



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월06일
(11) 등록번호 10-2703000
(24) 등록일자 2024년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2022.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7027029
(22) 출원일자(국제) 2022년04월01일
심사청구일자 2023년08월08일
(85) 번역문제출일자 2023년08월08일
(65) 공개번호 10-2023-0143143
(43) 공개일자 2023년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2022/084874
(87) 국제공개번호 WO 2023/184503
국제공개일자 2023년10월05일
(56) 선행기술조사문헌
CN114256448 A*
KR1020150135278 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
컨템포러리 엠퍼렉스 테크놀로지 씨오., 리미티드
중국, 후지양 프로빈스, 닝더 시티, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
(72) 발명자
장 리메이
중국, 352100 후지양, 닝더 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
천 페이페이
중국, 352100 후지양, 닝더 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
리우 지아오
중국, 352100 후지양, 닝더 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
(74) 대리인
이정현

전체 청구항 수 : 총 14 항

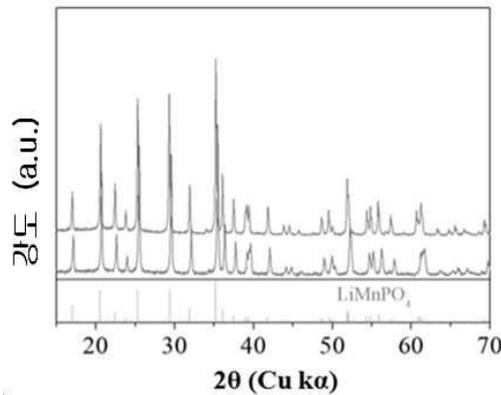
심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 2차전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기장치

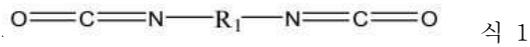
(57) 요약

본 발명은 2차전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기장치를 제공한다. 2차전지는 양극 탭 및 비수성 전해액을 포함하며, 양극활성소재는 코어와 상기 코어를 피복하는 셸을 포함하며, 코어는 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$ 를 포함하며, 셸은 코어를 피복하는 제1 코팅층 및 상기 제1 코팅층을 피복하는 제2 코팅층을 포함하며, 제1 코팅층은 피로인산 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



염 MP_2O_7 및 인산염 XPO_4 를 포함하며, 제2 코팅층은 탄소를 포함하며; 비수성 전해액은 제1 리튬염과 제1 첨가제를 포함하며, 제1 리튬염은 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$ 으로 이루어진 그룹으로부터 하나 또는 그 이상을 선택하여 구성되며, m, n은 자연수를 나타내며; 제1 첨가제는 식 1로 표시되는 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함한다. 본 발명은 리튬인산망간 2차전지의 배율 성능, 사이클 성능 및 고온 안정성을 향상시킨다.



(52) CPC특허분류

- H01M 10/0567* (2013.01)
 - H01M 10/0568* (2013.01)
 - H01M 10/0569* (2013.01)
 - H01M 4/136* (2013.01)
 - H01M 4/5825* (2013.01)
 - H01M 2004/028* (2013.01)
 - H01M 2220/10* (2013.01)
 - H01M 2220/20* (2013.01)
 - H01M 2220/30* (2013.01)
-

명세서

청구범위

청구항 1

2차전지에 있어서,

양극 탭 및 비수성 전해액을 포함하며,

상기 양극 탭은 양극활성소재를 포함하며, 상기 양극활성소재는 코어와 상기 코어를 피복하는 셸을 포함하며,

상기 코어는 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_zP_{1-z}R_zO_4$ 를 포함하며, $x=-0.100\sim 0.100$, $y=0.001\sim 0.500$, $z=0.001\sim 0.100$ 이며, 상기 A는 Zn, Al, Na, K, Mg, Mo, W, Ti, V, Zr, Fe, Ni, Co, Ga, Sn, Sb, Nb 및 Ge로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며, 상기 R은 B, Si, N 및 S로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상일 수 있으며;

상기 셸은 상기 코어를 피복하는 제1 코팅층 및 상기 제1 코팅층을 피복하는 제2 코팅층을 포함하며,

상기 제1 코팅층은 피로인산염 MP_2O_7 및 인산염 XPO_4 를 포함하며, 상기 M 및 X는 각각 독립적으로 Li, Fe, Ni, Mg, Co, Cu, Zn, Ti, Ag, Zr, Nb 및 Al로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며,

상기 제2 코팅층은 탄소를 포함하며;

상기 비수성 전해액은 제1 리튬염 및 제1 첨가제를 포함하며,

상기 제1 리튬염은 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$ 으로 이루어진 그룹으로부터 하나 또는 그 이상을 선택하여 구성되며, m, n은 자연수를 나타내며;

상기 제1 첨가제는 식 1로 표시되는 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하며,



R_1 은 하나 또는 그 이상의 R_a 로 치환되거나 치환되지 않은 C2~C10 알킬렌, C2~C10 헤테로알킬렌, C6~C18 알릴렌, C2~C18 헤테로알릴렌, C3~C18 알킬리클릭, C3~C18 헤테로알킬리클릭 중 어느 하나를 나타내며,

R_a 는 할로젠 원자, -CN, -NCO, -OH, -COOH, -SOOH, -COOR_b, C2~C10 알킬기, C2~C10 알케닐기, C2~C10 알키닐기, C2~C10 옥사알킬기 중 하나 또는 그 이상을 포함하며, R_b 는 C1~C10 알킬기에서 어느 하나로부터 선택되며,

상기 제1 코팅층의 인산염의 결정면 간격은 0.345~0.358nm이고, 결정 방향(111)의 협각은 24.25° ~26.45° 이며;

상기 제1 코팅층의 피로인산염의 결정면 간격은 0.293~0.326nm이고, 결정 방향(111)의 협각은 26.41° ~32.57° 인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

R_1 은 하나 또는 그 이상의 R_a 로 치환되거나 치환되지 않은 C2~C10 알킬렌, C2~C10 옥시알킬렌, C2~C10 아자알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 사이클로부틸렌, 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 비페닐렌, 메틸렌디페닐렌 중 어느 하나를 나타내며,

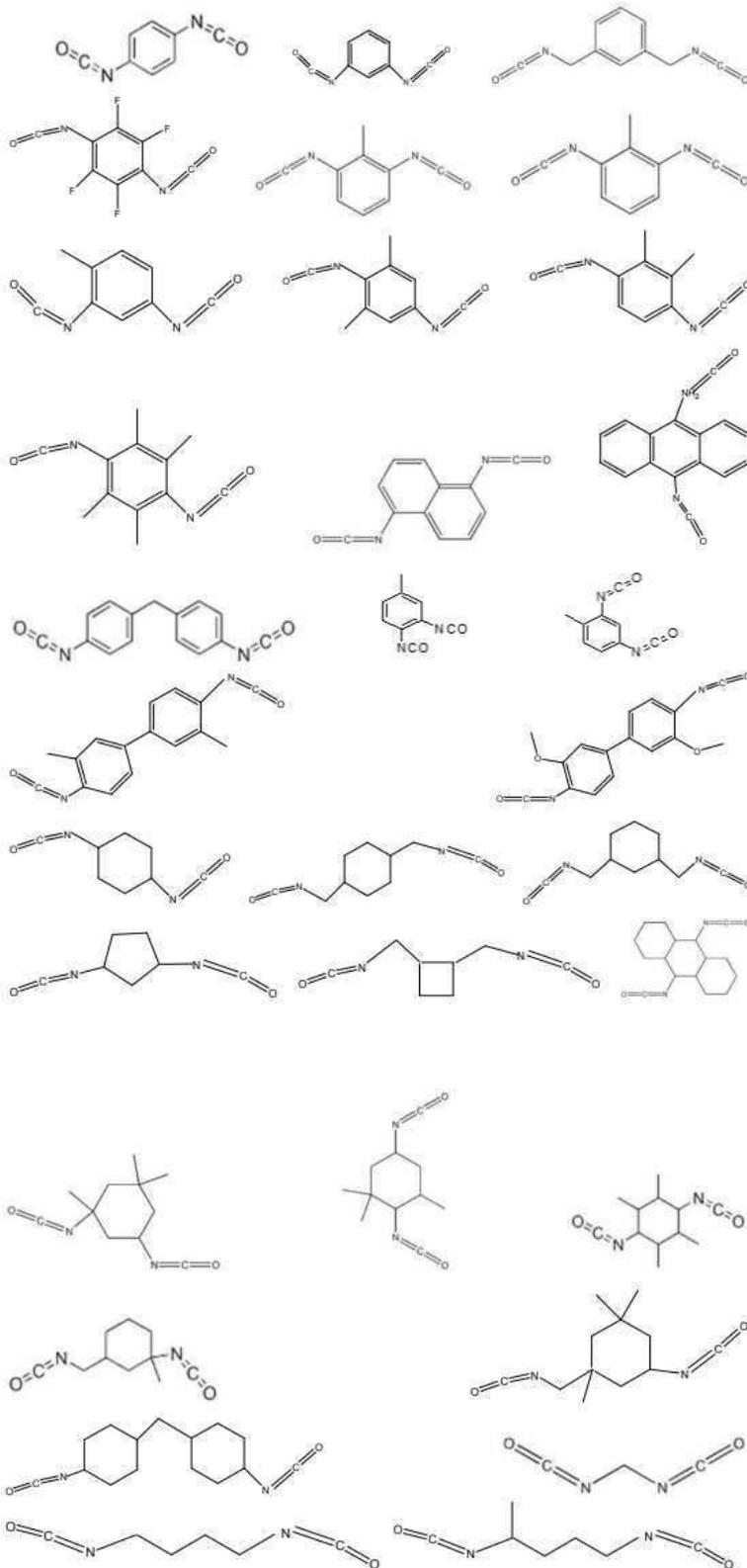
상기 R_a 는 할로젠 원자, -CN, C2~C3 알킬기로부터 선택되는 하나 또는 그 이상을 포함하며;

상기 식 1로 표시되는 상기 화합물의 상기 R_a 의 수는 0, 1, 2, 3 또는 4개인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 첨가제는 다음과 같은 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지.



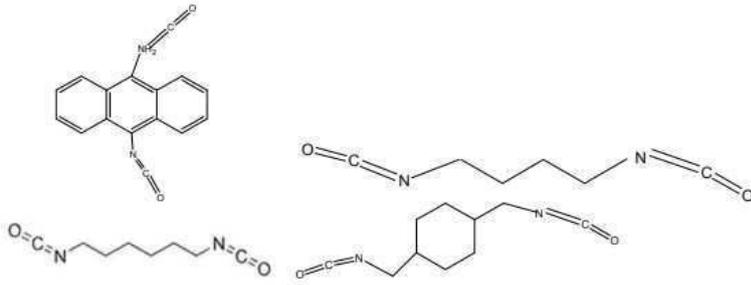
청구항 4

제1항에 있어서,

m와 n은 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내며;

상기 제1 리튬염은 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 중 어느 하나에서 선택되며, 상기 제1 첨

가제는 다음과 같은 화합물 중 어느 하나에서 선택되는 것을 특징으로 하는 2차전지.



청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 비수성 전해액의 총 중량을 기준으로,
 상기 제1 리튬염의 함량은 W1 중량%이며, W1의 범위는 0.1~48이며;
 상기 제1 첨가제의 함량은 W2 중량%이며, W2의 범위는 0.01~20이며,
 W2/W1을 M로 정의하며, M의 범위는 0.001~3인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
 상기 비수성 전해액에는 제2 리튬염을 더 포함하며, 상기 제2 리튬염은 디플루오로인산리튬, 디플루오로디옥살산인산리튬, 디플루오로옥살산붕산리튬, 디옥살산붕산리튬, LiPF₆, LiBF₄로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 또는 그 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 비수성 전해액의 총 중량을 기준으로, 상기 제2 리튬염의 함량은 W3 중량%이며, W3의 범위는 0.01~20이며,
 (W2+W3)/W1은 N으로 정의되며, N의 범위는 0.01~5인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,
 상기 비수성 전해액은 제2 첨가제를 더 포함하며, 상기 제2 첨가제는 불포화 결합을 포함하는 환상 카보네이트 화합물, 할로젠 치환 포화 환상 카보네이트 화합물, 황산에스테르 화합물, 아황산에스테르 화합물, 술폰산 락톤 화합물, 디술폰산 화합물, 니트릴 화합물, 방향족 화합물, 이소시아네이트 화합물, 포스파젠 화합물, 환상 산무수물 화합물, 아인산에스테르 화합물, 인산에스테르 화합물, 붕산에스테르 화합물로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 9

제1항에 있어서,
 상기 비수성 전해액은 유기용매를 더 포함하며,
 상기 유기용매는 환상카보네이트 화합물, 쉐상카보네이트 화합물, 카르복실산에스테르 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 코어의 중량을 기준으로, 상기 제1 코팅층의 코팅량은 C1 중량%이고, C1은 0보다 크되 7 이하이며,
 상기 코어의 중량을 기준으로, 상기 제2 코팅층의 코팅량은 C2 중량%이고, C2는 0보다 크되 6 이하인 것을 특징
 으로 하는 2차전지.

청구항 11

제5항에 있어서,
 상기 코어의 중량을 기준으로, 상기 제1 코팅층의 코팅량은 C1 중량%이고, C1은 0보다 크되 7 이하이며,
 상기 코어의 중량을 기준으로, 상기 제2 코팅층의 코팅량은 C2 중량%이고, C2는 0보다 크되 6 이하이며,
 (W1+W2)/(C1+C2)의 비율을 Q로 정의하고, Q는 0.1~10인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 제1 코팅층의 피로인산염과 인산염의 중량비는 1:3~ 3:1인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항에 있어서,
 상기 코어에서, y와 1-y의 비율은 1:10~10:1인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 15

제1항에 있어서,
 상기 코어에서, z와 1-z의 비율은 1:9~1:999인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 16

◆청구항 16은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

2차전지에 있어서,

양극 탭 및 비수성 전해액을 포함하며,

상기 양극 탭은 양극활성소재를 포함하며, 상기 양극활성소재는 코어와 상기 코어를 피복하는 셸을 포함하며,

상기 코어는 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$ 를 포함하며, $x=-0.100\sim 0.100$, $y=0.001\sim 0.500$, $z=0.001\sim 0.100$ 이며, 상기 A는 Zn, Al, Na, K, Mg, Mo, W, Ti, V, Zr, Fe, Ni, Co, Ga, Sn, Sb, Nb 및 Ge로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며, 상기 R은 B, Si, N 및 S로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상일 수 있으며;

상기 셸은 상기 코어를 피복하는 제1 코팅층 및 상기 제1 코팅층을 피복하는 제2 코팅층을 포함하며,

상기 제1 코팅층은 피로인산염 MP_2O_7 및 인산염 XPO_4 를 포함하며, 상기 M 및 X는 각각 독립적으로 Li, Fe, Ni, Mg, Co, Cu, Zn, Ti, Ag, Zr, Nb 및 Al로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며,

상기 제2 코팅층은 탄소를 포함하며;

상기 비수성 전해액은 제1 리튬염 및 제1 첨가제를 포함하며,

상기 제1 리튬염은 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$ 으로 이루어진 그룹으로부터 하나 또는 그 이상을 선택하여 구성되며, m, n은 자연수를 나타내며;

상기 제1 첨가제는 식 1로 표시되는 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하며,



R1은 하나 또는 그 이상의 R_a로 치환되거나 치환되지 않은 C2~C10 알킬렌, C2~C10 헤테로알킬렌, C6~C18 알릴렌, C2~C18 헤테로알릴렌, C3~C18 알킬리클릭, C3~C18 헤테로알킬리클릭 중 어느 하나를 나타내며,

R_a는 할로겐 원자, -CN, -NCO, -OH, -COOH, -SOOH, -COOR_b, C2~C10 알킬기, C2~C10 알케닐기, C2~C10 알키닐기, C2~C10 옥사알킬기 중 하나 또는 그 이상을 포함하며, R_b는 C1~C10 알킬기에서 어느 하나로부터 선택되며,

상기 피로인산염 및 인산염의 결정도는 각각 독립적으로 10%~100%인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 17

◆청구항 17은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항 또는 제16항에 있어서,

상기 A는 Fe, Ti, V, Ni, Co 및 Mg에서 선택되는 적어도 2종 원소인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 18

◆청구항 18은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

2차전지에 있어서,

양극 탭 및 비수성 전해액을 포함하며,

상기 양극 탭은 양극활성소재를 포함하며, 상기 양극활성소재는 코어와 상기 코어를 피복하는 셸을 포함하며,

상기 코어는 Li_{1+x}Mn_{1-y}A_zP_{1-z}R_zO₄를 포함하며, x=-0.100~0.100, y=0.001~0.500, z=0.001~0.100이며, 상기 A는 Zn, Al, Na, K, Mg, Mo, W, Ti, V, Zr, Fe, Ni, Co, Ga, Sn, Sb, Nb 및 Ge로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며, 상기 R은 B, Si, N 및 S로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상일 수 있으며;

상기 셸은 상기 코어를 피복하는 제1 코팅층 및 상기 제1 코팅층을 피복하는 제2 코팅층을 포함하며,

상기 제1 코팅층은 피로인산염 MP₂O₇ 및 인산염 XPO₄를 포함하며, 상기 M 및 X는 각각 독립적으로 Li, Fe, Ni, Mg, Co, Cu, Zn, Ti, Ag, Zr, Nb 및 Al로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며,

상기 제2 코팅층은 탄소를 포함하며;

상기 비수성 전해액은 제1 리튬염 및 제1 첨가제를 포함하며,

상기 제1 리튬염은 LiN(C_mF_{2m+1}SO₂)(C_nF_{2n+1}SO₂), Li(FSO₂)₂N으로 이루어진 그룹으로부터 하나 또는 그 이상을 선택하여 구성되며, m, n은 자연수를 나타내며;

상기 제1 첨가제는 식 1로 표시되는 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하며,



R1은 하나 또는 그 이상의 R_a로 치환되거나 치환되지 않은 C2~C10 알킬렌, C2~C10 헤테로알킬렌, C6~C18 알릴렌, C2~C18 헤테로알릴렌, C3~C18 알킬리클릭, C3~C18 헤테로알킬리클릭 중 어느 하나를 나타내며,

R_a는 할로겐 원자, -CN, -NCO, -OH, -COOH, -SOOH, -COOR_b, C2~C10 알킬기, C2~C10 알케닐기, C2~C10 알키닐기, C2~C10 옥사알킬기 중 하나 또는 그 이상을 포함하며, R_b는 C1~C10 알킬기에서 어느 하나로부터 선택되며,

상기 양극활성소재의 Li/Mn 반격자 결합 농도는 4% 이하인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

◆청구항 21은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

제1항, 제16항 또는 제18항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 양극활성소재는 3톤 여건에서 압축밀도가 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상인 것을 특징으로 하는 2차전지.

청구항 22

◆청구항 22은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

배터리 모듈에 있어서,

제1항, 제16항 또는 제18항 중 어느 한 항에 따른 2차전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 모듈.

청구항 23

◆청구항 23은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

배터리 팩에 있어서,

제22항에 따른 배터리 모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 팩.

청구항 24

◆청구항 24은(는) 설정등록료 납부시 포기되었습니다.◆

전기장치에 있어서,

제23항에 따른 배터리 팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬전지 기술분야에 관한 것으로, 특히 2차전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 리튬이온배터리의 응용범위가 갈수록 넓어짐에 따라 리튬이온배터리는 수력, 화력, 풍력, 태양광발전소 등의 에너지저장 전원시스템, 및 전동공구, 전기자전거, 전기오토바이, 전기자동차, 군사장비, 항공우주 등 다양한 분야에 널리 사용되고 있다. 리튬이온배터리의 대폭적인 발전으로, 에너지 밀도, 사이클 성능 및 안전 성능에 대한 요구사항도 날로 높아지고 있다.

[0003] 리튬인산망간 양극활성소재는 다른 양극활성소재에 비해 안전성과 사이클 수명이 높지만 배율 성능이 좋지 않다는 단점이 있으며, 현재, 일반적으로 코팅 또는 도핑 등의 수단을 통해 이와 같은 문제를 해결하고 있다. 단, 리튬인산망간 양극활성소재의 배율 성능, 사이클 성능 및 고온 안정성 등을 진일보로 향상시킬 수 있음이 기대된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기 과제에 비추어 진행된 것으로, 리튬인산망간 2차전지의 배율 성능 및 사이클 성능이 떨어지는 문제를 해결하기 위한 2차전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 첫번째 측면에서, 양극 탭 및 비수성 전해액을 포함하는 2차전지를 제

공하며, 이 중, 양극활성소재는 코어와 해당 코어를 피복하는 셸을 포함하며, 코어는 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_zP_{1-z}R_2O_4$ 를 포함하며, 이 중, $x=-0.100\sim 0.100$, $y=0.001\sim 0.500$, $z=0.001\sim 0.100$ 이며, A는 Zn, Al, Na, K, Mg, Mo, W, Ti, V, Zr, Fe, Ni, Co, Ga, Sn, Sb, Nb 및 Ge로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며, 선택적으로 Fe, Ti, V, Ni, Co 및 Mg로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상일 수 있으며, R은 B, Si, N 및 S로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상일 수 있으며; 셸은 코어를 피복하는 제1 코팅층 및 상기 제1 코팅층을 피복하는 제2 코팅층을 포함하며, 이 중, 제1 코팅층은 피로인산염 MP_2O_7 및 인산염 XPO_4 를 포함하며, 이 중, M 및 X는 각각 독립적으로 Li, Fe, Ni, Mg, Co, Cu, Zn, Ti, Ag, Zr, Nb 및 Al로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며, 제2 코팅층은 탄소를 포함한다.

[0006] 비수성 전해액은 제1 리튬염과 제1 첨가제를 포함하며, 선택적으로, 제1 리튬염은 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$ 으로 이루어진 그룹으로부터 하나 또는 그 이상을 선택하여 구성되며, m, n은 자연수를 나타내며;

[0007] 제1 첨가제는 식 1로 표시되는 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하며,



[0009] R₁은 하나 또는 그 이상의 R_a로 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₁₀ 알킬렌, C₂-C₁₀ 헤테로알킬렌, C₆-C₁₈ 알릴렌, C₂-C₁₈ 헤테로알릴렌, C₃-C₁₈ 알킬리클릭, C₃-C₁₈ 헤테로알킬리클릭 중 어느 하나를 나타내며,

[0010] R_a는 할로겐 원자, -CN, -NCO, -OH, -COOH, -SOOH, -COOR_b, C₂-C₁₀ 알킬기, C₂-C₁₀ 알케닐기, C₂-C₁₀ 알키닐기, C₂-C₁₀ 옥사알킬기 중 하나 또는 그 이상을 포함하며, R_b는 C₁-C₁₀ 알킬기에서 어느 하나를 선택한다.

[0011] 달리 명시되지 않는 한, 상기 화학식에서 A가 2종 이상의 원소로 구성될 때, 상기 y값 범위에 대한 한정은 A로서의 각 원소의 화학량수에 대한 한정뿐만 아니라 A로서의 각 원소의 화학량수의 합에 대한 한정이기도 하다. 예를 들어, A가 2종 이상의 원소 A₁, A₂...A_n인 경우, A₁, A₂...A_n 각각의 화학량수 y₁, y₂...y_n은 각각 본 발명이 한정하는 y의 값 범위 내에 있어야 하며, y₁, y₂...y_n의 합도 해당 값 범위 내에 있어야 한다. 유사하게, R가 2종 이상의 원소인 경우, 본 발명의 R의 화학량수 값 범위에 대한 한정도 위와 같은 의미를 갖는다.

[0012] 본 발명의 리튬인산망간 양극활성소재는 2중층 코팅층 코어-셸 구조를 가지며, 이 중, 코어에는 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_zP_{1-z}R_2O_4$ 가 포함된다. 상기 코어는 리튬인산망간의 망간 위치에 도핑된 원소 A를 통해 리튬 탈리 과정에서 리튬인산망간의 격자 변화율을 감소시키고, 리튬인산망간 양극재의 구조적 안정성을 향상시켜, 망간 용출을 대폭 감소시키고, 입자 표면의 산소 활성을 감소시킨다. 인 위치에 도핑된 원소 R은 Mn-O 결합 길이 변화의 난이도를 개변하여 리튬 이온의 이동 장벽을 낮추어 리튬 이온 이동을 촉진하며 2차전지의 배율 성능을 향상시키는 데 도움된다.

[0013] 본 발명의 양극활성소재의 제1 코팅층에는 피로인산염 및 인산염이 포괄된다. 피로인산염에서 전이금속의 이동 장벽(>1eV)이 높기 때문에 전이금속의 용출을 효과적으로 억제할 수 있다. 인산염은 리튬 이온을 전도하는 능력이 우수하고 표면의 헤테로리튬 함량을 효과적으로 줄일 수 있다. 또한, 제2 코팅층은 탄소 함유층이기 때문에 $LiMnPO_4$ 의 전도성 및 탈용매화 능력을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 또한, 제2 코팅층의 “장벽” 효과로 망간 이온이 전해액으로 이동하는 것을 진일보로 저해하고, 전해액이 활성소재에 대한 부식을 감소시킬 수 있다.

[0014] 따라서, 본 발명은 리튬인산망간에 대한 특정 원소 도핑 및 표면 코팅으로 리튬 탈리 과정에서 망간 이온이 용출되는 것을 효과적으로 억제함과 동시에 리튬 이온의 이동을 촉진하여 배터리의 배율 성능을 향상시키고 2차전지의 사이클 성능과 고온성능을 향상시킬 수 있다.

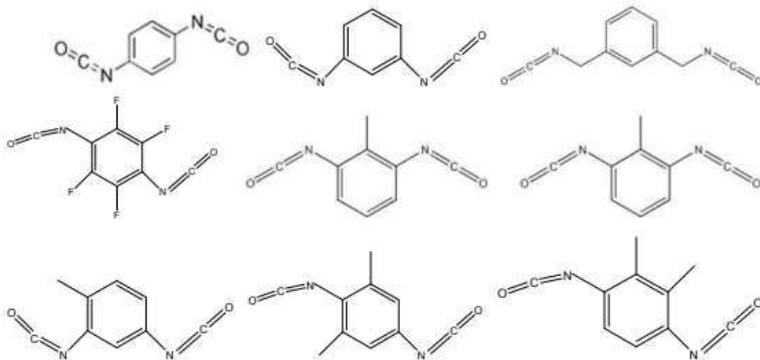
[0015] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명은 $LiMnPO_4$ 도핑 전후의 XRD 스펙트럼에 대한 비교를 통해, 본 발명의 양극활성소재와 $LiMnPO_4$ 도핑 전 주요 특성 피크의 위치가 기본적으로 일치함을 알 수 있으며, 이를 통해 도핑된 리튬인산망간 양극활성소재에 불순물상이 없으며, 2차전지 성능의 개선이 주로 불순물상이 아닌 원소의 도핑으로 인한 것임을 알 수 있다. 본 발명은 화합물 $LiMnPO_4$ 의 Mn 위치와 P 위치에 특정 원소를 동시에 특정 양으로 도핑하고 화합물 표면에 2중층으로 피복하여 양극활성소재를 얻음으로써, 전이금속의 용출을 대폭 감소시키고, 입자 표면의 산소 활성을 감소시키며, 리튬 이온의 이동을 촉진하고, 재료의 전도성 및 탈용매화 성능을 향상시키며, 배터리의 배율 성능을 개선하고, 2차전지의 사이클 성능과 고온 성능을 향상시킴과 동시에 전해액에 의한 활성

소재의 부식을 감소시킬 수 있다.

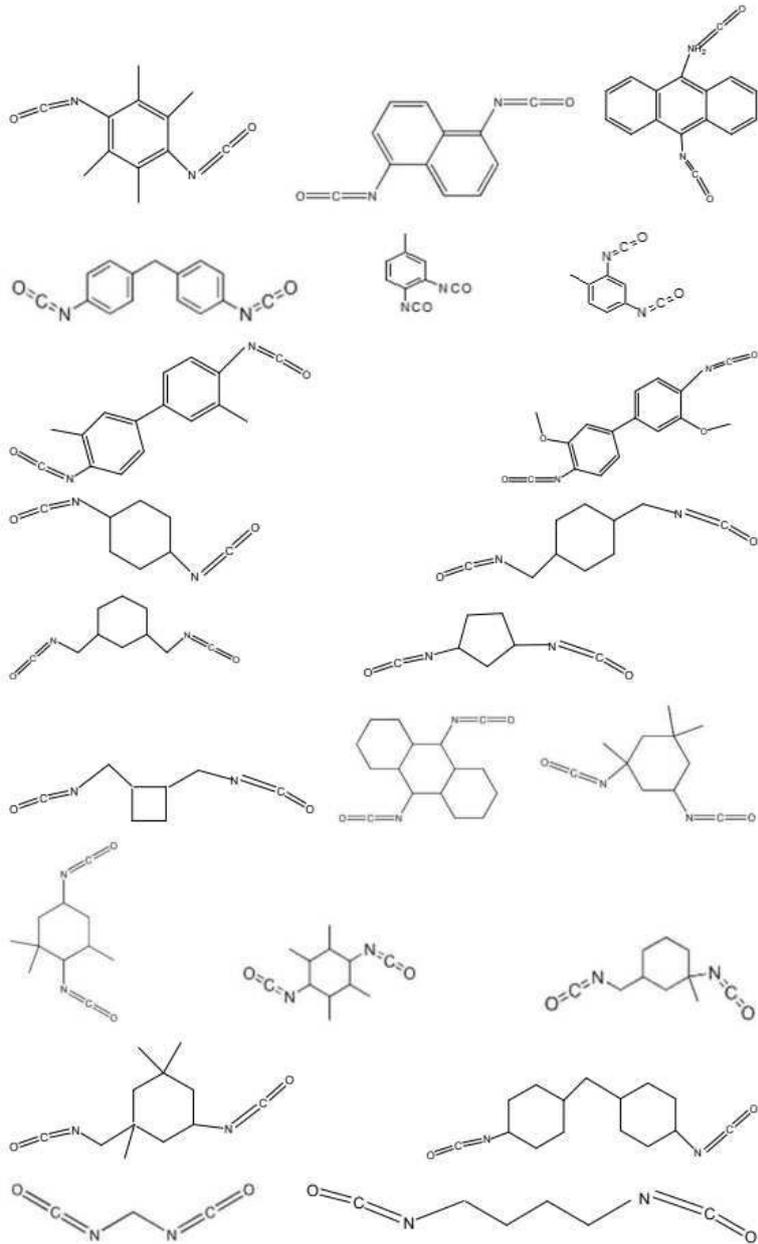
[0016] 동시에, 비수성 전해액은 제1 리튬염을 주 리튬염으로 하여 우수한 열안정성과 가수분해능으로 인해 전해액의 산도를 효과적으로 낮추고 망간이온의 용출을 감소시키며 고온 사이클과 저장성능을 개선할 수 있으며; 비수성 전해액에 식 1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물을 도입하면, 배터리 중의 미량수와 반응하여 -NHCOOH를 생성하여, 미량수와 비수성 전해액의 작용으로 HF를 생성하는 것을 방지하고, 전해액의 산도를 진일보로 낮추고, 망간이온의 용출을 감소시켜, 고온 사이클과 저장성능을 진일보로 개선할 수 있다. 또한, 식 1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물은 음극에서 균일한 SEI 막을 형성하여, 용출된 Mn이 음극에서 환원되는 것을 감소시키고, 진일보로 고온 사이클 및 저장 성능을 향상시킨다.

[0017] 일부 실시방식에서, 상기 R₁은 하나 또는 그 이상의 R_a로 치환되거나 치환되지 않은 C₂~C₁₀ 알킬렌, C₂~C₁₀ 옥시알킬렌, C₂~C₁₀ 아자알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 사이클로부틸렌, 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 비페닐렌, 메틸렌디페닐렌 중 어느 하나를 나타내며, 선택적으로, R₁은 하나 또는 그 이상의 R_a로 치환되거나 치환되지 않은 C₂~C₆ 알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 비페닐렌, 메틸렌디페닐렌 중 어느 하나를 나타내며; 및/또는 R_a는 할로젠 원자, -CN, C₂~C₃ 알킬기로부터 선택되는 하나 또는 그 이상을 포함하며; 및/또는, 식 1로 표시되는 화합물의 R_a의 수는 0, 1, 2, 3 또는 4개이다.

[0018] 선택적으로, 상기 제1 첨가제는 다음과 같은 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함한다.



[0019]



[0020]

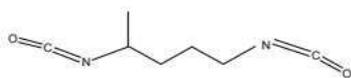
[0021]

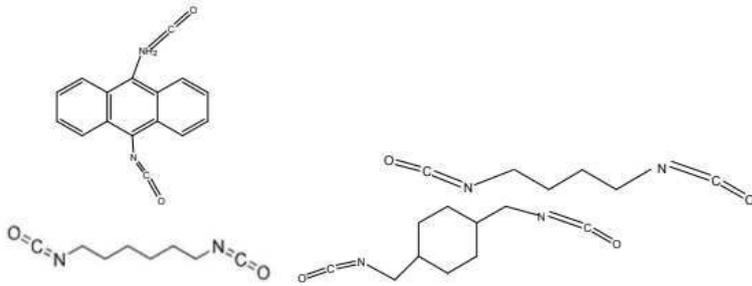
[0022]

상기 제1 리튬염 중의 $\text{LiN}(\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2)(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)$ 은 종래 기술에서 어느 상응한 특정 물질 중에서 선택될 수 있으며, 일부 실시방식에서, m와 n은 각각 독립적으로 0, 1, 2, 3 또는 4을 나타내어, 보다 우수한 열 안정성을 제공할 수 있다.

[0023]

본 발명의 일부 실시방식에서, 제1 리튬염이 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 중 어느 하나에서 선택되는 경우, 제1 첨가제는 다음과 같은 화합물 중 어느 하나에서 선택된다:





[0024] 이 경우, 양자의 장점은 충분히 발휘되고 전해액의 산도와 망간 이온 용출이 현저히 감소되며, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능이 현저하게 개선된다.

[0025] 일부 실시방식에서, 제1 리튬염의 함량은 비수성 전해액의 총 중량을 기준으로 W1 중량%이고, W1은 0.1~48(예를 들어 1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10, 12, 14, 15, 16, 18, 20, 22, 25, 28, 30, 40, 45 또는 48)이며, 선택적으로 5~20일 수 있다. 이를 통해 높은 작동 전압에서의 제1 리튬염에 의한 알루미늄박의 부식 문제를 완화한다.

[0026] 일부 실시방식에서, 제1 첨가제의 함량은 W2 중량%이고, W2는 0.01~20(예를 들어 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 12, 15, 18 또는 20)이며, 선택적으로 0.1~10 또는 0.3~5이며, 전해액 내 제1 첨가제의 질량 비율이 상기 범위내에 들 경우, 전해액의 산도를 낮추고, 망간 이온의 용출을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 음극 저항의 악화를 피할 수 있어, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능을 향상시킬 수 있으며, 동시에 리튬 이온 배터리의 용량 발휘와 배율 성능에 영향 주지 않는다.

[0027] 일부 실시방식에서, 위의 W2/W1은 M으로 정의되며, M은 0.001~3(예: 0.001, 0.002, 0.005, 0.007, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1, 2 또는 3)이며, 선택적으로 0.005~0.5일 수 있다. 만약 W2/W1이 위의 범위 내에 있으면, 양측 모두는 더 나은 시너지 효과를 달성하여, 시스템의 낮은 산도, 망간 이온의 용출 감소, 리튬 이온의 우수한 고온 사이클 및 저장 성능을 보장할 수 있다.

[0028] 망간 이온의 용출은 제1 리튬염 함량에 대한 제어를 기반으로, 일부 실시방식에서는 제2 리튬염을 첨가하여 비수성 전해액 중의 리튬염을 보충할 수 있으며, 즉, 비수성 전해액에는 제2 리튬염을 더 포함하며, 제2 리튬염은 디플루오로인산리튬, 디플루오로디옥살산인산리튬, 디플루오로옥살산붕산리튬, 디옥살산붕산리튬, LiPF₆, LiBF₄ 중 하나 또는 그 이상을 더 포함한다. 비수성 전해액에 상기 제2 리튬염을 리튬염형 첨가제로 첨가하면, 알루미늄박 표면에서 우선적으로 분해하며, 분해산물과 알루미늄 이온의 결합에 의해 생성된 불용성 또는 난용성 침전물이 알루미늄박 표면에 부착되어 부동태막층을 형성하여 알루미늄박과 전해액 사이의 직접적인 접촉을 방지하여 알루미늄박을 보호하며, 진일보로 제1 리튬염과 협력하여 고온 사이클 및 저장 성능을 개선한다.

[0029] 일부 실시방식에서, 제2 리튬염의 함량은 비수성 전해액의 총 중량을 기준으로 W3 중량%이며, W3의 범위는 0.01~20이며, 선택적으로 0.1~5 또는 0.3~5일 수 있다. 만약 전해액에서 제2 리튬염의 질량 비율이 상기 범위에 있으면, 알루미늄박의 부식을 억제하고, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 리튬 이온 배터리의 용량 발휘 및 배율 성능을 악화시키지 않는다.

[0030] 일부 실시방식에서, (W2+W3)/W1은 N으로 정의되며, N은 0.01~5(예를 들어: 0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.1, 0.5, 0.8, 1.0, 2, 3, 4 또는 5)이고, 선택적으로 0.02~1일 수 있다. 만약 W2/W1, (W2+W3)/W1이 위의 범위에 있을 경우, 3자는 더 나은 시너지 효과를 달성하여 시스템의 산도가 비교적 낮고, 망간 이온 용출이 감소되고, 리튬 이온의 고온 사이클 및 저장 성능이 우수하도록 보장하며; 동시에, 알루미늄박의 부식을 효과적으로 억제하고, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능을 개선하며, 동시에 리튬 이온 배터리의 용량 발휘 및 배율 성능을 악화시키지 않는다.

[0031] 일부 실시방식에서, 상기 비수성 전해액은 제2 첨가제를 더 포함하며, 제2 첨가제는 불포화 결합을 포함하는 환상 카보네이트 화합물, 할로젠 치환 포화 환상 카보네이트 화합물, 황산에스테르 화합물, 아황산에스테르 화합물, 술폰산 락톤 화합물, 디술폰산 화합물, 니트릴 화합물, 방향족 화합물, 이소시아네이트 화합물, 포스파젠 화합물, 환상 산무수물 화합물, 아인산에스테르 화합물, 인산에스테르 화합물, 붕산에스테르 화합물로 이루어진 그룹 중 하나 또는 그 이상을 포함한다. 본 분야의 기술자라면 실제 필요에 따라 위에서 언급한 물질에서 상응한 제2 첨가제를 선택할 수 있으며, 비수성 전해액에서 제2 첨가제의 첨가량도 기존 기술을 참조하여 투입할 수 있으므로, 본 발명에서는 더 이상 설명하지 아니한다.

[0032] 일부 실시방식에서, 상기 비수성 전해액은 유기용매를 더 포함하며, 유기용매의 종류는 특별히 한정하지 않고,

실제 필요에 따라 선택할 수 있으며, 구체적으로, 유기용매는 환상카보네이트 화합물, 쇠상카보네이트 화합물, 카르복실산에스테르 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하며, 선택적으로, 유기용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, γ -부티로락톤, 포름산메틸, 포름산에틸, 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산부틸, 테트라히드로푸란으로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상의 성분을 포함한다.

- [0033] 일부 실시방식에서, 코어의 중량을 기준으로, 제1 코팅층의 코팅량은 C1 중량%이고, C1은 0보다 크고 7 이하이며, 선택적으로 4~5.6일 수 있으며; 및/또는 코어의 중량을 기준으로, 제2 코팅층의 코팅량은 C2 중량%이고, C2는 0보다 크고 6 이하이며, 선택적으로 3~5일 수 있다. 상기 제1 코팅층의 코팅량이 상기 범위에 들 경우, 망간 이온의 용출을 진일보로 억제하면서 리튬 이온의 전송을 진일보로 촉진한다. 또한, 다음의 상황을 효과적으로 피할 수 있다: 만약 제1 코팅층의 코팅량이 과소하면, 망간이온의 용출에 대한 피로인산염의 억제효과가 충분하지 않을 수 있고, 동시에, 리튬이온의 전송성능도 현저하게 향상되지 않으며; 제1 코팅층의 코팅량이 과다하면, 코팅층이 너무 두꺼워져 배터리 저항을 증가시켜 배터리의 동역학적 성능에 영향을 줄 수 있다.
- [0034] 일부 실시방식에서, $(W1+W2)/(C1+C2)$ 의 비율을 Q로 정의하고, Q는 0.1~10에 들며, 선택적으로 0.5~5일 수 있으며, C가 상기 범위보다 작을 경우, 전해액의 산도를 낮추기에 필요한 리튬염과 첨가제가 충족하지 못하고, 망간 이온의 용출을 억제하는 효과가 제한적이며, 고온 사이클과 저장 성능이 크게 개선되지 않으며; C가 상기 범위보다 크면, 막 형성 저항이 과도하게 커서, 리튬 이온 배터리 용량과 배율 성능은 영향 받게 되어 효과인 향상이 어렵게 된다.
- [0035] 일부 실시방식에서, 양극활성소재에서, 제1 코팅층의 피로인산염과 인산염의 중량비는 1:3~ 3:1이며, 선택적으로 1:3~ 1:1일 수 있다. 피로인산염과 인산염의 적절한 비율은 양자의 시너지 효과를 충분히 발휘하는 데 이롭다. 또한, 다음의 상황을 효과적으로 피할 수 있다: 피로인산염이 과다하고 인산염이 과소하면, 배터리 저항이 증가할 수 있으며; 인산염이 과다하고 피로인산염이 과소하면, 망간 이온의 용출을 억제하는 효과가 현저하지 않다.
- [0036] 일부 실시방식에서, 제1 코팅층의 인산염의 결정면 간격은 0.345~0.358nm이고, 결정 방향(111)의 협각은 24.25° ~ 26.45° 이며; 제1 코팅층의 피로인산염의 결정면 간격은 0.293~0.326nm이고, 결정 방향(111)의 협각은 26.41° ~ 32.57° 이다. 제1 코팅층의 인산염과 피로인산염의 결정면 간격과 결정 방향(111)의 협각이 상기 범위 내에 있을 때, 코팅층의 불순물상을 보다 효과적으로 피할 수 있어, 재료의 그램 용량을 진일보로 향상시키고, 2차전지의 사이클 성능 및 배율 성능을 진일보로 향상시킬 수 있다.
- [0037] 첫번째 측면 내지 세번째 측면에서 취급하는 임의 실시방식에서 y는 0.1~0.4 범위 내에 드는 임의의 값에서 선택된다. 위의 범위 내에서 y 값을 선택함으로써, 제1 양극활성소재의 그램 용량 및 배율 성능을 진일보로 향상시킬 수 있다.
- [0038] 첫번째 측면 내지 세번째 측면에서 취급하는 어느 실시방식에서, M 및 X는 Li 및 Fe 로 T터 독립적으로 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다.
- [0039] 임의 실시방식에서, y와 1-y의 비율은 1:10~10:1로부터 선택되며, 선택적으로 1:4~1:1일 수 있다. 이 부분에서, y는 Mn 위치에 도핑된 원소의 화학량수의 합을 나타낸다. 위의 조건이 충족되면, 양극탭으로 제조된 2차전지의 에너지 밀도와 사이클 성능이 진일보로 향상될 수 있다.
- [0040] 임의 실시방식에서, z과 1-z의 비율은 1:999~1:9로부터 선택되고, 선택적으로 1:499~1:249로부터 선택될 수 있다. 이 부분에서, z는 P 위치에 도핑된 원소의 화학량수의 합을 나타낸다. 위의 조건이 충족되면, 양극탭으로 제조된 2차전지의 에너지 밀도와 사이클 성능이 진일보로 향상될 수 있다.
- [0041] 임의 실시방식에서, 제1 양극활성소재에서 피로인산염 및 인산염의 결정도는 각각 독립적으로 10%~100%이며, 선택적으로 50%~100%이다. 해당 실시방식을 통해 취급하는 리튬인산망간 양극활성소재의 제1 코팅층에서, 일정 결정도를 갖는 피로인산염과 인산염은 제1 코팅층의 구조를 안정적으로 유지하고, 격자 결함을 감소시키는데 유리하다. 한편으로, 피로인산염이 망간 이온의 용출을 저해하는 역할을 충분히 발휘하는 데 이로우며, 다른 한편으로, 인산염을 통해 표면의 헤테로리튬 함량을 감소시키고, 표면 산소 원자가 상태를 감소시켜, 양극재와 전해액의 계면 부반응을 감소시키고, 전해액 소모를 줄여주어, 2차전지의 사이클 성능과 안전성을 개선한다.
- [0042] 임의 실시방식에서, A는 Fe, Ti, V, Ni, Co 및 Mg에서 선택되는 적어도 두 가지 원소이다. 상기 범위 내에서 도핑 원소를 선택함으로써 도핑 효과를 높이는 데 유리하며, 한편으로는 격자 변화율을 더욱 감소시켜 망간의 용

출을 억제하고 전해액과 활성 리튬의 소비를 감소시키며, 다른 한편으로는 표면 산소의 활성을 진일보로 감소시키고, 양극활성소재 및 전해액의 계면 부반응을 감소시켜, 배터리의 사이클 성능과 고온 저장 성능을 개선한다.

[0043] 임의 실시방식에서, 제1 양극활성소재의 Li/Mn 반격자 결합 농도는 4% 이하이고, 선택적으로, 2% 이하일 수 있다. 본 발명에서 취급하는 양극활성소재에 있어서, Li/Mn 반격자 결합이란 LiMnPO_4 격자에서 Li^+ 와 Mn^{2+} 의 위치가 상호 교환되는 것을 지칭한다. Li^+ 전송 통로는 1차원 통로이기 때문에, Mn^{2+} 는 Li^+ 전송 통로에서 이동하기 어렵게 되어, 반격자 결합이 있는 Mn^{2+} 는 Li^+ 의 전송을 저해하게 된다. Li/Mn 반격자 결합 농도를 낮은 수준으로 통제함으로써, LiMnPO_4 의 그램 용량 및 배율 성능을 향상시킬 수 있다.

[0044] 임의 실시방식에서, 양극활성소재의 격자변화율은 6% 이하이고, 선택적으로 4% 이하일 수 있다. LiMnPO_4 의 리튬 탈리 과정은 2상 반응으로 진행된다. 2상의 계면 응력은 격자 변화율에 의해 결정되며, 격자 변화율이 작을수록 계면 응력이 작아지고, Li^+ 의 전송이 쉬워진다. 따라서, 코어의 격자 변화율을 감소시키면 Li^+ 의 전송 능력을 강화하는 데 유리하여, 2차전지의 배율 성능을 개선할 수 있다.

[0045] 임의 실시방식에서, 제1 양극활성소재의 표면 산소 원자가 상태는 -1.88 이하이며, 선택적으로 -1.98~-1.88일 수 있다. 이는 화합물에서 산소의 원자가 높을수록 전자 획득 능력이 더 강해지고, 즉 산화 특성이 더 강해지기 때문이다. 본 발명의 제1 양극활성소재에서 산소의 표면가 상태를 낮은 수준으로 제어함으로써, 양극재 표면의 반응 활성을 감소시키고 양극재와 전해액의 계면 부반응을 진일보 감소시켜, 2차전지의 사이클 성능과 고온 저장 성능을 진일보로 개선할 수 있다.

[0046] 임의 실시방식에서, 3T(톤) 여건에서 양극활성소재의 압축밀도는 2.0g/cm^3 이상이고, 선택적으로 2.2g/cm^3 이상일 수 있다. 제1 양극활성소재의 압축밀도가 높을수록, 단위 부피당 활물질의 무게도 커지므로, 2차전지의 부피 에너지 밀도를 높이는 데 이롭다.

[0047] 본 발명의 두번째 측면에서, 배터리 모듈을 더 제공하며, 해당 배터리 모듈은 2차전지를 포함하며, 해당 2차전지는 본 발명에 따른 상기 2차전지 중 어느 하나일 수 있다.

[0048] 본 발명의 세번째 측면에서, 배터리 팩을 제공하며, 해당 배터리 팩은 배터리 모듈을 포함하며, 해당 배터리 모듈은 본 발명에 따른 상기 배터리 모듈이다.

[0049] 본 발명의 네번째 측면에서 전기장치를 더 제공하며, 해당 전기장치는 2차전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함하며, 상기 2차전지, 배터리 모듈 및 배터리 팩은 모두 본 발명에서 제공하는 2차전지, 배터리 모듈 및 배터리 팩이다.

[0050] 따라서, 본 발명의 배터리 모듈 및 배터리 팩은 높은 사이클 성능 및 배율 특성을 가지며, 특히, 고온 안정성도 현저하게 개선되어 본 발명의 2차전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩을 갖는 전기장치에 비교적 높은 동력 사이클 안정성 및 고온 작동 안정성을 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0051] 도 1은 본 발명의 일 실시방식에 따른 양극활성소재의 XRD 스펙트럼;
- 도 2는 본 발명의 일 실시방식에 따른 2차전지 개략도;
- 도 3은 도 2에 도시된 본 발명의 일 실시방식에 따른 2차전지 분해도;
- 도 4는 본 발명의 일 실시방식에 따른 배터리 모듈 개략도;
- 도 5는 본 발명의 일 실시방식에 따른 배터리 팩 개략도;
- 도 6은 도 5에 도시된 본 발명의 일 실시방식에 따른 배터리 팩 분해도;
- 도 7은 본 발명의 일 실시방식에 따른 2차전지를 전원으로 사용하는 전기장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 도면을 적절하게 참조하여, 본 발명의 2차전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 전기장치의 실시방식을 상세하게 설명하고자 한다. 단, 설명 과정에서, 불필요한 상세한 설명은 생략하는 경우가 있다. 예를 들어, 이미 주

지된 사항에 대한 자세한 설명, 실질적으로 동일한 구조에 대한 중복 설명을 생략하는 경우가 있다. 이는 다음 설명이 불필요하게 지루해지는 것을 방지하고 본 분야의 기술자가 쉽게 이해할 수 있도록 하기 위함이다. 또한, 도면 및 다음의 설명은 본 분야의 기술자가 본 발명을 완전히 이해하도록 제공되며, 청구범위에 기재된 주제를 한정하는 것을 목적으로 하지 않는다.

- [0053] 본 발명에 개시된 “범위”는 하한과 상한의 형태로 한정되며, 주어진 범위는 하한과 상한을 선택하여 한정되며, 선택된 하한과 상한은 특별 범위의 경계를 한정한다. 이러한 방식으로 한정된 범위는 끝단 값을 포함하거나 포함하지 않을 수 있으며, 임의 조합, 즉 임의의 하한은 임의의 상한과 조합되어 하나의 범위를 형성할 수 있다. 예를 들어, 특정 매개변수에 대해 60-120 및 80-110라는 범위가 나열된 경우, 60-110 및 80-120라는 범위로 이해되는 것도 예상되고 있다. 또한, 나열된 최소 범위 값이 1과 2이고, 나열된 최대 범위 값이 3, 4 및 5인 경우, 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4 및 2-5는 전부 예상할 수 있다. 본 발명에서, 다른 설명이 없는 한, 값 범위 “a-b”는 a에서 b 사이의 임의의 실수 조합에 대한 축약적인 표현을 나타내며, 이 중, a와 b는 모두 실수이다. 예를 들어, 값 범위 “0-5”는 본 문서에서 이미 “0-5” 사이에 든 모든 실수를 나열했음을 의미하며, “0-5”라 함은 이러한 값의 조합에 대한 축약적인 표현일 뿐이다. 또한, 특정 매개변수가 ≥ 2 인 정수인 경우, 해당 매개변수가 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 등과 같은 정수로 공개되는 것에 상당하다.
- [0054] 특별한 설명이 없는 한, 본 발명에 기재된 모든 실시방식 및 선택가능한 실시방식은 상호 조합하여 새로운 기술 방안을 형성할 수 있다.
- [0055] 특별한 설명이 없는 한, 본 발명의 모든 기술적 특징 및 선택가능한 기술적 특징은 상호 조합하여 새로운 기술 방안을 형성할 수 있다.
- [0056] 특별한 설명이 없는 한, 본 발명의 모든 단계는 순차적으로 수행되거나 무작위로 수행될 수도 있으며, 바람직하게는 순차적으로 수행한다. 예를 들어, 상기 방법은 단계 (a) 및 (b)를 포함하며, 이는 상기 방법을 순차적으로 단계 (a) 및 (b)를 진행하는 경우나, 순차적으로 단계 (b) 및 (a)를 진행하는 경우도 포함할 수 있음을 나타낸다. 예를 들어, 상기 언급된 상기 방법은 단계(c)를 더 포함할 수 있으며, 이는 단계(c)를 임의의 순서로 상기 방법 중에 삽입할 수 있으며, 예를 들어, 상기 방법은 단계(a), (b) 및 (c)를 포함할 수 있고, 단계(a), (c) 및 (b)를 포함할 수도 있으며, 단계(c), (a) 및 (b) 등을 포함할 수도 있다.
- [0057] 특별한 설명이 없는 한, 본 발명에서 언급하는 “포괄” 및 “포함”은 개방적이거나 폐쇄적일 수 있다. 예를 들어, 상기 “포괄” 및 “포함”은 나열되지 않은 다른 조성물을 포괄하거나 포함할 수 있거나, 또는 나열된 조성물만 포괄하거나 포함할 수 있음을 나타낼 수 있다.
- [0058] 특별한 설명이 없는 한, 본 발명에서 “또는”이라는 용어는 포괄성을 나타낸다. 예를 들어, “A 또는 B”라는 문구는 “A이거나 B거나 또는 A 및 B 양자 모두”를 나타낸다. 보다 구체적으로, 다음과 같이 나열된: A는 참(또는 존재)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음); A는 거짓(또는 존재하지 않음)이고 B는 참(또는 존재); 또는 A와 B는 모두 참(또는 존재);인 조건은 전부 “A 또는 B”를 충족한다.
- [0059] 본문에서, 용어 “코팅층”이란 코어 위에 피복된 물질층을 말하며, 상기 물질층은 코어를 완전히 또는 부분적으로 피복할 수 있으며, “코팅층”이란 용어는 설명의 편의를 위해서만 사용되며, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 마찬가지로, 용어 “코팅층의 두께”란 코어 위에 피복된 물질층이 코어 반경 방향에서의 두께를 지칭한다.
- [0060] 본문에서, 용어 “소스”란 특정 원소의 내원적인 화합물을 말하며, 사례로서, 상기 “소스”의 종류에는 탄산염, 황산염, 질산염, 단량체, 할로겐화물, 산화물 및 수산화물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0061] 본 발명의 발명인은 실제 작업 과정에서 리튬인산망간 양극활성소재가 심층 충방전 과정에서 망간 이온 용출이 비교적 심각함을 발견하였다. 비록, 기존 기술에서 리튬인산망간을 리튬인산철으로 피복하여 계면 부반응을 줄이려는 시도가 있었지만, 이러한 피복으로는 용출된 망간이 전해액으로 이동하는 것을 방지할 수 없다. 용출된 망간은 음극으로 이동한 후, 금속 망간으로 환원된다. 생성된 상기 금속 망간은 “촉매제”에 해당하며, 음극 표면의 SEI막(solid electrolyte interphase, 고체 전해질 계면막)의 분해를 촉진할 수 있으며, 부산물의 일부로 생성된 기체로 인해 배터리가 쉽게 팽창하여 2차전지의 안전성에 영향을 미치고, 다른 일부는 음극 표면에 침착되어, 리튬이온이 음극으로 드나드는 통로를 저해하여, 2차전지의 저항을 증가시켜 배터리의 동역학적 성능에 영향을 미친다. 또한, 손실된 SEI막을 보충하기 위해, 전해액과 배터리 내부의 활성 리튬은 지속적으로 소모되어, 2차전지의 용량 유지율에 비가역적인 영향을 준다.
- [0062] 발명인은 다량 연구를 통해 리튬인산망간 양극활성소재의 경우, 망간 이온의 심각한 용출과 높은 표면 반응 활

성 등의 문제는 탈리튬화 후 Mn^{3+} 의 안-텔러 효과 및 Li^+ 통로 사이즈의 변화로 인해 발생할 수 있음을 발견하였다. 이에 기반하여, 발명인은 리튬인산망간에 대한 개질을 통해 망간 이온의 용출을 현저히 감소시키고, 격자 변화율을 감소시킬 수 있으며, 진일보로 사이클 성능, 고온 저장 성능 및 안전성이 우수한 양극활성소재를 수득하였다.

- [0063] [2차전지]
- [0064] 2차전지는 충전배터리 또는 축전지라고도 하며, 배터리가 방전된 후 충전방식을 통해 활성소재를 활성화하여 계속 사용할 수 있는 전지를 말한다.
- [0065] 일반적인 상황에서, 2차전지는 양극 탭, 음극 탭, 격리막 및 전해액을 포함한다. 배터리 충전 과정에서는, 활성 이온(예를 들어 리튬 이온)은 양극 탭과 음극 탭 사이에서 삽입과 탈리를 왕복적으로 진행한다. 격리막은 양극 탭과 음극 탭 사이에 설치되어 주로 양극과 음극의 단락을 방지함과 동시에 활성 이온을 통과시키는 역할을 한다. 전해액은 양극 탭과 음극 탭 사이에서 주로 활성 이온을 전도하는 역할을 한다.
- [0066] 본 발명의 일 실시방식에서 제공하는 2차전지에 있어서, 양극 탭 및 비수성 전해액을 포함하며, 이 중, 양극활성소재는 코어와 해당 코어를 피복하는 셸을 포함하며, 코어는 $Li_{1-x}Mn_{1-y}A_zP_{1-z}R_2O_4$ 를 포함하며, 이 중, $x=0.100\sim 0.100$, $y=0.001\sim 0.500$, $z=0.001\sim 0.100$ 이며, A는 Zn, Al, Na, K, Mg, Mo, W, Ti, V, Zr, Fe, Ni, Co, Ga, Sn, Sb, Nb 및 Ge로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며, 선택적으로 Fe, Ti, V, Ni, Co 및 Mg로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상일 수 있으며, R은 B, Si, N 및 S로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상일 수 있으며; 셸은 코어를 피복하는 제1 코팅층 및 상기 제1 코팅층을 피복하는 제2 코팅층을 포함하며, 이 중, 제1 코팅층은 피로인산염 MP_2O_7 및 인산염 XPO_4 를 포함하며, 이 중, M 및 X는 각각 독립적으로 Li, Fe, Ni, Mg, Co, Cu, Zn, Ti, Ag, Zr, Nb 및 Al로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상을 선택하며, 제2 코팅층은 탄소를 포함하며;
- [0067] 비수성 전해액은 제1 리튬염과 제1 첨가제를 포함하며, 선택적으로, 제1 리튬염은 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$ 으로 이루어진 그룹으로부터 하나 또는 그 이상을 선택하여 구성되며, m, n은 자연수를 나타낸다;
- [0068] 제1 첨가제는 식 1로 표시되는 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하며,
- [0069] $O=C=N-R_1-N=C=O$ 식 1
- [0070] R1은 하나 또는 그 이상의 R_a 로 치환되거나 치환되지 않은 C2~C10 알킬렌, C2~C10 헤테로알킬렌, C6~C18 알릴렌, C2~C18 헤테로알릴렌, C3~C18 알킬리클릭, C3~C18 헤테로알킬리클릭 중 어느 하나를 나타내며,
- [0071] R_a 는 할로겐 원자, -CN, -NCO, -OH, -COOH, -SOOH, -COOR_b, C2~C10 알킬기, C2~C10 알케닐기, C2~C10 알키닐기, C2~C10 옥사알킬기 중 하나 또는 그 이상을 포함하며, R_b 는 C1~C10 알킬기에서 어느 하나를 선택한다.
- [0072] 양극 탭은 일반적으로 양극 집전체와, 양극 집전체의 적어도 일면에 설치된 양극 막층을 포함하며, 양극 막층은 양극활성소재를 포함한다.
- [0073] 사례로, 양극 집전체는 그 자체의 두께 방향에서 대향하는 2개의 표면을 가지며, 양극 막층은 양극 집전체의 대향하는 2개의 표면 중 어느 하나 또는 양 표면 위에 설치된다.
- [0074] 일부 실시방식에서, 양극 집전체는 금속박편 또는 복합 집전체를 채택할 수 있다. 예를 들어, 금속박편은 알루미늄박편을 채택할 수 있다. 복합 집전체는 고분자 재료 기층 및 고분자 재료 기층의 적어도 일면에 형성된 금속층을 포함할 수 있다. 금속 재료(알루미늄, 알루미늄 합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은 및 은 합금 등)를 고분자 재료 기층(예: 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌(PE) 등의 기층) 상에 형성하여 복합 집전체를 형성할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 양극활성소재는 화합물 $LiMnPO_4$ 에 원소를 도핑하여 수득하며, 이 중, A, B, C 및 D는 각각 화합물 $LiMnPO_4$ 의 Li위치, Mn위치, P위치 및 O위치에 도핑된 원소이다. 이론에 얽매는 것을 원치 않으면서, 현재, 리튬인산망간의 성능 개선은 리튬 탈삽입 과정에서 리튬인산망간의 격자변화율 감소 및 표면 활성 감소와 관련이 있는 것으로 사료된다. 격자변화율이 감소되면 입계에서 두 상 사이의 격자 상수의 차이를 줄일 수 있고, 계면 응력을 줄이며, 계면 부위에서 Li^+ 의 전송 능력을 강화하여, 양극활성소재의 배율 성능을 개선한다. 높은 표면

활성은 쉽게 심각한 계면 부반응을 일으켜 가스의 생성, 전해액의 소모 및 계면 파괴를 가속화하여 배터리 사이클과 같은 성능에 영향을 미친다. 본 발명에서는, Li 및 Mn 위치에 대한 도핑을 통해 격자변화율을 감소시킨다. Mn 위치에 대한 도핑은 표면 활성도 효과적으로 감소시켜 망간 이온의 용출 및 양극활성소재와 전해액의 계면 부반응을 억제한다. P 위치 도핑을 통해 Mn-O 결합 길이의 변화 속도가 더 빨라지고, 소재의 작은 플라톤 이동 장벽을 감소시켜 전자 전도도 개선에 이롭다. O 위치 도핑은 계면 부반응을 줄이는 좋은 효과가 있다. P 및 O 위치의 도핑은 또한 반격자 결함을 띤 망간 이온의 용출 및 동역학 성능에 영향을 미친다. 따라서, 도핑을 통해 소재의 반격자 결함 농도를 감소시키고, 소재의 동역학적 성능과 그램 용량을 향상시키며, 입자의 형태도 변화시켜 압축밀도를 증가시킬 수 있다. 본 발명인은 화합물 LiMnPO₄의 Li 위치, Mn 위치, P 위치 및 O 위치에 대하여 본 발명에서 취급하는 특정량의 특정 원소를 동시에 도핑하면, 현저히 개선된 배율 성능을 얻을 수 있고, 동시에 Mn 및 Mn 위치에 도핑된 원소의 용출을 현저히 감소시켜, 크게 개선된 사이클 성능 및/또는 고온 안정성을 얻을 수 있으며, 소재의 그램 용량 및 압축밀도도 향상시킬 수 있음을 이외로 발견하였다.

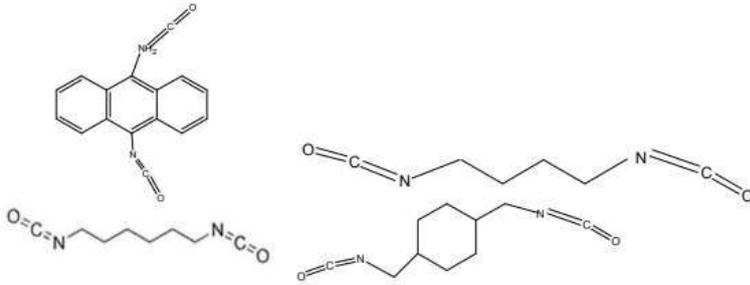
[0076] 동시에, 비수성 전해액은 제1 리튬염을 주 리튬염으로 하여 우수한 열안정성과 가수분해능으로 인해 전해액의 산도를 효과적으로 낮추고 망간이온의 용출을 감소시키며 고온 사이클과 저장성능을 개선할 수 있으며; 비수성 전해액에 식 1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물을 도입하면, 배터리 중의 미량수와 반응하여 -NHCOOH를 생성하여, 미량수와 비수성 전해액의 작용으로 HF를 생성하는 것을 방지하고, 전해액의 산도를 진일보로 낮추고, 망간이온의 용출을 감소시켜, 고온 사이클과 저장성능을 진일보로 개선할 수 있다. 또한, 식 1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물은 음극에서 균일한 SEI 막을 형성하여, 용출된 Mn이 음극에서 환원되는 것을 감소시키고, 진일보로 고온 사이클 및 저장 성능을 향상시킨다.

[0077] 일부 실시방식에서, 비수성 전해액은 제1 리튬염 및 제1 첨가제를 포함하며, 제1 리튬염은 주 리튬염으로 존재한다. 상기 제1 리튬염 중의 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$ 은 종래 기술에서 임의 상응한 특정 물질 중에서 선택될 수 있으며, 일부 실시방식에서, m와 n은 각각 독립적으로 1, 2 또는 3을 나타내어, 보다 우수한 열 안정성을 제공할 수 있다. 예를 들어, 제1 리튬염은 $LiN(C_mF_{2m+1}SO_2)(C_nF_{2n+1}SO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$ 으로 구성된 그룹에서 선택되는 어느 하나 또는 그 이상의 성분을 함유하며, 예를 들어, (플루오로설폰이미드)(트리플루오로메탄설폰이미드) 리튬 $Li(FSO_2)(CF_3SO_2)N$, 비스(트리플루오로메탄설폰이미드) 리튬 $(LiN(CF_3SO_2)_2)$, 비스(펜타플루오로에탄설폰이미드) 리튬 $(LiN(C_2F_5SO_2)_2)$, (트리플루오로메탄설폰이미드) (펜타플루오로에탄설폰이미드) 리튬 $(LiN(CF_3SO_2)(C_2F_5SO_2))$, (트리플루오로메탄설폰이미드)(헵타플루오로프로판설폰이미드)리튬 $(LiN(CF_3SO_2)(C_3F_7SO_2))$, (트리플루오로메탄설폰이미드)(노나플루오로부탄설폰이미드)리튬 $(LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2))$, (펜타플루오로에탄설폰이미드)(헵타플루오로프로판설폰이미드)리튬 $LiN(C_2F_5SO_2)(C_3F_7SO_2)$, $Li(FSO_2)_2N$ 등의 물질에서 선택된다.

[0078] 본 발명의 식 1로 표시되는 이소시아네이트 화합물은 기존 기술에서 전해액에 자주 사용되는 이소시아네이트계 화합물 중에서 선택할 수 있으며, 일부 실시방식에서, 상기 R₁은 하나 또는 그 이상의 R_a로 치환되거나 치환되지 않은 C₂~C₁₀ 알킬렌, C₂~C₁₀ 옥시알킬렌, C₂~C₁₀ 아자알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 사이클로부틸렌, 사이클로펜틸렌, 사이클로헥실렌, 비페닐렌, 메틸렌디페닐렌 중 어느하나를 나타내며. 선택적으로 R₁은 하나 또는 그 이상의 R_a로 치환되거나 치환되지 않은 C₂~C₆ 알킬렌, 페닐렌, 나프틸렌, 안트릴렌, 시클로부틸렌, 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 비페닐렌, 메틸렌디페닐렌 중 어느 하나를 나타내며; 및/또는 R_a는 할로젠 원자, -CN, C₂~C₃ 알킬기로부터 선택되는 하나 또는 그 이상을 포함하며; 및/또는, 식 1로 표시되는 화합물의 R_a의 수는 0, 1, 2, 3 또는 4개이다.

[0084] 상기 각 화합물은 비수성 전해액의 용매 중에서 양호한 분산 용해성능을 구비하고 있어, 배터리 중의 미량수와 충분히 반응하여 -NHCOOH를 생성하여, 미량수와 비수성 전해액의 작용으로 HF를 생성하는 것을 방지하고, 진일보로 전해액의 산도를 낮추고 망간이온의 용출을 감소시켜, 고온 사이클과 저장성능을 진일보로 개선할 수 있다. 또한, 상기 이소시아네이트계 화합물은 음극에서 더 쉽게 균일한 SEI 막을 형성하여, 용출된 Mn이 음극에서 환원되는 것을 감소시키고, 진일보로 고온 사이클 및 저장 성능을 향상시킨다.

[0085] 본 발명의 일부 실시방식에서, 제1 리튬염이 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)(\text{FSO}_2)$ 중 어느 하나에서 선택되는 경우, 제1 첨가제는 다음과 같은 화합물 중 어느 하나에서 선택된다:



[0086] 이 경우, 양자의 장점은 충분히 발휘되고 전해액의 산도와 망간 이온 용출이 현저히 감소되며, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능이 현저하게 개선된다.

[0087] 상기 제1 리튬염을 비수성 전해액으로 사용하는 주리튬염은 비록 2차전지의 고온 사이클과 저장성능을 효과적으로 개선할 수 있지만, 이와 같은 물질은 일부 조건에서 리튬염을 부식시킬 수 있는데, 예를 들어, 리튬이온배터리의 작동전압>4.2V일 때 알루미늄박 부식 문제가 존재하며, 이 중 가능한 메커니즘은 알루미늄박 표면의 1차 산화막이 전해액에서 파괴된 후, 활성이 더 강한 알루미늄이 노출되어, 알루미늄 산화에 따른 Al^{3+} 이온이 생성되고, 이어서 전해액 중의 FSI^- 또는 TFSI^- 와 Al^{3+} 이 결합하여 가용성 $\text{Al}(\text{FSI})_3$ 또는 $\text{Al}(\text{TFSI})_3$ 를 형성하며, $\text{Al}(\text{FSI})_3$ 또는 $\text{Al}(\text{TFSI})_3$ 이 용해되면서 알루미늄 부식을 조성한다. 따라서, 높은 작동 전압에서 제1 리튬염에 의한 알루미늄박의 부식 문제를 완화하기 위해, 일부 실시방식에서는 제1 리튬염의 함량은 비수성 전해액의 총 중량을 기준으로 W1 중량%이며, W1은 0.1~48 범위를 충족시키며, 선택적으로 5~20일 수 있다.

[0088] 제1 리튬염 함량에 대한 제어를 기반으로, 일부 실시방식에서는 제2 리튬염을 첨가하여 비수성 전해액 중의 리튬염을 보충할 수 있으며, 즉, 비수성 전해액에는 제2 리튬염을 더 포함하며, 제2 리튬염은 디플루오로인산리튬, 디플루오로디옥살산인산리튬, 디플루오로옥살산붕산리튬, 디옥살산붕산리튬, LiPF_6 , LiBF_4 중 하나 또는 그 이상을 포함한다. 비수성 전해액에 상기 제2 리튬염을 리튬염형 첨가제로 첨가하면, 알루미늄박 표면에서 우선적으로 분해하며, 분해산물과 알루미늄 이온의 결합에 의해 생성된 불용성 또는 난용성 침전물이 알루미늄박 표면에 부착되어 부동태막층을 형성하여 알루미늄박과 전해액 사이의 직접적인 접촉을 방지하여 알루미늄박을 보호하며, 진일보로 제1 리튬염과 협력하여 고온 사이클 및 저장 성능을 개선한다.

[0089] 단, 과도한 리튬염형 첨가제는 양극 및 음극의 저항을 증가시켜, 리튬 이온 배터리 용량 비정상을 유발하고, 배율 성능도 저하된다. 일부 실시방식에서, 제2 리튬염의 함량은 비수성 전해액의 총 중량을 기준으로 W3 중량%이며, W3의 범위는 0.01~20이며, 선택적으로 0.1~10 또는 0.3~5일 수 있다. 만약 전해액에서 제2 리튬염의 질량 비율이 상기 범위에 있으면, 알루미늄박의 부식을 억제하고, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 리튬 이온 배터리의 용량 발휘 및 배율 성능을 악화시키지 않는다.

[0090] 또한, 식 1로 표시되는 이소시아네이트계 화합물은 음극에서 균일한 SEI 막을 형성하여, 용출된 Mn이 음극에서 환원되는 것을 감소시키고, 진일보로 고온 사이클 및 저장 성능을 향상시킨다. 단, 과도한 이소시아네이트계 화합물은 음극 저항을 증가시켜, 리튬 이온 배터리 용량 비정상을 유발하고 배율 성능이 저하된다. 선택적으로, 제1 첨가제의 함량은 W2 중량%이며, W2의 범위는 0.01~20이며, 선택적으로 0.1~10 또는 0.3~5이며, 전해액 내 제1 첨가제의 질량 비율이 상기 범위내에 들 경우, 전해액의 산도를 낮추고, 망간 이온의 용출을 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 음극 저항의 악화를 피할 수 있어, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능을 개선할 수 있으며, 동시에 리튬 이온 배터리의 용량 발휘와 배율 성능에 영향 주지 않는다.

[0091] 일부 실시방식에서, 상기 W2/W1은 M으로 정의되며, M의 범위는 0.001~3이며, 선택적으로 0.005~0.5일 수 있다.

(W2+W3)/W1은 N으로 정의되며, N의 범위는 0.01~2이며, 선택적으로 0.02~1일 수 있다.

- [0092] 만약 W2/W1, (W2+W3)/W1이 위의 범위에 있을 경우, 3자는 더 나은 시너지 효과를 달성하여 시스템의 산도가 비교적 낮고, 망간 이온 용출이 감소되고, 리튬 이온의 고온 사이클 및 저장 성능이 우수하도록 보장하며; 동시에, 알루미늄박의 부식을 효과적으로 억제하고, 리튬 이온 배터리의 고온 사이클 및 저장 성능을 개선하며, 동시에 리튬 이온 배터리의 용량 발휘 및 배율 성능을 악화시키지 않는다.
- [0093] 일부 실시방식에서, 상기 비수성 전해액은 제2 첨가제를 더 포함하며, 제2 첨가제는 불포화 결합을 포함하는 환상 카보네이트 화합물, 할로겐 치환 포화 환상 카보네이트 화합물, 황산에스테르 화합물, 아황산에스테르 화합물, 술폰산 락톤 화합물, 디술폰산 화합물, 니트릴 화합물, 방향족 화합물, 포스포젠 화합물, 환상 산무수물 화합물, 아인산에스테르 화합물, 인산에스테르 화합물, 붕산에스테르 화합물로 이루어진 그룹 중 하나 또는 그 이상을 포함한다. 본 분야의 기술자라면 실제 필요에 따라 위에서 언급한 물질에서 상응한 제2 첨가제를 선택할 수 있으며, 비수성 전해액에서 제2 첨가제의 첨가량도 기존 기술을 참조하여 투입할 수 있으므로, 본 발명에서는 더 이상 설명하지 아니한다.
- [0094] 일부 실시방식에서, 상기 비수성 전해액은 유기용매를 더 포함하며, 유기용매의 종류는 특별히 한정하지 않고, 실제 필요에 따라 선택할 수 있으며, 구체적으로, 유기용매는 환상카보네이트 화합물, 쇠상카보네이트 화합물, 카르복실산에스테르 화합물 중 하나 또는 그 이상을 포함하며, 선택적으로, 유기용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, γ -부티로락톤, 포름산메틸, 포름산에틸, 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산부틸, 테트라히드로푸란으로 구성된 그룹 중 하나 또는 그 이상의 성분을 포함한다.
- [0095] 일부 실시방식에서, 양극활성소재의 A, C 및 D는 각각 독립적으로 상기 각각의 범위 내의 임의 원소이며, B는 적어도 2종의 원소를 함유한다. 이로부터, 양극활성소재의 조성을 보다 용이하고 정확하게 제어할 수 있다.
- [0096] 일부 실시방식에서, 코어의 중량을 기준으로, 제1 코팅층의 코팅량은 C1 중량%, C1은 0보다 크고 7 이하이며, 선택적으로 4~5.6일 수 있다. 상기 제1 코팅층의 코팅량이 상기 범위에 들 경우, 망간 이온의 용출을 진일보로 억제하면서 리튬 이온의 전송을 진일보로 촉진한다. 또한, 다음의 상황을 효과적으로 피할 수 있다: 만약 제1 코팅층의 코팅량이 과소하면, 망간이온의 용출에 대한 피로인산염의 억제효과가 충분하지 않을 수 있고, 동시에, 리튬이온의 전송성능도 현저하게 향상되지 않으며; 제1 코팅층의 코팅량이 과다하면, 코팅층이 너무 두꺼워져 배터리 저항을 증가시켜 배터리의 동역학적 성능에 영향을 줄 수 있다.
- [0097] 일부 실시방식에서, 코어의 중량을 기준으로, 제2 코팅층의 코팅량은 C2 중량%, C2는 0보다 크고 7 이하이며, 선택적으로 3~5일 수 있다. 한편, 제2 코팅층인 탄소 함유층은 한편으로 “장벽”의 기능을 발휘하여, 양극활성소재와 전해액 사이의 직접적인 접촉을 피하여, 전해액이 활성소재에 대한 부식을 줄이고, 고온에서의 배터리 안전성을 향상시킬 수 있다. 다른 한편으로, 비교적 강한 전도성을 가지고 있어, 배터리의 내부 저항을 감소시켜, 배터리의 동역학적 성능을 개선할 수 있다. 단, 탄소재의 그램 용량이 비교적 낮기 때문에, 제2 코팅층의 사용량이 과다하면, 양극활성소재의 전체적인 그램용량이 감소될 수 있다. 따라서, 제2 코팅층의 코팅량이 상기 범위에 들 때, 양극활성소재의 그램용량을 희생시키지 않는 것을 전제로, 배터리의 동역학적 성능 및 안전성을 진일보로 개선할 수 있다.
- [0098] 일부 실시방식에서, (W1+W2)/(C1+C2)의 비율을 Q로 정의하고, Q는 0.1~10(예를 들어, 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10), 선택적으로 0.5~5일 수 있으며, C가 상기 범위보다 작을 경우, 전해액의 산도를 낮추기 위한 리튬염과 첨가제가 충분하지 않고, 망간 이온의 용출 억제 효과가 제한적이며, 고온 사이클 및 저장 성능이 현저하게 개선되지 않으며; C가 상기 범위보다 크면, 막 형성 저항이 과대하여, 리튬 이온 배터리의 용량 및 배율 성능이 영향을 받아 효과인 향상이 어려워 진다.
- [0099] 일부 실시예에서, 선택적으로, 상기 제1 코팅층의 피로인산염과 인산염의 중량비는 1:3~ 3:1일 수 있으며, 선택적으로 1:3~1:1일 수 있다.
- [0100] 피로인산염과 인산염의 적절한 비율은 양자의 시너지 효과를 충분히 발휘하는 데 이롭다. 또한, 다음의 상황을 효과적으로 피할 수 있다: 피로인산염이 과다하고 인산염이 과소하면, 배터리 저항이 증가할 수 있으며; 인산염이 과다하고 피로인산염이 과소하면, 망간 이온의 용출을 억제하는 효과가 현저하지 않다.
- [0101] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 제1 코팅층의 인산염의 결정면 간격은 0.345~0.358nm, 결정 방향(111)의 협각은 24.25° ~26.45° 이며; 제1 코팅층의 피로인산염의 결정면 간격은 0.293~0.326nm, 결정 방향(111)의 협각은

26.41° -32.57° 이다.

- [0102] 제1 코팅층의 인산염과 피로인산염의 결정면 간격과 결정 방향(111)의 협각이 상기 범위 내에 있을 때, 코팅층의 불순물상을 보다 효과적으로 피할 수 있어, 재료의 그램 용량, 사이클 성능 및 배율 성능을 진일보로 향상시킬 수 있다.
- [0103] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 상기 코어에서, y와 1-y의 비율은 1:10~10:1이며, 선택적으로 1:4~1:1일 수 있다. 이 부분에서, y는 Mn 위치에 도핑된 원소의 화학량수의 합을 나타낸다. 위의 조건이 충족되면, 양극활성소재의 에너지 밀도와 사이클 성능이 진일보로 향상될 수 있다.
- [0104] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 상기 코어에서, z와 1-z의 비율은 1:9~1:999이며, 선택적으로 1:499~249:1일 수 있다. 이 부분에서, y는 P 위치에 도핑된 원소의 화학량수의 합을 나타낸다. 위의 조건이 충족되면, 양극활성소재의 에너지 밀도와 사이클 성능이 진일보로 향상될 수 있다.
- [0105] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 상기 피로인산염 및 인산염의 결정도는 각각 독립적으로 10%~100%일 수 있으며, 선택적으로 50%~100%일 수 있다.
- [0106] 본 발명에서, 리튬인산망간 양극활성소재의 제1 코팅층에서, 일정 결정도를 갖는 피로인산염과 인산염은 제1 코팅층의 구조를 안정적으로 유지하고, 격자 결함을 감소시키는데 유리하다. 한편으로, 피로인산염이 망간 이온의 용출을 저해하는 역할을 충분히 발휘하는 데 이로우며, 다른 한편으로, 인산염을 통해 표면의 헤테로리튬 함량을 감소시키고, 표면 산소 원자가 상태를 감소시켜, 양극재와 전해액의 계면 부반응을 감소시키고, 전해액 소모를 줄여주어, 배터리의 사이클 성능과 안전성을 개선한다.
- [0107] 본 발명에서, 피로인산염 및 인산염의 결정도에 대한 조절은 소결 온도 및 소결 시간과 같은 소결 과정의 공정 조건을 조절하여 달성할 수 있다. 피로인산염과 인산염의 결정도는 X선 회절법, 밀도법, 적외선 분광법, 시차주사열량법, 핵자기공명흡수법 등과 같이 본 분야에서 알려진 방법으로 측정할 수 있다.
- [0108] 일부 실시방식에서, 선택적으로, A는 Fe, Ti, V, Ni, Co 및 Mg에서 선택되는 적어도 두 가지 원소일 수 있다.
- [0109] 리튬인산망간 양극활성소재 중의 망간 위치에 동시에 2종 이상의 상기 원소를 도핑하여 도핑 효과를 강화하는 데 이로우며, 한편으로, 격자 변화율을 진일보로 감소시켜 망간의 용출을 억제하고, 전해액과 활성 리튬의 소모를 감소시키며, 다른 한편으로, 표면 산소의 활성을 진일보로 감소시키고, 양극활성소재 및 전해액의 계면 부반응을 감소시켜, 배터리의 사이클 성능과 고온 저장 성능을 개선한다.
- [0110] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 상기 양극활성소재의 Li/Mn 반격자 결합 농도는 4% 이하이고, 선택적으로, 2% 이하일 수 있다.
- [0111] 본 발명에서 취급하는 양극활성소재에 있어서, Li/Mn 반격자 결합이란 LiMnPO_4 격자에서 Li^+ 와 Mn^{2+} 의 위치가 상호 교환되는 것을 지칭한다. Li^+ 전송 통로는 1차원 통로이기 때문에, Mn^{2+} 는 Li^+ 전송 통로에서 이동하기 어렵게 되어, 반격자 결합이 있는 Mn^{2+} 는 Li^+ 의 전송을 저해하게 된다. Li/Mn 반격자 결합 농도를 낮은 수준으로 통제함으로써, LiMnPO_4 의 그램 용량 및 배율 성능을 향상시킬 수 있다. 본 발명에서, 반격자 결합 농도는 JIS K 0131-1996과 같은 기준에 따라 측정할 수 있다.
- [0112] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 상기 양극활성소재의 격자변화율은 6% 이하이고, 선택적으로 4% 이하일 수 있다.
- [0113] LiMnPO_4 의 리튬 탈리 과정은 2상 반응이다. 2상의 계면 응력은 격자 변화율에 의해 결정되며, 격자 변화율이 작을수록 계면 응력이 작아지고 Li^+ 의 전송이 쉬워진다. 따라서, 코어의 격자 변화율을 감소시키면 Li^+ 의 전송 능력을 강화하는 데 유리하여 2차전지의 배율 성능을 개선할 수 있다.
- [0114] 일부 실시예에서 선택적으로 양극활성소재의 단추전지의 평균 방전 전압은 전부 3.5V 이상, 방전 그램 용량은 140mAh/g 이상이며; 선택적으로, 평균 방전 전압은 3.6V 이상, 방전 그램 용량은 145mAh/g 이상이다.
- [0115] 도핑되지 않은 LiMnPO_4 의 평균 방전 전압은 4.0V 이상이지만, 방전 그램 용량이 상대적으로 낮고, 일반적으로 120mAh/g 미만이므로, 에너지 밀도가 비교적 낮으며; 도핑을 통해 격자 변화율을 조절하면, 방전 그램 용량이 대폭 증가될 수 있고, 평균 방전 전압이 약간 감소된 상황에서, 전체 에너지 밀도가 현저하게 상승된다.

- [0116] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 상기 양극활성소재의 표면 산소 원자가 상태는 -1.88 이하이며, 선택적으로 $-1.98 \sim -1.88$ 일 수 있다.
- [0117] 이는 화합물에서 산소의 원자가 높을수록 전자 획득 능력이 더 강해지고, 즉 산화 특성이 더 강해지기 때문이다. 본 발명의 제1 양극활성소재에서 산소의 표면가 상태를 낮은 수준으로 제어함으로써, 양극재 표면의 반응 활성을 감소시키고 양극재와 전해액의 계면 부반응을 진일보 감소시켜, 2차전지의 사이클 성능과 고온 저장 성능을 개선할 수 있다.
- [0118] 일부 실시방식에서, 선택적으로, 3T(톤) 여건에서 양극활성소재의 압축밀도는 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이상, 선택적으로 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 이상일 수 있다.
- [0119] 양극활성소재의 압축밀도가 높을수록, 즉, 단위 부피당 활성소재의 중량이 더 커지게 되므로, 배터리 부피 에너지 밀도를 높이는 데 더 이롭다. 본 발명에서, 압축밀도는 GB/T 24533-2009와 같은 기준에 따라 측정할 수 있다.
- [0120] 본 발명의 2차전지에 사용되는 양극활성소재는 다음과 같은 제조방법에 의해 제조되며, 상기 제조방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:
- [0121] $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ 를 포함하는 코어 재료를 제공하며; MP_2O_7 분말 및 탄소 소스를 포함하는 XPO_4 현탁액을 제공하며, 탄소 소스를 포함하는 XPO_4 현탁액에 코어 재료, MP_2O_7 분말을 첨가하여 혼합한 후, 소결하여 양극 활성소재를 수득한다.
- [0122] 일부 실시방식에서, 코어 재료를 제공하는 단계는: 망간의 소스, 원소 A의 소스 및 산을 용기에 넣어 혼합 및 교반하여 원소 A가 도핑된 망간염 입자를 얻는 단계(1); 원소 A가 도핑된 망간염 입자와 리튬의 소스, 인의 소스 및 원소 R의 소스를 용매에 혼합하여 슬러리를 얻고, 불활성 가스 분위기의 보호하에 소결 후 원소 A와 원소 R이 도핑된 리튬인산망간을 얻는 단계 (2);를 포함하며, 이 중, 원소 A와 원소 R이 도핑된 리튬인산망간은 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ 이며, 이 중, $x=-0.100\sim 0.100$, $y=0.001\sim 0.500$, $z=0.001\sim 0.100$ 이며, A는 Zn, Al, Na, K, Mg, Mo, W, Ti, V, Zr, Fe, Ni, Co, Ga, Sn, Sb, Nb 및 Ge 중 하나 또는 그 이상에서 선택되며, 선택적으로, Fe, Ti, V, Ni, Co 및 Mg 중 하나 또는 그 이상을 선택할 수 있으며, R은 B, Si, N 및 S 중 하나 또는 그 이상을 선택할 수 있다.
- [0123] 바람직하게는, 상기 단계(1)는 $20\sim 120^\circ\text{C}$ 온도에서 진행되며, 선택적으로 $25\sim 80^\circ\text{C}$ 온도에서 진행될 수도 있으며; 및/또는, 단계(1)에서 상기 교반은 $500\sim 700\text{rpm}$ 에서 $60\sim 420$ 분간 진행하며, 선택적으로 $120\sim 360$ 분간 진행할 수도 있다.
- [0124] 일부 실시예에서, 상기 원소 A의 소스는 원소 A의 단량체, 황산염, 할로겐화물, 질산염, 유기산염, 산화물 또는 수산화물 중 하나 또는 그 이상에서 선택되며; 및/또는, 원소 R의 소스는 원소 R의 단량체, 황산염, 할로겐화물, 질산염, 유기산염, 산화물 또는 수산화물 및 원소 R의 무기산 중 하나 또는 그 이상에서 선택된다.
- [0125] 일부 실시예에서, MP_2O_7 분말은 다음의 방법에 따라 제조된다: 원소 M의 소스와 인의 소스를 용매에 첨가하여 혼합물을 얻으며, 혼합물의 pH를 4-6으로 조절하여 교반하면서 충분히 반응시킨 후, 건조 및 소결하여 제조하며, 이 중, M은 Li, Fe, Ni, Mg, Co, Cu, Zn, Ti, Ag, Zr, Nb 또는 Al에서 선택되는 하나 또는 그 이상의 원소이다. 바람직하게는, 상기 건조 단계는 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 온도에서 진행되며, 선택적으로 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 온도에서 4-8시간 동안 건조하며; 상기 소결 단계는 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 온도에서 진행되며, 선택적으로 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 온도 및 불활성 가스 분위기에서 4-10시간 동안 소결한다.
- [0126] 일부 실시예에서, 상기 코팅 단계의 소결 온도는 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 이고, 소결 시간은 4-10h이다.
- [0127] 일부 실시방식에서, 양극 막층은 본 분야에서 공지된 2차전지용 다른 양극활성소재를 포함할 수도 있다. 사례를 들면, 양극활성소재는: 올리빈 구조를 가진 리튬함유 인산염, 리튬 전이금속 산화물 및 이들의 변성 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 단, 본 발명은 이러한 소재에 한정되지 않으며, 2차전지의 양극활성소재로 사용될 수 있는 기타 전통적인 소재도 사용할 수 있다. 이러한 양극활성소재는 1종의 소재만을 사용할 수 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이 중, 리튬 전이금속 산화물의 예로, 리튬 니켈 산화물(예: LiNiO_2), 리튬 망간 산화물(예를 들어 LiMnO_2 , LiMn_2O_4), 리튬 니켈 코발트 산화물, 리튬 망간 코발트 산화물, 리튬 니켈 망간 산화물 및 이들의 변성 화합물 중 적어도 하나를 포함하되 이에 한정되지 않는다. 올리빈 구조의 리튬 함유 인

산염의 예로는 리튬인산철(예: LiFePO_4 (LFP라고도 함)), 리튬인산철과 탄소의 복합 재료, 리튬인산망간(예: LiMnPO_4), 리튬인산망간과 탄소의 복합 재료, 리튬 철 망간 인산염, 리튬 철 망간 인산염과 탄소의 복합 재료 중 적어도 하나를 포함하되 이에 한정되지 않는다.

[0128] 일부 실시방식에서, 양극 필름층은 선택적으로 접착제를 포함할 수 있다. 일례로, 접착제는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-프로필렌 터폴리머, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로에틸렌-테트라플루오로에틸렌 터폴리머, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로에틸렌 공중합체 및 불소 함유 아크릴레이트 수지 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0129] 일부 실시방식에서, 양극 막층은 선택적으로 도전제를 포함할 수도 있다. 일례로, 도전제는 초전도 탄소, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 코친 블랙, 탄소 도트, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 탄소 나노섬유 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0130] 일부 실시방식에서, 다음의 방식을 통해 양극 탭을 제조할 수 있다: 양극활성소재, 도전제, 접착제 및 기타 임의 성분과 같은 양극 탭 제조에 필요한 상기 성분을 용매(예: N-메틸피롤리돈)에 분산시켜, 양극 슬러리를 형성하며; 양극 슬러리를 양극 집전체에 코팅하고, 건조, 냉압 등의 공정을 거쳐 양극 탭을 얻을 수 있다.

[0131] [음극 탭]

[0132] 음극 탭은 음극 집전체와, 음극 집전체의 적어도 일 표면에 설치된 음극 막층을 포함하며, 상기 음극 막층은 음극 활성소재를 포함한다.

[0133] 일례로, 음극 집전체는 그 자체의 두께 방향에서 대향하는 2개의 표면을 가지며, 음극 막층은 음극 집전체의 대향하는 2개의 표면 중 어느 하나 또는 양 표면 모두에 설치된다.

[0134] 일부 실시방식에서, 음극 집전체는 금속박편 또는 복합 집전체를 채택할 수 있다. 예를 들어, 금속박편으로 구리박편을 사용할 수 있다. 복합 집전체는 고분자 재료 기저층 및 고분자 재료 기저재의 적어도 일 표면에 형성된 금속층을 포함할 수 있다. 고분자 재료 기저재(예: 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리스티렌(PS), 폴리에틸렌(PE) 등의 기저재) 상에 금속 재료(구리, 구리합금, 니켈, 니켈 합금, 티타늄, 티타늄 합금, 은 및 은 합금 등)를 형성하여 복합 집전체를 형성할 수 있다.

[0135] 일부 실시방식에서, 음극 활성소재는 본 업계에 공지된 배터리를 음극 활성소재를 사용할 수 있다. 일례로, 음극 활성소재는 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, 실리콘계 재료, 주석계 재료 및 리튬 티타늄산염 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 실리콘계 재료는 모노머 실리콘, 산화규소 화합물, 실리콘-탄소 복합물, 실리콘-질소 복합물 및 실리콘 합금으로 이루어진 그룹에서 적어도 하나 이상을 선택할 수 있다. 주석계 재료는 모노머 주석, 산화주석 화합물 및 주석 합금 중에서 적어도 하나를 선택할 수 있다. 단, 본 발명은 이와 같은 재료에 한정되지 않으며, 배터리 음극 활성소재로 사용할 수 있는 다른 전통적인 재료도 사용할 수 있다. 이와 같은 음극 활성소재는 단 1종만 사용하거나 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0136] 일부 실시방식에서, 음극 막층은 선택적으로 접착제를 포함할 수도 있다. 사례로, 접착제는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴산나트륨(PAAS), 폴리아크릴아미드(PAM) 폴리비닐알코올(PVA), 알긴산나트륨(SA), 폴리메타크릴산(PMAA) 및 카르복시메틸키토산(CMCS) 중에서 선택될 수 있다.

[0137] 일부 실시방식에서, 음극 막층은 선택적으로 도전제를 포함할 수도 있다. 일례로, 도전제는 초전도 탄소, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 코친 블랙, 탄소 도트, 탄소 나노튜브, 그래핀 및 탄소 나노섬유 중 적어도 하나를 선택할 수 있다.

[0138] 일부 실시방식에서, 음극 막층은 다른 보조제를 선택적으로 포함할 수 있으며, 예를 들어, 증점제(예: 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC-Na)) 등일 수 있다.

[0139] 일부 실시방식에서, 다음의 방식을 통해 음극 탭을 제조할 수 있다: 상기 음극 탭 제조용 성분, 예를 들어, 음극 활성소재, 도전제, 접착제 및 임의 기타 성분을 용매(예: 탈이온수)에 분산시켜, 음극 슬러리를 형성하며; 음극 슬러리를 음극 집전체 상에 코팅한 후, 건조, 냉압 등의 공정을 거쳐 음극 시트를 얻을 수 있다.

[0140] [격리막]

[0141] 일부 실시방식에서, 2차전지는 격리막을 더 포함한다. 본 발명은 격리막의 종류에 대하여 특별한 제한이 없으며, 화학적 안정성과 기계적 안정성이 우수한 임의 공지된 다공성 구조를 가진 격리막을 선택 및 사용할 수

있다.

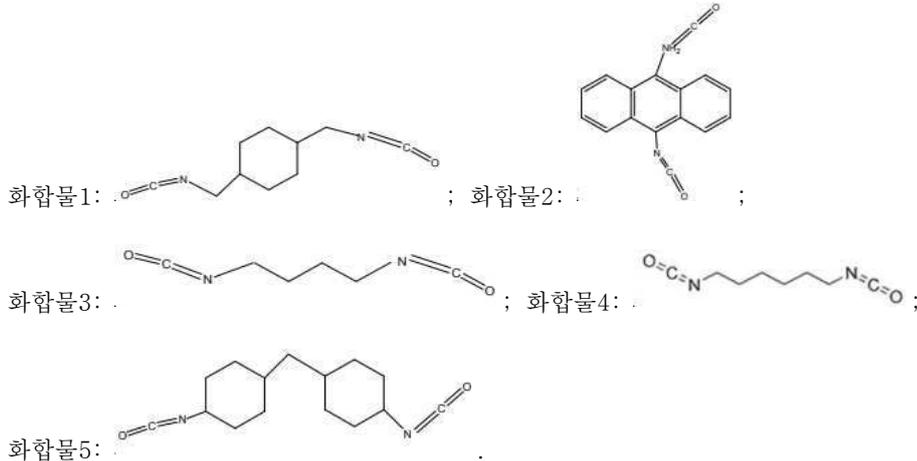
- [0142] 일부 실시방식에서, 격리막의 재질은 유리 섬유, 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 중에서 적어도 하나를 선택할 수 있다. 격리막은 단층박막 또는 다층복합박막일 수 있으며, 특별히 제한하지 않는다. 격리막이 다층복합박막일 경우, 각 층의 재료는 특별히 제한되지 않고 동일하거나 다를 수 있다.
- [0143] 일부 실시방식에서, 양극 탭, 음극 탭 및 격리막은 권취 공정 또는 적층 공정에 의해 전극 조립체로 제조될 수 있다.
- [0144] 일부 실시방식에서, 2차전지는 외부 패키지를 포함할 수 있다. 해당 외부 패키지는 상기 전극 조립체 및 전해질을 패키징하는 데 사용될 수 있다.
- [0145] 일부 실시방식에서, 2차전지의 외부 패키지는 경질 플라스틱 케이스, 알루미늄 케이스, 스틸 케이스 등과 같은 하드 케이스일 수 있다. 2차전지의 외부 패키지는 파우치형 소프트팩과 같은 소프트 패키지일 수 있다. 소프트 패키지의 재질은 플라스틱일 수 있으며 플라스틱으로는 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 숙신산 등을 예로 들 수 있다.
- [0146] 본 발명은 2차전지의 형상에 대한 특별한 제한을 하지 않으며, 원통형, 사각형 또는 기타 임의의 형상일 수 있다. 예를 들어, 도 2는 일례로 사각 구조의 2차전지(5)를 도시한다.
- [0147] 일부 실시방식에서, 도 3을 참조하여, 외부 패키지는 케이스(51) 및 커버(53)를 포함할 수 있다. 이 중, 케이스(51)는 바닥판과 바닥판에 연결된 측판을 포함할 수 있으며, 바닥판과 측판은 둘러싸서 수납캐비티를 형성할 수 있다. 케이스(51)는 수납캐비티와 연통하는 개구를 가지며, 커버(53)는 수납캐비티를 폐쇄하기 위해 개구를 덮을 수 있다. 양극 탭, 음극 탭 및 격리막은 권취 공정 또는 적층 공정을 통해 전극 조립체(52)를 형성할 수 있다. 전극 조립체(52)는 수납캐비티 내부에 패키징된다. 전해액은 전극 조립체(52)에 침윤된다. 2차전지(5)에 포함된 전극 조립체(52)의 수량은 하나 또는 그 이상일 수 있으며, 이 분야의 기술인원은 구체적인 실제 필요에 따라 선택할 수 있다.
- [0148] 일부 실시방식에서, 2차전지는 배터리 모듈로 조립될 수 있으며, 배터리 모듈에 포함된 2차전지의 수량은 하나 또는 그 이상일 수 있으며, 구체적인 수량은 배터리 모듈의 응용 및 용량에 따라 해당 분야의 기술자가 선택할 수 있다.
- [0149] 도 4은 일 사례로서 배터리 모듈(4)을 나타낸다. 도 4을 참조하면, 배터리 모듈(4)에서, 복수 2차전지(5)는 배터리 모듈(4)의 길이 방향을 따라 순차적으로 배열될 수 있다. 물론, 다른 임의의 방식으로 배열 분포될 수도 있다. 진일보로, 상기 복수의 2차전지(5)는 체결부재에 의해 고정될 수 있다.
- [0150] 선택적으로, 배터리 모듈(4)은 복수의 2차전지(5)가 수납되는 수납공간을 갖는 케이스를 더 포함할 수 있다.
- [0151] 일부 실시방식에서, 상기 배터리 모듈은 배터리 팩으로 조립될 수 있으며, 배터리 팩에 포함된 배터리 모듈의 수량은 하나 또는 그 이상일 수 있으며, 구체적인 수량은 배터리 팩의 응용 및 용량에 따라 해당 분야의 기술인원이 선택할 수 있다.
- [0152] 도 5 및 도 6는 일 사례로, 배터리 팩(1)을 도시하고 있다. 도 5 및 도 6를 참조하면, 배터리 팩(1)에는 배터리 케이스 및 상기 배터리 케이스에 설치된 복수의 배터리 모듈(4)이 포함될 수 있다. 배터리 케이스는 상부 케이스(2)와 하부 케이스(3)를 포함하며, 상부 케이스(2)는 하부 케이스(3)에 커버로 구성될 수 있고, 배터리 모듈(4)을 수납하기 위한 밀폐 공간을 형성할 수 있다. 복수의 배터리 모듈(4)은 배터리 케이스에 임의의 방식으로 배열될 수 있다.
- [0153] 또한, 본 발명은 전기장치를 더 제공하며, 상기 전기장치는 본 발명에서 제공되는 2차전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함한다. 상기 2차전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩은 상기 전기장치의 전원으로 사용될 수 있으며, 상기 전기장치의 에너지 저장유닛으로 사용될 수도 있다. 전기장치는 모바일 기기(예: 휴대폰, 노트북 등), 전기 차량(예: 순수 전기차, 하이브리드 전기차, 플러그인 하이브리드 전기차, 전기 자전거, 전기 스쿠터, 전기 골프 카트, 전기 트럭 등), 전기 열차, 선박 및 위성, 에너지 저장 시스템 등을 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다.
- [0154] 상기 전기장치는 사용상 필요성에 따라 2차전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩이 선택될 수 있다.
- [0155] 도 7은 일 사례로 전기장치를 나타낸다. 해당 전기장치는 순수 전기차, 하이브리드 전기차, 또는 플러그인 하이브리드 전기차 등이다. 2차전지 고효율 및 고에너지 밀도에 대한 전기장치의 요구를 충족시키기 위해, 배터리

팩 또는 배터리 모듈을 사용할 수 있다.

[실시예]

이하, 본 발명의 실시예를 설명한다. 하기 실시예는 예시적인 것으로, 단지 본 발명을 설명하기 위해 적용되며, 본 발명에 대한 제한 요소로 이해되지 아니한다. 구체적인 기술 또는 조건이 실시예에 명시되지 않은 경우, 해당 분야의 문헌에 설명된 기술 또는 조건 또는 제품 설명서에 따라 진행되어야 한다. 제조업체가 표시되지 않은 시약 또는 기기는 전부 시중에서 구입할 수 있는 일반 제품이다.

이 중, 제1 첨가제는 다음과 같은 화합물에서 선택된다.



[0162] 실시예 1-1

[이중 코팅층 리튬인산망간 양극활성소재의 제조]

[0164] 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조

[0165] **Fe, Co 및 V가 공동도핑된 옥살산 망간의 제조:** 탄산 망간 689.5g(MnCO₃로 계산, 이하 동일), 탄산 제1철 455.2g(FeCO₃로 계산, 이하 동일), 황산 코발트 4.6g(CoSO₄로 계산, 이하 동일) 및 이염화 바나듐 4.9g(VC₁₂로 계산, 이하 동일)을 혼합기에서 6시간 동안 충분히 혼합한다. 혼합물을 반응 케틀로 옮기고, 5리터의 탈이온수와 옥살산 이수화물 1260.6g(C₂H₂O₄·2H₂O로 계산, 이하 동일)을 첨가한다. 반응 케틀을 80℃까지 가열하여, 600rpm의 회전속도로 6시간 동안 교반하면서 반응한 후 종료(기포 생성이 없음)하여, Fe, Co, V 및 S가 공동도핑된 옥살산 망간 현탁액을 수득한다. 그런 다음, 현탁액을 여과하여 필터 케이크를 120℃에서 건조시킨 다음 분쇄하여 중간 입자 크기 Dv50 이 100nm인 Fe, Co, V 및 S가 공동도핑된 옥살산 망간 이수화물을 입자를 수득한다.

[0166] **Fe, Co, V 및 S가 공동도핑된 리튬인산망간의 제조:** 이전 단계에서 얻은 옥살산 망간 이수화물 입자(1793.4g), 탄산리튬 369.0g(Li₂CO₃로 계산, 이하 동일), 농도가 60% 회황산(60% H₂SO₄로 계산, 이하 동일) 1.6g 및 인산이 수소암모늄(NH₄H₂PO₄로 계산, 이하 동일) 1148.9g을 탈이온수 20리터에 첨가하고 혼합물을 10시간 동안 혼합하여 슬러리를 수득한다. 상기 슬러리를 분무건조장비로 옮겨 분무건조하여 과립화하며, 건조온도를 250℃로 설정하고 4시간 동안 건조하여 분말 시료를 수득한다. 질소(90부피%) + 수소(10부피%)의 보호 분위기에서 상기 분말을 700℃온도에서 4시간 동안 소결하여, 1572.1g의 Fe, Co, V 및 S가 공동도핑된 리튬 망간 인산을 수득한다.

[0167] (2) 리튬피로인산철과 리튬인산철의 제조

[0168] **리튬피로인산철 분말의 제조:** 탄산리튬 4.77g, 탄산제1철 7.47g, 인산이수소암모늄 14.84g, 옥살산 이수화물 1.3g을 탈이온수 50mL에 용해시킨다. 혼합물의 pH는 5이며, 2시간 동안 교반하여 혼합물을 충분히 반응시킨다. 그런 다음 반응 용액을 80℃까지 가열하고 4시간 동안 보온을 유지하여, Li₂FeP₂O₇이 함유된 현탁액을 얻으며, 현탁액을 여과한 후, 탈이온수로 세척하여 120℃에서 4시간 동안 건조하여 분말을 얻는다. 분말을 650℃온도, 질소 분위기에서 8시간 동안 소결하고 실온까지 자연 냉각시킨 후 분쇄하여 Li₂FeP₂O₇ 분말을 얻는다.

[0169] **리튬인산철 현탁액의 제조:** 탄산리튬 11.1g, 탄산제1철 34.8g, 인산이수소암모늄 34.5g, 옥살산 이수화물 1.3g

및 자당 74.6g(C₁₂H₂₂O₁₁로 계산, 이하 동일)을 150ml의 탈이온수에 녹여 혼합물을 얻은 다음, 상기 혼합물을 6시간 교반하여 충분히 반응시킨다. 그런 다음, 반응 후 용액을 120℃까지 가열하여 6시간 동안 보온 유지하여, LiFePO₄를 함유하는 현탁액을 얻는다.

[0170] (3) 코팅

[0171] 상기 Fe, Co, V 및 S가 공동도핑된 리튬인산망간 1572.1g과 상기 리튬피로인산철(Li₂FeP₂O₇) 분말 15.72g을 이전 단계에서 제조된 리튬인산철(LiFePO₄) 현탁액에 넣고 균일하게 교반 혼합한 후 진공건조기에 옮겨 150℃에서 6시간 동안 건조시킨다. 그런 다음 샌드밀링에 의해 분산하여 생성물을 얻는다. 분산 후, 수득한 생성물을 질소 분위기 및 700℃ 온도에서 6시간 동안 소결하여, 타겟 생성물이 이중층으로 코팅된 리튬인산망간을 얻는다.

[0172] [양극 탭의 제조]

[0173] 상기 제조된 이중층으로 코팅된 리튬인산망간 양극활성소재와 도전제 아세틸렌블랙, 접착제 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF)을 92:2.5:5.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 균일하게 혼합하여, 양극 슬러리를 얻는다. 그런 다음 양극 슬러리를 0.280g/1540.25mm²로 알루미늄 박에 균일하게 코팅한 후, 건조, 냉압 및 절단을 거쳐 양극 탭을 수득한다.

[0174] [음극 탭의 제조]

[0175] 음극활성소재인 인조흑연, 하드카본, 도전제 아세틸렌블랙, 접착제 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 증점제 카르복시메틸셀룰로오스나트륨(CMC-Na)을 90:5:2:2:1의 중량비로 탈이온수에 균일하게 혼합하여 음극 슬러리를 제조한다. 음극 슬러리를 음극 집전체 동박에 0.117g/1540.25mm²로 균일하게 코팅한 후, 건조, 냉압 및 절단을 거쳐 음극 탭을 수득한다.

[0176] [전해액의 제조]

[0177] 아르곤 분위기 글러브 박스(H₂O<0.1ppm, O₂<0.1ppm)에서, 유기용매로 에틸렌카보네이트(EC)/메틸에틸카보네이트(EMC)를 3/7의 부피비로 균일하게 혼합한 후, 여기에 Li(CF₃SO₂)₂N(제1 리튬염, 전해액 중 질량함량 10%), 화합물 1(제1 첨가제, 전해액 중 질량함량 1%), LiBF₄(제2 리튬염, 전해액 중 질량함량 1%)를 넣고 균일하게 교반하여 전해액을 수득한다.

[0178] [격리막]

[0179] 시중에서 판매되고 있는 두께 20 μm, 평균 구경이 80nm인 PP-PE 공중합체 미세다공성박막(생산업체:Zhuogao전자기술회사, 모델 20)을 사용한다.

[0180] [완전배터리의 제조]

[0181] 상기 수득한 양극 탭, 격리막, 음극 탭을 순서대로 겹쳐서 격리막을 양극과 음극의 중간에 위치시켜 격리의 역할을 하면서 감아서 베이셀을 얻는다. 베이셀을 외부 패키지에 넣고 상기 전해액을 주입한 후 밀봉하여 완전배터리(이하 '풀배터리'라고도 함)를 얻는다.

[0182] [단추식 전지의 제조]

[0183] 상기 제조된 이중층으로 코팅된 리튬인산망간 양극활성소재, PVDF, 아세틸렌블랙을 90:5:5의 중량비로 NMP에 첨가한 후, 건조실에서 교반하여 슬러리를 제조한다. 알루미늄박에 위의 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 냉압하여 양극 탭을 제조한다. 코팅량은 0.2g/cm², 압축밀도는 2.0g/cm³이다.

[0184] 리튬편을 음극으로 사용하고, 상기 전해액을 사용하여 상기 제조된 양극 탭과 함께 단추전지 케이스 내부에 장착하여 단추식 전지(이하 “단추전지”라고도 함)를 조립한다.

[0185] 실시예 1-2~1-6

[0186] 공동도핑된 리튬인산망간 코어를 제조하는 과정에서, 이염화바나듐과 황산코발트를 사용하지 않고 탄산제1철 463.4g, 농도가 60%인 희황산 1.6g, 인산이수소암모늄 1148.9g 및 탄산리튬 369.0g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1-2 ~1-6에서 취급되는 리튬인산망간 코어의 제조 조건은 실시예 1-1과 동일하다.

- [0187] 또한, 리튬피로인산철과 리튬인산철의 제조과정 및 제1 코팅층과 제2코팅층을 코팅하는 과정에서, 사용하는 원료를 표1에 표시된 코팅량과 실시예 1-1의 대응되는 코팅량의 비율에 대응되게 조절하여, 실시예 1-2~1-6에서 취급되는 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 의 사용량은 각각 12.6g/37.7g, 15.7g/47.1g, 18.8g/56.5g, 22.0/66.0g, 및 25.1g/75.4g로 하고, 실시예1-2~1-6 중의 자당 사용량은 37.3g로 하는 외에, 기타 조건은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0188] **실시예 1-7~1-10**
- [0189] 자당 사용량은 각각 74.6g, 149.1g, 186.4g 및 223.7g으로, 제2 코팅층인 탄소층의 상응하는 코팅량은 각각 31.4g, 62.9g, 78.6g, 및 94.3g인 것을 제외하고는 실시예 1-7 ~ 1-10의 조건은 실시예 1-3과 동일하다.
- [0190] **실시예 1-11~1-14**
- [0191] 리튬피로인산철 및 리튬인산철의 제조 과정에서 표 1에 표시된 코팅량에 따라 각 원료의 사용량을 대응되게 조절하여, $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 의 사용량이 각각 23.6g/39.3g, 31.4g/31.4g, 39.3g/23.6g 및 47.2g/15.7g이 되도록 하는 것을 제외하고, 실시예 1-11~1-14의 조건은 실시예 1-7과 동일하다.
- [0192] **실시예 1-15**
- [0193] 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조 과정에서 탄산 제1철 대신 492.80g의 ZnCO_3 를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-15의 조건은 실시예 1-14와 동일하다.
- [0194] **실시예 1-16~1-18**
- [0195] 실시예 1-16의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서 탄산제1철 대신 466.4g의 NiCO_3 , 5.0g의 탄산아연 및 7.2g의 황산티타늄을 사용하며, 실시예 1-17에서는 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서 455.2g의 탄산제1철 및 8.5g의 이염화바나듐을 사용하며, 실시예 1-18에서는 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서 455.2g의 탄산제1철, 4.9g의 이염화바나듐 및 2.5g의 탄산마그네슘을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1-17~1-19의 조건은 실시예 1-7과 동일하다.
- [0196] **실시예 1-19~1-20**
- [0197] 실시예 1-19의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서, 369.4g의 탄산리튬을 사용하고, 회황산 대신 농도가 60%인 1.05g의 희질산으로 대체하며, 실시예 1-20의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서, 369.7g의 탄산리튬을 사용하고, 회황산을 0.78g의 아규산으로 대체하는 것을 제외하고, 실시예 1-19~1-20의 조건은 실시예 1-18과 동일하다.
- [0198] **실시예 1-21~1-22**
- [0199] 실시예 1-21의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서 636.0g의 탄산망간, 463.30g의 탄산제1철, 30.5g의 이염화바나듐, 21.0g의 탄산마그네슘 및 0.78g의 아규산을 사용하며; 실시예 1-22의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서, 746.9g의 탄산망간, 289.6g의 탄산제1철, 60.9g의 이염화바나듐, 42.1g의 탄산마그네슘 및 0.78g의 아규산을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1-21~1-22의 조건은 실시예 1-20과 동일하다.
- [0200] **실시예 1-23~1-24**
- [0201] 실시예 1-23의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서 804.6g의 탄산망간, 231.7g의 탄산제1철, 1156.2g의 인산이수소암모늄, 1.2g의 붕산(질량분율 99.5%) 및 370.8g의 탄산리튬을 사용하며; 실시예 1-24의 리튬인산망간 코어의 제조과정에서, 862.1g의 탄산망간, 173.8g의 탄산제1철, 1155.1g의 인산이수소암모늄, 1.86g의 붕산(질량분율 99.5%) 및 371.6g의 탄산리튬을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1-23~1-24의 조건은 실시예 1-22과 동일하다.
- [0202] **실시예 1-25**
- [0203] 실시예 1-25의 공동도핑된 리튬 인산망간 코어의 제조 과정에서, 370.1g의 탄산리튬, 1.56g의 아규산 및 1147.7g의 인산이수소암모늄을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1-25의 조건은 실시예 1-20과 동일하다.
- [0204] **실시예 1-26**
- [0205] 실시예 1-26의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서 368.3g의 탄산리튬, 질량분율이 60%인 4.9g의 희

황산, 919.6g의 탄산망간, 224.8g의 탄산제1철, 3.7g의 이염화바나듐, 2.5g의 탄산마그네슘 및 1146.8g의 인산 이수소암모늄을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1-26의 조건은 실시예 1-20과 동일하다.

- [0206] **실시예 1-27**
- [0207] 실시예 1-27의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서 367.9g의 탄산리튬, 농도가 60%인 6.5g의 회황산 및 1145.4g의 인산이수소암모늄을 사용하는 것을 제외하고, 실시예 1-27의 조건은 실시예 1-20과 동일하다.
- [0208] **실시예 1-28~1-33**
- [0209] 실시예 1-28~1-33의 공동도핑된 리튬인산망간 코어의 제조과정에서, 1034.5g의 탄산망간, 108.9g의 탄산제1철, 3.7g의 이염화바나듐, 2.5g의 탄산마그네슘을 사용하며, 탄산리튬의 사용량은 각각: 367.6g, 367.2g, 366.8g, 366.4g, 366.0g, 332.4g이며, 인산이수소암모늄의 사용량은 각각: 1144.5g, 1143.4g, 1142.2g, 1141.1g, 1139.9g, 1138.8g이며, 농도가 60%인 회황산의 사용량은 각각: 8.2g, 9.8g, 11.4g, 13.1g, 14.7g, 16.3g인 것을 제외하고, 실시예 1-28~1-33의 조건은 실시예 1-20과 동일하다.
- [0210] **실시예 2-1~2-4**
- [0211] **실시예 2-1**
- [0212] 리튬피로인산철(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 분말소결단계의 소결온도가 550℃이고, Li₂FeP₂O₇의 결정도를 30%로 제어하기 위해 소결시간을 1시간으로 하며, 리튬인산철(LiFePO₄)의 제조과정에서 코팅소결단계의 소결온도가 650℃이고, LiFePO₄의 결정도를 30%로 조절하기 위해 소결시간을 2시간으로 하는 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0213] **실시예 2-2**
- [0214] 리튬피로인산철(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 분말소결단계의 소결온도가 550℃이고, Li₂FeP₂O₇의 결정도를 50%로 제어하기 위해 소결시간을 2시간으로 하며, 리튬인산철(LiFePO₄)의 제조과정에서 코팅소결단계의 소결온도가 650℃이고, LiFePO₄의 결정도를 50%로 조절하기 위해 소결시간을 3시간으로 하는 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0215] **실시예 2-3**
- [0216] 리튬피로인산철(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 분말소결단계의 소결온도가 600℃이고, Li₂FeP₂O₇의 결정도를 70%로 제어하기 위해 소결시간을 3시간으로 하며, 리튬인산철(LiFePO₄)의 제조과정에서 코팅소결단계의 소결온도가 650℃이고, LiFePO₄의 결정도를 70%로 조절하기 위해 소결시간을 4시간으로 하는 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0217] **실시예 2-4**
- [0218] 리튬피로인산철(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 분말소결단계의 소결온도가 650℃이고, Li₂FeP₂O₇의 결정도를 100%로 제어하기 위해 소결시간을 4시간으로 하며, 리튬인산철(LiFePO₄)의 제조과정에서 코팅소결단계의 소결온도가 700℃이고, LiFePO₄의 결정도를 100%로 조절하기 위해 소결시간을 6시간으로 하는 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1-1과 동일하다.
- [0219] **실시예 3-1~3-12**
- [0220] Fe, Co 및 V이 공동도핑된 옥살산 망간 입자 제조 과정에서, 실시예 3-1의 반응케틀 가열 온도/교반 시간은 각각 60℃/120분; 실시예 3-2의 반응케틀 가열 온도/교반 시간은 각각 70℃/120분; 실시예 3-3의 반응케틀 가열 온도/교반 시간은 각각 80℃/120분; 실시예 3-4의 반응케틀 가열 온도/교반 시간은 각각 90℃/120분; 실시예 3-5의 반응케틀 가열 온도/교반 시간은 각각 100℃/120분; 실시예 3-6의 반응케틀 가열 온도/교반 시간은 각각 110℃/120분; 실시예 3-7의 반응케틀 가열온도/교반시간은 각각 120℃/120분; 실시예 3-8의 반응케틀 가열온도/교반시간은 각각 130℃/120분; 실시예 3-9의 반응케틀 가열온도/교반시간은 각각 100℃/60분; 실시예 3-10의 반응케틀 가열온도/교반시간은 각각 100℃/90분; 실시예 3-11의 반응케틀 가열온도/교반시간은 각각 100℃/150분; 실시예 3-12의 반응케틀 가열온도/교반시간은 각각 100℃/180분인 것을 제외하고, 실시예3-1~3-12의 기타 조건

은 실시예 1-1와 동일하다.

- [0221] **실시예 4-1~4-7**
- [0222] **실시예 4-1~4-4:** 피로인산철리튬(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 건조단계의 건조온도/건조시간이 각각 100℃/4시간, 150℃/6시간, 200℃/6시간, 200℃/6시간, 및 200℃/6시간이며; 리튬피로인산철(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 소결단계의 소결온도 및 소결시간은 각각 700℃/6시간, 700℃/6시간, 700℃/6시간 및 600℃/6시간인 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1-7과 동일하다.
- [0223] **실시예 4-5~ 4-7:** 코팅과정에서 건조단계의 건조온도/건조시간이 각각 150℃/6시간, 150℃/6시간 및 150℃/6시간이며; 코팅과정에서 소결단계의 소결온도 및 소결시간이 각각 600℃/4시간, 600℃/6시간 및 800℃/8시간인 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1-12와 동일하다.
- [0224] **비교예 1**
- [0225] **옥살산 망간의 제조:** 1149.3g의 탄산 망간을 반응 케틀에 넣고 5리터의 탈이온수와 1260.6g의 옥살산 이수화물(C₂H₂O₄·2H₂O로 계산, 이하 동일)을 첨가한다. 반응 케틀을 80℃까지 가열하여, 600rpm의 회전속도로 6시간 동안 교반하면서 반응한 후 종료(기포 생성이 없음)하여 옥살산 망간 현탁액을 수득하며, 상기 현탁액을 여과하고 필터 케이크를 120℃에서 건조시킨 다음 분쇄하여 중간 입자 크기 Dv50이 100nm인 옥살산 망간 이수화물 입자를 수득한다.
- [0226] **탄소 도핑 리튬인산망간의 제조:** 수득한 1793.6g의 상기 옥살산 망간 이수화물 입자, 369.4g의 탄산리튬(Li₂CO₃로 계산, 이하 동일), 1150.1g의 인산이수소암모늄(NH₄H₂PO₄로 계산, 이하 동일) 및 31g의 자당(C₁₂H₂₂O₁₁로 계산, 이하 동일)을 20리터의 탈이온수에 첨가한 후, 혼합물을 10시간 동안 혼합하여 슬러리를 수득한다. 상기 슬러리를 분무건조장비로 옮겨 분무건조하여 과립화하며, 건조온도를 250℃로 설정 및 4시간 동안 건조하여 과립을 수득한다. 질소(90부피%) + 수소(10부피%)의 보호 분위기에서 상기 분말을 700℃온도에서 4시간동안 소결하여, 탄소 코팅된 리튬인산망간을 수득한다.
- [0227] **비교예 2**
- [0228] 689.5g의 탄산망간을 사용하고, 463.3g의 탄산제1철을 추가로 첨가하는 것을 제외하고, 비교예 2의 기타 조건은 비교예 1과 동일하다.
- [0229] **비교예 3**
- [0230] 1148.9g의 인산이수소암모늄 및 369.0g의 탄산리튬을 사용하고, 농도가 60%인 1.6g의 희황산을 추가로 첨가하는 것을 제외하고, 비교예 3의 기타 조건은 비교예 1과 동일하다.
- [0231] **비교예 4**
- [0232] 689.5g의 탄산망간, 1148.9g의 인산이수소암모늄, 369.0g의 탄산리튬을 사용하고, 463.3g의 탄산제1철, 농도가 60%인 1.6g의 희황산을 추가로 첨가하는 것을 제외하고, 비교예 4의 기타 조건은 비교예 1과 동일하다.
- [0233] **비교예 5**
- [0234] **리튬피로인산철 분말의 제조:** 본 제조에서, 9.52g의 탄산리튬, 29.9g의 탄산제1철, 29.6g의 인산이수소암모늄, 32.5g의 옥살산 이수화물을 50mL의 탈이온수에 용해시키며; 혼합물의 pH는 5이며, 2시간 동안 교반하여 혼합물을 충분히 반응시키며; 그런 다음, 반응 후 용액을 80℃까지 가열하여 4시간 동안 보온을 유지하여, Li₂FeP₂O₇이 함유된 현탁액을 얻으며, 현탁액을 여과한 후, 탈이온수로 세척하여 120℃에서 4시간 동안 건조하여 분말을 얻으며; 상기 분말을 500℃, 질소 분위기에서 4시간 동안 소결시킨 후, 실온까지 자연 냉각시켜 분쇄하며, Li₂FeP₂O₇의 결정도를 5%로 제어하여, 탄소가 코팅된 재료를 제조할 때, Li₂FeP₂O₇의 사용량이 62.8g인; 상기 단계들을 추가하는 것을 제외하고, 비교예 5의 기타 조건은 비교예 4와 동일하다.
- [0235] **비교예 6**
- [0236] **리튬피로인산철 현탁액의 제조:** 본 제조에서, 14.7g의 탄산리튬, 46.1g의 탄산제1철, 45.8g의 인산이수소암모늄, 50.2g의 옥살산 이수화물을 500mL의 탈이온수에 용해시킨 후, 6시간동안 혼합물을 충분히 반응시키며; 그런 다음, 반응 후 용액을 120℃까지 가열 및 6시간 동안 보온을 유지하여 LiFePO₄를 포함하는 현탁

액을 수득하며, 리튬인산철(LiFePO₄)의 제조 과정에서, 코팅 소결 단계의 소결 온도는 600℃, LiFePO₄의 결정도를 8%로 제어하기 위해 소결 시간을 4시간으로 하며, 탄소 코팅 재료를 제조할 때 LiFePO₄의 사용량은 62.8g로 하는 것;과 같은 상기 단계들을 추가로 첨가한 것을 제외하고, 비교예 6의 기타 조건은 비교예 4와 동일하다.

[0237] **비교예 7**

[0238] **리튬피로인산철 분말의 제조:** 2.38g의 탄산리튬, 7.5g의 탄산제1철, 7.4g의 인산이수소암모늄, 8.1g의 옥살산 이수화물을 50mL의 탈이온수에 용해시킨다. 혼합물의 pH는 5이며, 2시간 동안 교반하여 혼합물을 충분히 반응시킨다. 그런 다음, 반응 후 용액을 80℃까지 가열 및 4시간 동안 보온을 유지하여, Li₂FeP₂O₇이 함유된 현탁액을 얻으며, 현탁액을 여과한 후, 탈이온수로 세척하여 120℃에서 4시간 동안 건조하여 분말을 얻는다. 상기 분말을 500℃ 온도, 질소 분위기에서 4시간 동안 소결하고 실온까지 자연 냉각시킨 후 분쇄하며, Li₂FeP₂O₇의 결정도를 5%로 제어한다.

[0239] **리튬인산철 현탁액의 제조:** 11.1g의 탄산리튬, 34.7g의 탄산제1철, 34.4g의 인산이수소암모늄, 37.7g의 옥살산 이수화물 및 37.3g의 자당(C₁₂H₂₂O₁₁로 계산, 이하 동일)을 1500ml의 탈이온수에 녹여, 6시간 동안 교반하여 혼합물을 충분히 반응시킨다. 그런 다음, 반응 후 용액을 120℃까지 가열 및 6시간 동안 보온을 유지하여, LiFePO₄를 함유하는 현탁액을 얻는다.

[0240] 수득한 리튬피로인산철분말 15.7g을 상기 리튬인산철(LiFePO₄)과 자당 현탁액에 첨가하며, 제조과정의 피복소결 단계에서 소결온도는 600℃, LiFePO₄의 결정도를 8%로 제어하기 위해 소결시간을 4시간으로 하는 것을 제외하고, 비교예 7의 기타 조건은 비교예 4와 동일하며, 비정질 리튬피로인산철, 비정질 리튬인산철, 탄소코팅된 양극활성소재를 수득한다.

[0241] **비교예 8-11**

[0242] 피로인산철리튬(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 건조단계의 건조온도/건조시간은 비교예 8-10에서 각각 80℃/3시간, 80℃/3시간, 80℃/3시간이며; 피로인산철리튬(Li₂FeP₂O₇)의 제조과정에서 소결단계의 소결온도와 소결시간은 비교예 8-10에서 각각 400℃/3시간, 400℃/3시간, 350℃/2시간이며, 비교예 11에서 리튬인산철(LiFePO₄)의 제조과정에서 건조단계의 건조온도/건조시간은 80℃/3h이며; 및 비교예 8-11에서 Li₂FeP₂O₇/LiFePO₄의 사용량이 각각 47.2g/15.7g, 15.7g/47.2g, 62.8g/0g, 0g/62.8g인 것을 제외하고, 기타 조건은 실시예 1-7과 동일하다.

[0243] 상기 실시예 및 비교예에서 [양극탭의 제조], [음극탭의 제조], [전해액의 제조], [분리막] 및 [배터리의 제조]의 제조공정은 전부 실시예 1-1과 동일하다.

[0244] **[관련 파라미터 테스트]**

[0245] **단추전지 초기그램용량 테스트:**

[0246] 2.5~4.3V에서, 상기 수득한 단추전지를 0.1C에 따라 4.3V까지 충전한 후, 4.3V에서 전류가 0.05mA 이하가 될 때까지 정전압으로 충전하고, 5분간 방치한 후, 0.1C에 따라 2.0V까지 방전하며, 이때의 방전 용량을 초기 그래프 용량 D0으로 기록한다.

[0247] **2. 단추전지 평균방전전압(V) 테스트:**

[0248] 위에서 제조된 단추전지를 25℃의 항온환경에서 5분간 방치한 후, 0.1C에 따라 2.5V까지 방전한 후, 5분간 방치하며, 0.1C에 따라 4.3V까지 충전한 후, 4.3V에서 전류가 0.05mA 이하가 될 때까지 정전압으로 충전하여 5분간 방치한 후; 0.1C에 따라 2.5V까지 방전하며, 이때의 방전 용량을 초기 그래프 용량 D0으로 기록되며, 방전 에너지는 초기 에너지 E0으로 기록되며, 단추전지의 평균 방전 전압 V는 E0/D0이다.

[0249] **3. 완전배터리의 60℃ 가스팽창 테스트:**

[0250] 60℃에서, 충전 상태(SOC)가 100%인 상기 제조된 완전배터리를 보관한다. SOC를 모니터링하고 배터리 셀의 부피를 측정하기 위해, 저장 전후 및 저장 과정에서 배터리 셀의 개방 전압(OCV) 및 교류 내부 저항(IMP)을 측정한다. 이 중, 매 48시간 보관 후, 완전배터리를 꺼내어 1시간 방치한 후, 개방회로전압(OCV)과 내부저항(IMP)을 측정하며, 실온까지 냉각하여 배수법으로 배터리 셀의 부피를 측정한다. 배수법은 계기판 데이터를 이용하여 자

동으로 단위 변환된 천평을 적용하여 배터리셀의 중력 F_1 을 별도로 측정한다. 다음, 배터리셀을 탈이온수(밀도 1g/cm^3)에 완전히 침지시켜, 배터리셀의 중력 F_2 를 측정하여, 배터리셀이 받는 부력 F_b 을 F_1-F_2 로 계산하며, 그 다음, 아르키메데스의 원리 $F_b = \rho \times g \times V_{배터리}$ 에 따라, 배터리셀의 부피 $V=(F_1-F_2)/(\rho \times g)$ 를 계산하여 얻는다.

[0251] OCV 및 IMP 테스트 결과로부터, 본 시험 과정에서 보관이 끝날 때까지, 모든 실시예에서 취급되는 배터리는 항상 99% 이상의 SOC를 유지함을 알 수 있다.

[0252] 30일 동안 보관한 후, 배터리셀의 부피를 측정하여, 보관 전 배터리셀의 부피에 비해 보관 후 배터리셀의 부피 증가율을 계산한다.

[0253] 또한, 배터리셀의 잔류 용량을 측정한다. 2.5~4.3V에서 완전배터리를 1C에 따라 4.3V까지 충전한 다음, 4.3V 여건에서 전류가 0.05mA 이하가 될 때까지 정전압으로 충전한다. 5분간 방치한 후의 충전용량을 배터리셀의 잔류 용량으로 기록한다.

[0254] **4. 완전배터리의 45°C 사이클 성능 테스트:**

[0255] 45°C의 항온 환경 및 2.5~4.3V 여건에서, 완전배터리를 1C에 따라 4.3V까지 충전한 다음 4.3V 여건에서 전류가 0.05mA 이하가 될 때까지 정전압으로 충전한다. 5min간 방치한 후, 1C에 따라 2.5V까지 방전한 후, 이때의 방전 용량을 D0으로 기록한다. 방전 용량이 80%의 D0으로 감소할 때까지 상기 충전 사이클을 반복한다. 이때의 배터리가 경과한 사이클 수를 기록한다.

[0256] **5. 격자변화율 테스트:**

[0257] 25°C의 항온 환경에서, 상기 양극활성소재 시료를 XRD(모델:Bruker D8 Discover)에 넣고 1° /분의 시험 조건으로 시료를 테스트하며, 테스트 데이터를 정리 및 분석하고 표준 PDF 카드를 참조하여, 이 경우의 격자상수 a0, b0, c0 및 v0(a0, b0 및 c0은 유닛셀 각 방향에서의 길이 크기를 나타내고, v0은 유닛셀 부피를 나타내며, XRD 정제 결과를 통해 직접 얻을 수 있음)를 계산한다.

[0258] 상기 단추전지의 제조 방법을 채택하여, 상기 양극활성소재 시료를 사용하여 단추전지로 제조하고, 상기 단추전지를 전류가 0.01C로 감소될 때까지 0.05C의 소비율로 충전한다. 그런 다음, 단추전지에 든 양극 탭을 꺼내어 디메틸카보네이트(DMC)에 8시간 동안 침지해 둔다. 그런 다음, 건조 과정을 거쳐 분말을 긁어내어 입자 크기가 500nm 미만인 입자를 선별해낸다. 샘플을 채취하여 위에서 테스트한 신선한 샘플과 동일한 방식으로 유닛셀 v1을 계산하며, $(v0-v1)/v0 \times 100\%$ 를 리튬 완전 탈삽입 전과 후의 격자변화율(유닛셀 부피 변화율)로 하여, 결과를 표에 나열한다.

[0259] **6. Li/Mn 반격자 결합 농도 테스트:**

[0260] “격자변화율의 측정법”을 통해 테스트한 XRD 결과를 표준 결정 PDF(Powder Diffraction File) 카드와 비교하여 Li/Mn 반격자 결합 농도를 수득한다. 구체적으로, “격자변화율의 측정법”에서 테스트한 XRD 결과를 일반구조분석시스템(GSAS) 소프트웨어에 도입하여, 서로 다른 원자의 자리점유 상황을 포함한 정제결과를 자동으로 얻고, 정제결과를 읽어 Li/Mn 반격자 결합 농도를 얻는다.

[0261] **7. 전이금속 용출 테스트:**

[0262] 45°C에서 용량이 80%로 감소될 때까지 순환한 후, 완전배터리는 0.1C의 배율로 차단 전압 2.0V까지 방전한다. 그런 다음, 배터리를 분리한 후, 음극 탭을 꺼내어 음극 탭으로부터 30개의 단위 면적(1540.25mm^2)의 웨이퍼를 무작위로 채취하며, Agilent ICP-OES730를 사용하여 유도 결합 플라즈마 방출 분광법(ICP)으로 테스트한다. ICP 결과에 따라 Fe(양극활성소재의 Mn 위치에 Fe가 도핑된 경우)와 Mn의 양을 계산하여, 순환 후 Mn(및 Mn 위치에 도핑된 Fe)의 용출량을 계산한다. 테스트는 EPA-6010D-2014 기준을 따른다.

[0263] **8. 표면산소 원자가 상태 테스트:**

[0264] 위에서 제조된 양극활성소재 시료 5g을 취하여 상기 단추전지 제조 방법에 따라 단추전지를 제조한다. 전류가 0.01C로 감소할 때까지 0.05C의 소비율로 단추전지를 충전한다. 그런 다음, 단추전지에 든 양극 탭을 꺼내어 디메틸카보네이트(DMC)에 8시간 동안 침지해 둔다. 그런 다음, 건조 과정을 거쳐 분말을 긁어내어 입자 크기가 500nm 미만인 입자를 선별해낸다. 얻어진 입자는 전자 에너지 손실 분광법(EELS, 사용된 기기 모델 Talos F200S)으로 측정하여 원소의 상태밀도 및 에너지준위분포 상황을 반영하는 에너지 손실 에지 근방 구조(ELNES)

를 얻는다. 상태밀도와 에너지 준위 분포에 따라 가전자띠 상태 밀도 데이터를 적분하여, 차지하는 전자 수를 계산하여 충전 후 표면 산소의 원자가 상태를 계산한다.

[0265] **9. 압축밀도 테스트:**

[0266] 위에서 제조한 양극활성소재 분말 5g을 취하여 압축 전용 몰드(미국 CARVER 몰드, 모델 13mm)에 넣은 후, 몰드를 압축 밀도 기기 위에 방치한다. 3T의 압력을 가하고, 해당 압력에서 장비가 지시하는 분말의 두께(압축 해제 후 두께, 테스트용 용기의 면적 1540.25mm²)를 읽고, $\rho = m/v$ 을 통해 압축 밀도를 계산한다.

[0267] **10. X선 회절법으로 피로인산염 및 인산염 결정도 테스트**

[0268] 위에서 제조한 양극활물질 분말 5g을 취하여 X선으로 총 산란강도를 측정하며, 해당 산란강도는 전체 공간물질의 산란강도의 합으로 1차선의 강도, 화학구조, 회절에 참여하는 총전자수, 즉 질량과만 관련이 있고 시료의 서열과는 무관하며; 회절도를 통해 결정산란과 비정질산란을 분리하며, 결정도는 결정부분의 산란과 산란총강도의 비율을 나타낸다.

[0269] **11. 결정면의 간격 및 협각**

[0270] 위에서 제조한 각 양극활성소재 분말 1g을 50mL 시험관에 취하며, 질량분율이 75%인 알코올 10mL를 시험관에 주입한 후, 30분간 충분히 교반하여 분산시킨 후, 깨끗한 일회용 플라스틱 피펫을 이용하여 적당량의 상기 용액을 300메쉬 구리망에 떨어뜨리며, 이때, 부분적인 분말은 구리망에 잔류하게 되며, 구리망을 잔류샘플과 함께 TEM(Talos F200s G2) 샘플 챔버로 옮겨 테스트하여 TEM 테스트 원본 사진을 얻으며, 원본 사진 격식(xx.dm3)으로 저장한다.

[0271] 상기 TEM 테스트를 통해 얻은 원본 사진을 Digital Micrograph 소프트웨어 상에서 열어, 푸리에 변환(클릭 조작을 통해 소프트웨어 상에서 자동 완료)하여 회절 패턴을 얻고 회절 패턴 상의 회절 스팟에서 중심 위치까지의 거리를 측정하여, 결정면 간격을 얻으며, 협각은 브래그 방정식에 의해 각도를 계산한다.

[0272]

표 1: 실시예 1-1-1-33 및 비교예 1-7의 성능시험 결과

실시예 번호	코어	제 1 코팅층	제 2 코팅층	격자 변화율 (%)	Li/Mn 비격자 결합도 /%	표면 산소 원자가 상태	유해 중 Fe 및 양이온 흡출량 (ppm)	0.1C 단속전지 그램용량 (mAh/g)	단속전지 평균 방전전압 (V)	60°C에서 30 분간 저장 후 배터리를 평정(%)	45°C에서 80%용량 유지율에 대응된 사이클수
실시예 1-1	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.33}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.002}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.4	0.4	-1.98	7	159.4	3.81	1.8	1481
실시예 1-2	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	0.8% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/2.4\%$ LiFePO_4	1% 탄소	6.6	1.2	-1.97	54	152.4	3.8	6.0	884
실시예 1-3	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	1% 탄소	6.5	1.1	-1.97	41	151.9	3.77	5.0	1010
실시예 1-4	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1.2% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/3.6\%$ LiFePO_4	1% 탄소	6.5	0.8	-1.97	27	150.0	3.77	4.5	1085
실시예 1-5	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1.4% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/4.2\%$ LiFePO_4	1% 탄소	6.5	0.7	-1.98	17	150.4	3.78	3.4	1170
실시예 1-6	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1.6% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/4.8\%$ LiFePO_4	1% 탄소	6.6	0.6	-1.98	13	148.8	3.76	2.6	1308
실시예 1-7	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	6.5	1.0	-1.97	36	150.8	3.79	4.5	1085
실시예 1-8	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	4% 탄소	6.5	1.0	-1.97	32	149.6	3.80	4.0	1113
실시예 1-9	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	5% 탄소	6.4	1.1	-1.98	25	146.3	3.78	3.5	1219
실시예 1-10	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	6% 탄소	6.4	1.1	-1.98	15	145.3	3.77	2.6	1341
실시예 1-11	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1.5% $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_7/2.5\%$ LiFePO_4	2% 탄소	6.5	1.1	-1.97	29	151.9	3.79	4.9	1020

[0273]

[0274]

시험예 1-12	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/2\%$ LiFePO_4	2%탄 소	6.6	1.0	-1.96	19	151.5	3.78	5.7	987
시험예 1-13	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	2.5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/1.5\%$ LiFePO_4	2%탄 소	6.7	1.2	-1.96	15	151.0	3.77	6.5	899
시험예 1-14	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/1\%$ LiFePO_4	2% 탄소	6.7	1.1	-1.97	8	151.4	3.8	7.1	840
시험예 1-15	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Zn}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/1\%$ LiFePO_4	2% 탄소	7.5	2.5	-1.97	15	142.4	3.91	7.9	943
시험예 1-16	$\text{Li}_{0.993}\text{Mn}_{0.61}\text{Ni}_{0.393}\text{Zr}_{0.004}\text{Ti}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	5.4	0.8	-1.97	12	142.2	3.90	4.2	1071
시험예 1-17	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.007}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	4.2	0.6	-1.97	11	154.4	3.83	3.0	1365
시험예 1-18	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.6	0.5	-1.97	9	156.8	3.84	2.5	1370
시험예 1-19	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Nb}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.3	0.5	-1.98	8	158.9	3.85	2.0	1484
시험예 1-20	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.4	0.7	-1.98	9	158.4	3.85	2.3	1505
시험예 1-21	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.2	0.5	-1.98	7	159.1	3.76	1.9	1605
시험예 1-22	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.5	0.8	-1.96	10	158.1	3.87	2.6	1411
시험예 1-23	$\text{Li}_{1.004}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.998}\text{B}_{0.002}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.6	0.8	-1.98	9	158.2	3.88	2.4	1395
시험예 1-24	$\text{Li}_{1.003}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.997}\text{B}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.6	0.8	-1.98	9	158.7	3.87	2.4	1462
시험예 1-25	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.3	0.7	-1.96	9	158.4	3.83	2.3	1506
시험예 1-26	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.194}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.8	0.9	-1.96	10	156.8	3.88	2.7	1241
시험예 1-27	$\text{Li}_{0.996}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{S}_{0.004}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.2	0.6	-1.96	9	158.6	3.83	2.3	1533

실시예 1-28	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	3.2	1.1	-1.96	11	158.0	3.92	3.0	1198
실시예 1-29	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.994}\text{S}_{0.006}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	3.0	1.2	-1.95	12	157.2	3.91	3.0	1142
실시예 1-30	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.993}\text{S}_{0.007}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.8	1.4	-1.95	14	156.8	3.94	2.9	1043
실시예 1-31	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.992}\text{S}_{0.008}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.6	1.4	-1.94	14	156.6	3.93	2.8	1009
실시예 1-32	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.991}\text{S}_{0.009}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.4	1.2	-1.94	15	156.1	3.92	2.6	987
실시예 1-33	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.990}\text{S}_{0.010}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2% 탄소	2.1	0.9	-1.94	17	155.7	3.94	2.5	967
비교예 1	LiMnPO_4	-	1% 탄소	11.4	3.2	-1.55	1344	129.2	4.07	45.7	204
비교예 2	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{PO}_4$	-	1% 탄소	8.7	2.8	-1.76	1009	138.1	3.83	40.0	384
비교예 3	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	-	1% 탄소	9.8	2.5	-1.66	1225	132.4	4.1	42.8	294
비교예 4	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	-	1% 탄소	6.7	1.8	-1.83	780	144.3	3.81	36.2	459
비교예 5	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	4% 비정질 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1% 탄소	6.5	1.8	-1.90	129	143.1	3.77	11.8	571
비교예 6	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	4% 비정질 LiFePO_4	1% 탄소	6.6	1.8	-1.91	208	143.5	3.77	10.8	581
비교예 7	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% 비정질 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7+3\%$ 비정질 LiFePO_4	1% 탄소	6.6	1.8	-1.90	104	143.4	3.8	8.1	750

비고: 1) 실시예 1-1~1-33에서 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 및 LiFePO_4 의 결정도는 모두 100%이며; 2) 비교예 5-7에서 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 의 결정도는 5%, LiFePO_4 의 결정도는 8%이다.

[0275]

[0276]

실시예 1-1 ~ 1-33 및 비교예 1-4에 대한 취합을 통해, 제1 코팅층의 존재로, 수득한 재료의 Li/Mn 반격자 결합 농도와 순환 후 Fe 및 망간 이온의 용출량을 감소시키고, 배터리의 단추전지 압전용량을 증가시키며, 배터리의 안전성 및 사이클 성능을 향상시키는 데 유리함을 알 수 있다. Mn 위치와 인 위치에 다른 원소가 도핑되면, 수득한 재료의 격자 변화율, 반격자 결합농도, Fe 및 망간 이온의 용출량을 현저하게 감소시키고, 배터리의 그램 용량을 증가시키며, 배터리의 안전성능과 사이클 성능을 개선할 수 있다.

[0277]

실시예 1-1~1-6에 대한 취합을 통해, 제1 코팅층의 양이 3.2%에서 6.4%로 증가함에 따라 수득한 재료의 Li/Mn 반격자 결합농도가 점차 감소하고, 순환 후 Fe 및 망간 이온의 용출량이 점차 감소하며, 해당 배터리의 안전성과 45°C에서의 사이클 성능도 개선되었지만, 단추전지의 그램용량은 약간 감소하였음을 알 수 있다. 선택적으로, 제1 코팅층의 총량이 4~5.6 중량%일 때, 해당 배터리의 종합적인 성능이 가장 우수하다.

[0278]

실시예 1-3 및 실시예 1-7~ 1-10에 대한 취합을 통해, 제2 코팅층의 양이 1%에서 6%로 증가함에 따라, 수득한 재료의 Li/Mn 반격자 결합농도가 점차 감소하고, 순환 후 Fe 및 망간 이온의 용출량이 점차 감소함을 알 수 있으며, 대응된 배터리의 안전성능 및 45°C에서의 사이클 성능도 개선되었지만, 단추전지의 그램용량은 약간 감소하였음을 알 수 있다. 선택적으로, 제2 코팅층의 총량이 3~5 중량%일 때 해당 배터리의 종합적인 성능이 가장 우수하다.

[0279]

실시예 1-11 내지 1-15 및 비교예 5-6을 종합하면, 제1 코팅층에 $\text{i}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 및 LiFePO_4 가 동시에 존재할 때, 특히

Li₂FeP₂O₇ 및 LiFePO₄의 중량비가 1:3 ~ 3:1이고, 특히 1:3 ~ 1:1일 때, 배터리 성능이 더 현저하게 개선됨을 알 수 있다.

[0280]

표 2: 실시예 2-1~2-4의 성능 테스트 결과

실시예 번호	제1 코팅층	피로인산염 및 인산염의 결정도 1	격자변화율 (%)	Li/Mn 반격자 결합농도 /%	표면신소 원자가 상태	순환류 Fe 및 망간이온 용출량 (ppm)	0.1C 단추전지 용량 (mAh/g)	단추전지 평균 방전전압 (V)	60°C에서 30일간 저장후 배터리셀 팽창률 (%)	45°C 순환 용량 유지율
실시예 2-1	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	30%	6.3	1.9	-1.88	122	149.1	3.75	5.3	768
실시예 2-2	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	50%	4.7	1.2	-1.89	82	153.0	3.81	4.4	956
실시예 2-3	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	70%	3.5	0.8	-1.91	27	154.5	3.81	3.6	1130
실시예 2-4	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	100%	2.4	0.4	-1.98	8	158.6	3.82	1.8	1461

1 : Li₂FeP₂O₇ 및 LiFePO₄의 결정도는 각각 30%, 50%, 70%, 100%임을 의미한다.

[0281]

[0282]

표 2을 통해 알 수 있듯이, 제1 코팅층의 피로인산염과 인산염의 결정도가 점차 증가함에 따라 대응된 재료의 격자변화율, Li/Mn 반격자 결합농도, Fe 및 망간 이온의 용출량이 점차 감소하며, 배터리의 단추전지 용량이 점차 증가하고 안전성과 사이클 성능이 점차 개선된다.

[0283] 표 3: 실시예 3-1~3-12의 성능 테스트 결과

실시예 번호	반응케틀 내부온도 /℃	교반시간/분간	격자변화율 (%)	Li/Mn 반격자 결함 농도/%	표면산소 원자가 분자간 상태	순환 후 Fe 및 망간이온 용출량 (ppm)	0.1C 단추전지 용량 (mAh/g)	단추전지 평균방전전압 (V)	60℃에서 30일간 저장 후 배터리셀 평장(%)	45℃에서 80%의 용량유지율에 대응된 사이클 수
실시예 3-1	60	120	5.6	2.4	-1.98	46	155.9	3.69	5.4	1157
실시예 3-2	70	120	4.8	1.9	-1.98	34	156.2	3.71	4.4	1263
실시예 3-3	80	120	3.7	1.3	-1.98	25	156.7	3.74	3.5	1339
실시예 3-4	90	120	2.9	1.1	-1.98	14	158.5	3.77	2.8	1370
실시예 3-5	100	120	2.5	0.5	-1.98	6	158.9	3.8	2.2	1393
실시예 3-6	110	120	2.8	1.2	-1.98	14	157.1	3.75	3.4	1320
실시예 3-7	120	120	3.7	2.1	-1.98	32	155.5	3.71	4.4	1238
실시예 3-8	130	120	4.5	3.4	-1.98	43	154.2	3.66	5.8	1035
실시예 3-9	100	60	4.9	3.1	-1.98	35	155.9	3.78	4.5	1072
실시예 3-10	100	90	4.1	2.5	-1.98	24	156.7	3.79	4.0	1152
실시예 3-11	100	150	3.5	1.1	-1.98	12	158.3	3.81	2.8	1243
실시예 3-12	100	180	2.5	0.5	-1.98	8	158.6	3.81	2.2	1362

1. 반응케틀의 온도와 교반시간은 원소 A가 도핑된 옥살산 망간(즉, 단계 (1))을 제조하는 과정의 매개변수이다.
 2. 도핑된 원소의 종류와 도핑량은 $Li_{0.996}Mn_{0.6}Fe_{0.393}V_{0.009}Co_{0.001}C_{0.003}P_{0.006}S_{0.001}O_4$ 과 같다.

[0284] 표 3에 표시된 바와 같이, 옥살산 망간 입자의 제조 과정에서 반응케틀의 반응온도와 반응시간을 조절함으로써, 본 발명에 기재된 양극소재의 각 성능을 진일보로 개선할 수 있다. 예를 들어, 반응온도가 60℃에서 130℃로 점차 증가하는 과정에서 격자변화율과 Li/Mn 반격자 결함농도가 먼저 감소한 후 다시 증가하며, 대응된 순환 후 금속 용출량, 안전 성능도 유사한 물을 나타내며, 단추전지 용량 및 사이클 성능은 온도가 증가함에 따라 먼저 증가하다가 다시 감소된다. 반응 온도를 일정하게 유지하도록 제어하고, 반응시간을 조절하여도 유사한 물을 나타낼 수 있다.

[0286] 표 4: 실시예 4-1~4-7 및 비교예 8-11의 성능 테스트 결과

실시예 번호	LiFeP ₂ O ₇ :LiFePO ₄ (중량비)	건조 온도 (°C)	건조 시간 (h)	소결 온도 (°C)	소결 시간 (h)	제1 코팅층 피로인산염의 격자간격 (nm)	제1 코팅층 피로인산염의 기울기(°)	제1 코팅층 인산염의 격자간격(nm)	제1 코팅층 인산염의 기울기(°)	Li/Mn 반격지 결합 정도 (%)	표면산소 함량이 상태	순환수 Fe 및 망간이온 용출량 (ppm)	0.1C 단추전지 용량 (mAh/g)	단추전지 평균전압 전압 (V)	60°C에서 30일간 저장 후 배터리의 팽창률 (%)	45°C에서 80% 용량유지율에 대응된 사이클 수
실시예 4-1	1:3	100	4	700	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.9	-1.97	37	155.9	3.73	3.2	1242
실시예 4-2	1:3	150	6	700	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.6	-1.98	37	158.8	3.8	2.2	1414
실시예 4-3	1:3	200	6	700	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.7	-1.98	39	157.1	3.75	2.9	1341
실시예 4-4	1:3	200	6	600	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.9	-1.95	37	154.5	3.71	3.7	1033
실시예 4-5	1:1	150	6	600	4	0.303	29.496	0.348	25.562	2.8	-1.94	20	155.9	3.73	3.3	940
실시예 4-6	1:1	150	6	600	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.6	-1.95	19	156.4	3.74	2.9	1011
실시예 4-7	1:1	150	6	800	8	0.303	29.496	0.348	25.562	2.5	-1.97	19	157.8	3.76	2.5	1095
비교예 8	1:3	80	3	400	3	-	-	-	-	3.9	-1.91	74	142.0	3.13	9.1	799
비교예 9	1:1	80	3	400	3	-	-	-	-	3.6	-1.93	63	141.8	3.17	6.4	705
비교예 10	단지 LiFeP ₂ O ₇ 만	80	3	350	2	-	-	-	-	3.7	-1.86	58	140.3	3.14	10.8	417
비교예 11	단지 LiFePO ₄ 만	80	3	-	-	-	-	-	-	3.4	-1.93	81	142.6	3.16	4.4	554

[0287]

[0288]

표 4로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 방법으로 리튬피로인산철을 제조할 때, 제조과정에서 건조온도/시간 및 소결온도/시간을 조절함으로써 수득한 재료 성능을 개선하는 것을 통해 배터리의 성능을 개선할 수 있다. 비교예 8-11을 통해 알 수 있듯이, 리튬 피로인산철의 제조과정에서 건조온도가 100°C 미만 또는 소결단계의 온도가 400°C 미만인 경우, 본 발명에서 제조하고자 하는 Li₂FeP₂O₇을 얻을 수 없어 재료의 성능 및 수득한 재료를 포함하는 배터리의 성능을 향상시킬 수 없게 된다.

[0289]

실시예 5-40

[0290]

실시예 -18과 동일한 방법으로 양극활성소재, 단추전지 및 풀배터리를 제조하되, 전해액의 구체적인 조성을 하기 표 5와 같이 변경한다.

[0291]

또한, 실시예 5-40에 따른 단추전지 또는 풀배터리에 대하여, 상기 성능 테스트 방법에 따라 성능데이터를 측정하여 표 6과 같이 나타낸다.

[0292]

표5: 전해액의 조성

실시에 번호	제 1 리튬염	함량 W1(%)	제 1 첨가제	함량 W2(%)	W2-W1을 M로 정의	제 2 리튬염	함량 W3(%)	(W2+W3)/W1	(W1+W2) / (1+C2)의 비값을 Q로 정의,
5	실시에 1-18과 동일	5	실시에 1-18과 동일	0.20	0.20	실시에 1-18과 동일	0.24	0.06	1.50
6		20		0.05	0.05		0.07	0.03	5.25
7		18		0.06	0.06		0.03	0.03	4.75
8		36		0.03	0.03		12.00	0.03	9.25
9		0.1		10.00	10.00		0.03	0.03	0.28
10		48		0.02	0.02		24.00	0.02	12.25
11		0.05		20.00	20.00		0.02	0.02	0.26
12		50		0.02	0.02		0.05	0.05	12.75
13	실시에 1-18과 동일			0.3	0.03	실시에 1-18과 동일	0.12	0.12	2.58
14				5	0.5		0.52	0.52	3.75
15				1.5	0.1		0.32	0.32	2.75
16				3	0.3		0.02	0.02	3.25
17				0.01	0.001		2.02	2.02	2.50
18				20	2		0.3	0.13	7.50
19				실시에 1-18과 동일			5	0.60	1.83
20							1.5	0.20	1.83
21							8	0.90	1.83
22							0.01	0.10	1.83
23							20	2.10	1.83
24							1	0.051	5.01
25	실시에 1-18과 동일	20	실시에 1-18과 동일	0.02	0.001	실시에 1-18과 동일	1	6.33	0.30
26		0.3	1-18과 동일	0.9	3		0.1	0.01	5.03
27		20		0.1	0.005		0.5	2	0.25
28		0.5		0.5	1		1	4.27	0.74
29		2.46		0.5	0.2		1	0.33	14.78
30		45.1		14	0.31		1	3.67	0.10
31		0.3		0.1	0.33		1	0.37	10.00
32		30		10	0.33		1		

[0293]

33	LIN(CF3SO2)(FSO2)	실시에 1-18 과 동일			
34	LIN(CF3CF2CF2CF2SO2)(FSO2)	실시에 1-18 과 동일			
35		화합물 2	실시에 1-18 과 동일		
36		화합물 3			
37		화합물 4			
38		화합물 5			
39		실시에 1-18 과 동일		다플루오로옥살산 물산리튬	실시에 1-18 과 동일
40				다플루오로디옥살 산인산리튬	

[0294]

[0295]

표6: 상기 성능 테스트 방법을 적용한 실시예 5-40에 기재된 단추전지 또는 풀배터리의 성능데이터 측정결과

실시예 번호	순환 후 Fe 및 망간이온 용출량 (ppm)	0.1C 단추전지그람용량(mAh/g)	단추전지 평균방전전압 (V)	60℃에서 30일간 저장 후 배터리셀 팽창(%)	45℃에서 80% 용량 유지물에 대응된 시간을 수
실시예 5	35	154.7	3.82	3.4	1100
실시예 6	8	157.6	3.86	2.4	1380
실시예 7	9	156.9	3.87	2.3	1376
실시예 8	7	155.1	3.84	2.2	1236
실시예 9	78	152.3	3.8	7.9	1012
실시예 10	6	150.6	3.81	2.2	956
실시예 11	105	148.4	3.76	12.5	879
실시예 12	6	1546.6	3.78	2.3	832
실시예 13	32	154.6	3.83	7.8	1270
실시예 14	6	155.6	3.81	2.1	1345
실시예 15	8	156.7	3.84	2.3	1375
실시예 16	7	153.2	3.82	2.2	1278
실시예 17	158	145.3	3.79	15.4	1075
실시예 18	5	148.9	3.78	2	934
실시예 19	13	154.8	3.82	6.5	1276
실시예 20	7	155.6	3.83	2.3	1245
실시예 21	8	156.8	3.84	2.4	1387
실시예 22	9	154.3	3.81	2.2	1167
실시예 23	12	149.7	3.78	5.4	879
실시예 24	36	147.5	3.79	10.4	912
실시예 25	124	150.9	3.8	13.8	975
실시예 26	34	152.3	3.81	12.4	945
실시예 27	65	153.4	3.82	10.5	934
실시예 28	36	153.6	3.79	8.4	934
실시예 29	24	153.4	3.78	7.6	1023
실시예 30	5	149.8	3.77	2.2	921
실시예 31	145	152.8	3.78	34.5	835
실시예 32	6	152.8	3.79	2.3	956

[0296]

실시예 33	12	155.4	3.84	2.8	1278
실시예 34	10	154.9	3.83	2.7	1283
실시예 35	15	154.3	3.83	3.6	1265
실시예 36	13	153.9	3.84	3.1	1287
실시예 37	17	152.7	3.83	3.8	1254
실시예 38	29	151.1	3.84	4.3	1013
실시예 39	12	155.3	3.83	3.5	1284
실시예 40	14	155.8	3.84	3.4	1259

[0297]

[0298]

또한, 상기 실시예 1-1 ~ 1-33, 2-1 ~ 2-4, 3-1 ~ 3-12, 4-1 ~ 4-4을 통해 취급하는 완전배터리의 전해액은: 에틸렌카보네이트(EC)/메틸에틸카보네이트(EMC)를 부피비 3/7로 균일하게 혼합한 유기용매에, 12.5 중량%(상기 유기용매 중량 기준 계산)의 LiPF_6 를 첨가하여 용해 및 교반하여 얻은 전해액으로 대체하며; 단추전지의 전해액은: 1:1:1의 부피비로 혼합된 에틸렌카보네이트(EC)+디에틸카보네이트(DEC)+디메틸카보네이트(DMC)에 1mol/L의 LiPF_6 를 채택한 전해액으로 교체하며; 비교예 1-1-1-33, 2-1-2-4, 3-1-3-12, 4-1-4-4를 통해 형성된 단추전지 또는 완전배터리를 순환한 후의 Mn 및 Fe 용출량(ppm), 0.1C 단추전지 그램용량(mAh/g), 단추전지평균방전전압(V), 45°C 조건에서 80%의 용량유지율에 대응된 사이클 수, 60°C 저장조건에서 배터리셀의 팽창율(%) 등의 성능을 상기 방법에 따라 테스트한 후, 테스트 결과를 표 7에 기록한다.

[0299]

표 7

비교예 번호	순환 후 Fe 및 Mn 용출량 (ppm)	0.1C 단추전지그램용량 (mAh/g)	단추전지 평균방전전압 (V)	60℃에서 30일간 저장 후 배터리셀 팽창(%)	45℃에서 80% 용량 유지율에 대응된 사이클 수
비교예 1-1	8	158.2	3.78	1.9	1328
비교예 1-2	63	148.9	3.75	6.4	804
비교예 1-3	48	148.5	3.74	5.3	918
비교예 1-4	32	147.3	3.73	4.8	968
비교예 1-5	20	146.8	3.73	3.6	1064
비교예 1-6	15	145.9	3.72	2.8	1189
비교예 1-7	42	147.5	3.73	4.8	968
비교예 1-8	38	146.4	3.73	4.3	1012
비교예 1-9	29	144.3	3.73	3.7	1108
비교예 1-10	18	142.1	3.73	2.8	1219
비교예 1-11	34	147.8	3.74	5.2	927
비교예 1-12	22	147.6	3.74	6.1	897
비교예 1-13	18	147.2	3.74	6.9	816
비교예 1-14	9	147.0	3.75	7.5	764
비교예 1-15	18	138.7	3.86	8.4	857

[0300]

비교예 1-16	14	139.4	3.86	4.5	974
비교예 1-17	13	153.2	3.78	3.2	1241
비교예 1-18	10	155.6	3.80	2.7	1245
비교예 1-19	9	157.6	3.80	2.1	1349
비교예 1-20	11	157.4	3.80	2.4	1368
비교예 1-21	8	158.4	3.72	2.0	1459
비교예 1-22	12	156.9	3.83	2.8	1283
비교예 1-23	11	157.1	3.83	2.5	1268
비교예 1-24	10	157.4	3.83	2.6	1329
비교예 1-25	10	157.3	3.78	2.4	1369
비교예 1-26	12	156.1	3.85	2.9	1128
비교예 1-27	11	157.5	3.78	2.4	1394
비교예 1-28	13	156.8	3.89	3.2	1089
비교예 1-29	14	156.1	3.89	3.2	1038
비교예 1-30	16	155.8	3.89	3.1	948
비교예 1-31	17	155.4	3.89	3.0	917

[0301]

비교예 1-32	18	154.8	3.89	2.8	897
비교예 1-33	20	154.5	3.89	2.7	879
비교예 2-1	147	145.2	3.72	5.6	698
비교예 2-2	97	149.2	3.74	4.7	869
비교예 2-3	29	151.3	3.75	3.8	1027
비교예 2-4	8	158.2	3.79	1.9	1328
비교예 3-1	49	155.2	3.67	5.6	1102
비교예 3-2	37	155.7	3.69	4.7	1203
비교예 3-3	28	156.4	3.72	3.8	1275
비교예 3-4	17	157.8	3.75	3.1	1305
비교예 3-5	9	158.5	3.78	2.4	1327
비교예 3-6	19	156.7	3.73	3.6	1257
비교예 3-7	38	154.8	3.69	4.8	1179
비교예 3-8	46	153.7	3.64	6.3	986
비교예 3-9	38	155.4	3.76	4.9	1021
비교예 3-10	27	156.3	3.77	4.2	1097

[0302]

비교예 3-11	15	157.8	3.79	3.1	1184
비교예 3-12	11	158.1	3.79	2.4	1297
비교예 4-1	---	155.4	3.71	3.4	1183
비교예 4-2	---	157.8	3.78	2.4	1347
비교예 4-3	---	156.5	3.73	3.1	1277
비교예 4-4	---	153.8	3.69	3.9	984
비교예 4-5	---	155.5	3.71	3.5	895
비교예 4-6	---	156.3	3.72	3.1	963
비교예 4-7	---	156.9	3.74	2.7	1043

[0303]

[0304]

또한, 표 7과 상기 표 1 ~ 표 3에 표시된 데이터에 대한 비교를 통해 알 수 있듯이, 본 발명의 전해액 조성을 통해 2차전지의 에너지 밀도 및 사이클 성능을 진일보로 향상시킬 수 있다.

[0305]

본 발명은 상기 실시방식에 한정되지 않음을 유의해야 한다. 상기 실시방식은 단지 예시적으로 기재되며, 본 발명의 기술방안의 범위 내에서 기술적 요지가 실질적으로 동일한 구성 및 동일한 효과를 나타내는 실시방식은 전부 본 발명의 기술범위에 포함된다. 또한, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위 내에서 실시방식에 대하여 당업자가 감안할 수 있는 각종 변형을 부여하고, 실시방식 중의 일부 구성요소를 조합하여 구축하는 다른 방식도 본 발명의 범위에 포함됨은 자명하다.

부호의 설명

[0306]

- 1: 배터리 팩
- 2: 상부 케이스
- 3: 하부 케이스
- 4: 배터리 모듈
- 5: 2차전지

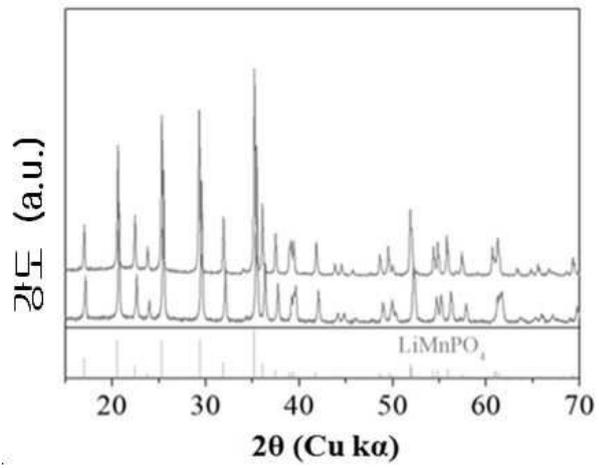
51: 케이스

52: 전극 조립체

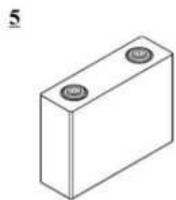
53: 커버 조립체

도면

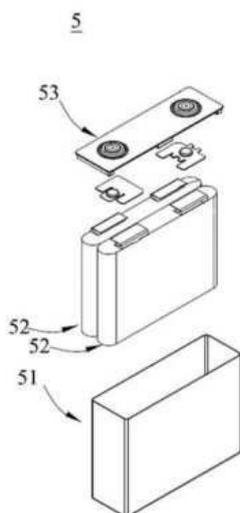
도면1



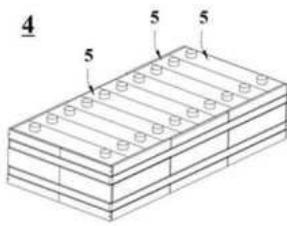
도면2



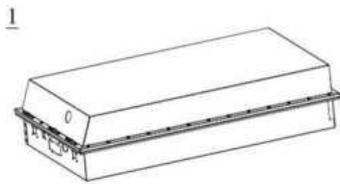
도면3



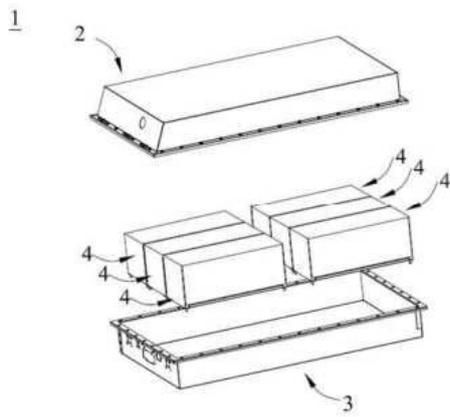
도면4



도면5



도면6



도면7

