 수도 있다.
- [0087] 상기 유기 전해액은 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0088] 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0089] 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0090] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우, 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0092] 상기 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0093] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 2의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0094] [화학식 2]

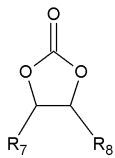


[0095] (상기 화학식 2에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.)

[0097] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리카로로톨루엔, 2,3,5-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0098] 상기 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 3의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0099] [화학식 3]



[0100] (상기 화학식 3에서, R₇ 및 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇과 R₈이 모두 수소는 아니다.)

[0102] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0103] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점

도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

- [0104] 상기 고체 전해질은 예를 들어 보론 산화물, 리튬 옥시나이트라이드 등일 수 있다. 상기 고체 전해질은 예를 들어 스퍼터링법에 의해 상기 음극상에 형성될 수 있다.
- [0105] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 도 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.
- [0106] 다른 일 구현예에 있어서, 상기 세퍼레이터로, 예를 들어, 바인더, 충전제 및 용매를 포함하는 세퍼레이터 형성용 조성물을 상기 음극 또는 상기 양극 활물질 층에 직접 코팅하고 건조하여 형성하여 사용할 수도 있다.
- [0107] 상기 충전제는 예를 들어 유리 섬유일 수 있다.
- [0108] 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, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0109] 상기 리튬 이차 전지는 노트북, 스마트폰, 전기 차량(electric vehicle), 발전소 전력저장시스템 등에 사용될 수 있다.
- [0110] 도 1에 본 발명의 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타내었다. 도 1에 나타낸 것과 같이 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.
- [0111] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0112] (실시예 1)
- [0113] TiO_2 및 Li_2CO_3 를 5 : 4.05 몰 비율로 혼합하고, 이를 볼밀링하여 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 400℃에서 12시간 동안 1차 열처리하고, 얻어진 1차 열처리 생성물을 750℃에서 2차 열처리하여 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극 활물질을 제조하였다.
- [0114] 제조된 음극 활물질의 라만 스펙트럼을 파장이 514nm인 레이저 광원을 이용하여 라만 스펙트럼 측정기인 JASCO, NRS-100으로 측정하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다. 측정된 라만 스펙트럼에서 F2g 피크($430cm^{-1}$, 하프 옥타헤드랄 사이트)에 위치하는 리튬 이온으로부터 유래된 피크)에 대한 F2u 피크($230cm^{-1}$, 테트라헤드랄 사이트)에 위치하는 리튬 이온으로부터 유래된 피크)의 라만 스펙트럼 강도비($I(F2u)/(F2g)$), R을 계산하여, 하기 표 1에 나타내었다.
- [0115] 상기 제조된 음극 활물질 89중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 6중량% 및 카본 블랙 도전제 5 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매에서 혼합하여 음극 활물질 조성물을 제조하고, 이 음극 활물질 조성물을 Cu 전류 집전체에 도포, 건조 및 압연하는 통상의 공정으로 음극을 제조하였다. 제조된 음극의 라만 스펙트럼을, 음극 활물질 측정과 동일한 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0116] $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 양극 활물질 85 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 6 중량%, 카본 블랙 도전제 4 중량% 및 활성탄 도전제 5 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매에서 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조하고, 이 양극 활물질 조성물을 Al 전류 집전체에 도포, 건조 및 압연하는 통상의 공정으로 양극을 제조하였다.
- [0117] 상기 양극, 음극 및 전해액을 이용하여 50mAh급 파우치 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M $LiPF_6$ 가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸카보네이트의 혼합용매(50 : 50 부피비)를 사용하였다.
- [0118] (실시예 2)
- [0119] 1차 열처리 공정을 9시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조

하였다. 제조된 음극 활물질의 라만 스펙트럼을 실시예 1과 동일하게 측정하고, 그 결과로부터 얻어진 R을 하기 표 1에 나타내었다.

- [0120] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 또한 제조된 음극의 라만 스펙트럼을, 음극 활물질 측정과 동일한 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0121] (실시예 3)
- [0122] 1차 열처리 공정을 3시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질의 라만 스펙트럼을 실시예 1과 동일하게 측정하고, 그 결과로부터 얻어진 R을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0123] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 또한 제조된 음극의 라만 스펙트럼을, 음극 활물질 측정과 동일한 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0124] (실시예 4)
- [0125] 1차 열처리 공정을 6시간 동안 실시한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질의 라만 스펙트럼을 실시예 1과 동일하게 측정하고, 그 결과로부터 얻어진 R을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0126] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 또한 제조된 음극의 라만 스펙트럼을, 음극 활물질 측정과 동일한 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0127] (실시예 5)
- [0128] $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 양극 활물질 85 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 6 중량%, 카본 블랙 도전제 9 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매에서 혼합하여 양극 활물질 조성물을 제조하고, 이 양극 활물질 조성물을 AI 전류 집전체에 도포, 건조 및 압연하는 통상의 공정으로 양극을 제조하였다.
- [0129] 상기 양극, 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 전해액을 이용하여 50mAh급 파우치 전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는 1M LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸카보네이트의 혼합용매(50 : 50 부피비)를 사용하였다.
- [0130] (비교예 1)
- [0131] TiO_2 및 Li_2CO_3 를 5 : 4.05 몰 비율로 혼합하고, 이를 볼밀링하여 혼합물을 제조하였다. 이 혼합물을 750°C에서 열처리하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극 활물질을 제조하였다. 제조된 음극 활물질의 라만 스펙트럼을 실시예 1과 동일하게 측정하고, 그 결과로부터 얻어진 R을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0132] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 또한 제조된 음극의 라만 스펙트럼을, 음극 활물질 측정과 동일한 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0133] (비교예 2)
- [0134] $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 4 : 5 몰 비율로 에탄올 용매에서 혼합하였다. 이 혼합물에 2mol/L LiOH 를 적가(droplet)하고, 얻어진 혼합물을 30분간 교반한 후, 오토클레이브에서 180°C로 24시간 반응시켰다. 얻어진 반응 생성물을 700°C에서 하소하여 음극 활물질을 제조하였다.
- [0135] 제조된 음극 활물질의 라만 스펙트럼을 실시예 1과 동일하게 측정하고, 그 결과로부터 얻어진 R을 하기 표 1에 나타내었다.
- [0136] 상기 제조된 음극 활물질을 이용하여 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 또한 제조된 음극의 라만 스펙트럼을, 음극 활물질 측정과 동일한 방법으로 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0137] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조된 리튬 이차 전지를 1C로 1회 충방전을 실시한 후, 50C로 1회 충방전을 실시하여, 1C 충전 용량에 대한 50C 충전 용량비(%)를 계산하여 하기 표 1 및 도 3에 각각 나타내었다.

표 1

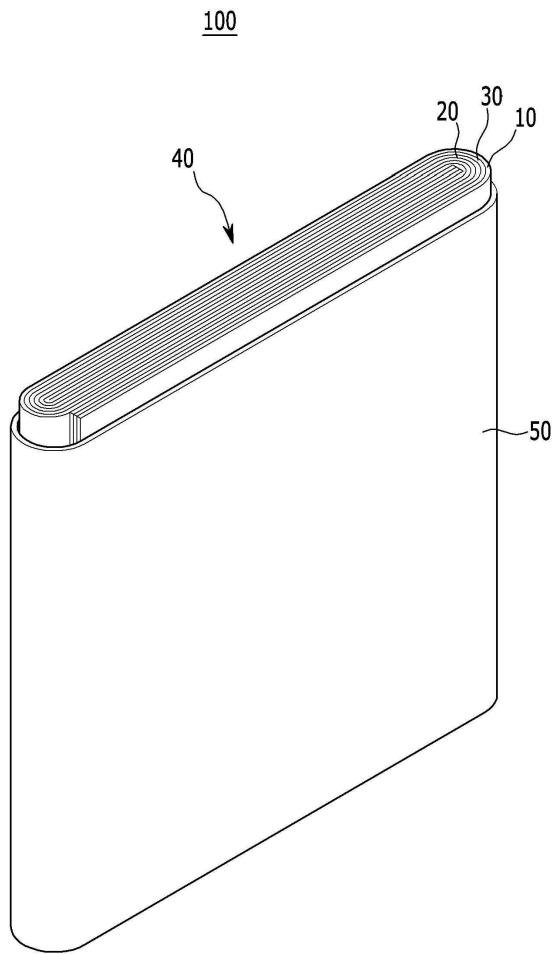
	R (활물질)	R(극판)	고율 충전 특성(%, 50C/1C)
실시예 1	0.7450	0.738	82
실시예 2	0.7201	0.7211	80
실시예 3	0.7010	0.7009	79
실시예 4	0.7053	0.7066	80
실시예 5	0.7450	0.738	80.8
비교예 1	0.6771	0.6734	58
비교예 2	0.6911	0.6904	77

[0139] 상기 표 1 및 도 3에 나타난 것과 같이, R이 0.7 이상인 실시예 1 내지 5의 음극 활물질을 이용한 전지의 고율 충전 특성이 R이 0.7 미만인 비교예 1 및 2보다 우수함을 알 수 있다.

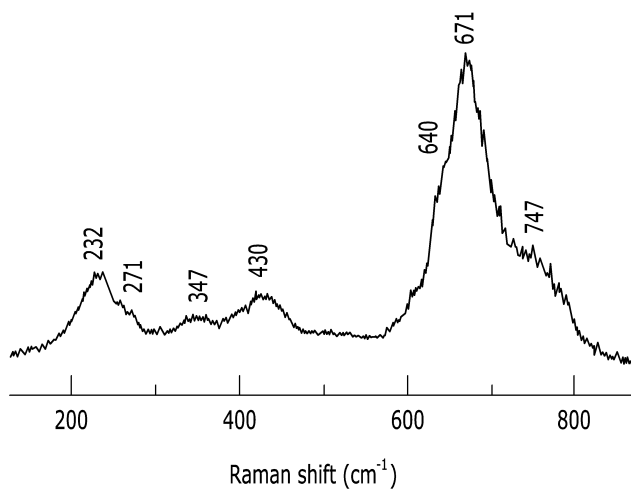
[0140] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

