



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0001053
(43) 공개일자 2025년01월06일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-0083127</p> <p>(22) 출원일자 2023년06월28일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
기아 주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
박제식
서울특별시 양천구 남부순환로83길 48, 306동
1806호(신월동, 목동 센트럴 아이파크 위브 3단지)
민홍석
경기도 용인시 수지구 성북1로 107, 504동 101호
(성북동, 성남마을벽산첼시빌2차아파트)
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
한라특허법인(유한)</p> |
|--|---|

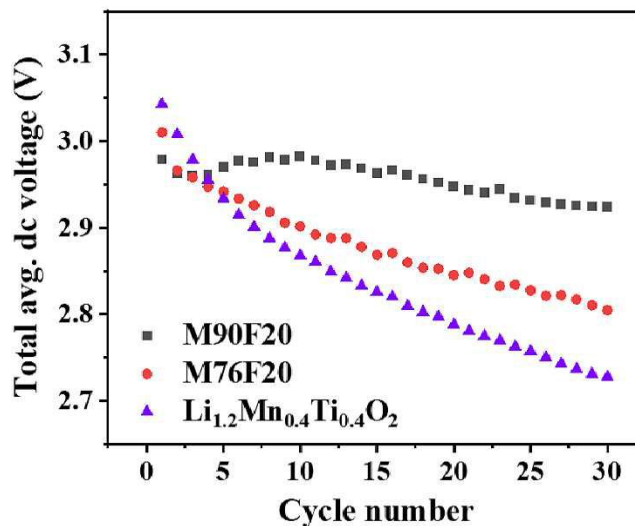
전체 청구항 수 : 총 17 항

(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, 무질서 암염 구조(disordered rock salt, DRX)를 갖는 리튬 산화물을 포함하되, 상기 리튬 산화물은 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스핀넬(spinel-like) 구조로 상변이가 발생함으로써 상기 리튬 산화물 중 과량으로 존재하는 리튬 및 망간에 의해 야기되는 윌 특성 저하와 비가역적 전압 저하가 완화 및/또는 방지된 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

H01M 4/0447 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

노성우

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

서정현

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

임충범

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

성주영

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

서임술

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

서동화

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이은렬

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박상욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

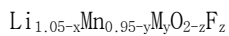
명세서

청구범위

청구항 1

리튬의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 리튬 산화물을 포함하고,
상기 리튬 산화물은,
하기의 화학식 1로 표시되며,
충전 시 적어도 일부가 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되고,
방전 시 적어도 일부가 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되며,
충전 상태에서 무질서 암염 구조 및 유사 스피넬 구조가 혼재하며,
방전 상태에서 적어도 무질서 암염 구조를 포함하는,
양극 활물질.

[화학식 1]



(여기서,

M은 Ti, Al, Nb, Mo, V, Cr, Mg로부터 선택되는 적어도 하나이며, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.45$, $0 < z \leq 0.6$ 이다)

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 리튬 산화물 중 Mn의 함량이 증가할수록 상기 충전 시 상변이 정도가 증가하는,
양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,
충전 시 상기 리튬 산화물에 대한 XRD 분석 결과에서 유사 스피넬 구조에서 유래한 (111) 결정면에 해당하는 회절피크가 관측되는,
양극 활물질.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 회절피크는 회절 각도(2θ) $18^\circ \sim 19^\circ$ 에서 나타나는,
양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 y는 0.19 이하인,
양극 활물질.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,

[충방전 조건]

1 사이클 :

- Cut off voltage: 1.5V~4.8V

- 정전류: 40mA/g

30 사이클째의 전압 손실은 5.9% 이하인,

양극 활물질.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 4.6V의 전압에서 최초 충전했을 때,

X선 회절 패턴의 리트벨트 분석(Reitveld refinement)에 기반하여 Two-phase-model 통해 계산한 상변이 비율은 3.4% 내지 18%인,

양극 활물질.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율은 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율 이상인,

양극 활물질.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 리튬 산화물은 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.76}\text{Ti}_{0.19}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 인,

양극 활물질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 y는 0.05 이하인,

양극 활물질.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지에서 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,

[충방전 조건]

1 사이클 :

- Cut off voltage 1.5V~4.8V

- 정전류 40mA/g

30 사이클째의 전압손실은 1.8% 이하인,

양극 활물질.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 4.6V의 전압에서 최초 충전했을 때,

X선 회절 패턴의 리트벨트 분석(Reitveld refinement)에 기반하여 Two-phase-model 통해 계산한 상변이 비율은 14% 내지 18%인,

양극 활물질.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율은 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율을 초과하는,

양극 활물질.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지에서 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,

[충방전 조건]

1 사이클 :

- Cut off voltage 1.5V~4.8V

- 정전류 40mA/g

X축을 전지 용량(specific capacity)로 하고, Y축을 전압(V)으로 도시한 그래프에 있어서,

3V 및 4V에서 평탄 준위 특성을 가지는,

양극 활물질.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 리튬 산화물은 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 인,

양극 활물질.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.

청구항 17

제16항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 무질서 암염 구조(disordered rock salt, DRX)를 갖는 리튬 산화물을 포함하되, 상기 리튬 산화물은 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬(spinel-like) 구조로 상변이가 발생함으로써 상기 리튬 산화물 중 과량으로 존재하는 리튬 및

[0001]

망간에 의해 야기되는 올 특성 저하와 비가역적 전압 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 이차전지가 있다.
- [0004] 상기 리튬 이차전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.
- [0005] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 산화물이 사용되고 있으며, 그 예로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiMnO_2 또는 한국공개특허공보 제10-2015-0069334호(2015. 06. 23. 공개)와 같이 Ni, Co, Mn 또는 Al 등이 복합화된 복합 산화물이 연구되고 있다.
- [0006] 상기 양극 활물질들 중에 LiCoO_2 는 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, Li와 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 올 특성(capability rate)이 낮다는 단점이 있다. 이와 같이, 올 특성이 낮을 경우, 리튬 이차전지의 사이클링시 충방전용량 및 수명 효율(사이클 용량 유지율; capacity retention)이 저하되는 문제점이 나타난다.
- [0012] 한편, 기존 양극 활물질의 단점을 보완하기 위한 다른 예로, 큰 음이온이 가장 조밀하게 쌓이는 배열을 하고, 모든 팔면체 구멍에 양이온이 채워진 구조로 음이온과 양이온이 번갈아 있는 무질서 암염 구조(disordered rock salt, DRX)를 갖는 리튬 산화물에 대한 연구가 진행되고 있다.
- [0013] 일반적으로 무질서 암염 구조는 Li 이온의 확산이 용이하지 않아 양극 활물질 소재로 널리 사용되지 않았으나, 무질서 암염 구조에 과잉의 충분한 Li이 제공되는 경우, Li 확산 채널(0-TM)이 늘어나 고용량의 양극 활물질로 활용할 수 있음이 밝혀졌다.
- [0014] 다만, 상기 무질서 암염 구조를 갖는 리튬 과잉 복합 산화물은 충방전 과정에서 산소가 과다하게 참여하여 산소가 격자구조에서 이탈함에 따라 공극이 발생하고, 내부 저항이 증가하여 Li의 확산 능력이 저하될 수 있다. 이와 같은 Li의 확산 능력 저하는 사이클링 시 충방전용량의 감소 또는 비가역적 전압 저하를 야기하는 주요한 원인으로 작용할 수 있다.
- [0015] 상술한 문제점을 해결하기 위해 산소 음이온이 위치하는 격자에 상기 산소보다 강한 이온 결합을 형성하는 불소

(F)를 도핑하여 산소의 손실을 완화 및 억제하려는 시도가 있기는 하나, 상용화 수준에는 미치지 못하는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0017] (특허문헌 0001) 미국공개특허 제2021-0050592호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0018] 리튬 이차전지 시장에서는 전기 자동차용 리튬 이차전지의 성장이 시장을 견인하고 있는 가운데, 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질의 수요 역시 지속적으로 변화하고 있다.
- [0019] 예를 들어, 종래에는 안전성 확보 등의 관점에서 LFP를 사용한 리튬 이차전지가 주로 사용되어 왔으나, 최근 들어 LFP 대비 중량당 에너지 용량이 큰 니켈계 리튬 산화물의 사용이 확대되는 추세이다.
- [0020] 또한, 최근 고용량의 리튬 이차전지의 양극 활물질로서 사용되는 대부분의 니켈계 리튬 산화물은 니켈, 코발트 및 망간 또는 니켈, 코발트 및 알루미늄과 같이 3원계 금속 원소가 필수적으로 사용되는데, 이 중 코발트의 경우 공급이 불안정할 뿐만 아니라, 다른 원료 대비 과도하게 비싸다는 문제로 인해 코발트의 함량을 줄이거나 코발트를 배제할 수 있는 새로운 조성의 양극 활물질이 필요하다.
- [0021] 이러한 관점에서 무질서 압입 구조를 갖는 리튬 산화물은 상술한 시장의 기대에 부응할 수 있기는 하나, 아직까지 상용화된 NCM 또는 NCA 타입의 양극 활물질을 대체하기에는 전기화학적 특성이나 안정성은 부족하다 할 수 있다.
- [0022] 이에 따라, 본 발명은 기존의 무질서 압입 구조를 갖는 리튬 산화물이 충방전 시 전기화학적 특성이 저하되는 문제를 나타내는 것을 완화 및/또는 방지하는 것이 가능한 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0023] 특히, 본 발명은 리튬 산화물의 충방전 시 무질서 압입 구조에서 스핀넬 유사 구조로의 상변이 정도를 제어하는 것이 가능한 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0024] 또한, 본 발명의 다른 목적은 본원에서 정의된 양극 활물질을 포함하는 양극을 제공하는 것이다.
- [0025] 아울러, 본 발명의 또 다른 목적은 본원에서 정의된 양극을 사용하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0026] 본 발명의 목적은 이상에서 언급한 목적으로 제한되지 않는다. 본 발명의 목적은 이하의 설명으로 보다 분명해질 것이며, 특허청구범위에 기재된 수단 및 그 조합으로 실현될 것이다.

과제의 해결 수단

- [0027] 상술한 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 따르면, 리튬의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 리튬 산화물을 포함하고, 상기 리튬 산화물은, 하기의 화학식 1로 표시되며, 충전 시 적어도 일부가 무질서 압입 구조에서 유사 스핀넬 구조로 상변이 되고, 방전 시 적어도 일부가 유사 스핀넬 구조에서 무질서 압입 구조로 상변이 되며, 충전 상태에서 무질서 압입 구조 및 유사 스핀넬 구조가 혼재하며, 방전 상태에서 적어도 무질서 압입 구조를 포함하는 양극 활물질이 제공된다.
- [0028] [화학식 1]
- [0029] $\text{Li}_{1.05-x}\text{Mn}_{0.95-y}\text{M}_z\text{O}_{2-z}\text{F}_z$
- [0030] (여기서, M은 Ti, Al, Nb, Mo, V, Cr, Mg로부터 선택되는 적어도 하나이며, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.45$, $0 < z \leq 0.6$ 이다)
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 산화물 중 Mn의 함량이 증가할수록 상기 충전 시 상변이 정도가 증가할 수

있다.

- [0032] 일 실시예에 있어서, 충전 시 상기 리튬 산화물에 대한 XRD 분석 결과에서 유사 스피넬 구조에서 유래한 (111) 결정면에 해당하는 회절피크가 관측될 수 있다.
- [0033] 일 실시예에 있어서, 상기 회절피크는 회절 각도(2θ) $18^\circ \sim 19^\circ$ 에서 나타날 수 있다.
- [0034] 일 실시예에 있어서, 상기 y는 0.19 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 산화물은 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.76}\text{Ti}_{0.19}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 일 수 있다.
- [0035] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,
- [0036] [충방전 조건]
- [0037] 1 사이클 :
- [0038] - Cut off voltage: 1.5V~4.8V
- [0039] - 정전류: 40mA/g
- [0040] 30 사이클째의 전압 손실은 5.9% 이하일 수 있다.
- [0041] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 4.6V의 전압에서 최초 충전했을 때, X선 회절 패턴의 리트벨트 분석(Reitveld refinement)에 기반하여 Two-phase-model 통해 계산한 상변이 비율은 3.4% 내지 18%일 수 있다.
- [0042] 일 실시예에 있어서, 상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율은 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율 이상일 수 있다.
- [0043] 일 실시예에 있어서, 상기 y는 0.05 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 산화물은 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 일 수 있다.
- [0044] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지에서 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,
- [0045] [충방전 조건]
- [0046] 1 사이클 :
- [0047] - Cut off voltage 1.5V~4.8V
- [0048] - 정전류 40mA/g
- [0049] 30 사이클째의 전압손실은 1.8% 이하일 수 있다.
- [0050] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 4.6V의 전압에서 최초 충전했을 때, X선 회절 패턴의 리트벨트 분석(Reitveld refinement)에 기반하여 Two-phase-model 통해 계산한 상변이 비율은 14% 내지 18%일 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 있어서, 상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율은 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율을 초과할 수 있다.
- [0052] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지에서 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,
- [0053] [충방전 조건]
- [0054] 1 사이클 :
- [0055] - Cut off voltage 1.5V~4.8V
- [0056] - 정전류 40mA/g
- [0057] X축을 전지 용량(specific capacity)로 하고, Y축을 전압(V)으로 도시한 그래프에 있어서, 3V 및 4V에서 평탄

준위 특성을 가질 수 있다.

[0058] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극이 제공된다.

[0059] 아울러, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상술한 양극을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0061] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 무질서 암염 구조를 가지되 충전 시 적어도 일부가 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 리튬 산화물을 포함함에 따라, 율속 특성 및 방전용량이 저하되는 것을 완화할 수 있다.

[0062] 특히, 본 발명에 따른 양극 활물질은 전이금속의 비율을 조절하여 상기 리튬 산화물의 상변이 정도를 조절함으로써, 충방전 사이클의 반복에 따른 비가역적 전압 저하를 완화할 수 있다.

[0063] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0064] 도 1은 실시예 1에 따른 양극 활물질에 대해 전압을 달리하여 측정한 XRD 결과이다.

도 2는 실시예 2에 따른 양극 활물질에 대해 전압을 달리하여 측정한 XRD 결과이다.

도 3은 실시예 1에 따른 양극 활물질에 대해 충방전 사이클을 반복하며 측정한 XRD 결과이다.

도 4는 실시예 2에 따른 양극 활물질에 대해 충방전 사이클을 반복하며 측정한 XRD 결과이다.

도 5는 실시예 1에 따른 양극 활물질에 대해 방전 속도를 달리하여 측정한 방전 곡선이다.

도 6은 실시예 2에 따른 양극 활물질에 대해 방전 속도를 달리하여 측정한 방전 곡선이다.

도 7은 실시예 1에 따른 양극 활물질에 대한 충방전 사이클 곡선이다.

도 8은 실시예 2에 따른 양극 활물질에 대한 충방전 사이클 곡선이다.

도 9는 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질에 대한 전압 보존 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0065] 이상의 본 발명의 목적들, 다른 목적들, 특징들 및 이점들은 첨부된 도면과 관련된 이하의 바람직한 실시예들을 통해서 쉽게 이해될 것이다. 그러나 본 발명은 여기서 설명되는 실시예들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시예들은 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 통상의 기술자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[0066] 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하부에" 있다고 할 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.

[0067] 달리 명시되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 성분, 반응 조건, 폴리머 조성물 및 배합물의 양을 표현하는 모든 숫자, 값 및/또는 표현은, 이러한 숫자들이 본질적으로 다른 것들 중에서 이러한 값을 얻는 데 발생하는 측정의 다양한 불확실성이 반영된 근사치들이므로, 모든 경우 "약"이라는 용어에 의해 수식되는 것으로 이해되어야 한다. 또한, 본 기재에서 수치범위가 개시되는 경우, 이러한 범위는 연속적이며, 달리 지적되지 않는 한 이러한 범위의 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지의 모든 값을 포함한다. 더 나아가, 이러한 범위가 정수를 지칭하는 경우, 달리 지적되지 않는 한 최소값으로부터 최대값이 포함된 상기 최대값까지를 포함하는 모든 정수가 포함된다.

- [0069] 이하, 본 발명에 따른 리튬 산화물은 충전 시 적어도 일부가 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이가 되는 양극 활물질 및 상기 양극 활물질에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0071] 양극 활물질
- [0072] 본 발명의 일 측면에 따르면, 리튬의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 리튬 산화물을 포함하고, 상기 리튬 산화물은 충전 시 적어도 일부가 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되고, 방전 시 적어도 일부가 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되며, 충전 상태에서 무질서 암염 구조 및 유사 스피넬 구조가 혼재하며, 방전 상태에서 적어도 무질서 암염 구조를 포함하는 양극 활물질이 제공된다.
- [0073] 상기 리튬 산화물은 리튬 이온을 흡장 및 방출하는 것이 가능한 산화물로서, 리튬 이온 및 금속 원소를 포함하며, 특히 본원에서 사용되는 리튬 산화물은 리튬과 망간을 포함하는 리튬-망간계 산화물일 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 산화물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0074] [화학식 1]
- [0075]
$$\text{Li}_{1.05-x}\text{Mn}_{0.95-y}\text{M}_y\text{O}_{2-z}\text{F}_z$$
- [0076] (여기서, M은 Ti, Al, Nb, Mo, V, Cr, Mg로부터 선택되는 적어도 하나이며, $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.45$, $0 < z \leq 0.6$ 이다)
- [0077] 상기 리튬 산화물은 첫 충전이 수행되기 전에 무질서 암염의 결정구조를 가질 수 있다. 이 때, 상기 무질서 암염 구조는 리튬 이온의 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 호스트 격자에 다양한 종류의 전이금속 원소들이 무작위로 섞여 에너지적으로 안정화된 암염 구조를 의미할 수 있다.
- [0078] 이 때, 상기 리튬 이온은 상기 무질서 암염 구조의 리튬 산화물 내에서 가장 낮은 에너지 장벽을 제공하여 Li 확산이 용이한 0-TM 채널을 통해 이동할 수 있다. 상기 0-TM 채널은 리튬 과잉 산화물일 때 더욱 용이하게 형성될 수 있으나, 반드시 리튬 과잉 산화물이어야 하는 것은 아니다.
- [0079] 상기 무질서 암염 구조를 갖는 리튬 산화물은 충방전 과정에서 산소가 과다하게 참여하여 산소가 격자구조에서 이탈함에 따라 공극이 발생하고, 내부 저항이 증가하여 Li의 확산 능력이 저하될 수 있다.
- [0080] 상기 화학식 1을 참조하면, 본 발명에 따른 양극 활물질은 산소 음이온이 위치하는 격자에 상기 산소보다 강한 이온 결합을 형성하는 불소(F)를 도핑하여 산소의 손실을 완화 및 억제할 수 있다. 이에 따라, 산소 이탈에 따른 공극 발생 및 내부 저항 증가를 억제하고, Li 확산 능력의 유지력을 향상시킬 수 있다.
- [0081] 상기 리튬 산화물의 무질서 암염 구조 중 적어도 일부는 충전 시 유사 스피넬 구조로 상변이(phase transformation)될 수 있다. 상기 리튬 산화물 중 적어도 일부가 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 됨에 따라, 율속 특성 및 전압 수명 특성이 향상될 수 있다. 특히, 충방전시 비가역적 전압 저하가 완화될 수 있다.
- [0082] 상기 상변이에 따른 전기화학적 특성 및 수명 특성의 향상은, 상기 리튬 산화물 중 적어도 일부가 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되어 상기 0-TM 채널이 증가함에 따라, Li 이온의 확산 능력이 향상된 것에 기인한 것일 수 있다.
- [0083] 한편, 상기 "유사 스피넬 구조(spinel-like)"는 T_d -8a 사이트를 무질서하게 전이금속이 점유한다는 점에서, T_d (tetrahedral)-8a 사이트와 O_h (octahedral)-16d 사이트가 각각 Li 및 전이금속에 의해 점유되는 기존의 스피넬 구조와 상이할 수 있다.
- [0084] 이와 같이, 상기 리튬 산화물은 충전 시 무질서 암염 구조 중 적어도 일부가 유사 스피넬 구조로 상변이 함에 따라, 충전 상태에서 무질서 암염 구조와 유사 스피넬 구조가 혼재 내지 공존할 수 있다.
- [0085] 또한, 상기 리튬 산화물은 방전 시 유사 스피넬 구조 중 적어도 일부가 무질서 암염 구조로 상변이 할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬 산화물의 유사 스피넬 구조의 비율은 충전 상태보다 방전 상태에서 더 작을 수 있다.
- [0086] 한편, 상기 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이는 가역적 및/또는 비가역적일 수 있다. 상기 가

역적 상변이 및 비가역적 상변이는 반드시 어느 하나만이 선택적으로 발생해야 하는 것은 아니고, 동시에 발생할 수도 있다

- [0087] 상기 상변이가 가역적인 경우, 충전 시 상기 리튬 산화물에서 생성된 유사 스피넬 구조는 방전 과정에서 모두 무질서 암염 구조로 상변이될 수 있다. 즉, 상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율과 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율이 동일할 수 있다.
- [0088] 이에 따라, 방전 상태에서 상기 리튬 산화물은 무질서 암염 구조를 가질 수 있다.
- [0089] 상기 상변이가 비가역적인 경우, 충전 시 상기 리튬 산화물에서 생성된 유사 스피넬 구조는 방전 과정에서 일부만이 무질서 암염 구조로 상변이될 수 있다. 즉, 상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율은 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율보다 더 많을 수 있다.
- [0090] 이에 따라, 방전 상태에서 상기 리튬 산화물은 무질서 암염 구조와 유사 스피넬 구조가 혼재된 상태일 수 있다.
- [0091] 아울러, 비가역적 상변이가 일어나는 경우, 충방전 사이클을 반복했을 때 리튬 산화물의 유사 스피넬 구조의 비율이 점진적으로 증가할 수 있다. 이에 따라, 비가역적 상변이를 포함하는 리튬 산화물에 대한 충방전 사이클 시, 초기 사이클(예를 들어, 10 사이클 이하)에서 방전 전압이 증가할 수 있다.
- [0092] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 산화물 중 Mn의 함량이 증가할수록 상기 충전 시 상변이 정도가 증가할 수 있다. 이에 따라, 충전 상태에서 상기 리튬 산화물의 유사 스피넬 구조의 비율이 증가할 수 있다.
- [0093] 아울러, 본 발명에 따르면 상기 리튬 산화물 중 Mn의 비율을 조정함으로써 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이 정도를 제어할 수 있고, 이에 따라, 상기 리튬 산화물을 포함하는 양극 활물질의 전기화학적 특성 및 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 리튬 산화물 중 Mn의 함량이 증가함에 따라, 비가역적 상변이의 비율이 증가할 수 있다.
- [0095] 일 실시예에 있어서, 충전 시 상기 리튬 산화물에 대한 XRD 분석 결과에서 유사 스피넬 구조에서 유래한 (111) 결정면에 해당하는 회절피크가 관측될 수 있다. 이 때, 상기 회절피크는 회절 각도(2θ) $18^\circ \sim 19^\circ$ 에서 나타날 수 있다.
- [0096] 상기 회절피크는 충전 시 발생하는 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이에 기인한 것일 수 있다. 따라서, 상기 회절피크의 강도는 유사 스피넬 구조의 비율이 증가함에 따라 증가할 수 있다.
- [0097] 또한, 상기 양극 활물질을 포함하는 이차전지에 대한 충방전 전압이 증가하거나 충방전 사이클이 증가함에 따라, 상기 리튬 산화물 내의 유사 스피넬 구조의 비율이 증가하여 상기 회절피크의 강도가 증가할 수 있다.
- [0098] 일 실시예에 있어서, 상기 y는 0.19 이하일 수 있다. 즉, 상기 리튬 산화물 중 Mn의 조성은 0.76 이상일 수 있다.
- [0099] 상기 y가 0.19 이하인 조성 범위에서, 상기 리튬 산화물을 포함하는 양극 활물질에 대한 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율은 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율 이상일 수 있다.
- [0100] 상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율과 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율이 동일한 경우, 상기 상변이는 가역적일 수 있다.
- [0101] 상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율이 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율보다 큰 경우, 상기 상변이는 비가역적 상변이를 포함할 수 있다.
- [0102] 이와 같이 상기 y가 0.19 이하임에 따라, 상기 상변이는 가역적으로 일어나거나, 적어도 일부 비가역적인 상변이를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 비가역적 상변이의 비율은, 상기 리튬 화합물에 포함되는 Mn의 함량이 증가함에 따라 증가할 수 있다.
- [0103] 일 실시예에 있어서, 상기 y가 0.19 이하인 조성 범위를 갖는 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,
- [0104] [충방전 조건]
- [0105] 1 사이클 :

- [0106] - Cut off voltage: 1.5V~4.8V
- [0107] - 정전류: 40mA/g
- [0108] 30 사이클째의 전압 손실은 5.9% 이하일 수 있다.
- [0109] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 충전 시 상기 리튬 산화물 중 적어도 일부가 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 변화함에 따라 전압 보존 특성이 향상될 수 있다.
- [0110] 일 실시예에 있어서, 상기 y가 0.19 이하인 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 4.6V의 전압에서 최초 충전했을 때, 상기 리튬 산화물의 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이 비율은 3.4% 내지 18%일 수 있다. 바람직하게는, 상기 상변이 비율은 5.4% 내지 16%일 수 있다. 이 때, 상기 상변이 비율은 프리스틴(pristine) 상태의 양극 활물질과 4.6V의 전압으로 충전한 양극 활물질을 X선 회절 패턴의 리트벨트 분석(XRD refinement)에 기반한 Two-phase-model을 적용하여 계산할 수 있다.
- [0111] 상기 리튬 산화물의 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이 비율이 3.4% 미만인 경우, 유사 스피넬 구조 형성으로 인한 추가적인 0-TM 채널 생성 효과가 지나치게 작을 수 있다.
- [0112] 일 실시예에 있어서, 상기 y는 0.05 이하일 수 있다. 즉, 상기 리튬 산화물 중 Mn의 조성은 0.90 이상일 수 있다.
- [0113] 상기 y가 0.05 이하인 조성 범위에서, 상기 리튬 산화물을 포함하는 양극 활물질에 대한 상기 충전 시 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이 되는 비율은 방전 시 유사 스피넬 구조에서 무질서 암염 구조로 상변이 되는 비율을 초과할 수 있다. 즉, 상기 상변이는 비가역적 상변이를 포함할 수 있다.
- [0114] 상기 y가 0.05 이하인 양극 활물질은 상변이 중 적어도 일부가 비가역적으로 일어남에 따라 방전 상태에서도 무질서 암염 구조와 유사 스피넬 구조의 리튬 산화물이 혼재된 상태일 수 있다.
- [0115] 일 실시예에 있어서, 상기 y가 0.05 이하인 조성 범위를 갖는 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지에서 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,
- [0116] [충방전 조건]
- [0117] 1 사이클 :
- [0118] - Cut off voltage 1.5V~4.8V
- [0119] - 정전류 40mA/g
- [0120] 30 사이클째의 전압손실은 1.8% 이하일 수 있다.
- [0121] 본 발명에 따른 양극 활물질은, 충전 시 상기 리튬 산화물 중 적어도 일부가 무질서 암염 구조에서 유사 스피넬 구조로 변화함에 따라 전압 보존 특성이 향상될 수 있다.
- [0122] 특히, 상기 y가 0.05 이하인 조성 범위를 갖는 양극 활물질은, 상기 y가 0.05를 초과하는 조성 범위를 갖는 양극 활물질에 비해 더 많은 양의 유사 스피넬 구조로의 비가역적 상변이가 발생함에 따라 용속 특성 및 전압 보존 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0123] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지를 4.6V의 전압에서 최초 충전했을 때, X선 회절 패턴의 리트벨트 분석(Reitveld refinement)에 기반하여 Two-phase-model 통해 계산한 상변이 비율은 14% 내지 18%일 수 있다.
- [0124] 아울러, 상기 상변이 비율은 최초 충전 전압이 증가함에 따라, 양의 상관관계를 가질 수 있다. 또한, 충방전 사이클이 증가할수록 비가역적 상변이로 인해, 유사 스피넬 구조로의 상변이 비율이 증가할 수 있다.
- [0125] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질을 양극으로 한 리튬 이차전지에서 하기의 충방전 조건으로 충방전을 수행했을 때,
- [0126] [충방전 조건]
- [0127] 1 사이클 :
- [0128] - Cut off voltage 1.5V~4.8V

- [0129] - 정전류 40mA/g
- [0130] X축을 전지 용량(specific capacity)로 하고, Y축을 전압(V)으로 도시한 그래프에 있어서, 3V 및 4V에서 평탄 준위 특성을 가질 수 있다.
- [0131] 상기 평탄 준위 특성은 유사 스피넬 구조를 포함하는 양극 활물질에서 관찰될 수 있다. 즉, 충방전을 수행한 후 관찰되는 상기 평탄 준위 특성은 충방전 이후에도 유사 스피넬 구조가 존재하는 비가역적 상변이에 기인한 것일 수 있다. 이에 따라, 상기 평탄 준위특성은 가역적인 상변이만이 발생하는 양극 활물질에서는 관찰되지 않을 수 있다.
- [0132] 또한, 상기 양극 활물질에 대한 충방전 사이클이 반복됨에 따라, 비가역적 상변이에 기인한 유사 스피넬 구조의 증가로 인해 상기 평탄 준위 특성이 더욱 두드러질 수 있다.
- [0134] 리튬 이차전지
- [0135] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극이 제공된다. 구체적으로, 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 양극이 제공될 수 있다. 여기서, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질로서 상술한 본 발명의 다양한 실시예에 따른 리튬 산화물을 포함할 수 있다.
- [0136] 따라서, 리튬 산화물에 대한 구체적인 설명을 생략하고, 이하에서는 나머지 전술되지 아니한 구성에 대해서만 설명하기로 한다. 또한, 이하에서는 편의상 상술한 리튬 산화물을 양극 활물질이라 지칭하기로 한다.
- [0137] 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.
- [0138] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께 도전제 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함하는 양극 슬러리 조성물을 상기 양극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [0139] 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.
- [0140] 상기 도전제는 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 도전제는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1 내지 15 wt%로 포함될 수 있다.
- [0141] 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), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 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.
- [0142] 상기 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질 및 선택적으로, 바인더 및 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.
- [0143] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl

sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물을 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.

[0144] 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.

[0145] 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.

[0146] 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.

[0147] 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.

[0148] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[0149] 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 μm 의 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.

[0150] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질과 함께 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함하는 음극 슬러리 조성물을 상기 음극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.

[0151] 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 , 마나툼 산화물, 리튬 마나툼 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, 판상, 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), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[0152] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 내지 99 wt%로 포함될 수 있다.

[0153] 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), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0154] 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.

- [0155] 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.
- [0156] 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.
- [0157] 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 흡습 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 고융점의 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.
- [0158] 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.
- [0159] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0160] 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; 시클로헥산논(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; 에틸알코올, 이소프로필알코올 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 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0161] 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 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, 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.
- [0162] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리이미

드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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.

[0163] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전용량, 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.

[0164] 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.

[0165] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및/또는 이를 포함하는 전지팩이 제공될 수 있다.

[0166] 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.

[0168] 제조예 1. 양극 활물질의 제조

[0169] 실시예 1.

[0170] 고-에너지 볼밀 장비(RETSCH PM-200, R1=0.0785 m)를 이용하여 500 rpm의 속도로 40시간 동안 Li_2O_2 0.20g, Li_2O 0.05g, TiO_2 0.04g, MnF_2 0.10g 및 MnO 0.61g 를 고상 혼합 및 분쇄하여 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ (이하, $\text{M}_{90}\text{F}_{20}$ 이라 함)의 조성을 갖는 리튬 산화물을 포함하는 양극 활물질을 합성하였다.

[0171] 실시예 2.

[0172] 고-에너지 볼밀 장비(RETSCH PM-200, R1=0.0785 m)를 이용하여 500 rpm의 속도로 40시간 동안 Li_2O_2 0.13g, Li_2O 0.10g, TiO_2 0.17g, MnF_2 0.10g 및 MnO 0.51g 를 고상 혼합 및 분쇄하여 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.76}\text{Ti}_{0.19}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ (이하, $\text{M}_{76}\text{F}_{20}$ 이라 함)의 조성을 갖는 리튬 산화물을 포함하는 양극 활물질을 합성하였다.

[0173] 비교예 1.

[0174] 실시예 1에서 Li_2O_2 0.12g, Li_2O 0.15g, TiO_2 0.39g 및 MnO 0.35g 를 사용하고 LiF를 투입하지 않은 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 과정을 거쳐 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.4}\text{Ti}_{0.4}\text{O}_2$ (이하, M_{40}F_0 이라 함)의 조성을 갖는 리튬 산화물을 포함하는 양극 활물질을 제조하였다.

[0175] 제조예 2. 리튬 이차전지의 제조

[0176] 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 15 μm 의 알루미늄 박막에 균일하게 도포하고 135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진공 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 제조하였다.

[0177] 상기 양극에 대하여 리튬 호일을 상대 전극(counter electrode)으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(Celgard 2300, 두께: 25 μm)을 분리막으로 하고, 에틸렌카보네이트 및 에틸메틸카보네이트가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1.15M 농도로 존재하는 전해액을 사용하여 코인 전지를 제조하였다.

[0178] 실험예 1. 양극 활물질의 결정 구조 평가

[0179] *XRD 측정방법

[0180] Rigaku D/MAX2500V/PC high-power X-ray diffraction (HP-XRD) 장비를 사용하여 15-85 $^{\circ}$ 조건에서 XRD 측정(Cu source)을 진행하였다. 충전된 상태에서 수득된 전극은 글러브 박스 안에서 dimethyl carbonate (DMC) 로

세척한 후 XRD 측정을 진행하였다.

[0181] (1) 최초 충전 시 XRD 피크

[0182] 상기 실시예에 따른 양극 활물질의 결정 구조를 파악하기 위해 실시예 1 및 실시예 2에 따른 양극 활물질을 포함한 리튬 이차전지에 전압을 달리해가며 충전하여 X-선 회절 패턴을 측정하였다. 실험 결과는 각각 도 1 및 도 2에 도시하였다.

[0183] 도 1의 그래프를 참조하면, 실시예 1의 경우 모든 전압 범위에서 충전 시 회절 각도(XRD 2 θ) 18° ~19° 사이에서 유사 스피넬 구조에서 유래한 (111) 피크를 볼 수 있다. 이를 통해, 실시예 1에 따른 양극 활물질의 충전 시 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이를 확인하였다. 또한, 충전 전압이 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하는 것을 확인하였다.

[0184] 도 2의 그래프를 참조하면, 실시예 2의 경우 4.6V 및 4.8V의 전압 범위에서 충전 시 회절 각도(XRD 2 θ) 18° ~19° 사이에서 유사 스피넬 구조에서 유래한 (111) 피크를 볼 수 있다. 이를 통해, 실시예 2에 따른 양극 활물질의 충전 시 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이를 확인하였다.

[0185] (2) 충방전 사이클 반복에 따른 XRD 피크

[0186] *XRD 측정방법

[0187] Rigaku D/MAX2500V/PC high-power X-ray diffraction (HP-XRD) 장비를 사용하여 15-85° 조건에서 XRD 측정 (Cu source)을 진행하였다. 충전된 상태에서 수득 된 전극은 글러브 박스 안에서 dimethyl carbonate (DMC) 로 세척한 후 XRD 측정을 진행하였다.

[0188] 리튬 산화물의 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이가 비가역적 상변이를 포함하는지 파악하기 위해, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 양극 활물질을 포함한 리튬 이차전지에 충방전 사이클을 반복해가며 X-선 회절 패턴을 측정하였다. 실험 결과는 각각 도 3 및 도 4에 도시하였다.

[0189] 도 3의 그래프를 참조하면, 실시예 1의 경우 충전 시 회절 각도(XRD 2 θ) 18° ~19° 사이에서 유사 스피넬 구조에서 유래한 (111) 피크의 피크 강도가 충전 시에 증가한 후 방전 과정에서 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0190] 다만, 5 사이클 이후의 결과에는 방전 이후에도 피크가 확인되는 것을 통해, 실시예 1에서 확인되는 리튬 산화물의 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이는 비가역적 상변이를 포함하는 것을 확인할 수 있다.

[0191] 도 4의 그래프를 참조하면, 실시예 2의 경우 충전 시 회절 각도(XRD 2 θ) 18° ~19° 사이에서 유사 스피넬 구조에서 유래한 (111) 피크의 피크 강도가 충전 시에 증가한 후 방전 과정에서 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0192] 실시예 2의 경우 충방전 사이클이 증가하여도 방전 이후 피크가 확인되지 않는 것을 통해, 충전 과정에서 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로 상변이된 리튬 산화물은, 방전 과정에서 다시 무질서 암염구조로 상변이되는 것을 확인하였다. 즉, 실시예 2에서의 상변이는 가역적 상변이인 것을 확인하였다.

[0193] (3) 유사 스피넬 구조 형성 비율 측정

[0194] 최초 충전 시 리튬 산화물의 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이 비율을 구체적으로 알아보기 위해, X선 회절 패턴의 리트베틀 분석(XRD refinement)에 기반한 Two-phase-model을 적용하여 계산하여 상변이 비율 및 SOC(state of charge)를 확인하였다. $M_{90}F_{20}$, $M_{76}F_{20}$ 리파인먼트 시 DRX 구조는 Fm-3m, 스피넬 구조는 Fd-3m space group을 사용하였다. ICP 원소 분석을 통해 얻은 원소 조성 비를 fitting 시 사용하였고, refinement parameter를 변경해가며 lattice parameter를 구했다. Pseudo Voigt fit을 사용하였다. 모든 refinement 결과는 R_{wp} (리파인먼트 정확도와 관련) 가 10 이하가 되도록 진행하였다. 이에 대한 실험 결과는 하기의 표 1에 기재하였다.

표 1

	실시예 1 ($M_{90}F_{20}$)		실시예 2 ($M_{76}F_{20}$)	
	형성 비율(%)	SOC (%)	형성 비율(%)	SOC (%)
Pristine	0	0	0	0
3.9V	3.8	42	0	27
4.2V	9.1	54	0	38
4.4V	9.6	73	0	53

4.6V	16	85	5.4	77
4.8V	20.4	99	7.5	84

[0196] 상기 표 1을 참조하면, 충전 전압이 증가함에 따라 유사 스피넬 구조의 형성 비율이 증가함을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2를 비교하면, Mn의 함량이 많은 실시예 1에서 유사 스피넬 구조 형성 비율이 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[0197] 실험예 2. 리튬 이차전지의 전기화학적 특성 평가

[0198] (1) 방전용량 측정

[0199] 상기 제조예 2에 따라 제조된 리튬 이차전지 중 실시예 1 및 실시예 2에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 전기화학분석장치(Toyo, Toscat-3100)를 이용하여 25℃ 전압범위 1.5V ~ 4.8V 에서 방전율을 변경해가며 충방전 실험을 실시하였다. 충전율은 방전율과 동일한 속도로 진행하였다. 실험 결과는 도 5 및 도 6에 도시하고, 표 2에 기재하였다.

표 2

[0200]

방전율(mA/g)	실시예 1 (M ₉₀ F ₂₀)	실시예 2 (M ₇₆ F ₂₀)	비교예 (M ₄₀ F ₀)
15	281	252	-
40	275	225	243
100	259	203	200
200	236	180	175
1000	164	116	105
2000	125	55	-

[0201] 표 2를 참고하면, 모든 실시예 내지 비교예는 방전율이 증가할수록 방전용량이 감소하는 경향을 보였다. 또한, 방전율 40mA/g에서 비교예의 방전용량이 실시예 2의 방전용량보다 큰 것을 제외하고, 모든 실시예 1 및 실시예 2의 방전용량이 비교예보다 우수한 것을 확인하였다. 특히, 모든 방전율에서 실시예 1의 방전용량이 실시예 2의 방전용량보다 크게 측정되었다.

[0202] 아울러, 방전율 15mA/g 및 2000mA/g에서 측정된 실험 결과를 통해 계산된 방전용량 손실율은 실시예 1 및 실시예 2가 각각 55% 및 78% 였고, 방전율 40mA/g 및 1000mA/g에서 계산된 방전용량 손실율은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예가 각각 40.4%, 48.4% 및 56.8% 였다. 이를 통해, 실시예가 비교예보다 우수한 방전용량 및 율 특성을 지닌 것을 확인하였다. 특히, 실시예 1의 방전용량 및 율 특성이 실시예 2보다 우수하였다.

[0203] (2) 충방전 사이클 진행에 따른 전압 곡선

[0204] 상기 제조예 2에 따라 제조된 리튬 이차전지 중 실시예 1 및 실시예 2에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지를 전기화학분석장치(Toyo, Toscat-3100)를 이용하여 25℃ 전압범위 1.5V ~ 4.8V, 방전율 40mA/g에서 충방전 사이클을 반복하며 실험을 실시하였다. 실험 결과는 도 7 및 도 8에 도시하였다.

[0205] 도 7을 참조하면, 실시예 1에 따른 양극 활물질에 대해 약 3V 및 약 4V에서 평탄 전압 특성을 확인할 수 있다. 상기 평탄 전압 특성은 유사 스피넬 구조에서 확인할 수 있는 전압 개형으로서 충방전 사이클을 증가시키에 따라 더욱 두드러지는 것을 볼 수 있다. 이에 따라, 상기 실시예 1에 따른 양극 활물질의 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이는, 비가역적 상변이를 포함하는 것을 확인하였다.

[0206] 도 8을 참조하면, 실시예 2에 따른 양극 활물질에 대해서 선형적인 전압 손실을 확인할 수 있다. 이에 따라, 상기 실시예 2에 따른 양극 활물질에서 일어나는 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이는 가역적인 상변이인 것을 확인하였다.

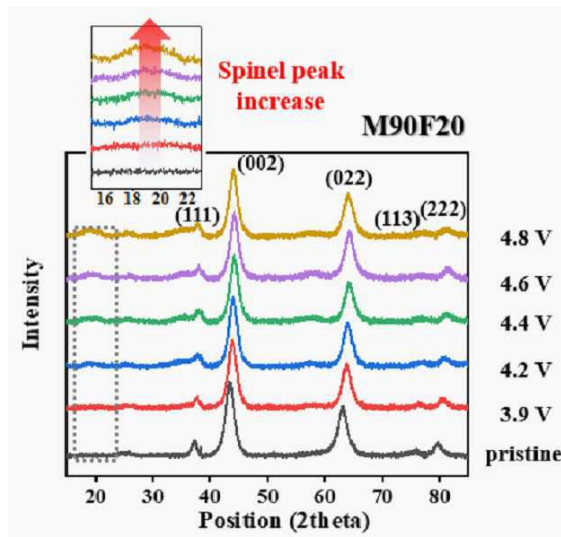
[0207] 실험예 3. 리튬 이차전지의 수명 특성 평가

[0208] 실시예에 따른 양극 활물질의 전압 보존 특성을 확인하기 위해, 25℃ 전압범위 1.5V ~ 4.8V, 방전율 40mA/g에서 충방전 사이클을 30번 반복해가며 Total avg. dc voltage를 측정하였다. 이에 대한 실험 결과는 도 9에 도시하였다.

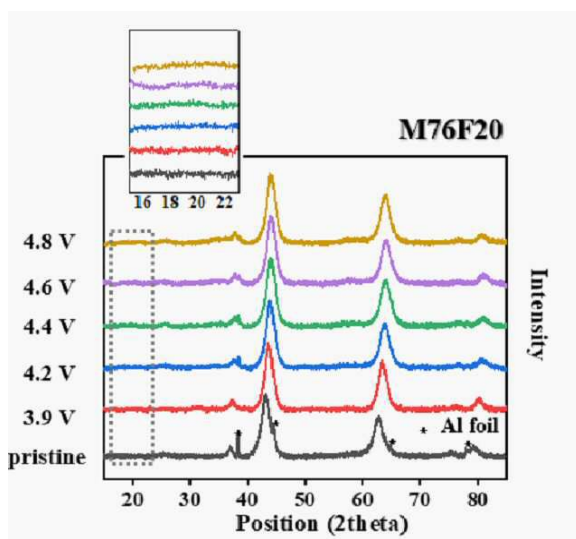
- [0209] 도 9를 참조하면, pristine 상태와 30번의 충방전 사이클 이후 전압을 사용하여 전압 손실율($(V_0 - V_{30})/V_0 \times 100$)을 계산한 결과 실시예 1은 1.8%, 실시예 2는 5.9%, 비교예 1은 10.4%로 확인되었다.
- [0210] 이를 통해, 리튬 산화물의 무질서 암염구조에서 유사 스피넬 구조로의 상변이가 일어난 실시예 1 및 실시예 2가 상변이가 발생하지 않는 비교예 1보다 전압 보존 특성이 우수한 것을 확인하였다.
- [0211] 또한, 비교예 1 및 가역적인 상변이가 발생한 실시예 2는 방전 전압이 선형적으로 감소하였으나, 비가역적인 상변이를 포함하는 실시예 1은 초기 사이클에서 오히려 방전 전압이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- [0213] 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

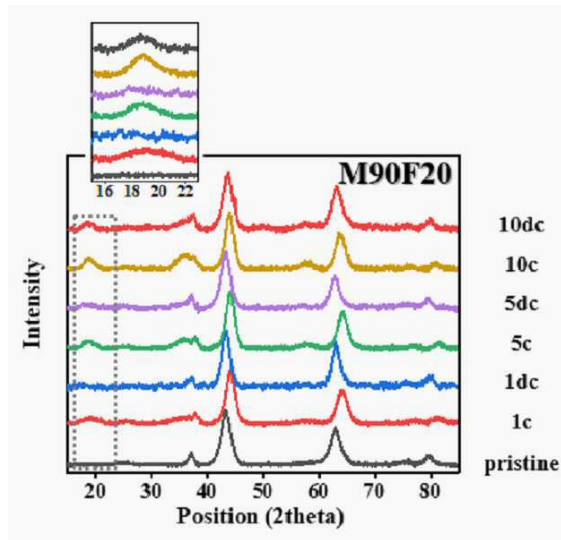
도면1



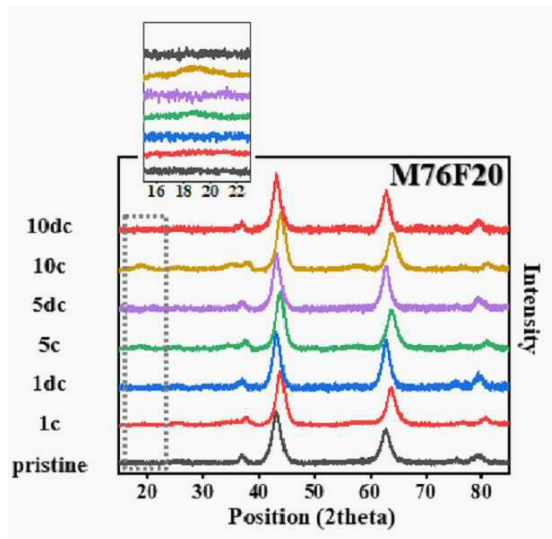
도면2



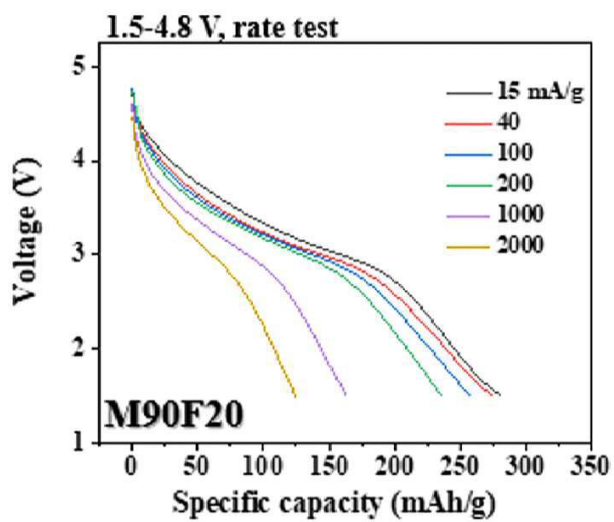
도면3



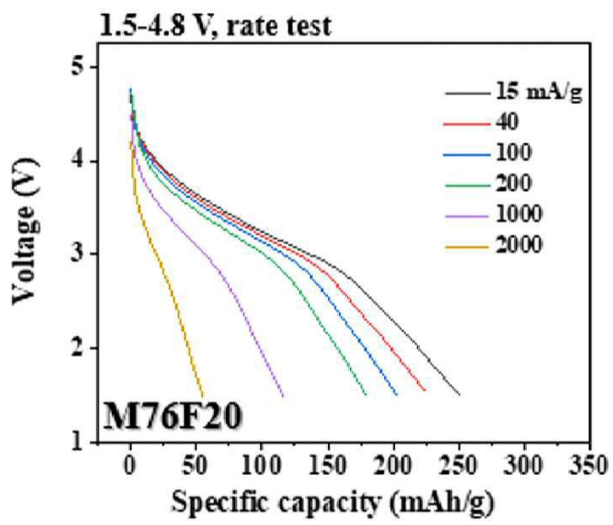
도면4



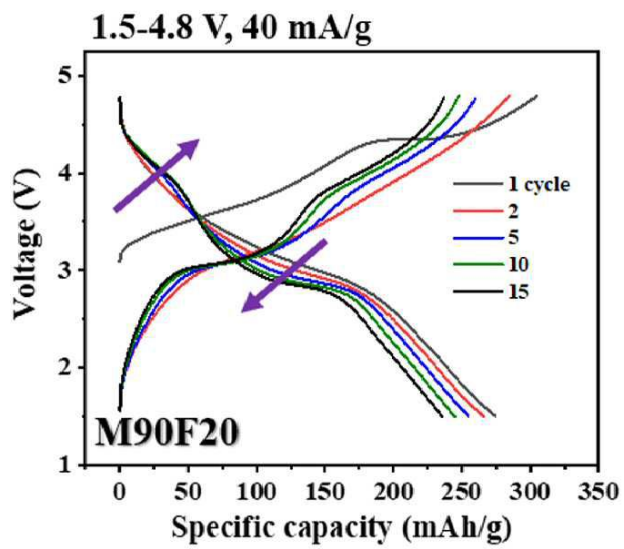
도면5



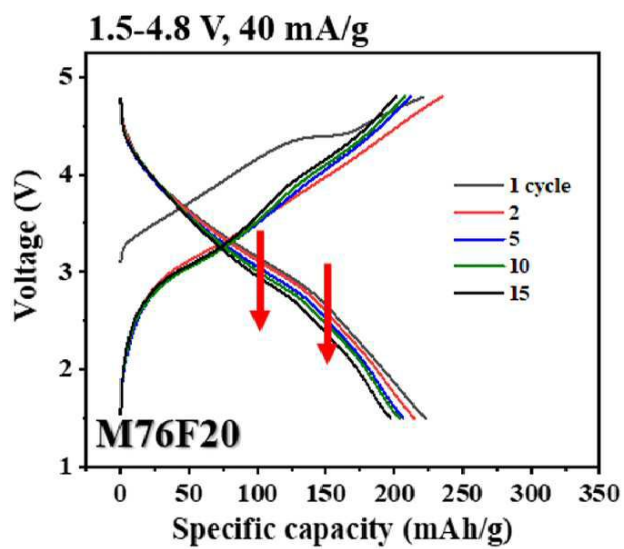
도면6



도면7



도면8



도면9

