



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0079429
(43) 공개일자 2022년06월13일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/525 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/525 (2013.01)
C01G 53/44 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0144259
(22) 출원일자 2021년10월27일
심사청구일자 2021년10월27일</p> <p>(30) 우선권주장
1020200168858 2020년12월04일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
주식회사 에코프로비엠
충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단로 100</p> <p>(72) 발명자
임라나
충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로 587-40
양아름
충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로 587-40
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김형민</p> |
|--|--|

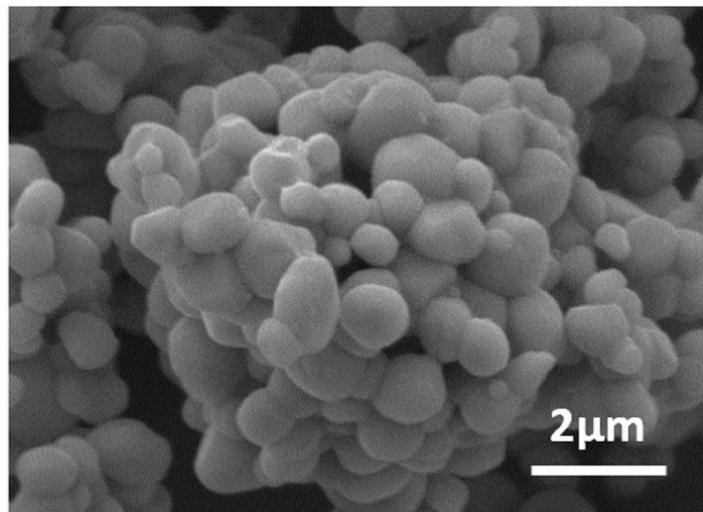
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 적어도 리튬, 니켈, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하되, 상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 하나의 1차 입자를 포함하며, 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 상기 1차 입자의 결정 성장을 향상시킴으로써 상기 리튬 망간계 산화물 중 과량으로 존재하는 리튬 및 망간에 의해 야기되는 안정성 저하가 완화 및/또는 방지된 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/366 (2022.01)

H01M 4/505 (2013.01)

(72) 발명자

김균중

충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로
587-40

임경민

충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로
587-40

김혜빈

충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로
587-40

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 리튬, 니켈, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질로서,

상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 하나의 1차 입자를 포함하며,

상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 평균 입경은 0.4 μm 내지 3.0 μm인,

양극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 산화물은 상기 몰리브덴을 도펀트로서 포함하는,

양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬을 제외한 전체 금속 원소를 기준으로 0.02mol% 내지 5.0mol%의 몰리브덴을 포함하는,

양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1로 표시되는 양극 활물질.

[화학식 1]



여기서,

M1은 Nb, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Sn, Mg, Ru, Al, Ti, Zr, B, Na, K, Y, P, Ba, Sr, La, Ga, Gd, Sm, W, Ca, Ce, Ta, Sc, In, S, Ge, Si 및 Bi로부터 선택되는 적어도 하나이며,

$0 < r \leq 0.7$, $0 \leq a < 0.2$, $0 < b \leq 1$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < z' < 0.2$ 및 $0 < x+y+z+z' \leq 1$ 이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질에 대한 4.5톤 압력 하의 압축 밀도는 2.8 g/cc 이상인 양극 활물질.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 산화물의 표면 중 적어도 일부에 몰리브덴 산화물 및 리튬 몰리브덴 산화물로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 산화물이 존재하는 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 산화물의 표면 중 적어도 일부에 하기의 화학식 2로 표시되는 적어도 하나의 금속 산화물이 존재하는 양극 활물질.

[화학식 2]



여기서,

M2는 Ni, Mn, Co, Mo, Nb, V, Zn, Sn, Mg, Ru, Al, Ti, Zr, B, Na, K, P, Ba, W, Ce, Ta, S, Ge 및 Si로부터 선택되는 적어도 하나이며,

$0 \leq d \leq 8$, $0 < e \leq 8$, $2 \leq f \leq 13$ 이다.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.

청구항 9

제8항에 따른 양극을 사용하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 적어도 리튬, 니켈, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하되, 상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 하나의 1차 입자를 포함하며, 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 상기 1차 입자의 결정 성장을 향상시킴으로써 상기 리튬 망간계 산화물 중 과량으로 존재하는 리튬 및 망간에 의해 야기되는 안정성 저하가 완화 및/또는 방지된 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 전지는 양극과 음극에 전기 화학 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 저장하는 것이다. 이러한 전지 중 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 차이에 의하여 전기 에너지를 저장하는 리튬 이차 전지가 있다.

[0004] 상기 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

[0005] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬 복합 산화물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiMnO₂ 또는 한국공개특허공보 제10-2015-0069334호(2015. 06. 23. 공개)와 같이 Ni, Co, Mn 또는 Al 등이 복합

화된 복합 산화물이 연구되고 있다.

- [0006] 상기 양극 활물질들 중에 LiCoO_2 은 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.
- [0007] LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 망간 산화물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하다는 장점이 있지만, 용량이 작고, 고온 특성이 열악하다는 문제점이 있다. 또한, LiNiO_2 계 양극 활물질은 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, Li과 전이금속 간의 양이온 혼합(cation mixing) 문제로 인해 합성이 어려우며, 그에 따라 레이트(rate) 특성에 큰 문제점이 있다.
- [0008] 또한, 이러한 양이온 혼합의 심화 정도에 따라 다량의 Li 부산물이 발생하게 되고, 이들 Li 부산물의 대부분은 LiOH 및 Li_2CO_3 의 화합물로 이루어져 있어서, 양극 페이스트 제조시 겔(gel)화되는 문제점과 전극 제조 후 충방전 진행에 따른 가스 발생의 원인이 된다. 잔류 Li_2CO_3 는 셀의 스웰링 현상을 증가시켜 사이클을 감소시킬 뿐만 아니라 배터리가 부풀어 오르는 원인이 된다.
- [0009] 이러한 기존 양극 활물질의 단점을 보완하기 위한 다양한 후보 물질들이 거론되고 있다.
- [0010] 일 예로, 전이금속 중 Mn이 과량으로 포함됨과 동시에 리튬의 함량이 전이금속의 함량의 합보다 많은 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 리튬 이차전지용 양극 활물질로서 사용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 이러한 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물은 리튬 과잉 층상계 산화물(overlithiated layered oxide; OLO)로 지칭되기도 한다.
- [0011] 상기 OLO는 이론적으로 고전압 작동 환경 하에서 고용량을 발휘할 수 있다는 장점이 있기는 하나, 실제로 산화물 중 과량으로 포함된 Mn으로 인해 상대적으로 전기 전도도가 낮으며, 이에 따라 OLO를 사용한 리튬 이차전지의 율 특성(capability rate)이 낮다는 단점이 있다. 이와 같이, 율 특성이 낮을 경우, 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전 용량 및 수명 효율(사이클 용량 유지율; capacity retentio)이 저하되는 문제점이 나타난다.
- [0012] 또한, OLO를 사용한 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전 용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)는 리튬 망간계 산화물 중 전이금속의 이동에 따른 상전이에 의해 유발될 수도 있다. 예를 들어, 층상 결정 구조의 리튬 망간계 산화물 중 전이금속이 의도하지 않은 방향으로 이동하여 상전이가 유도될 경우, 리튬 망간계 산화물 내 전체적 및/또는 부분적으로 스피넬 또는 이와 유사한 결정 구조가 발생할 수 있다.
- [0013] 상술한 문제점을 해결하기 위해 OLO의 입자 크기를 조절하거나 OLO의 표면을 코팅하는 등 입자의 구조적 개선 및 표면 개질을 통해 OLO의 문제점을 개선하고자 하는 시도가 있기는 하나, 상용화 수준에는 미치지 못하는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0015] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2015-0069334호(2015. 06. 23. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 리튬 이차전지 시장에서는 전기 자동차용 리튬 이차전지의 성장이 시장의 견인 역할을 하고 있는 가운데, 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질의 수요 역시 지속적으로 변화하고 있다.
- [0017] 예를 들어, 종래에는 안전성 확보 등의 관점에서 LFP를 사용한 리튬 이차전지가 주로 사용되어 왔으나, 최근들어 LFP 대비 중량당 에너지 용량이 큰 니켈계 리튬 복합 산화물의 사용이 확대되는 추세이다.
- [0018] 또한, 최근 고용량의 리튬 이차전지의 양극 활물질로서 사용되는 대부분의 니켈계 리튬 복합 산화물은 니켈, 코발트 및 망간 또는 니켈, 코발트 및 알루미늄과 같이 3원계 금속 원소가 필수적으로 사용되는데, 이 중 코발트

의 경우 수급이 불안정할 뿐만 아니라, 다른 원료 대비 과도하게 비싸다는 문제로 인해 코발트의 함량을 줄이거나 코발트를 배제할 수 있는 새로운 조성의 양극 활물질이 필요하다.

- [0019] 이러한 관점에서 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물은 상술한 시장의 기대에 부응할 수 있기는 하나, 아직까지 상용화된 NCM 또는 NCA 타입의 양극 활물질의 대체하기에는 리튬 망간계 산화물의 전기화학적 특성이나 안정성은 부족하다 할 수 있다.
- [0020] 그러나, 상용화된 다른 타입의 양극 활물질과 비교할 때 기존의 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물이 전기화학적 특성 및/또는 안정성 측면에서 불리한 부분이 있다 하더라도, 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 향상시킬 경우(즉, 1차 입자의 크기를 키울 경우), 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물 역시 상용화가 가능한 수준의 전기화학적 특성 및 안정성을 발휘할 수 있다는 것이 본 발명자들에 의해 확인되었다.
- [0021] 이에 따라, 본 발명은 적어도 리튬, 니켈, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하되, 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 평균 입경이 0.4 μm 이상이 되도록 결정 성장시킴으로써, 입자간 전이금속의 이동에 따른 상전이 효과를 줄여 상기 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전 용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)를 완화 및/또는 방지하는 것이 가능한 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0022] 또한, 본 발명은 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 결정 성장을 촉진시킴과 동시에 일부 몰리브덴이 상기 1차 입자의 표면에 산화물 형태로 존재하도록 함으로써 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 평균 입경이 커짐에 따라 상기 1차 입자의 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하되는 것을 완화 및/또는 방지하는 것이 가능한 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0023] 아울러, 본 발명은 본원에 정의된 양극 활물질을 포함하는 양극을 사용함으로써, 기존 OLO의 낮은 방전 용량이 개선된 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0025] 상술한 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 따르면, 적어도 리튬, 니켈, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 하나의 1차 입자를 포함하며, 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 평균 입경은 0.4 μm 내지 3.0 μm인 양극 활물질이 제공된다.
- [0026] 이 때, 상기 리튬 망간계 산화물은 몰리브덴 함유 플럭스를 사용하여 결정 성장이 촉진된 1차 입자를 포함한다.
- [0027] 이 때, 상기 플럭스에 함유된 몰리브덴 중 일부는 상기 1차 입자 내 도펀트로서 존재할 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0029] [화학식 1]
- [0030] $rLi_2Mn_{1-a}Mo_aO_3 \cdot (1-r)Li_bNi_xCo_yMn_zMo_2 \cdot M1_{1-(x+y+z+z')}O_2$
- [0031] 여기서,
- [0032] M1은 Nb, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Sn, Mg, Ru, Al, Ti, Zr, B, Na, K, Y, P, Ba, Sr, La, Ga, Gd, Sm, W, Ca, Ce, Ta, Sc, In, S, Ge, Si 및 Bi로부터 선택되는 적어도 하나이며,
- [0033] $0 < r \leq 0.7$, $0 \leq a < 0.2$, $0 < b \leq 1$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < z' < 0.2$ 및 $0 < x+y+z+z' \leq 1$ 이다.
- [0034] 상기 화학식 1로 나타낸 바와 같이, 상기 리튬 망간계 산화물 내 존재하는 몰리브덴은 c2/m 상에 해당하는 $rLi_2Mn_{1-a}Mo_aO_3$ 및/또는 R3-m 상에 해당하는 $(1-r)Li_bNi_xCo_yMn_zMo_2 \cdot M1_{1-(x+y+z+z')}O_2$ 내에 도펀트로서 존재할 수 있다.
- [0035] 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 플럭스로서 사용된 몰리브덴 중 일부가 상기 리튬 망간계 산화물 내 도펀트로서 존재함에 따라 특히 상기 리튬 망간계 산화물 중 과잉의 리튬 및 망간을 포함하는 c2/m 상에 해당하는 $rLi_2Mn_{1-a}Mo_aO_3$ 의 전기적 활성화를 유도할 수 있다.

- [0036] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 플럭스로서 사용된 몰리브덴 중 일부가 상기 1차 입자의 표면에 산화물 형태로 존재함으로써 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 평균 입경이 커짐에 따라 상기 1차 입자의 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하되는 것을 완화 및/또는 방지할 수 있다.
- [0037] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극이 제공된다.
- [0038] 아울러, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상술한 양극이 사용된 리튬 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0040] 본 발명에 따르면, 상용화된 다른 타입의 양극 활물질과 비교할 때 전기화학적 특성 및/또는 안정성 측면에서 여러 불리한 부분이 있는 기존의 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물의 한계를 개선하는 것이 가능하다.
- [0041] 구체적으로, 본 발명에 따른 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자는 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 결정 성장이 촉진됨에 따라 상기 리튬 망간계 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지의 사이클링 시 충/방전 용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)를 완화 또는 해소할 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 플럭스로서 사용된 몰리브덴 중 일부가 상기 리튬 망간계 산화물 내 도펀트로서 존재함에 따라 특히 상기 리튬 망간계 산화물 중 과잉의 리튬 및 망간을 포함하는 c2/m 상에 해당하는 $rLi_2Mn_{1-x}Mo_xO_3$ 의 전기적 활성화를 유도함으로써 상기 리튬 망간계 산화물을 양극 활물질로서 사용한 리튬 이차전지의 방전평균전압 유지율 및 방전용량 비율과 같은 방전 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 플럭스로서 사용된 몰리브덴 중 일부가 상기 1차 입자의 표면에 산화물 형태로 존재함으로써 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 평균 입경이 커짐에 따라 상기 1차 입자의 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하되는 것을 완화 및/또는 방지할 수 있다.
- [0044] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

도면의 간단한 설명

- [0046] 도 1은 실시예 1에 따른 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 SEM 이미지이다.
- 도 2는 비교예 1에 따른 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 SEM 이미지이다.
- 도 3은 비교예 2에 따른 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 SEM 이미지이다.
- 도 4는 실시예 1에 따른 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 단면 SEM 이미지이다.
- 도 5는 EDX 분석을 통해 도 4의 단면 SEM 이미지에 몰리브덴을 mapping한 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 본 발명을 더 쉽게 이해하기 위해 편의상 특정 용어를 본원에 정의한다. 본원에서 달리 정의하지 않는 한, 본 발명에 사용된 과학 용어 및 기술 용어들은 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥상 특별히 지정하지 않는 한, 단수 형태의 용어는 그것의 복수 형태도 포함하는 것이며, 복수 형태의 용어는 그것의 단수 형태도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0049] 이하, 본 발명에 따른 적어도 리튬, 니켈, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질 및 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.

- [0051] 양극 활물질
- [0052] 본 발명의 일 측면에 따르면, 적어도 리튬, 니켈, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질이 제공된다. 상기 리튬 망간계 산화물은 리튬 이온의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 복합 금속 산화물이다.
- [0053] 본원에 정의된 양극 활물질에 포함된 상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 하나의 1차 입자(primary particle)를 포함하는 입자일 수 있다. 상기 리튬 망간계 산화물이 복수의 1차 입자가 응집되어 형성된 입자를 포함할 경우, 복수의 1차 입자가 응집되어 형성된 입자는 2차 입자(secondary particle)로서 지칭할 수 있다.
- [0054] 여기서, "적어도 하나의 1차 입자를 포함하는 입자"는 "복수의 1차 입자가 응집되어 형성된 입자" 또는 "단일의 1차 입자를 포함하는 비응집 형태의 입자"를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 할 것이다. 이 때, 전체 입자를 구성하는 1차 입자의 수가 적을수록 1차 입자의 크기는 큰 것이 바람직하다.
- [0055] 상기 1차 입자 및 상기 2차 입자는 각각 독립적으로 막대 형상, 타원 형상 및/또는 부정형 형상을 가질 수 있다.
- [0056] 이 때, 적어도 하나의 1차 입자를 포함하는 상기 리튬 망간계 산화물 내 상기 1차 입자의 평균 입경은 0.4 μ m 내지 3.0 μ m인 것이 바람직하다. 상기 1차 입자의 평균 입경은 상기 1차 입자의 장축 또는 단축의 길이로서 측정되거나 누적 평균 입도로서 측정될 수 있다.
- [0057] 일반적으로, 복수의 1차 입자가 응집되어 형성된 2차 입자 형태인 OLO에 있어서, 상기 1차 입자의 평균 입경이 수~수십 nm에 불과한 기존의 OLO와 달리, 본 발명에서 정의된 상기 리튬 망간계 산화물 중 상기 1차 입자는 적어도 0.4 μ m의 평균 입경을 가짐으로써 입자간 전이금속의 이동에 따른 상전이 효과를 줄여 상기 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전 용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)를 완화 및/또는 방지하는 것이 가능하다.
- [0058] 상기 리튬 망간계 산화물 중 상기 1차 입자의 결정 성장을 촉진시키는 방법으로는 여러가지가 가능할 것이나, 본 발명에 따르면, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 상기 1차 입자의 평균 입경은 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 결정 성장이 촉진된 것일 수 있다. 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 1차 입자의 결정 성장을 촉진시킬 경우, 플럭스로서 사용된 몰리브덴 중 일부는 상기 1차 입자 내 도펀트로서 존재할 수 있다.
- [0059] 반면에, 단순히 상기 리튬 망간계 산화물을 제조하는 공정 중 배소 또는 소성 온도를 높여 입자의 결정 성장을 촉진함에 따라 상기 리튬 망간계 산화물 중 상기 1차 입자의 평균 입경을 키울 경우, 입자간 전이금속의 이동에 따른 상전이 효과를 충분히 방지하지 못하거나, 오히려 1차 입자의 크기가 필요 이상으로 커짐에 따라 입자 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하될 수 있다.
- [0060] 상기 1차 입자의 평균 입경이 0.4 μ m 보다 작은 경우, 상기 리튬 망간계 산화물을 양극 활물질로서 포함하는 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전 용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)를 충분히 완화하거나 해소하기 어려울 수 있다. 반면에, 상기 1차 입자의 평균 입경이 3.0 μ m 보다 큰 경우, 상기 1차 입자의 평균 입경이 과도하게 커짐에 따라 상기 1차 입자의 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하되고, 이에 따라 초기 충/방전 용량이 급격히 낮아질 수 있다.
- [0061] 상기 2차 입자의 평균 입경은 상기 2차 입자를 구성하는 1차 입자의 수에 따라 달라질 수 있으나, 일반적으로 1 μ m 내지 30 μ m일 수 있다.
- [0062] 본원에 정의된 상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0063] [화학식 1]
- [0064] $rLi_2Mn_{1-a}Mo_aO_3 \cdot (1-r)Li_bNi_xCo_yMn_zMo_2 \cdot M_{1-(x+y+z+z')}O_2$
- [0065] 여기서,
- [0066] M1은 Nb, Fe, Cr, V, Cu, Zn, Sn, Mg, Ru, Al, Ti, Zr, B, Na, K, Y, P, Ba, Sr, La, Ga, Gd, Sm, W, Ca, Ce, Ta, Sc, In, S, Ge, Si 및 Bi로부터 선택되는 적어도 하나이며,
- [0067] $0 < r \leq 0.7$, $0 \leq a < 0.2$, $0 < b \leq 1$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < z' < 0.2$ 및 $0 < x+y+z+z' \leq 1$ 이다.
- [0068] 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간계 산화물은 코발트를 선택적으로 포함할 수 있다. 또한, 상기 리튬 망간계

산화물이 코발트를 포함할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물 중 전체 금속 원소의 몰 수 대비 상기 코발트의 몰 수의 비율은 10% 이하, 바람직하게는 5% 이하일 수 있다. 반면에, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간계 산화물은 코발트를 포함하지 않을 수 있다.

- [0069] 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간계 산화물은 $r\text{Li}_2\text{Mn}_{1-r}\text{Mo}_3\text{O}_3$ 으로 표시되는 C2/m 공간군에 속하는 상(이하 'C2/m 상'이라 함)의 산화물과 $(1-r)\text{Li}_b\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Mo}_2\text{M}_{1-(x+y+z)}\text{O}_2$ 으로 표시되는 R3-m 공간군에 속하는 상(이하 'R3-m 상'이라 함)의 산화물이 공존하는 복합 산화물이다. 이 때, C2/m 상의 산화물과 R3-m 상의 산화물은 고용체를 형성한 상태로 존재한다.
- [0070] 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간계 산화물에 있어서, r이 0.8을 초과할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물 중 C2/m 상의 산화물인 Li_2MnO_3 의 비율이 과도하게 많아져 양극 활물질의 방전 용량이 저하될 우려가 있다. 즉, 상기 리튬 망간계 산화물 중 상대적으로 저항이 큰 C2/m 상의 산화물을 충분히 활성화시켜 표면 kinetic을 개선하기 위해서는 R3-m 상의 산화물이 소정의 비율 이상으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0071] 상기 화학식 1로 표시되는 상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬을 제외한 전체 금속 원소를 기준으로 몰리브덴은 0.02mol% 내지 5.0mol%의 범위 내로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0072] 상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬을 제외한 전체 금속 원소를 기준으로 몰리브덴의 함량이 0.02mol% 보다 작다는 것은 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 사용된 몰리브덴 함유 플럭스의 양이 부족하며, 상기 몰리브덴 함유 플럭스에 의한 1차 입자의 결정 성장의 효과가 미미하다는 것을 의미한다.
- [0073] 한편, 상기 리튬 망간계 산화물 중 몰리브덴의 함량이 과도하게 많아질 경우, 오히려 상기 리튬 망간계 산화물 중 활성 금속 원소의 함량이 줄어들어 양극 활물질의 방전 용량이 저하될 우려가 있다.
- [0074] 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 사용된 몰리브덴 함유 플럭스의 양이 부족할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 평균 입경이 0.4 μm 보다 작아지거나, 상기 리튬 망간계 산화물 중 입경이 0.4 μm 보다 작은 1차 입자의 비율이 늘어날 수 있다.
- [0075] 이에 따라, 상기 리튬 망간계 산화물 중 입자간 전이금속의 의도하지 않은 이동에 따른 상전이가 유도되며, 이에 따라, 상기 리튬 망간계 산화물 내 전체적 및/또는 부분적으로 스피넬 또는 이와 유사한 결정 구조가 발생할 수 있다.
- [0076] 이와 같은 상기 리튬 망간계 산화물 내 상전이의 발생은 상기 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전 용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)를 야기하는 주요한 원인으로 작용한다.
- [0077] 상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬을 제외한 전체 금속 원소를 기준으로 몰리브덴의 함량이 5.0mol% 보다 크다는 것은 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 사용된 몰리브덴 함유 플럭스의 양이 과도하게 많음을 의미한다.
- [0078] 이 경우, 과잉으로 사용된 상기 몰리브덴 함유 플럭스에 의해 1차 입자의 결정 성장이 불필요하게 커짐에 따라 상기 1차 입자의 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하될 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물 중 몰리브덴의 함량이 늘어남에 따라 상기 리튬 망간계 산화물을 양극 활물질로서 사용하는 리튬 이차전지의 초기 충/방전 용량의 향상에 기여할 수 있는 활성 금속 원소의 비율이 줄어들 수 있다.
- [0080] 한편, 상기 몰리브덴 함유 플럭스를 사용하여 1차 입자의 결정 성장을 촉진시킨 경우라 하더라도 상기 양극 활물질에 대한 4.5톤 압력 하의 압축 밀도는 2.8 g/cc 이상일 수 있다.
- [0081] 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 크기가 과도하게 작거나 과도하게 클 경우, 상기 양극 활물질의 구조적 안정성이 낮아질 수 있다. 또한, 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 크기가 커짐에 따라 상기 2차 입자 내 공극률이 증가할 경우, 상기 양극 활물질의 구조적 안정성이 낮아질 수 있다.
- [0082] 그러나, 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 양극 활물질은 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 결정 성장을 촉진시킨 1차 입자의 평균 입경이 0.4 μm 내지 3.0 μm 의 범위에 존재하도록 함으로써 상기 양극 활물질의 구조적 안정성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

- [0083] 한편, 다른 실시예에 있어서, 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 중 적어도 일부에는 하기의 화학식 2로 표시되는 적어도 하나의 금속 산화물이 존재할 수 있다. 이 때, 상기 금속 산화물이 존재하는 영역은 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자의 표면 중 적어도 일부일 수 있다.
- [0084] [화학식 2]
- [0085] $Li_bM2_cO_d$
- [0086] 여기서,
- [0087] M2는 Ni, Mn, Co, Fe, Cu, Nb, Mo, Ti, Al, Cr, Zr, Zn, Na, K, Ca, Mg, Pt, Au, P, Eu, Sm, W, Ce, V, Ba, Ta, Sn, Hf, Ce, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며,
- [0088] $0 \leq d \leq 8$, $0 < e \leq 8$, $2 \leq f \leq 13$ 이다.
- [0089] 상기 화학식 2로 표시되는 금속 산화물은 리튬 망간계 산화물을 구성하는 금속 원소(니켈, 망간, 코발트 및/또는 도핑 금속) 중 적어도 일부가 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 존재하는 Li과 반응하여 형성될 수 있다.
- [0090] 상기 금속 산화물은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 존재하는 리튬 함유 불순물(또는 잔류 리튬이라 함)을 저감시킴과 동시에 리튬 이온의 이동 경로(diffusion path)로서 작용함으로써 상기 리튬 망간계 산화물의 전기 화학적 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 금속 산화물은 몰리브덴 산화물 및 리튬 몰리브덴 산화물로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0092] 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 위해 플럭스로서 사용된 몰리브덴 중 일부가 상기 1차 입자의 표면에 산화물 형태로 존재함으로써 상기 리튬 망간계 산화물 중 1차 입자의 평균 입경이 커짐에 따라 상기 1차 입자의 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하되는 것을 완화 및/또는 방지할 수 있다.
- [0093] 상기 리튬 망간계 산화물이 코어-셸 입자인 경우, 상기 금속 산화물은 상기 셸과 일체로 존재할 수도 있다.
- [0094] 이에 따라, 상기 금속 산화물은 리튬 망간계 산화물을 구성하는 결정자, 1차 입자 및/또는 2차 입자의 표면 중 적어도 일부에 존재할 수 있다.
- [0095] 상기 금속 산화물은 리튬과 M2로 표시되는 원소가 복합화된 산화물이거나, M3의 산화물로서, 상기 금속 산화물은 예를 들어, $Li_aW_bO_c$, $Li_aZr_bO_c$, $Li_aTi_bO_c$, $Li_aNi_bO_c$, $Li_aCo_bO_c$, $Li_aAl_bO_c$, $Li_aMo_bO_c$, Co_bO_c , Al_bO_c , W_bO_c , Zr_bO_c 또는 Ti_bO_c 등일 수 있으나, 상술한 예는 이해를 돕기 위해 편의상 기재한 것에 불과할 뿐 본원에서 정의된 상기 금속 산화물은 상술한 예에 제한되지 않는다.
- [0096] 또한, 상기 금속 산화물은 리튬과 M2로 표시되는 적어도 2종의 원소가 복합화된 산화물이거나, 리튬과 M2로 표시되는 적어도 2종의 원소가 복합화된 산화물을 더 포함할 수 있다. 리튬과 M2로 표시되는 적어도 2종의 원소가 복합화된 산화물은 예를 들어, $Li_a(W/Ti)_bO_c$, $Li_a(W/Zr)_bO_c$, $Li_a(W/Ti/Zr)_bO_c$, $Li_a(W/Ti/B)_bO_c$ 등일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0098] 리튬 이차전지
- [0099] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 양극이 제공될 수 있다. 여기서, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질로서 상술한 본 발명의 다양한 실시예에 따른 리튬 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0100] 따라서, 리튬 복합 산화물에 대한 구체적인 설명을 생략하고, 이하에서는 나머지 전술되지 아니한 구성에 대해서만 설명하기로 한다. 또한, 이하에서는 편의상 상술한 리튬 복합 산화물을 양극 활물질이라 지칭하기로 한다.
- [0101] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을

높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0102] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함하는 양극 슬러리 조성물을 상기 양극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [0103] 이 때, 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80 내지 99 wt%, 보다 구체적으로는 85 내지 98.5 wt%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0104] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 wt%로 포함될 수 있다.
- [0105] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 wt%로 포함될 수 있다.
- [0106] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.
- [0107] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.
- [0108] 또한, 다른 실시예에 있어서, 상기 양극은 상기 양극 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0109] 아울러, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상술한 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공될 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0110] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함할 수 있다. 여기서, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 편의상 구체적인 설명을 생략하고, 이하에서는 전술되지 아니한 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.
- [0111] 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 상기 음극 및 상기 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0112] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0113] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μm 내지 500 μm의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0114] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질과 함께 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함하는 음극 슬러리 조성물을 상기 음극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [0115] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_{β} ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체와 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또한, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 관상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정 피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0116] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 내지 99 wt%로 포함될 수 있다.
- [0117] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 wt%로 첨가될 수 있다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 숄폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0118] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 10 wt% 이하, 바람직하게는 5 wt% 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0119] 일 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 슬러리 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.
- [0120] 또한, 다른 실시예에 있어서, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 슬러리 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.
- [0121] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0122] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며,

이들로 한정되는 것은 아니다.

- [0123] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0124] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸 알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; 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; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해질의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0125] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0 M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0126] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 wt%로 포함될 수 있다.
- [0127] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [0128] 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다. 또한, 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0129] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및/또는 이를 포함하는 전지팩이 제공될 수 있다.
- [0130] 상기 전지모듈 또는 상기 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[0132] 제조예 1. 양극 활물질의 제조

[0133] 실시예 1

- [0134] (a) 전구체 제조
- [0135] 반응기 내에 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 40:60의 몰 비로 혼합된 혼합 수용액으로 NaOH 및 NH_4OH 를 투입하면서 교반하였다. 반응기 내 온도는 45°C로 유지하였으며, 반응기 내로 N_2 가스를 투입하면서 전구체 합성 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수하여 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 조성의 수산화물 전구체를 수득하였다.
- [0137] (b) 제1 열처리
- [0138] O_2 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 550°C를 유지하며 단계 (a)에서 수득한 수산화물 전구체를 5시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 산화물 상태의 전구체를 수득하였다.
- [0140] (c) 제2 열처리
- [0141] 단계 (b)에서 얻은 산화물 상태의 전구체와 리튬 화합물로서 LiOH (Li/(Li 제외 metal) mol ratio = 1.3) 및 상기 전구체 중 전체 금속 원소 대비 0.5mol%의 MoO_3 를 혼합하여 혼합물을 준비하였다.
- [0142] 이어서, O_2 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 1,000°C를 유지하며, 상기 혼합물을 8시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 최종적으로 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질을 수득하였다.
- [0144] 실시예 2
- [0145] 단계 (c)에서 6.0mol%의 MoO_3 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.
- [0147] 실시예 3
- [0148] 단계 (c)에서 0.01mol%의 MoO_3 를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.
- [0150] 비교예 1
- [0151] 단계 (c)에서 MoO_3 를 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.
- [0153] 비교예 2
- [0154] (a) 전구체 제조
- [0155] 반응기 내에 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 40:60의 몰 비로 혼합된 혼합 수용액으로 NaOH 및 NH_4OH 를 투입하면서 교반하였다. 반응기 내 온도는 45°C로 유지하였으며, 반응기 내로 N_2 가스를 투입하면서 전구체 합성 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수하여 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 조성의 수산화물 전구체를 수득하였다.
- [0157] (b) 제1 열처리
- [0158] O_2 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 800°C를 유지하며 단계 (a)에서 수득한 수산화물 전구체를 5시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 산화물 상태의 전구체를 수득하였다.
- [0160] (c) 제2 열처리
- [0161] 단계 (b)에서 얻은 산화물 상태의 전구체와 리튬 화합물로서 LiOH (Li/(Li 제외 metal) mol ratio = 1.3)을 혼

합하여 혼합물을 준비하였다.

[0162] 이어서, O₂ 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 1,000°C를 유지하며, 상기 혼합물을 8시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 최종적으로 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질을 수득하였다.

[0164] 비교예 3

[0165] 단계 (c)에서 0.5mol%의 MoO₃ 대신 0.5mol%의 Nb₂O₅를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[0167] 제조예 2. 리튬 이차전지의 제조

[0168] 제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질 각각 90wt%, 카본 블랙 5.5wt%, PVDF 바인더 4.5wt%를 N-메틸-2 피롤리돈 (NMP) 30g에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 두께 15µm의 알루미늄 박막에 균일하게 도포하고 135°C에서 진공 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.

[0169] 상기 양극에 대하여 리튬 호일을 상대 전극(counter electrode)으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(Celgard 2300, 두께: 25µm)을 분리막으로 하고, 에틸렌카보네이트 및 에틸메틸카보네이트가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1.15M 농도로 존재하는 전해액을 사용하여 코인 전지를 제조하였다.

[0171] 실험예 1. 양극 활물질의 물성 분석

[0172] 제조예 1에 따라 제조된 각각의 양극 활물질로부터 리튬 망간계 산화물을 선별한 후, 주사 전자 현미경으로 촬영하여 SEM 이미지를 수득하였다. 도 1 내지 도 3은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 SEM 이미지이다.

[0173] Image analyzer 프로그램을 사용하여 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1 내지 비교예 3에 따른 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 SEM 이미지로부터 100개의 1차 입자를 선별한 후 각각의 1차 입자의 평균 입경을 측정하고, 이들의 평균값을 산출하였다.

[0174] 이어서, 펠렛타이저에 제조예 1에 따라 제조된 각각의 양극 활물질을 3g씩 칭량한 후 4.5톤으로 5초 동안 가압한 후 압축 밀도(press density)를 측정하였다.

[0175] 상기 측정 결과는 하기의 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	1차 입자 평균 입경 (nm)	압축 밀도 (g/cc)
실시예 1	0.9	2.8
실시예 2	0.7	2.7
실시예 3	0.5	2.6
비교예 1	0.3	2.6
비교예 2	0.8	2.8
비교예 3	0.8	2.8

[0179] 실험예 2. 양극 활물질의 조성 분석

[0180] 실시예 1에 따른 양극 활물질로부터 리튬 망간계 산화물을 선별한 후, 상기 리튬 복합 산화물을 FIB (Ga-ion source)를 이용하여 단면 처리하고 주사형 전자 현미경을 사용하여 단면 SEM 이미지를 촬영하였다.

- [0181] 이어서, 상기 단면 SEM 이미지로부터 확인되는 리튬 망간계 산화물에 대한 EDX 분석을 통해 1차 입자의 내부 및 표면에 존재하는 타겟 전이 금속인 몰리브덴을 mapping하였다.
- [0182] 도 4는 실시예 1에 따른 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 단면 SEM 이미지이며, 도 5는 EDX 분석을 통해 도 4의 단면 SEM 이미지에 몰리브덴을 mapping (빨간색 영역) 한 이미지이다.
- [0183] 도 5를 참조하면, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 표면 중 적어도 일부에 몰리브덴이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 1차 입자의 결정 성장을 위해 플릭스로서 사용한 MoO₃ 중 일부가 1차 입자의 표면에 몰리브덴 산화물 및/또는 리튬 몰리브덴 산화물로서 존재함을 의미한다.
- [0184] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 내부에 해당하는 영역 내에도 일부 빨간색으로 mapping 된 영역이 존재하며, 이는 1차 입자의 결정 성장을 위해 플릭스로서 사용한 MoO₃으로부터 유래된 몰리브덴이 1차 입자 내 도펀트로서 존재함을 의미한다.
- [0186] 실험예 3. 리튬 이차전지의 전기화학적 특성 평가
- [0187] 제조예 2에서 제조된 리튬 이차전지(코인 셀)에 대하여 전기화학분석장치(Toyo, Toscat-3100)를 이용하여 25℃, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 0.1C ~ 5.0C의 방전율을 적용한 충방전 실험을 통해 초기 충전용량, 초기 방전용량, 초기 가역효율 및 율 특성(방전용량 비율; rate capability (C-rate))을 측정하였다.
- [0188] 또한, 동일한 리튬 이차전지에 대하여 25℃, 2.0V ~ 4.6V의 구동 전압 범위 내에서 1C/1C의 조건으로 50회 충/방전을 실시한 후 초기 용량 대비 50사이클째 방전용량의 비율(사이클 용량 유지율; capacity retention)과 1사이클째 방전 평균전압 대비 50사이클째 방전 평균전압의 유지율(방전평균전압 유지율)을 측정하였다.
- [0189] 상기 측정 결과는 하기의 표 2 및 표 3에 나타내었다.

표 2

[0191]

구분	초기 충전용량 (0.1C-rate)	초기 방전용량 (0.1C-rate)	초기 가역효율
단위	mAh/g	mAh/g	%
실시예 1	259.6	210.0	81
실시예 2	255.3	204.5	80
실시예 3	251.5	203.0	81
비교예 1	250.9	202.8	81
비교예 2	211.7	175.6	83
비교예 3	235.2	187.0	80

표 3

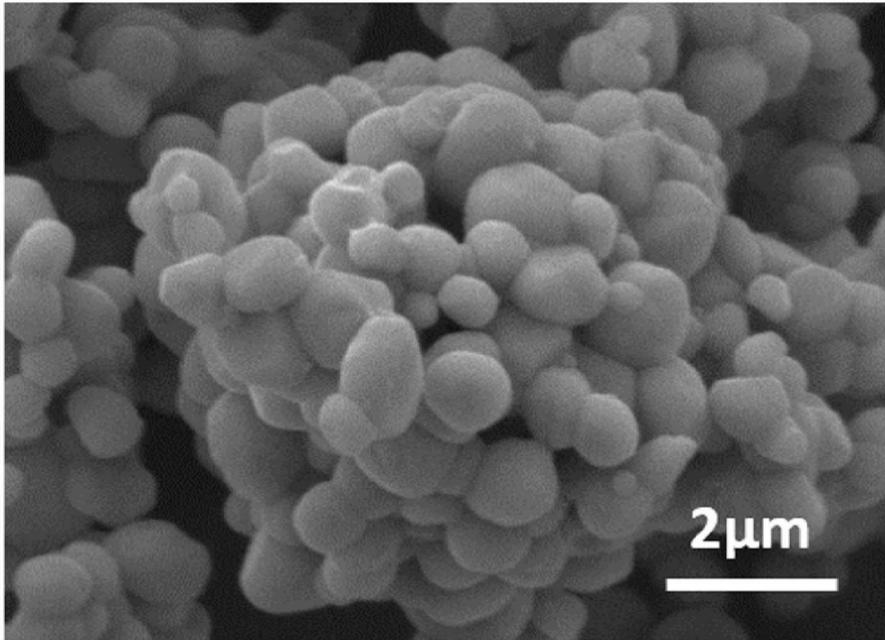
[0193]

구분	방전용량 (1C-rate)	사이클 용량 유지율 (1C-rate, 50cycle)	방전평균 전압유지율	방전용량비율 (2C/0.1C)	방전용량비율 (5C/0.1C)
단위	mAh/g	%	%	%	%
실시예 1	175.0	87	98	74	63
실시예 2	162.5	86	96	71	56
실시예 3	162.0	86	97	72	58
비교예 1	160.9	85	96	69	55
비교예 2	112.6	66	91	41	18
비교예 3	140.5	86	93	67	51

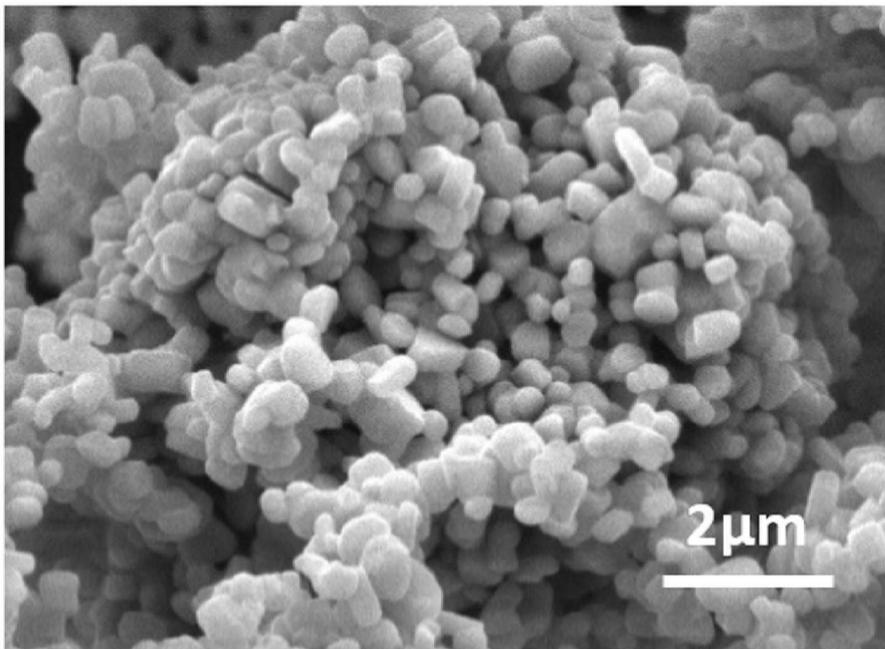
- [0195] 상기 표 2 및 표 3의 결과를 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 양극 활물질은 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 1차 입자의 결정 성장을 촉진시킴에 따라, 초기 방전용량, 방전용량 비율 등과 같은 방전 특성이 비교예 1에 따른 양극 활물질 대비 향상된 것을 확인할 수 있다.
- [0196] 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 양극 활물질을 비교하면, 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 상대적으로 적게 사용한 실시예 3의 경우, 실시예 1에 따른 양극 활물질 대비 1차 입자의 결정 성장의 정도가 낮으며, 이에 따라 방전 용량(1C-rate) 및 방전용량 비율(5C/0.1C)이 실시예 1에 따른 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지 보다 소폭 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0197] 또한, 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 상대적으로 많이 사용한 실시예 3의 경우, 실시예 1에 따른 양극 활물질과 결정 성장의 정도가 크게 차이 나지 않으나, 오히려 플럭스의 사용량이 많아짐에 따라 방전 용량(1C-rate) 및 방전용량 비율(5C/0.1C)이 실시예 1에 따른 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지 보다 소폭 낮은 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 상기 리튬 망간계 산화물 중 잔존하는 몰리브덴의 함량이 많아짐에 따라 상기 리튬 망간계 산화물 중 활성 금속 원소의 함량이 줄어들었기 때문인 것으로 예상된다.
- [0198] 한편, 별도의 플럭스를 사용하는 대신 제2 열처리 온도를 높여 결정 성장을 촉진시킨 1차 입자를 포함하는 비교예 2에 따른 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지의 경우, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 양극 활물질과 유사한 초기 방전용량 및 초기 가열효율을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 비교예 2에 따른 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지의 사이클 용량 유지율 및 방전용량 비율은 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지 대비 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0199] 또한, 몰리브덴 대신 니오븀을 함유하는 플럭스를 사용하여 1차 입자의 결정 성장을 촉진시킨 비교예 3에 따른 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지의 경우, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 양극 활물질을 사용한 리튬 이차전지 대비 초기 충/방전 용량 및 방전용량 비율이 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [0200] 즉, 상기 결과는 몰리브덴을 함유하는 플럭스를 사용하여 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자의 결정 성장을 촉진시킴과 동시에 플럭스로서 사용된 몰리브덴 중 일부가 상기 리튬 망간계 산화물 내 도펀트로서 존재하거나, 1차 입자의 표면에 산화물로서 존재함으로써 c2/m 상에 해당하는 $rLi_2Mn_{1-a}Mo_aO_3$ 의 전기적 활성화를 유도함으로써 상기 1차 입자의 표면에서의 Li 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion (즉, 표면 kinetic)의 저하되는 것을 완화 및/또는 방지함에 따른 것임을 확인할 수 있다.
- [0202] 이상, 본 발명의 실시예에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

도면

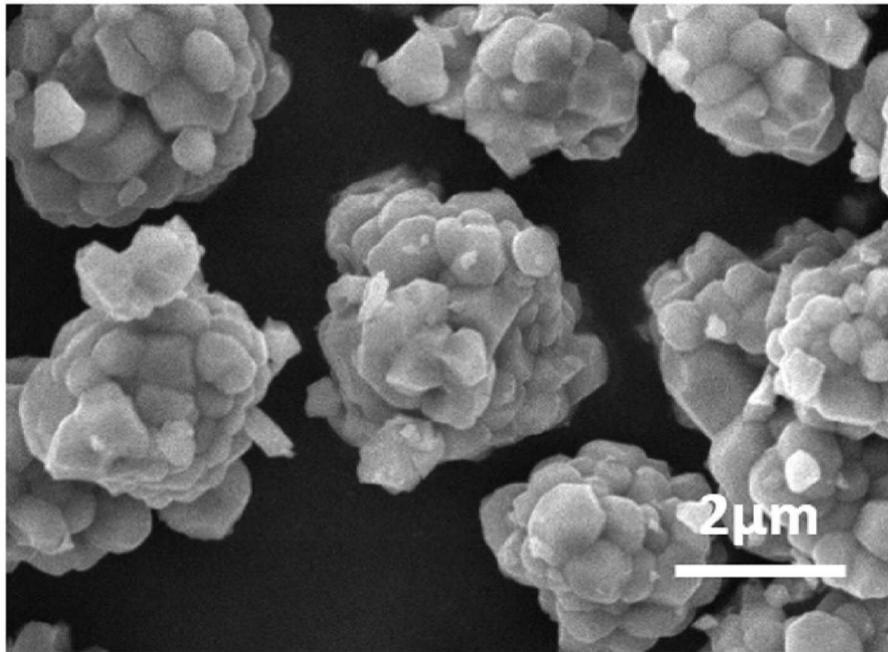
도면1



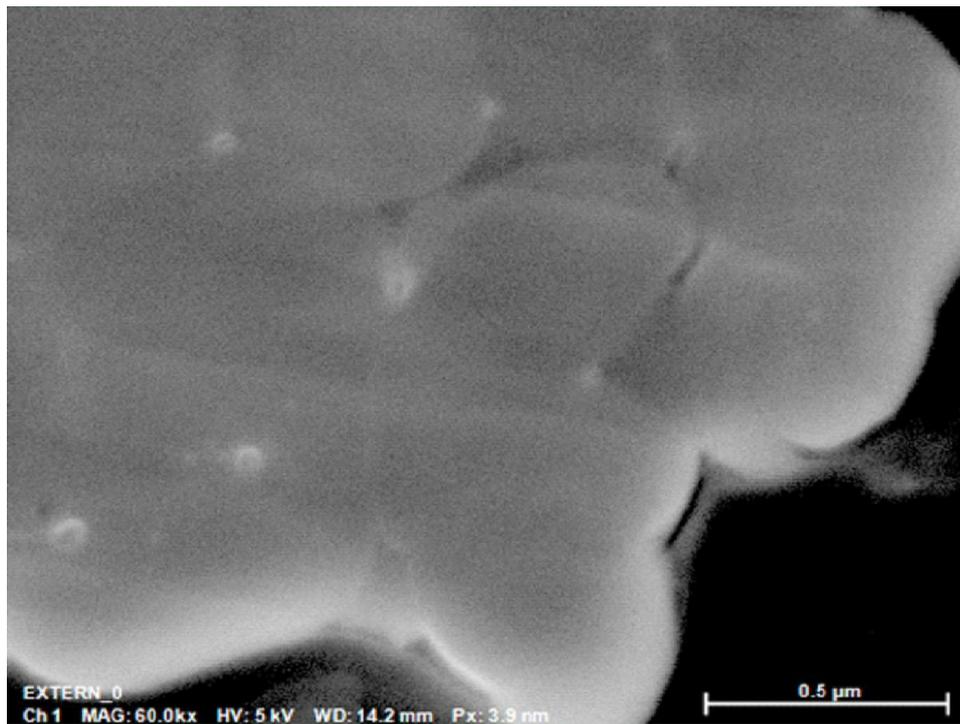
도면2



도면3



도면4



도면5

