



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2014년07월07일  
 (11) 등록번호 10-1414955  
 (24) 등록일자 2014년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
 H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/1391 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0096893  
 (22) 출원일자 2011년09월26일  
 심사청구일자 2012년09월27일  
 (65) 공개번호 10-2013-0033060  
 (43) 공개일자 2013년04월03일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020100017344 A\*  
 KR1020040096203 A\*  
 KR1020110061204 A  
 KR100863735 B1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 주식회사 엘지화학  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 전남대학교산학협력단  
 광주광역시 북구 용봉로 77  
 한국과학기술원  
 대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)  
 (72) 발명자  
 오송택  
 대전광역시 서구 만년로 45, 106동 810호 (만년동, 초원아파트)  
 강기석  
 대전광역시 유성구 엑스포로123번길 65-38, 502동 804호 (도룡동, 스마트시티)  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 특허법인태평양

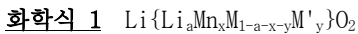
전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 서상용

(54) 발명의 명칭 안전성 및 수명특성이 향상된 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

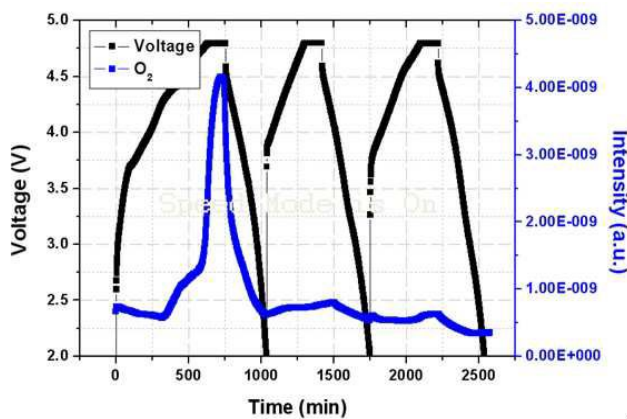
**(57) 요약**

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 포함하는 이차전지에 대한 것으로, 이에 따라 안전성 및 공정성이 개선된 고용량의 리튬이차전지를 제공하도록 한다.



상기 식에서,  $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ ,  $0 < y < 0.2(1-a)$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이고, M'는 Ti, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이다.

**대표도 - 도1**



(72) 발명자

**서동화**

부산광역시 서구 구덕로274번길 21 (동대신동1가)

**홍지현**

대전광역시 유성구 궁동로72번길 20, 305호 (궁동)

**김재국**

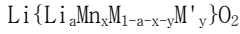
광주 북구 서하로94번길 10, 101동 901호 (용봉동,  
쌍용예가)

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

아래 화학식 1로 표시되는 양극활물질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ ,  $0 < y < 0.2(1-a)$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이고, M'는 6 배위의 8면체(octahedral) 구조를 가지면서 4가의 산화수에서 70pm 이상의 이온 크기를 가진 금속으로서, V 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이다.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 M은 Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것을 특징으로 하는 양극활물질.

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 M'는 Fe인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 M'는 리튬 금속을 제외한 양극활물질에 포함되는 금속의 총량 기준으로 0.01 내지 20 몰%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 양극활물질.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 M'는 리튬 금속을 제외한 양극활물질에 포함되는 금속의 총량 기준으로 0.05 내지 10 몰%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 양극활물질.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 양극활물질은, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간 산화물, 리튬 함유 올리빈형 인산염, 리튬

함유 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상의 리튬함유 금속 산화물이 더 포함되는 것을 특징으로 하는 양극활물질.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,

상기 타원소(들)는 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 원소인 것을 특징으로 하는 양극활물질.

**청구항 9**

제 7항에 있어서,

상기 리튬함유 금속 산화물은 양극활물질 총량 대비 50 중량% 이내로 포함되는 것을 특징으로 하는 양극활물질.

**청구항 10**

제 1항, 제 2항 및 제 4항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 양극활물질; 도전재; 바인더; 및 충진제를 포함하는 양극합제.

**청구항 11**

제 10항에 따른 양극합제를 포함하는 리튬이차전지.

**청구항 12**

제 11항에 있어서,

상기 리튬이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

**청구항 13**

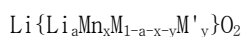
제12항에 있어서,

상기 중대형 디바이스는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 전기 상용차 또는 전력 저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

**청구항 14**

(S1) 아래 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 제조하는 단계;

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,  $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ ,  $0 < y < 0.2(1-a)$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이고, M'는 6 배위의 8면체 구조를 가지

면서 4가의 산화수에서 70pm이상의 이온 크기를 가진 금속으로서, V 및 Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이다.)

(S2) 상기 (S1) 과정에서 제조된 양극활물질을 양극집전체에 도포하여 양극을 제조하고 이를 포함하는 리튬이차전지의 제조단계;

(S3) 상기 (S2) 과정에서 제조된 리튬 이차전지를 양극전위를 기준으로 4.4 V 내지 5.0 V 의 전압에서 충전시키는 포메이션 단계;

(S4) 상기 (S3) 과정의 포메이션 단계를 거친 리튬이차전지의 가스를 제거하는(Degassing) 단계를 포함하는 리튬이차전지의 제조방법.

**청구항 15**

제 14항에 있어서,

상기 화학식 1의 M은 Mn, Ni 및 Co로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제 14항에 있어서,

상기 화학식 1의 M'는 Fe인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

**청구항 18**

제 14항에 있어서,

상기 화학식 1의 M'는 리튬 금속을 제외한 양극활물질에 포함되는 금속의 총량 기준으로 0.01 내지 20 몰%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

**청구항 19**

제 14항에 있어서,

상기 화학식 1의 M'는 리튬 금속을 제외한 양극활물질에 포함되는 금속의 총량 기준으로 0.05 내지 10 몰%로 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 안전성 및 수명특성이 향상된 양극활물질 및 이를 포함하는 이차전지에 대한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 환경 문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기 오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속 이차 전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압을 가지고 사이클 수명이 길며, 자기 방전율이 낮은 리튬 이차 전지를

사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.

- [0003] 이러한 리튬 이차 전지의 음극 활물질로는 탄소재료가 주로 사용되고 있고, 리튬 금속, 황 화합물 등의 사용도 고려되고 있다. 또한, 양극활물질로는 주로 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)이 사용되고 있으며, 그 외에 층상 결정 구조의 LiMnO<sub>2</sub>, 스피넬 결정구조의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등의 리튬 함유 망간 산화물과 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>)의 사용도 고려되고 있다.
- [0004] 상기 양극활물질들 중, LiCoO<sub>2</sub>는 수명 특성 및 충방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 구조적 안정성이 떨어지고, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 문제가 있어 전기 자동차와 같은 분야의 동력원으로 대량 사용함에는 한계가 있다.
- [0005] LiNiO<sub>2</sub>계 양극 활물질은 비교적 값이 싸고 높은 방전용량의 전지 특성을 나타내고 있으나, 충방전 사이클에 동반하는 체적 변화에 따라 결정 구조의 급격한 상전이가 나타나고, 공기와 습기에 노출되었을 때, 안전성이 급격히 저하되는 문제점이 있다.
- [0006] 반면에 리튬 망간 산화물은 원료로서 자원이 풍부하고 환경친화적인 망간을 사용한다는 장점을 가지고 있으므로, LiCoO<sub>2</sub>를 대체할 수 있는 양극활물질로서 많은 관심을 모으고 있다. 특히, 스피넬 구조의 리튬 함유 망간 산화물은 열적 안전성이 우수하고 가격이 저렴하며 합성이 용이하다는 장점이 있다. 그러나, 용량이 작고 부반응에 의한 수명 특성 저하가 있으며, 사이클 특성 및 고온 저장 특성이 열악하다는 단점을 가지고 있다.
- [0007] 그 결과 스피넬의 낮은 용량 문제를 보완하고 망간계 활물질의 우수한 열적 안전성을 확보하기 위한 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물이 제안되었다. 특히 Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많은 층상구조의 xLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>-(1-x)LiMO<sub>2</sub> (0<x<1, M=Co, Ni, Mn 등)은 초기 비가역 용량이 다소 크다는 단점이 있지만 높은 전압에서 초기 충전 시 매우 큰 용량을 발현하여 양극활물질로서 활발한 연구의 대상이 되고 있다.
- [0008] 상기 리튬 함유 망간 산화물은 초기 양극전위 기준으로 4.5V(바람직하게는 4.4V 이상)의 비교적 높은 전압으로 충전할 경우, 4.4V에서 4.8V에 이르는 평탄준위구간을 나타내면서 과량의 산소 및 이산화탄소 등의 가스와 함께 약 250mAh/g에 이르는 큰 용량을 보인다.
- [0009] 이러한 평탄준위 구간 및 가스 발생은 상기 재료의 구조 변화와 관련된 특징적인 모습으로 초기 충전, 즉 포메이션 단계에서 충분히 일어나지 않을 경우, 이 후 사이클에서도 지속적으로 일어날 수 있다.
- [0010] 따라서 상기 층상 구조의 aLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> - (1-a)LiMO<sub>2</sub>을 양극활물질로 사용하여 상기와 같은 고용량을 구현하기 위해서는 상기한 바와 같이 양극전위를 기준으로 4.4V 이상의 전압에서의 포메이션 단계를 충분히 진행하는 것이 필수적이라고 할 수 있다. 그러나 상기한 평탄준위 이상의 전압에서는 전해액의 산화와 같은 부반응이 일어나기 쉬우므로, 포메이션 전압과 시간 같은 조건은 제약될 수 밖에 없다. 따라서 초기 포메이션이 충분히 진행되지 않아 반복되는 충방전 사이클 과정 중 계속적으로 산소 및 이산화탄소로 이루어진 가스가 방출되어 전지의 안전성 및 수명 특성을 저하시키는 문제가 있었다.
- [0011] 이에 한국공개특허 제10-2007-0012213호 및 제10-2007-0021955호에서는 첫 사이클 시 고전압에서 포메이션을 행한 후, degassing 공정을 통해 가스를 제거하고, 이후에는 일반적인 이차전지의 작동 전압 수준(4.4V 이하)으로 전압을 낮추어 충/방전하는 방법에 대해 개시하고 있으나, 이에 의하더라도 초기 충전시 포메이션이 충분히 일어나지 못하는 현상은 동일하였고, 이로 인해 전지의 사용과정에서 발생하는 가스가 지속적으로 발생하였으며, 4.5V 이상의 고전압에서 사이클을 돌리는 경우보다는 적은 용량이 발휘되는바 이를 해결하기 위한 기술에 대한 연구는 계속적으로 요청되어 오고 있다.
- [0012] 따라서, 층상 구조의 리튬 함유 망간 산화물 aLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> - (1-a)LiMO<sub>2</sub>을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 고전압 사이클 과정에서 계속적으로 다량의 가스가 발생하는 문제를 해결하기 위한 기술에 대한 개발이 필요하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 본 발명은 상기와 같은 요구 및 종래문제를 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 출원의 발명자들은 심도 있는

연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같이 리튬 이차전지의 가스 발생을 초기에 완료함으로써 이후 다량의 가스의 발생을 방지할 수 있는 방법을 개발하였다.

[0014] 즉, 본 발명은 초기 포메이션 과정에서 가스 발생이 모두 완료되도록 하여, 이후 사이클 과정에서는 가스가 거의 발생되지 않도록 하는 망간계 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015] 본 발명은 또한 상기 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0016] 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 아래 [화학식 1]로 표시되는 양극활물질을 제공한다.

[0017] 화학식 1  $Li\{Li_aMn_xM_{1-a-x-y}M'_y\}O_2$

[0018] 상기 식에서,  $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ ,  $0 < y < 0.2(1-a)$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이고, M'는 Ti, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이다.

[0019] 또한, 상기 화학식 1에서의 M은 Mn, Ni, Co 중에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용될 수 있다.

[0020] 나아가 상기 화학식 1에서의 M'는 Fe일 수 있다.

[0021] 또한, 상기 화학식 1에서의 M'는 리튬 금속을 제외한 양극활물질에 포함되는 금속의 총량 기준으로 0.01 내지 20 몰%로 첨가되는 것일 수 있으며, 또는 0.05 내지 10 몰%로 첨가되는 것일 수 있다.

[0022] 나아가 상기 양극활물질은, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간 산화물, 리튬 함유 올리빈형 인산염, 리튬 함유 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상의 리튬함유 금속 산화물이 더 포함되는 것일 수 있다.

[0023] 이때, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 원소인 것일 수 있다.

[0024] 상기 리튬함유 금속 산화물은 양극활물질 총량 대비 50중량% 이내로 포함되는 것일 수 있다.

[0025] 본 발명은 또한, 상기와 같은 양극활물질; 도전재; 바인더; 및 충전제를 포함하는 양극합제를 더 제공한다.

[0026] 나아가 본 발명은 상기 양극합제를 포함하는 리튬이차전지를 더 제공한다.

[0027] 상기 리튬이차전지는 중대형 디바이스의 전원인 전지모듈의 단위전지로 사용되는 것일 수 있으며,

[0028] 이때, 상기 중대형 디바이스는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트랙; 전기 상용차 또는 전력 저장용 시스템일 수 있다.

[0029] 한편, 본 발명은, (S1) 아래 [화학식 1]로 표시되는 양극활물질을 제조하는 단계;

[0030] 화학식 1

[0031]  $Li\{Li_aMn_xM_{1-a-x-y}M'_y\}O_2$

[0032] 상기 식에서,  $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ ,  $0 < y < 0.2(1-a)$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이고, M'는 Ti, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이다.

[0033] (S2) 상기 (S1) 과정에서 제조된 양극활물질을 양극집전체에 도포하여 양극을 제조하고 이를 포함하는 리튬이차전지의 제조단계;

[0034] (S3) 상기 (S2) 과정에서 제조된 리튬 이차 전지를 양극전위를 기준으로 4.4 V 내지 5.0 V의 전압에서 충전시키는 포메이션 단계;

- [0035] (S4) 상기 (S3) 과정의 포메이션 단계를 거친 리튬이차전지의 가스를 제거하는(Degassing) 단계;
- [0036] 를 포함하는 리튬이차전지의 제조방법을 더 제공한다.
- [0037] 이때, 상기 화학식 1의 M은 Mn, Ni, Co중에서 선택되는 어느 하나 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것일 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 화학식 1의 M'는 Fe일 수 있다.
- [0039] 나아가, 상기 화학식 1의 M'는 리튬 금속을 제외한 양극활물질에 포함되는 금속의 총량 기준으로 0.01 내지 20 몰%로 첨가되는 것일 수 있으며,
- [0040] 또는, 상기 화학식 1의 M'는 리튬 금속을 제외한 양극활물질에 포함되는 금속의 총량 기준으로 0.02 내지 10 몰%로 첨가되는 것일 수 있다.

**발명의 효과**

- [0041] 본 발명에 의하면, 층상 구조의 리튬 화합물을 양극활물질로 포함하는 리튬이차전지에 있어서, 상기 리튬 함유 망간 산화물의 가스 발생이 초기 포메이션 과정에서 모두 완료되도록 함으로써 이 후 사이클 과정에서는 가스의 발생이 거의 없도록 하는 양극활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다. 이로써, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 안전성 및 수명 특성이 개선되고, 공정성과 용량 또한 향상되는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0042] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이차전지에 대하여 충방전에 따른 산소의 발생 정도를 측정한 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 비교예에 따른 이차전지에 대하여 충방전에 따른 산소의 발생 정도를 측정한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0043] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [0044] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여, 아래 [화학식 1]로 표시되는 양극활물질을 제공함으로써 층상 구조의 리튬 화합물 제조시 가스의 발생을 촉진하여 첫 충방전에 따른 포메이션 과정에서 가스의 발생이 모두 완료될 수 있도록 하는데 특징이 있다.
- [0045] **화학식 1**  $Li\{Li_aMn_xM_{1-a-x}M'_y\}O_2$
- [0046] 상기 식에서,  $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ ,  $0 < y < 0.2(1-a)$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이고, M'는 Ti, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이다.
- [0047] 상기 화학식 1에 따른 양극활물질은,  $Li\{Li_aMn_xM_{1-a-x}\}O_2$  ( $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것)로 표시되는 층상구조의 리튬 망간 산화물에서 상기 M으로 표시되는 전이금속 일부를 특정 금속 도판트(M')로 도핑한 것이다.
- [0048] 상기 층상구조의 리튬 화합물은 필수 전이금속으로 Mn을 포함하며, Mn의 함량이 기타 전이금속(들)의 함량보다 많고, Mn을 포함한 전이 금속 몰수보다 1배 이상 몰수의 Li를 포함하며, 양극전위를 기준으로 4.4V 이상의 고전압 범위에서의 최초 충전시에 리튬 탈리(lithium deintercalation)와 함께 나타나는 평탄 준위 구간에서 산소 및 이산화탄소 등의 가스가 방출되는 특성을 가지며 큰 용량을 발현하는 리튬 전이금속 산화물이다.
- [0049] 또한, 음극 표면에서의 초기 비가역 반응에 소모되는 리튬 이온을 제공하고, 이후 방전시에는 음극에서의 비가역 반응에 사용되지 않았던 리튬 이온들이 양극으로 이동하여 추가적인 리튬 소스를 제공할 수도 있는 물질이다.
- [0050] 상기 층상 구조의 리튬 화합물에 필수 전이금속으로 포함되는 Mn은 기타 금속들(리튬 제외)의 함량보다 많이 포함되는바, 리튬을 제외한 금속들의 전체량을 기준으로 50~80 몰%인 것이 바람직하다. Mn의 함량이 너무 적으면 안전성이 저하되고 제조비용이 증가할 수 있으며, 상기 층상 구조의 리튬 화합물만의 독특한 특성을 발휘하기 어려울 수 있다. 반대로 Mn의 함량이 너무 많으면 사이클 안정성이 떨어질 수 있다.
- [0051] 상기 M은 3주기 또는 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Ni, Mn,



Co 중 하나, 또는 둘 이상일 수도 있다.

- [0052] 또한, 상기 층상 구조의 리튬 화합물은 양극활물질 내 구성성분의 산화수 변화에 의해 나타나는 산화/환원 전위 이상에서 일정구간의 평탄준위를 갖고 있다. 구체적으로, 양극전위를 기준으로 4.4V 이상의 고전압에서의 과충전 시 4.4V ~ 4.8V 부근에서 평탄준위구간을 갖게 된다.
- [0053] 이러한 평탄준위구간에서는 일반적으로 리튬이 탈리되면서 산화/환원 균형을 맞추기 위해 가스(산소 및 이산화탄소)가 방출되게 된다. 이 중 산소가 방출되는 경우에는 아래와 같이 두 개의 리튬 이온이 발생하는 반응이 일어나게 된다.
- [0054] 
$$\text{Li}_2\text{MnO}_3 \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{MnO}_3$$
- [0055] 
$$\text{MnO}_3 \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{MnO}_2$$
- [0056] 상기와 같은 반응은 상기 층상 구조의 리튬 화합물의 구조변화에 따른 특징으로, 이러한 반응이 초기 충전시 충분히 일어나지 않는 경우, 이후 반복되는 충방전 사이클 과정에서 계속적으로 다량의 가스를 배출할 수 있다.
- [0057] 이와 같이 발생하는 다량의 가스는 전지의 사용에 있어, 안전성에 심각한 위협이 될 수 있으며, 셀의 저항을 증가시키는 등의 전지의 수명도 단축될 수 있는 요인이 된다.
- [0058] 본 발명은 이를 해결하기 위하여 상기 층상구조의 리튬 화합물의 안정적인 구조변이를 가속화시킴으로써, 가스의 발생을 촉진할 수 있는 금속 도판트(M')를 도핑하여 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 제공하는 것으로 특징으로 한다.
- [0059] 상기 금속도판트(M')는 층상구조의 리튬 화합물에 포함되어 전지의 첫 사이클 과정에서 다량의 가스가 발생되어 가스 발생이 완료될 수 있도록 함으로써 이 후 반복되는 충방전 과정에서 가스의 발생이 거의 없도록 하는 역할을 한다.
- [0060] 이는 금속도판트(M')가 층상구조의 리튬 화합물에 포함되어 층상구조의 구조 변화를 촉진시켜 발생하는 효과인 것으로, 이를 위해서 상기 금속도판트(M')로서 6 배위의 8면체(octahedral) 구조를 가지면서 4가의 산화수에서 70pm이상의 이온 크기를 가진 금속이 바람직하다.
- [0061] 상기와 같은 특징을 갖는 M'는 상기 층상구조의 리튬 화합물에 포함되어, 양극전압을 기준으로 4.4V 이상의 전압에서 충전시 층상구조의 리튬 화합물의 불안정성에 기여하여 구조 변이에 따른 가스 발생을 촉진할 수 있다.
- [0062] 즉, 상기 화학식 1에 따른 양극활물질을 양극전압을 기준으로 4.4V 이상의 전압에서 충전시 과잉으로 Li이 탈리되면서 전이 금속의 이온 크기가 감소하고, 이로 인해 나타나는 lattice의 변화 등의 현상을 상기 M' 원소가 더욱 촉진함으로써, 층상구조의 리튬 화합물의 구조 변화를 초기에 모두 완료할 수 있으며, 이에 따른 가스의 발생 또한, 첫 충방전 시에 모두 완료될 수 있도록 한다.
- [0063] 구체적으로 상기와 같이 6 배위의 8면체 구조를 가지면서 4가의 산화수에서 70pm이상의 이온 크기를 갖는 금속도판트(M')로는 Fe, Ti, V로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 일 수 있으며, 보다 바람직하게는 Fe일 수 있다.
- [0064] 상기와 같은 금속도판트(M')는 리튬 금속을 제외하고 화학식 1에 포함되는 전체 금속에 대해 0.01 내지 20 몰% 범위 내에서 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 0.02 내지 10 몰%로 포함될 수 있다.
- [0065] 상기 M'가 0.01 몰% 미만으로 첨가되는 경우에는 본 발명이 요구하는 수준의 효과를 발현하기 어려우며, 20 몰%를 초과하여 포함되는 경우에는 전지의 용량과 사이클 안정성에 문제가 있을 수 있다.
- [0066] 한편, 본 발명에 따른 양극활물질은 상기 [화학식 1]로 표시되는 양극활물질 이외에, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트-니켈 산화물, 리튬 코발트-망간 산화물, 리튬 망간-니켈 산화물, 리튬 코발트-니켈-망간 산화물, 리튬함유 올리빈형 인산염, 리튬 함유 망간 스피넬 및 이들에 타원소(들)가 치환 또는 도핑된 산화물로 구성된 군에서 선택된 어느 하나 또는 2 이상의 리튬함유 금속 산화물이 혼합된 것일 수 있으며, 이러한 리튬함유 금속 산화물은 전체 양극활물질 중량 대비 50중량% 이내로 함유되는 것이 본 발명에서 추구하는 효과 발휘 측면에서 바람직하다.
- [0067] 여기서, 상기 타원소(들)는 Al, Mg, Mn, Ni, Co, Cr, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또

는 2 이상의 원소인 것일 수 있다.

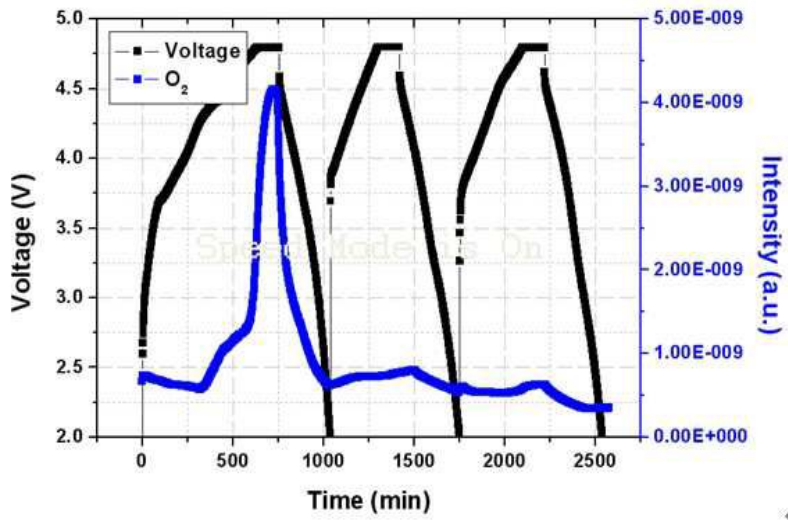
- [0068] 본 발명은 또한, 상기와 같은 양극활물질에 도전재, 바인더, 충전제를 더 포함하는 양극합제를 제공한다.
- [0069] 상기 도전재는 통상적으로 혼합 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 1 내지 50중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙, 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0070] 상기 바인더는 양극활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리텐, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머 (EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0071] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소 섬유 등의 섬유 상 물질이 사용된다.
- [0072] 본 발명은 또한 상기 양극 합제가 집전체 상에 포함되는 양극을 제공한다.
- [0073] 본 발명에 따른 이차전지는 상기와 같은 양극활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이하, 본 발명에 따른 이차 전지의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0074] 먼저  $Li(Li_aMn_xM_{1-a-x})O_2$  ( $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ 이며, M은 3 주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것)로 표시되는 층상 구조의 리튬 화합물에 6 배위의 8 면체 구조를 가지면서 4가의 산화수에서 70pm이상의 이온 크기를 갖는 금속 도판트(dopant)를 적용하여 하기 화학식 1로 표시되는 양극활물질을 제조한다(S1)
- [0075] 화학식 1
- [0076]  $Li\{Li_aMn_xM_{1-a-x}M'_y\}O_2$
- [0077] 상기 식에서,  $0 < a \leq 0.2$ 이고,  $x > (1-a)/2$ ,  $0 < y < 0.2(1-a)$ 이며, M은 3주기 및 4주기 원소로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이고, M'는 Ti, V, Fe로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 원소, 또는 2 이상의 원소가 동시에 적용된 것이다.
- [0078] 이때, 상기 금속 도판트(M')의 함량은 상기한 바와 같이, 리튬금속을 제외한 금속의 전체 중량 대비 0.01 내지 20 몰% 범위 내로 첨가량이 바람직하다.
- [0079] 상기 화학식 1의 양극활물질을 제조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 공침이나 솔 겔 등의 액상법, 분무 열분해 등의 기상법 등 기존의 양극활물질을 제조하는 방법과 동일한 조건하에서 상기 금속 도판트를 함유하는 전구체를 첨가하여 함께 반응시킴으로써 상기 금속 도판트(M')가 도입된 양극활물질을 제조할 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 양극활물질에는 나아가 다른 리튬 함유 금속 산화물 및 도전재가 더 포함할 수 있다.
- [0081] 이 후, 상기 과정에 의해 제조된 화학식 1에 따른 양극활물질을 양극집전체에 도포하여 양극을 제조하며, 공지의 방법을 이용하여 상기 양극을 포함하여 리튬 이차 전지를 제조한다(S2).

- [0082] 상기 방법에 의하여 제조된 리튬 이차 전지를 양극전위를 기준으로 4.4V 이상의 비교적 고전압에서 충전시키는 포메이션 과정을 수행한다(S3).
- [0083] 상기 (S3) 단계는 화학식 1에 따른 양극활물질의 구조변화가 진행되고 이에 따라 산소 및 이산화탄소 등의 다량의 가스를 발생함과 동시에 상기 양극활물질의 고용량을 발현하기 위한 단계로서, 전지 포메이션 단계에서 평탄준위 이상의 비교적 고전압에서 충전함으로써 전지를 활성화하는 단계이다.
- [0084] 상기 (S3)의 포메이션 과정을 통해, 첫 사이클에서 상기 [화학식 1]로 표시되는 양극활물질의 구조 변이가 완료되고 이에 따른 가스 발생도 완료되는바, 이 후 사이클 과정에서는 상기와 같은 수준의 전압에서 충방전이 진행되더라도 가스의 발생량이 현저하게 감소하는 효과가 나타난다.
- [0085] 상기 (S3)와 같은 포메이션 과정은 1회 또는 2회 이상 반복하여 수행할 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 (S3) 단계는 평탄준위 이상의 비교적 고전압에서 수행하는 것으로서, 양극전위를 기준으로 4.4V 이상, 바람직하게는 더욱 높은 용량 확보를 위해 4.45V 이상의 전압에서 수행할 수 있다.
- [0087] 상기 (S3) 단계의 포메이션 과정을 거친 리튬 이차 전지는 발생된 다량의 가스를 배출하기 위하여 디개싱(Degassing) 단계를 통하여 전지 내부의 가스를 모두 제거한다(S4). 이러한 디개싱(Degassing) 과정은 한 차례 또는 그 이상 진행될 수 있다.
- [0088] 상기와 같은 단계를 거쳐 제조된 리튬 이차 전지는 고용량을 가지며, 이 후 충방전 과정에서 발생하는 가스의 양이 현격히 감소하여 안전성 및 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [0089] 상기 과정을 통해 제조된 리튬 이차 전지는 이 후, 매 작동 사이클마다 고전압 조건에서 충전하는 경우 큰 용량의 발현이 가능할 것이나, 현 시점에서는 이를 위해서는 고전압에서 안정적으로 작동할 수 있는 전해액 및 기타 유닛의 구현이 어려운 바, 전지의 안전성 및 안정적 사이클을 위해 이러한 고전압에서의 충방전 과정은 통상적으로 전지 포메이션 단계에서만 수행을 하고 그 이후에는 평탄준위 이하의 전압에서 작동하도록 하는 것이 일반적이나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0090] 한편, 본 발명의 양극활물질을 포함하는 리튬이차전지는 양극합제와 집전체로 구성된 양극, 음극합제와 집전체로 구성된 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 전자전도를 차단하고 리튬이온을 전도할 수 있는 분리막으로 구성되며, 전극과 분리막 재료의 void에는 리튬이온의 전도를 위한 전해액이 포함되어 있다.
- [0091] 상기 양극 및 음극은 일반적으로 집전체 상에 전극활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라 상기 혼합물에 충전제를 추가로 첨가할 수 있다.
- [0092] 본 발명이 적용되는 리튬이차전지는 당업계의 통상적인 방법에 따라 제조 가능하다. 구체적으로, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고, 비수전해액을 투입함으로써 제조할 수 있다.
- [0093] 이와 같은 본 발명에 따른 이차 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위 전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0094] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 전기 상용차 또는 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0095] 이하에서는 실시예를 통해 본 발명의 내용을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

- [0096] 실시예
- [0097] 양극의 제조
- [0098]  $\text{Li}\{\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_{0.05}\}\text{O}_2$ 를 양극활물질로 하여, 이를 총 양극합제 중 87중량%로 하고, 도전제로 텅카블랙 7중량%, 바인더로 PVDF 6중량%를 NMP에 첨가하여 슬러리를 만들었다. 이를 양극 집전체인 알루미늄(Al) 포일 위에 코팅하고 압연 및 건조하여 리튬이차전지용 양극을 제조하였다.
- [0099] 리튬 이차전지의 제조
- [0100] 상기와 같이 제조된 양극을 포함하고, 리튬 금속을 기반으로 한 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하고, 리튬 전해액을 주입하여, 코인형 리튬이차 반전지(half cell)를 제작하였다.
- [0101] 활성화 과정
- [0102] 포메이션 단계로 상기 코인형 리튬이차전지를 양극전위 기준 4.6V에서 과충전한 뒤, 2.5V로 방전하였다. 이 후, in-situ로 발생하는 가스를 분석하였으며 이에 대한 결과는 도 1에 기재하였다.
- [0103] 비교예
- [0104]  $\text{Li}\{\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}(\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{0.3})\}\text{O}_2$ 를 양극활물질로 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예와 동일한 방법으로 양극 및 리튬 이차전지를 제조한 후, 동일한 방법으로 포메이션하여 그 결과는 도 2에 기재하였다.
- [0105] 상기 실시예 및 비교예에 따른 이차전지에 대해 충방전을 하면서 가스 발생을 검출하는 DEMS 장비를 이용하여 산소( $\text{O}_2$ )의 발생여부를 측정하였으며, 그 결과에 대해서는 도 1 및 도 2에 기재하였다.
- [0106] 본 명세서에서 기재된 전압 값('4.6V' 등)들은 특별한 정의가 없는 한 half cell에서의 양극전위를 의미하며, full cell에서는 음극 전위에 따라 약 0.05~0.1V 낮게 된다. 예를 들어 half cell 기준 4.6V는 (음극에 따라 달라지기는 하나) 흑연계 음극을 사용한 경우 full cell 전압으로 약 4.5~4.55V가 된다.
- [0107] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

