

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 4월 18일 (18.04.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/080470 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/006014

(22) 국제출원일:

2023년 5월 3일 (03.05.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2022-0132299 2022년 10월 14일 (14.10.2022) KR

(71) 출원인: 주식회사 에코프로비엠 (ECOPRO BM CO., LTD.) [KR/KR]; 28116 충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로 587-40, Chungcheongbuk-do (KR).

(72) 발명자: 임라나 (LIM, Ra Na); 28116 충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로 587-40, Chungcheongbuk-do (KR). 정현수 (JUNG, Hyun Su); 28116 충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로 587-40, Chungcheongbuk-do (KR). 임경민 (LIM, Kyung Min); 28116 충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업2로 587-40, Chungcheongbuk-do (KR).

(74) 대리인: 김형민 (KIM, Hyung Min); 04778 서울특별시 성동구 왕십리로58, 302호, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material and a lithium secondary battery comprising same and, more specifically, the present invention relates to a cathode active material and a lithium secondary battery comprising same, the material comprising a lithium-manganese-based oxide with excess lithium, wherein the lithium and the manganese in the lithium-manganese-based oxide prevent the deterioration of electrochemical properties of a lithium secondary battery, including rate characteristics and the like, and, particularly, the elution of a transition metal from the lithium-manganese-based oxide is inhibited or reduced so that lifespan deterioration of a lithium secondary battery can be prevented.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 본 발명은 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 상기 리튬 망간계 산화물 중 과량으로 존재하는 리튬 및 망간에 의해 율 특성 등을 포함한 리튬 이차전지의 전기화학적 특성이 저하되는 것을 방지하고, 특히 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속이 용출되는 것을 억제 또는 완화함으로써 리튬 이차전지의 수명 열화를 방지하는 것이 가능한 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.



WO 2024/080470 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 본 발명은 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 상기 리튬 망간계 산화물 중 과량으로 존재하는 리튬 및 망간에 의해 율 특성 등을 포함한 리튬 이차전지의 전기화학적 특성이 저하되는 것을 방지하고, 특히 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속이 용출되는 것을 억제 또는 완화함으로써 리튬 이차전지의 수명 열화를 방지하는 것이 가능한 양극 활물질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 전지는 양극과 음극에 전기화학적 반응이 가능한 물질을 사용함으로써 전력을 저장한다. 상기 전지의 대표적인 예로는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 차이에 의하여 전기 에너지를 저장하는 리튬 이차전지가 있다.
- [4] 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.
- [5] 리튬 이차전지의 양극 활물질로서 사용되는 대표적인 물질로는 리튬 복합 산화물이 있다. 상기 리튬 복합 산화물은 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiMnO_2 또는 한국공개특허공보 제10-2015-0069334호(2015. 06. 23. 공개)에 개시된 바와 같이 Ni, Co, Mn 또는 Al 등이 복합화된 산화물 등이 있다.
- [6] 상기 양극 활물질들 중에 LiCoO_2 은 수명 특성 및 충/방전 효율이 우수하여 가장 많이 사용되고 있지만, 원료로서 사용되는 코발트의 자원적 한계로 인해 고가이므로 가격 경쟁력에 한계가 있다는 단점을 가지고 있다.
- [7] 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 전이 금속 간의 양이온 혼합(cation mixing) 문제로 인해 합성이 어려우며, 그에 따라 율 특성에 큰 문제점이 있다.
- [8] 또한, 이러한 양이온 혼합의 심화 정도에 따라 다량의 Li 부산물이 발생하게 된다. 상기 Li 부산물은 대부분은 LiOH 및 Li_2CO_3 를 포함하며, 양극 페이스트 제조 시 겔(gel)화를 야기하거나, 전극 제조 후 반복된 충/방전에 따라 가스를 발생시키는 원인이 될 수 있다. 또한, 상기 Li 부산물 중 잔류 Li_2CO_3 는 셀의 스웰링 현상을 증가시켜 수명 특성을 저하시키는 원인으로 작용한다.

- [9] 이러한 기존 양극 활물질의 단점을 보완하기 위한 다양한 후보 물질들이 제안되고 있다.
- [10] 일 예로, 전이 금속 중 Mn이 과량으로 포함됨과 동시에 리튬의 함량이 전이 금속의 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.
- [11] 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 특성이 낮다는 단점이 있다. 이와 같이, 율 특성이 낮을 경우, 리튬 이차전지의 사이클링 시 충/방전용량 및 수명 효율(사이클 용량 유지율; capacity retention)이 저하되는 문제점이 나타난다.
- [12] 상술한 문제점을 해결하기 위해 OLO의 조성을 변경하는 연구가 이어져 왔으나, 아직까지는 이러한 시도들이 상용화 수준에 미치지 못하는 실정이다.

[13]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 리튬 이차전지 시장에서는 전기 자동차용 리튬 이차전지의 성장이 시장의 견인 역할을 하고 있는 가운데, 이에 따라 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질의 수요 역시 지속적으로 증가하고 있다.
- [15] 예를 들어, 종래에는 안전성 확보 등의 관점에서 리튬 인산철(lithium iron phosphate; LFP)를 사용한 리튬 이차전지가 주로 사용되어 왔으나, 최근 들어 LFP 대비 중량당 에너지 용량이 큰 니켈계 리튬 복합 산화물의 사용이 확대되는 추세이다.
- [16] 또한, 최근 고용량의 리튬 이차전지의 양극 활물질로서 주로 사용되는 니켈계 리튬 복합 산화물은 니켈, 코발트 및 망간 또는 니켈, 코발트 및 알루미늄과 같이 3원계 금속 원소가 필수적으로 사용된다. 그러나, 코발트는 수급이 불안정할 뿐만 아니라, 다른 원료 대비 과도하게 비싸기 때문에 코발트의 함량을 줄이거나 코발트를 배제할 수 있는 새로운 조성의 양극 활물질이 필요하다.
- [17] 이러한 제반 상황을 고려할 때, 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물은 전술한 시장의 기대에 부응할 수 있기는 하나, 아직까지 상기 리튬 망간계 산화물이 상용화된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물과 같은 양극 활물질의 대체하기에는 전기화학적 특성이나 안정성이 부족하다는 한계가 있다.
- [18] 예를 들어, 리튬 망간계 산화물은 충/방전을 반복함에 따라 입자 표면으로부터 전이 금속이 용출될 가능성이 3원계 리튬 복합 산화물보다 높다는 것이 본 발명

자에 의해 확인되었다. 특히, 리튬 망간계 산화물 중 과량으로 포함된 Mn이 입자 표면으로부터 용출될 가능성이 높다.

- [19] 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속이 용출될 경우, 용출된 전이 금속은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에서 전해액과 반응하여 불순물을 형성할 수 있다. 상기 불순물은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 저항을 향상시킬 뿐만 아니라, 상기 리튬 망간계 산화물을 통한 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션 효율을 저하시키는 원인으로 작용한다.
- [20] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 용출된 전이 금속 또는 용출된 전이 금속과 전해액이 반응하여 형성된 불순물은 전해액을 매질로 하여 음극으로 이동할 수 있으며, 음극 표면에 침착될 수 있다.
- [21] 예를 들어, 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에서 전해액과 부반응이 일어나거나, 상기 리튬 망간계 산화물의 구조적 변화(결정 구조의 변화 등)에 의해 상기 리튬 망간계 산화물 중 과량으로 포함된 Mn^{2+} 이 전해액으로 용출될 수 있다. 상기 전해액으로 용출된 Mn^{2+} 은 화성 또는 충/방전 동안 상기 전해액을 매질로 하여 음극 표면으로 이동하여 전지 내 존재하는 다양한 물질(전자, 전해액, 전극 또는 부산물 등)과 반응할 수 있으며, 그 결과 음극 표면에 Mn^{2+} , Mn 금속 또는 Mn 함유 화합물(예를 들어, $MnCO_3$, MnO , MnF_2 등)을 포함하는 불순물로서 존재하게 된다.
- [22] 음극 표면에 침착된 전이 금속 또는 불순물은 음극 저항을 급격히 상승시킬 수 있으며, 이러한 저항 이상 현상은 리튬 이차전지의 수명 열화를 가속화시키는 대표적인 원인이다.
- [23] 특히, 상기 리튬 망간계 산화물을 양극 활물질로서 사용한 리튬 이차전지의 경우, 상용화된 다른 3원계 리튬 복합 산화물을 양극 활물질로서 사용한 리튬 이차전지보다 작동 전압이 높기 때문에 전술한 문제점에 취약하다.
- [24] 그러나, 아직까지 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출과 이에 따른 문제점을 해소하기 위한 기술은 전무한 실정이다.
- [25] 전술한 바와 같이, 상용화된 다른 타입의 양극 활물질과 비교할 때 기존의 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물이 전기화학적 특성 및/또는 안정성 측면에서 불리한 부분이 있다. 그러나, 상기 리튬 망간계 산화물의 벌크 조성을 제어함과 동시에 상기 리튬 망간계 산화물의 표면으로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화할 수 있는 배리어층을 마련할 경우, 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물 역시 상용화가 가능한 수준의 전기화학적 특성 및 안정성을 발휘할 수 있다는 것이 본 발명 자들에 의해 확인되었다.
- [26] 특히, 상기 리튬 망간계 산화물을 코어로부터 셸을 향해 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 형성하며, 상기 셸에 해당하는 영역에서 상대적으로 용출 가능성이 적은 전이 금속의 함량이 다른 전이 금속보다 높도록 함으로써 상기 리튬 망간계 산화물

로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화할 수 있다는 것이 본 발명자들에 의해 확인되었다.

[27] 또한, 이러한 상기 코어-셸 입자의 표면, 즉 상기 셸의 표면을 상기 코어-셸 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제하는 것이 가능한 배리어층으로 커버할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 보다 더 억제 또는 완화할 수 있다는 것이 본 발명자들에 의해 확인되었다.

[28] 이에 따라, 본 발명은 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질로서, 상기 리튬 망간계 산화물의 벌크 조성을 제어함과 동시에 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 배리어층을 형성하여 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하는 것이 가능한 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[29] 또한, 본 발명은 상기 리튬 망간계 산화물을 코어로부터 셸을 향해 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 형성하며, 상기 셸에 해당하는 영역에서 상대적으로 용출 가능성이 적은 전이 금속의 함량이 다른 전이 금속보다 높도록 함으로써 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화함과 동시에 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에서의 리튬 이온의 charge-transfer 및/또는 확산성(즉, 표면 kinetic)을 향상시키는 것이 가능한 양극 활물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[30] 아울러, 본 발명은 본원에 정의된 양극 활물질을 포함하는 양극을 사용함으로써, 기존 OLO 중 과량으로 존재하는 리튬 및 망간에 의한 열 특성 저하를 방지하고, 특히, 고전압 구동시에도 상기 양극 활물질과 전해액 사이의 부반응을 줄임으로써 높은 안정성을 구현하는 것이 가능한 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[31]

과제 해결 수단

[32] 상술한 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 따르면, C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 고용 또는 복합된 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질이 제공된다.

[33] 일반적으로 상용화된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물은 R3-m 공간군에 속하는 상이 단일상(single phase)으로 존재하는 반면에, 본원에 정의된 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물은 C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 고용 또는 복합된 것을 특징으로 한다.

[34] 여기서, 상기 리튬 망간계 산화물은 코어로부터 셸을 향해 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 제공된다.

- [35] 이 때, 상기 리튬 망간계 산화물을 코어로부터 셸을 향해 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 형성하되, 상기 셸에 해당하는 영역에서 상대적으로 용출 가능성이 적은 전이 금속의 함량이 다른 전이 금속보다 높도록 함으로써 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속이 용출될 가능성을 줄일 수 있다.
- [36] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질 중 상기 리튬 망간계 산화물은 단일의 1차 입자 및 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 형태로서 존재할 수 있다.
- [37] 예를 들어, 상기 양극 활물질은 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자인 상기 리튬 망간계 산화물을 포함할 수 있다.
- [38] 여기서, 상기 2차 입자는 상기 2차 입자의 중심부로부터 상기 2차 입자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자일 수 있다.
- [39] 이 때, 상기 배리어층은 상기 2차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버하도록 존재함으로써, 상기 2차 입자로부터 전이 금속이 용출되는 것을 억제 또는 완화할 수 있다.
- [40] 또한, 상기 2차 입자 내에서 인접한 1차 입자 사이에는 결정립계(grain boundary)가 정의된다. 상기 배리어층은 상기 결정립계를 따라 상기 2차 입자의 표면부로부터 상기 2차 입자의 중심부를 향해 확산된 상태로 존재할 수 있다.
- [41] 다른 실시예에 있어서, 상기 1차 입자는 상기 1차 입자의 중심부로부터 상기 1차 입자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자일 수 있다.
- [42] 이 때, 상기 배리어층은 상기 1차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버하도록 존재함으로써 상기 1차 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화할 수 있다.
- [43] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 1차 입자는 적어도 하나의 결정자를 포함할 수 있으며, 상기 결정자는 상기 결정자의 중심부로부터 상기 결정자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타낼 수 있다.
- [44] 이 때, 상기 배리어층이 상기 1차 입자 내 존재하는 결정자별로 커버할 수 있으나, 상기 1차 입자의 표면을 커버하는 것으로 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하고자 하는 목적을 충분히 달성할 수 있다.
- [45] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [46] [화학식 1]
- [47] $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M1}_x\text{M2}_y)\text{O}_{2-b}\text{X}_b$
- [48] (여기서,
- [49] M1은 Ni 및 Mn로부터 선택되는 적어도 하나이며,

- [50] M2는 Ni, Mn, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, M2는 M1과 중복되지 않으며,
- [51] X는 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 산소 중 적어도 일부를 치환 가능한 할로젠이며,
- [52] $0 < a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < x + y \leq 1$ 이다)
- [53] 다른 실시예에 있어서, 상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1-1로 표시될 수 있다.
- [54] [화학식 1-1]
- [55] $r\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-r)\text{Li}_a\text{M1}_{x'}\text{M2}_{y'}\text{O}_{2+b'}\text{X}_{b'}$
- [56] (여기서,
- [57] M1은 Ni 및 Mn로부터 선택되는 적어도 하나이며,
- [58] M2는 Ni, Mn, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, M2는 M1과 중복되지 않으며,
- [59] X는 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 산소 중 적어도 일부를 치환 가능한 할로젠이며,
- [60] $0 < r \leq 0.7$, $0 < a' \leq 1$, $0 \leq b' \leq 0.1$, $0 < x' \leq 1$, $0 \leq y' < 1$, $0 < x' + y' \leq 1$ 이다)
- [61] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 양극 활물질을 포함하는 양극이 제공된다.
- [62] 아울러, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상술한 양극이 사용된 리튬 이차전지가 제공된다.

[63]

발명의 효과

- [64] 본 발명에 따르면, 상용화된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물과 비교할 때 전기화학적 특성 및/또는 안정성 측면에서 여러 불리한 부분이 있는 기존의 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물의 한계를 개선하는 것이 가능하다.
- [65] 구체적으로, 본 발명에 따르면, 상기 리튬 망간계 산화물을 코어로부터 셀을 향해 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셀 입자로서 형성하며, 상기 셀에 해당하는 영역에서 상대적으로 용출 가능성이 적은 전이 금속의 함량이 다른 전이 금속보다 높도록 함으로써 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화할 수 있다.
- [66] 또한, 이러한 상기 코어-셀 입자의 표면, 즉 상기 셀의 표면을 상기 코어-셀 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하는 것이 가능한 배리어층으로 커버할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 보다 더 억제 또는 완화할 수 있다.

- [67] 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속이 용출되는 것을 억제 또는 완화함으로써, 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 용출된 전이 금속과 전해액이 반응하여 불순물이 형성되는 것을 방지할 수 있다.
- [68] 상기 리튬 망간계 산화물로부터 용출된 전이 금속 및/또는 용출된 전이 금속과 전해액이 반응하여 형성된 불순물은 전해액을 매질로 하여 음극으로 이동할 수 있으며, 음극 표면에 상기 불순물이 침착되어 음극 저항을 급격히 상승시킬 수 있다. 이에 따라, 본 발명에서 설명된 바와 같이 리튬 이차전지 내 의도하지 않은 전이 금속의 이동을 제한할 필요가 있다.
- [69] 즉, 본 발명에 따르면, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 방지함으로써, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 용출된 전이 금속에 의해 양극 및/또는 음극에 불순물이 침착됨에 따라 리튬 이차전지의 수명 열화가 가속화되는 것을 방지할 수 있다.
- [70] 또한, 본 발명에 따르면, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 형성함으로써, 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에서의 리튬 이온의 charge-transfer 및/또는 확산성(즉, 표면 kinetic)을 향상시킬 수 있다.
- [71] 이와 같이, 본원에 정의된 양극 활물질을 포함하는 양극을 사용할 경우, 기존 OLO 중 과량으로 존재하는 리튬 및 망간에 의한 열 특성 저하를 방지하고, 특히, 고전압 구동시에도 상기 양극 활물질과 전해액 사이의 부반응을 줄임으로써 높은 안정성을 구현하는 것이 가능하다.
- [72] 상술한 효과와 더불어 본 발명의 구체적인 효과는 이하 발명을 실시하기 위한 구체적인 사항을 설명하면서 함께 기술한다.

[73]

발명의 실시를 위한 형태

- [74] 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.
- [75]
- [76] 이하, 본 발명의 몇몇 실시예에 따른 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질 및 상기 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.

[77]

[78] 양극 활물질

- [79] 본 발명의 일 측면에 따르면, C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 고용 또는 복합된 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질이 제공된다.
- [80] 상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 리튬, 니켈 및 망간을 포함한다. 이 때, 상기 리튬 망간계 산화물은 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 리튬의 함량이 다른 전이 금속의 함량의 합보다 많기 때문에(일반적으로 리튬 망간계 산화물 중 리튬 이외의 전체 금속 원소에 대한 리튬의 몰비(Li/Metal molar ratio)가 1보다 큰 경우) 리튬 과잉의 층상계 산화물(overlithiated layered oxide; OLO)로 지칭되기도 한다.
- [81] 일반적으로, 상용화된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 원소 중 망간의 함량이 20mol% 이하인 점을 고려할 때, 상기 리튬 망간계 산화물은 상용화된 3원계 리튬 복합 산화물 대비 전체 금속 원소 중 망간이 차지하는 비율(예를 들어, 50mol% 이상, 바람직하게는 55mol% 내지 75mol%)이 상대적으로 높다.
- [82] 또한, 상용화된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 원소 중 니켈의 함량이 60mol% 이상(high-Ni 타입의 경우 80mol% 이상)인 점을 고려할 때, 상기 리튬 망간계 산화물은 상용화된 3원계 리튬 복합 산화물 대비 전체 금속 원소 중 니켈이 차지하는 비율(예를 들어, 50mol% 미만, 바람직하게는 25mol% 내지 45mol%)이 상대적으로 낮다.
- [83] 본원에 정의된 리튬 망간계 산화물로부터 측정된 Li/Metal molar ratio는 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA)와 같은 3원계 리튬 복합 산화물보다 크다는 차이도 존재한다. 예를 들어, 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA)와 같은 3원계 리튬 복합 산화물의 Li/Metal molar ratio는 거의 1에 가까운 값을 가진다. 반면에, 본원에 정의된 리튬 망간계 산화물의 Li/Metal molar ratio는 1보다 크며, 바람직하게는 1.1 내지 1.6의 값을 가진다.
- [84] 전술한 조성의 차이점에도 불구하고, 상기 리튬 망간계 산화물 역시 리튬 이온의 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 복합 금속 산화물로서 역할을 할 수 있다.
- [85] 본원에 정의된 양극 활물질에 포함된 상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 하나의 1차 입자(primary particle)를 포함하는 입자로서 존재할 수 있다.
- [86] 상기 리튬 망간계 산화물이 단일의 1차 입자로서 존재할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물은 단일입자(single particle)로서 지칭될 수 있다. 반면에, 상기 리튬 망간계 산화물이 복수의 1차 입자가 응집된 응집체로서 존재할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물은 2차 입자(secondary particle)로서 지칭될 수 있다.
- [87] 상기 양극 활물질은 단일입자로서 존재하는 리튬 망간계 산화물 및 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자로서 존재하는 리튬 망간계 산화물로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [88] 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자는 막대(로드) 형상, 타원 형상 및/또는 부정형 형상을 가질 수 있다. 또한, 제조 공정에서 특별히 의도하지 않는 한 동일한 양극 활물질 내 다양한 형상의 1차 입자들이 존재한다.
- [89] 본원에 정의된 리튬 망간계 산화물을 구성하는 상기 1차 입자는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1.0\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.25\mu\text{m}$ 내지 $0.75\mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가질 수 있다. 이 때, 상기 1차 입자의 평균 입경은 상기 1차 입자의 장축 방향으로의 길이와 단축 방향으로의 길이의 평균값($[\text{장축 길이} + \text{단축 길이}] / 2$)이 사용될 수 있다.
- [90] 상기 리튬 망간계 산화물은 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자로서 존재할 경우, 상기 2차 입자의 평균 입경은 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 2차 입자의 평균 입경은 상기 2차 입자를 구성하는 상기 1차 입자의 수에 따라 달라질 수 있다.
- [91] 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 용어인 "상기 1차 입자의 표면"은 외부에 노출된 상기 1차 입자의 바깥면을 의미한다. 마찬가지로, 본원에서 사용되는 용어인 "상기 2차 입자의 표면"은 외부에 노출된 상기 2차 입자의 바깥면을 의미한다. 이 때, 복수의 1차 입자가 응집되어 형성된 "상기 2차 입자의 표면"은 상기 2차 입자의 표면부에 존재하는 상기 1차 입자의 노출된 표면에 대응된다.
- [92] 또한, 달리 정의되지 않는 한, 본원에서 사용되는 용어인 "입자의 표면부"는 상대적으로 입자의 "표면"에 가까운 영역을 의미하며, "입자의 중심부"는 상기 "표면부"보다 상대적으로 입자의 "정중앙"에 가까운 영역을 의미한다. 이에 따라, "1차 입자의 표면부"는 상대적으로 상기 1차 입자의 "표면"에 가까운 영역을 의미하며, "1차 입자의 중심부"는 상기 "표면부"보다 상대적으로 상기 1차 입자의 "정중앙"에 가까운 영역을 의미한다. 마찬가지로, "2차 입자의 표면부"는 상대적으로 상기 2차 입자의 "표면"에 가까운 영역을 의미하며, "2차 입자의 중심부"는 상기 "표면부"보다 상대적으로 상기 2차 입자의 "정중앙"에 가까운 영역을 의미한다.
- [93] 이 때, 임의의 입자 내에서 "입자의 표면부"를 제외한 영역을 "입자의 중심부"라 정의할 수 있다.
- [94] 예를 들어, 상기 1차 입자의 반직경을 r 이라 할 때, 상기 1차 입자의 표면으로부터의 거리가 0 내지 $0.5r$ 인 영역을 상기 1차 입자의 표면부로 정의하고, 상기 1차 입자의 정중앙으로부터 거리가 0 내지 $0.5r$ 인 영역을 상기 1차 입자의 중심부라고 정의할 수 있다. 만약 상기 1차 입자의 반직경이 $0.5\mu\text{m}$ 인 경우, 상기 1차 입자의 표면부는 상기 1차 입자의 표면으로부터의 거리가 0 내지 $0.25\mu\text{m}$ 인 영역이며, 상기 1차 입자의 중심부는 상기 1차 입자의 정중앙으로부터의 거리가 0 내지 $0.25\mu\text{m}$ 인 영역으로 정의될 수 있다.
- [95] 또한, 필요에 따라, 상기 1차 입자의 반직경을 r 이라 할 때, 상기 1차 입자의 표면으로부터의 거리가 0 내지 $0.1r$ 또는 0 내지 $0.2r$ 인 영역을 상기 1차 입자의 표면부로 정의하고, 상기 1차 입자의 정중앙으로부터 거리가 0 내지 $0.2r$ 또는 0 내지 $0.5r$ 인 영역을 상기 1차 입자의 중심부라고 정의할 수 있다.

- [96] 마찬가지로, 상기 2차 입자의 반직경을 r 이라 할 때, 상기 2차 입자의 표면으로부터의 거리가 0 내지 $0.5r$ 인 영역을 상기 2차 입자의 표면부로 정의하고, 상기 2차 입자의 정중앙으로부터 거리가 0 내지 $0.5r$ 인 영역을 상기 2차 입자의 중심부라고 정의할 수 있다. 만약 상기 2차 입자의 반직경이 $2.0\mu\text{m}$ 인 경우, 상기 2차 입자의 표면부는 상기 2차 입자의 표면으로부터의 거리가 0 내지 $1.0\mu\text{m}$ 인 영역이며, 상기 2차 입자의 중심부는 상기 2차 입자의 정중앙으로부터의 거리가 0 내지 $1.0\mu\text{m}$ 인 영역으로 정의될 수 있다.
- [97] 또한, 필요에 따라, 상기 2차 입자의 반직경을 r 이라 할 때, 상기 2차 입자의 표면으로부터의 거리가 0 내지 $0.1r$ 또는 0 내지 $0.2r$ 인 영역을 상기 2차 입자의 표면부로 정의하고, 상기 2차 입자의 정중앙으로부터 거리가 0 내지 $0.2r$ 또는 0 내지 $0.5r$ 인 영역을 상기 2차 입자의 중심부라고 정의할 수 있다.
- [98] 본원에 정의된 상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1로 표시되는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물일 수 있다. 하기의 화학식 1로 표시되는 조성은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 중 적어도 일부에 존재하는 배리어층의 조성을 반영한 평균 조성을 나타낼 수 있다.
- [99] [화학식 1]
- [100] $\text{Li}(\text{Li}_a\text{M1}_x\text{M2}_y)\text{O}_{2-b}\text{X}_b$
- [101] 여기서, M1은 Ni 및 Mn로부터 선택되는 적어도 하나이며,
- [102] M2는 Ni, Mn, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, M2는 M1과 중복되지 않으며,
- [103] X는 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 산소 중 적어도 일부를 치환 가능한 할로젠이며, $0 < a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < x + y \leq 1$ 이다.
- [104] X로서 사용 가능한 할로젠의 종류는 주기율표를 참조하되, F, Cl, Br 및/또는 I 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 F가 사용될 수 있다.
- [105] 상기 1차 입자의 표면부로부터 상기 1차 입자의 중심부를 향해 상기 화학식 1 중 x 및 y 로부터 선택되는 적어도 하나의 비율이 변하는 구배가 형성될 수 있다.
- [106] 또한, 상기 2차 입자의 표면부로부터 상기 2차 입자의 중심부를 향해 상기 화학식 1 중 x 및 y 로부터 선택되는 적어도 하나의 비율이 변하는 구배가 형성될 수 있다.
- [107] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물은 $C2/m$ 공간군에 속하는 상과 $R3-m$ 공간군에 속하는 상 이외에 스핀넬 상을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [108] 다른 실시예에 있어서, 상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1-1로 표시될 수 있다. 하기의 화학식 1-1로 표시되는 조성은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 중 적어도 일부에 존재하는 배리어층의 조성을 반영한 평균 조성을 나타낼 수 있다.
- [109] [화학식 1-1]

- [110] $r\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-r)\text{Li}_a\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_{2-b}\text{X}_b$
- [111] 여기서,
- [112] M1은 Ni 및 Mn로부터 선택되는 적어도 하나이며,
- [113] M2는 Ni, Mn, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, M2는 M1과 중복되지 않으며,
- [114] X는 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 산소 중 적어도 일부를 치환 가능한 할로젠이며, $0 < r \leq 0.7$, $0 < a' \leq 1$, $0 \leq b' \leq 0.1$, $0 < x' \leq 1$, $0 \leq y' < 1$ 및 $0 < x' + y' \leq 1$ 이다.
- [115] X로서 사용 가능한 할로젠의 종류는 주기율표를 참조하되, F, Cl, Br 및/또는 I 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 F가 사용될 수 있다.
- [116] 상기 화학식 1 및 상기 화학식 1-1에서 M1이 Ni인 경우, M2는 Mn을 포함할 수 있으며, M1이 Mn인 경우, M2는 Ni를 포함할 수 있다. 또한, M1이 Ni 및 Mn인 경우, M2는 존재하지 않거나, 존재할 경우, Ni 및 Mn을 제외한 다른 원소일 수 있다.
- [117] 즉, M1이 Ni인 경우, M2는 Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나(바람직하게는, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo 및 W로부터 선택되는 적어도 하나, 보다 바람직하게는 Co, P, B, Si, Ti, Zr 및 W로부터 선택되는 적어도 하나, 보다 더 바람직하게는, P, B 및 Si로부터 선택되는 적어도 하나)와 Mn을 포함할 수 있다.
- [118] M1이 Mn인 경우, M2는 Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나(바람직하게는, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo 및 W로부터 선택되는 적어도 하나, 보다 바람직하게는 Co, P, B, Si, Ti, Zr 및 W로부터 선택되는 적어도 하나, 보다 더 바람직하게는, P, B 및 Si로부터 선택되는 적어도 하나)와 Ni를 포함할 수 있다.
- [119] M1이 Ni 및 Mn인 경우, M2는 Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나, 바람직하게는, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo 및 W로부터 선택되는 적어도 하나, 보다 바람직하게는 Co, P, B, Si, Ti, Zr 및 W로부터 선택되는 적어도 하나, 보다 더 바람직하게는, P, B 및 Si로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [120] 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 1-1로 표시되는 리튬 망간계 산화물은 코발트를 선택적으로 포함할 수 있다. 상기 리튬 망간계 산화물이 코발트를 포함할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물 중 전체 금속 원소의 몰 수 대비 상기 코발트의 몰 분율은 20% 이하, 바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하일 수 있다. 다른 경우에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 리튬 망간계 산화물은 코발트를 포함하지 않는 코발트-프리(cobalt-free) 조성을 가질 수 있다.

- [121] 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 1-1로 표시되는 리튬 망간계 산화물로부터 측정된 Li/Metal molar ratio는 1 초과, 바람직하게는 1.1 내지 1.6일 수 있다. 상기 리튬 망간계 산화물로부터 측정된 Li/Metal molar ratio가 적어도 1 보다 큰 값을 가져야 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 형성하는 것이 가능하다. 또한, 상기 리튬 망간계 산화물이 C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 고용 또는 복합된 고용체를 적절히 형성함과 동시에 고전압 작동 환경 하에서 고용량을 발휘하도록 하기 위해 상기 리튬 망간계 산화물의 Li/Metal molar ratio는 1.1 내지 1.6인 것이 바람직하다.
- [122] 또한, C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 고용 또는 복합된 고용체를 적절히 형성하기 위해 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 1-1로 표시되는 리튬 망간계 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 전체 금속 원소 중 망간의 함량은 50mol% 이상인 것이 바람직하다. 상기 리튬 망간계 산화물이 고전압 작동 환경 하에서 고용량을 발휘하는 OLO의 특성을 가질 수 있도록 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 전체 금속 원소 중 망간의 함량은 50mol% 이상 80mol% 미만인 것이 보다 바람직하며, 55mol% 내지 75mol%인 것이 보다 더 바람직하다. 상기 리튬 망간계 산화물 중 망간의 함량이 80mol%를 초과할 경우, 리튬 이차전지에 대한 화성 및/또는 작동 중 상기 리튬 망간계 산화물 내 전이 금속(특히, 망간)의 이동에 따라 상전이가 발생할 수 있다. 이러한 상전이는 스핀넬 상을 형성하며, 상기 리튬 망간계 산화물 중 불순물로서 작용하는 상기 스핀넬 상은 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)를 유발할 수 있다.
- [123] C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 고용 또는 복합된 고용체를 적절히 형성하기 위해 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 1-1로 표시되는 리튬 망간계 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 전체 금속 원소 중 니켈의 함량은 50mol% 미만인 것이 바람직하다.
- [124] 상기 리튬 망간계 산화물 중 니켈의 함량이 50mol% 이상일 경우, C2/m 상이 충분히 형성되기 어렵거나, C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 충분한 고용체를 형성하지 못해 리튬 이차전지에 대한 화성 및/또는 작동 중 상 분리를 야기할 수 있다.
- [125] 또한, 후술하는 바와 같이, 입자 내 전이 금속의 농도 구배가 형성된 코어-셸 입자로서 제공되는 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 니켈이 충분히 존재하도록 하기 위해 상기 리튬 망간계 산화물 중 니켈의 함량은 25mol% 내지 45mol%인 것이 바람직하다.
- [126] 일반적으로 상용화된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물은 R3-m 공간군에 속하는 상이 단일상(single-phase)으로 존재한다.
- [127] 반면에, 상기 화학식 1 또는 상기 화학식 1-1로 표시되는 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물은 $r\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 으로 표시되는 C2/m 공간군에 속하는 상(이하 'C2/m 상')이

라 함)의 산화물과 $(1-r)\text{Li}_x\text{M1}_x\text{M2}_y\text{O}_{2-b}\text{X}_b$ 으로 표시되는 R3-m 공간군에 속하는 상 (이하 'R3-m 상'이라 함)의 산화물이 고용 또는 복합된 복합 산화물로서 존재한다. 예를 들어, 상기 리튬 망간계 산화물은 C2/m 상의 산화물과 R3-m 상의 산화물이 고용체를 형성한 상태로 존재할 수 있다.

[128] 이 때, C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 단순히 물리적 및/또는 화학적으로 결합되거나 부착된 상태의 복합 산화물은 본원에 정의된 고용체에 해당하지 않는다.

[129] 예를 들어, C2/m 공간군에 속하는 상을 가지는 금속 산화물과 R3-m 공간군에 속하는 상을 가지는 금속 산화물을 혼합하여 R3-m 공간군에 속하는 상을 가지는 금속 산화물로 표면이 코팅된 C2/m 공간군에 속하는 상을 가지는 복합 산화물은 본원에서 정의된 고용체에 해당하지 않는다.

[130] 상기 화학식 1-1로 표시되는 리튬 망간계 산화물에 있어서, r 이 0.7을 초과할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물 중 C2/m 상의 산화물인 Li_2MnO_3 의 비율이 과도하게 많아지고, 이에 따라 결국 양극 활물질의 비가역 용량 및 저항이 커지게 됨에 따라 방전용량이 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.

[131] 본원에 정의된 상기 리튬 망간계 산화물은 코어로부터 셸을 향해 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 존재한다. 이 때, 상기 셸에 해당하는 영역에서 상대적으로 용출 가능성이 적은 전이 금속의 함량이 다른 전이 금속보다 높도록 함으로써 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화할 수 있다.

[132] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 형성함으로써, 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에서의 리튬 이온의 charge-transfer 및/또는 확산성(즉, 표면 kinetic)을 향상시킬 수 있다.

[133] 임의의 입자의 셸(또는 표면부)과 코어(또는 중심부)에 존재하는 전이 금속의 농도가 상이할 경우, 상기 입자는 코어-셸 입자로서 지칭될 수 있다. 즉, 상기 리튬 망간계 산화물은 코어-셸 입자로서, 상기 코어와 상기 셸 내 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 전체 금속 원소의 평균 조성이 서로 상이할 수 있다. 이에 따라, 상기 코어 내 C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상의 비율은 상기 셸 내 C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상의 비율이 서로 상이할 수 있다.

[134] 상기 셸은 상기 코어의 표면 중 적어도 일부를 점유할 수 있다. 즉, 상기 셸은 상기 코어의 표면에 부분적으로 존재하거나, 상기 코어의 표면을 전체적으로 점유할 수도 있다.

- [135] 본원에서 상기 리튬 망간계 산화물 중 전체 금속 원소의 몰 수를 M^1 이라 하고, 니켈의 몰 수를 M^2 라 정의할 때, 상기 리튬 망간계 산화물의 코어 내 전체 금속 원소의 평균 조성으로부터 계산된 M^2/M^1 과 상기 리튬 망간계 산화물의 셸 내 전체 금속 원소의 평균 조성으로부터 계산된 M^2/M^1 은 서로 상이할 수 있다.
- [136] Mn이 과량으로 포함된 리튬 과잉형 리튬 망간계 산화물의 경우, 리튬-코발트 산화물 또는 상대적으로 Ni이 과량으로 포함된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물보다 전기 전도도가 낮다는 것은 잘 알려져 있다. 또한, 3원계 리튬 복합 산화물도 Mn의 함량이 많아질수록 전기 전도도가 낮아지는 문제가 있다.
- [137] 전술한 다양한 타입의 양극 활물질의 표면에서는 다양한 반응이 일어나는데, 양극 활물질 중 Mn의 함량이 많아질수록 표면에서의 리튬 이온의 charge-transfer 및/또는 diffusion이 방해되며, 이러한 현상을 표면 kinetic 또는 표면 내 반응 kinetic 저하로서 지칭할 수 있다.
- [138] 전술한 바와 같이, 본원에 정의된 리튬 망간계 산화물은 코어와 셸 사이에 전이 금속의 농도 구배를 형성함으로써 리튬 망간계 산화물의 표면 kinetic을 향상시킬 수 있다. 이러한 효과는 후술할 1차 입자, 2차 입자, 결정자 및/또는 단입자의 코어와 셸 내 전이 금속의 농도 차이 내지 코어와 셸 사이에 형성된 전이 금속의 농도 구배를 통해 달성될 수 있다.
- [139] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질 중 상기 리튬 망간계 산화물은 단일의 1차 입자 및 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 형태로서 존재하며, 상기 1차 입자는 상기 1차 입자의 중심부로부터 상기 1차 입자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자일 수 있다. 상기 2차 입자의 형태로서 존재하는 상기 리튬 망간계 산화물은 코어-셸 입자로서 존재하는 1차 입자들의 집합체일 수 있다.
- [140] 상기 1차 입자가 코어로부터 셸을 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자로서 존재 할 경우, 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자의 표면 kinetic을 향상시킬 수 있다.
- [141] 예를 들어, 상기 1차 입자는 코어로부터 셸을 향해 니켈 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 구배를 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 1차 입자는 코어로부터 셸을 향해 니켈의 농도가 증가하는 반면, 망간의 농도가 감소하는 농도 구배를 나타낼 수 있다.
- [142] 또한, 상기 1차 입자의 코어로부터 셸을 향해 전이 금속의 농도가 구배를 나타낼 경우, 상기 1차 입자의 코어와 셸 사이에 금속 원소의 농도의 급격한 변화를 줄일 수 있다. 상기 1차 입자 내 금속 원소의 농도의 급격한 변화를 방지함으로써, 상기 1차 입자의 결정 구조의 불안정성이 야기되는 것을 방지할 수 있다.
- [143] 전술한 코어-셸 입자로서 존재하는 상기 1차 입자 중 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역을 상기 1차 입자의 셸이라 할 때, 상기 셸의 평균 두께는 0.1nm 내

지 2 μ m, 바람직하게는 50nm 내지 1 μ m일 수 있다. 상기 1차 입자 중 상기 셀의 두께가 0.1nm 보다 얇을 경우, 상기 1차 입자의 표면 kinetic을 충분히 향상시키기 어려울 수 있다. 반면에, 상기 1차 입자 중 상기 셀의 두께가 2 μ m보다 두꺼울 경우, 상기 리튬 망간계 산화물의 장점 중 하나인 고전압 작동 환경 하에서의 고용량 발휘에 불리할 수 있다.

[144] 다른 실시예에 있어서, 상기 1차 입자는 적어도 하나의 결정자를 포함할 수 있다. 이 때, 상기 결정자는 전술한 코어-셀 형태로서, 상기 결정자의 중심부로부터 상기 결정자의 표면을 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타낼 수 있다.

[145] 예를 들어, 상기 결정자는 중심부로부터 표면부를 향해 니켈 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 구배를 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 결정자는 중심부로부터 표면부를 향해 니켈의 농도가 증가하는 반면, 망간의 농도가 감소하는 농도 구배를 나타낼 수 있다.

[146] 상기 1차 입자가 복수의 결정자를 포함할 경우, 상기 1차 입자를 구성하는 복수의 결정자는 전술한 코어-셀 형태를 가질 수 있다. 코어-셀 형태의 결정자는 상기 1차 입자의 결정 구조를 안정화시킴과 동시에 상기 리튬 망간계 산화물의 낮은 전기 전도도를 향상시키는데 기여할 수 있다.

[147] 전술한 코어-셀 형태로서 존재하는 상기 결정자 중 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역은 상기 결정자의 표면과 인접한 영역에 존재하며, 상기 결정자 중 상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역의 평균 두께는 0.1nm 내지 500nm 일 수 있다. 상기 결정자 중 상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역의 두께가 0.1nm 보다 얇을 경우, 상기 결정자 및 상기 결정자로 이루어진 상기 1차 입자의 표면 kinetic을 충분히 향상시키기 어려울 수 있다. 반면에, 상기 결정자 중 상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역의 두께가 500nm보다 두꺼울 경우, 상기 리튬 망간계 산화물의 장점 중 하나인 고전압 작동 환경 하에서의 고용량 발휘에 불리할 수 있다.

[148] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 2차 입자는 상기 2차 입자의 중심부로부터 상기 2차 입자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셀 입자일 수 있다.

[149] 예를 들어, 상기 2차 입자는 코어로부터 셀을 향해 니켈 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 구배를 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 2차 입자는 코어로부터 셀을 향해 니켈의 농도가 증가하는 반면, 망간의 농도가 감소하는 농도 구배를 나타낼 수 있다.

[150] 전술한 코어-셀 입자로서 존재하는 상기 2차 입자 중 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역을 상기 2차 입자의 셀이라 할 때, 상기 셀의 평균 두께는 0.1nm 내지 5 μ m, 바람직하게는 100nm 내지 2 μ m 일 수 있다. 상기 2차 입자 중 상기 셀의 두께가 0.1nm 보다 얇을 경우, 상기 2차 입자의 표면 kinetic을 충분히 향상시키기 어려울 수 있다. 반면에, 상기 2차 입자 중 상기 셀의 두께가 5 μ m보다 두꺼울 경

우, 상기 리튬 망간계 산화물의 장점 중 하나인 고전압 작동 환경 하에서의 고용량 발휘에 불리할 수 있다.

- [151] 전술한 1차 입자, 2차 입자 및/또는 결정자 내 존재하는 농도 구배는 입자 내 전이 금속의 의도하지 않은 방향으로 이동함에 따라 발생하는 상전이를 억제 및/또는 완화할 수 있다.
- [152] 또한, 만약 상기 셀에 해당하는 영역에서 상대적으로 용출 가능성이 적은 전이 금속의 함량이 다른 전이 금속보다 높도록 할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화할 수 있다. 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속이 용출되는 것을 억제 또는 완화함으로써, 표면에 용출된 전이 금속과 전해액이 반응하여 불순물이 형성되는 것을 방지할 수 있다.
- [153] 본원에 정의된 상기 코어-셸 입자의 표면, 즉 상기 셸의 표면을 상기 코어-셸 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하는 것이 가능한 배리어층으로 커버할 경우, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 보다 더 억제 또는 완화할 수 있다.
- [154] 상기 2차 입자가 코어-셸 입자로서 존재할 경우, 상기 배리어층은 상기 2차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버함으로써 상기 2차 입자로부터 전이 금속이 외부로 용출되는 것을 억제 또는 완화할 수 있다. 또한, 상기 배리어층은 상기 2차 입자의 표면을 커버함에 따라 상기 2차 입자 표면과 전해액 사이의 부반응을 방지할 수 있다.
- [155] 상기 배리어층이 상기 2차 입자의 표면 중 일부를 커버할 경우, 상기 배리어층은 아일랜드 형태로서 존재할 수 있다. 즉, 상기 배리어층이 상기 2차 입자의 표면 중 적어도 일부를 아일랜드 형태로 커버하더라도, 상기 배리어층이 커버한 영역을 통한 전이 금속의 용출이 억제 또는 완화될 수 있다. 따라서, 상기 배리어층이 상기 2차 입자의 표면에 존재한다는 것은 단순히 상기 2차 입자의 표면에 상기 리튬 망간계 산화물과 이종의 산화물이 분산된 상태로 존재하는 것과는 구별되어야 할 것이다.
- [156] 또한, 상기 2차 입자 내 인접한 1차 입자 사이에는 결정립계(grain boundary)가 정의되며, 상기 배리어층은 상기 결정립계를 따라 상기 2차 입자의 표면부로부터 상기 2차 입자의 중심부를 향해 확산된 상태로 존재할 수 있다. 상기 배리어층이 상기 2차 입자의 중심부를 향해 확산됨에 따라 상기 배리어층에 주로 포함된 원소는 상기 2차 입자의 표면부로부터 상기 2차 입자의 중심부를 향해 감소하는 농도 구배를 나타낼 수 있다.
- [157] 상기 배리어층이 상기 2차 입자의 표면부로부터 상기 2차 입자의 중심부를 향해 구배를 형성함에 따라 주로 상기 2차 입자의 표면부에서 전이 금속이 용출되는 것을 효과적으로 억제 또는 완화할 수 있다.
- [158] 상기 배리어층에 주로 포함된 원소 중 일부는 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자 내 도핑될 수 있다.

- [159] 상기 2차 입자의 표면을 커버하는 상기 배리어층의 평균 두께는 0.1nm 내지 1 μ m인 것이 바람직하다.
- [160] 상기 2차 입자를 커버하는 배리어층의 평균 두께가 0.1nm 보다 얇을 경우, 상기 2차 입자로부터 전이 금속이 용출되는 것을 충분히 억제하기 어려울 수 있다. 반면에, 상기 2차 입자를 커버하는 배리어층의 평균 두께가 1 μ m 보다 두꺼울 경우, 상기 2차 입자의 표면 kinetic이 저하되거나, 상기 2차 입자의 전기 전도도가 낮아질 우려가 있다.
- [161] 상기 1차 입자가 코어-셸 입자로서 존재할 경우, 상기 배리어층은 상기 1차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버함으로써, 상기 1차 입자로부터 전이 금속이 외부로 용출되는 것을 억제 또는 완화할 수 있다. 또한, 상기 배리어층은 상기 1차 입자의 표면을 커버함에 따라 상기 1차 입자 표면과 전해액 사이의 부반응을 방지할 수 있다. 이 때, 상기 배리어층은 상기 2차 입자의 표면부에 존재하는 상기 1차 입자의 표면을 커버함으로써, 상기 2차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버할 수 있다. 상기 배리어층이 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자의 표면 중 일부를 커버할 경우, 상기 배리어층은 아일랜드 형태로서 존재할 수 있다.
- [162] 상기 1차 입자의 표면을 커버하는 상기 배리어층의 평균 두께는 0.1nm 내지 1 μ m인 것이 바람직하다.
- [163] 상기 1차 입자를 커버하는 배리어층의 평균 두께가 0.1nm 보다 얇을 경우, 상기 1차 입자로부터 전이 금속이 용출되는 것을 충분히 억제하기 어려울 수 있다. 반면에, 상기 1차 입자를 커버하는 배리어층의 평균 두께가 1 μ m 보다 두꺼울 경우, 상기 1차 입자의 표면 kinetic이 저하되거나, 상기 2차 입자의 전기 전도도가 낮아질 우려가 있다.
- [164] 또한, 상기 1차 입자를 구성하는 결정자 내 전이 금속의 농도 구배가 존재할 경우, 상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역은 상기 결정자의 표면과 인접한 영역에 존재할 수 있다. 이 때, 상기 배리어층은 상기 1차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버할 수 있으며, 상기 배리어층의 평균 두께는 0.1nm 내지 1 μ m인 것이 바람직하다.
- [165] 일 실시예에 있어서, 상기 배리어층은 하기의 화학식 2로 표시되는 제1 산화물을 포함할 수 있다.
- [166] [화학식 2]
- [167] $\text{Li}_c\text{B}_d\text{M}_3\text{O}_f$
- [168] 여기서, M3은 Ni, Mn, Co, Al, Nb, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, $0 \leq c \leq 8$, $0 < d \leq 8$, $0 \leq e \leq 8$, $2 \leq f \leq 13$ 이다.
- [169] 상기 화학식 2로 표시되는 제1 산화물이 borate계 화합물 또는 LBO (lithium borate)계 화합물인 경우, 상기 제1 산화물의 비제한적인 예로는 B_2O_3 , $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, Li_3BO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ 등이 있다. 또한, 상기 제1 산화물은 전술한

borate계 화합물 또는 lithium borate계 화합물에 이종의 원소인 M3가 선택적으로 도핑된 조성을 가질 수 있다.

- [170] 이 때, 상기 배리어층에 포함된 상기 제1 산화물의 확산 및/또는 도핑 등에 의해 상기 배리어층으로부터 상기 리튬 망간계 산화물의 코어를 향해 B 및 M3로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 감소하는 구배가 형성될 수 있다.
- [171] 이와 같은 농도 구배는 상기 1차 입자 내 및 상기 1차 입자간 리튬 이온이 이동하는 경로로서 역할을 하며, 이에 따라 상기 1차 입자를 매개로 한 리튬 이온의 수송/확산 효율이 향상될 수 있다.
- [172] 다른 실시예에 있어서, 상기 배리어층은 하기의 화학식 3으로 표시되는 제2 산화물을 더 포함할 수 있다.
- [173] [화학식 3]
- [174] $\text{Li}_g\text{M}_4\text{hO}_i$
- [175] 여기서, M4는 Ni, Mn, Co, Al, Nb, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, $0 \leq g \leq 8$, $0 \leq h \leq 8$, $2 \leq i \leq 13$ 이며, g와 h가 동시에 0인 경우를 제외한다.
- [176] 상기 화학식 3으로 표시되는 상기 제2 산화물의 비제한적인 예로는 $\text{Li}_g\text{Zr}_h\text{O}_i$, $\text{Li}_g\text{Ti}_h\text{O}_i$, $\text{Li}_g\text{Ni}_h\text{O}_i$, $\text{Li}_g\text{Nb}_h\text{O}_i$, $\text{Li}_g\text{Co}_h\text{O}_i$, $\text{Li}_g\text{Si}_h\text{O}_i$, $\text{Li}_g\text{Al}_h\text{O}_i$, Co_hO_i , Mn_hO_i , Al_hO_i , Si_hO_i , Zr_hO_i , Ti_hO_i 등이 있다.
- [177] 이 때, 상기 배리어층에 포함된 상기 제2 산화물의 확산 및/또는 도핑 등에 의해 상기 배리어층으로부터 상기 리튬 망간계 산화물의 코어를 향해 M4의 농도가 감소하는 구배가 형성될 수 있다.
- [178] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 배리어층은 하기의 화학식 4로 표시되는 제3 산화물을 포함할 수 있다.
- [179] [화학식 4]
- [180] $\text{Li}_j\text{M}_5\text{k}(\text{P}_1\text{O}_m)_n$
- [181] 여기서, M5는 Ni, Mn, Co, Al, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, $0 \leq j \leq 10$, $0 \leq k \leq 8$, $0 < l \leq 4$, $0 < m \leq 10$, $0 < n \leq 13$ 이며, j와 k가 동시에 0인 경우를 제외한다.
- [182] 상기 화학식 4로 표시되는 상기 제3 산화물의 비제한적인 예로는 $\text{Li}_j(\text{P}_1\text{O}_m)_n$, $\text{Li}_j\text{Al}_k(\text{P}_1\text{O}_m)_n$, $\text{Al}_k(\text{P}_1\text{O}_m)_n$, $(\text{P}_1\text{O}_m)_n$, $\text{Li}_j\text{Mn}_k(\text{P}_1\text{O}_m)_n$, $\text{Mn}_k(\text{P}_1\text{O}_m)_n$, $\text{Li}_j\text{Ni}_k(\text{P}_1\text{O}_m)_n$, $\text{Ni}_k(\text{P}_1\text{O}_m)_n$ 등이 있다.
- [183] 이 때, 상기 배리어층에 포함된 상기 제3 산화물의 확산 및/또는 도핑 등에 의해 상기 배리어층으로부터 상기 리튬 망간계 산화물의 코어를 향해 M5 및 P로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 감소하는 구배가 형성될 수 있다.
- [184] OLO를 사용한 리튬 이차전지의 사이클링시 충/방전용량의 감소 또는 전압 강하(voltage decay)는 리튬 망간계 산화물 중 전이 금속의 이동에 따른 상전이에 의

해 유발되는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, 층상 결정 구조의 리튬 망간계 산화물 중 전이 금속이 의도하지 않은 방향으로 이동하여 상전이가 유도될 경우, 리튬 망간계 산화물 내 전체적 및/또는 부분적으로 스핀넬 또는 이와 유사한 결정 구조가 발생할 수 있다.

- [185] 그러나, 상기 리튬 망간계 산화물 중 전이 금속의 이동에 따른 상전이에 의해 형성되는 스핀넬 상과 달리, 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 배리어층을 형성함과 동시에 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자의 표면에 스핀넬 상을 형성할 경우, 이러한 스핀넬 상은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 안정화에 기여할 뿐만 아니라, 상기 리튬 망간계 산화물 내 리튬 이온이 확산되는 2차원 및/또는 3차원적 경로로서 역할을 할 수 있다.
- [186] 이에 따라, 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제하기 위해 존재하는 상기 배리어층을 형성함에 따라 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 스핀넬 상의 화합물이 존재하도록 함으로써 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자의 표면을 상기 배리어층으로 커버하더라도 상기 리튬 망간계 산화물이 적정 수준의 전기 전도도를 발휘하도록 할 수 있다.
- [187] 또한, 필요에 따라, 상기 배리어층은 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 효과적으로 억제 또는 완화함과 동시에 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 kinetic을 향상시키기 위해 제1 산화물 내지 제3 산화물로부터 선택되는 적어도 2 이상의 산화물을 포함할 수 있다.
- [188] 한편, 일반적으로, 상대적으로 Ni이 과량으로 포함된 니켈-코발트-망간(NCM) 또는 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 조성의 3원계 리튬 복합 산화물은 약 700°C부터 급격한 열중량 손실이 발생하는 반면에, 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물은 약 900°C까지 열중량 손실이 발생하지 않는 것으로 알려져 있다. 이에 따라, 별도로 표면 개질되지 않은 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 분석시 400°C 내지 700°C 범위에서의 열중량 손실은 발생하지 않는다.
- [189] 한편, 본원에 정의된 바에 따라 상기 1차 입자 및/또는 상기 2차 입자의 표면 중 적어도 일부를 상기 배리어층으로 커버한 상기 리튬 망간계 산화물은 약 500°C 부근부터 열중량 손실이 발생하기 시작하고, 700°C에서 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 손실을 확인할 수 있다.
- [190] 이 때, 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 분석으로부터 확인되는 열중량 손실은 상기 배리어층을 구성하는 성분에 의해 야기되는 것일 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 상기 배리어층의 함량이 증가할수록 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 분석으로부터 확인되는 열중량 손실이 증가할 수 있다.
- [191] 상기 리튬 망간계 산화물을 불활성 가스 분위기 하에서 열처리함에 따라 발생하는 열중량 손실을 분석할 경우, 400°C에서 상기 리튬 망간계 산화물의 중량 손실률(x)과 700°C에서 상기 리튬 망간계 산화물의 중량 손실률(y)의 차이(y-x)는 0.03wt% 이상인 것이 바람직하며, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의

용출을 효과적으로 억제 또는 완화하는 차원에서 0.10wt% 이상인 것이 보다 바람직하다.

- [192] 상기 중량 손실률의 차이(y-x)가 0.03wt% 미만으로 나타난다는 것은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하기 위한 배리어층이 불충분하게 형성된 것을 의미한다.
- [193] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 전체 금속 원소를 기준으로 계산된 상기 배리어층의 주요 구성 원소의 함량은 0.1mol% 초과 5mol% 미만인 것이 바람직하다. 여기서, 상기 배리어층에 상기 제1 산화물이 존재하는 경우, 상기 배리어층의 주요 구성 원소는 보론(B) 및 M3이며, 상기 배리어층에 상기 제2 산화물이 존재하는 경우, 상기 배리어층의 주요 구성 원소는 M4이며, 상기 배리어층에 상기 제3 산화물이 존재하는 경우, 상기 배리어층의 주요 구성 원소는 M5이다. 또한, 상기 배리어층에 상기 제1 산화물 내지 상기 제3 산화물의 임의의 조합이 존재하는 경우, 상기 배리어층의 주요 구성 원소는 보론(B), M3, M4 및 M5로부터 선택된다.
- [194] 상기 배리어층의 주요 구성 원소의 함량이 0.1mol% 보다 작다는 것은 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하기 위한 배리어층이 불충분하게 형성된 것을 의미한다. 이에 따라, 상기 리튬 망간계 산화물로부터 용출된 전이 금속에 의해 양극 및/또는 음극에 불순물이 침착됨에 따라 리튬 이차전지의 수명 열화가 가속화되는 것을 효과적으로 방지하기 어렵다.
- [195] 반면에, 상기 배리어층의 주요 구성 원소의 함량이 5mol% 이상일 경우, 오히려 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 kinetic을 저하시킬 수 있으며, 이에 따라 상기 배리어층의 주요 구성 원소가 적정 함량으로 존재하는 경우보다 전기화학적 특성이 저하될 수 있다.
- [196] 또한, 상기 리튬 망간계 산화물의 표면 kinetic을 저하시키지 않는 범위 내에서 상기 리튬 망간계 산화물의 표면으로부터 전이 금속의 용출을 효과적으로 억제 또는 완화하기 위해, 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 리튬을 제외한 전체 금속 원소를 기준으로 계산된 상기 배리어층의 주요 구성 원소의 함량은 $1 \pm 0.1 \text{ mol\%}$ 이상 $3 \pm 0.1 \text{ mol\%}$ 이하(구체적으로, 0.9mol% 내지 3.1mol%, 보다 구체적으로, 0.98mol% 내지 3.04mol%)인 것이 보다 바람직하다.
- [197]
- [198] 리튬 이차전지
- [199] 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 망간계 산화물을 포함할 수 있다.
- [200] 따라서, 리튬 망간계 산화물에 대한 구체적인 설명을 생략하고, 이하에서는 나머지 전술되지 아니한 구성에 대해서만 설명하기로 한다. 또한, 이하에서는 편의상 상술한 리튬 망간계 산화물을 양극 활물질이라 지칭하기로 한다.

- [201] 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 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [202] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질과 함께 도전제 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함하는 양극 슬러리 조성물을 상기 양극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [203] 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.
- [204] 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.
- [205] 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.
- [206] 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.

- [207] 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.
- [208] 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.
- [209] 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.
- [210] 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.
- [211] 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.
- [212] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [213] 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.
- [214] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질과 함께 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 포함하는 음극 슬러리 조성물을 상기 음극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다.
- [215] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션/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 복합체과 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.

- [216] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 80 내지 99 wt%로 포함될 수 있다.
- [217] 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, 재생셀룰로오즈, 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.
- [218] 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.
- [219] 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.
- [220] 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.

[221] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 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.

[222] 또한, 본원에서 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.

[223] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[224] 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), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 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 충/방전 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.
- [225] 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.
- [226] 본원에서 사용되는 전해질이 고체 전해질인 경우, 예를 들어, 황화물계 고체 전해질, 산화물계 고체 전해질, 질화물계 고체 전해질, 할로젠화물계 고체 전해질 등과 같은 고체 무기 전해질이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 황화물계 고체 전해질이 사용될 수 있다.
- [227] 황화물계 고체 전해질의 재료로는 Li, X 원소(여기서, X는 P, As, Sb, Si, Ge, Sn, B, Al, Ga 및 In로부터 선택되는 적어도 하나이다) 및 S를 함유하는 고체 전해질이 사용될 수 있다. 상기 황화물계 고체 전해질 재료의 예로는 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S-S-LiX}$ (여기서, X는 I 또는 Cl과 같은 할로젠 원소이다), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O}$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}_2\text{O-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiBr}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiCl}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$, $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-ZmSn}$ (여기서, m, n은 정수이며, Z는 Ge, Zn 또는 Ga이다), $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$, $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_p\text{MO}_q$ (여기서, p, q는 정수이며, M은 P, Si, Ge, B, Al, Ga 또는 In이다) 등이 있다.
- [228] 고체 전해질, 바람직하게는 황화물계 고체 전해질은 비정질이거나, 결정질일 수 있으며, 비정질과 결정질이 혼합된 상태일 수도 있다.
- [229] 산화물계 고체 전해질의 재료로는 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7-3x}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$, Li_3PO_4 , $\text{Li}_{3+x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ (LiPON), $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$ (LISICON) 등이 있다.
- [230] 전술한 고체 전해질은 양극과 음극 사이에 별도의 층(고체 전해질층)으로서 배치될 수 있다. 또한, 상기 고체 전해질은 상기 고체 전해질층과 독립적으로 상기 양극의 양극 활물질층 내 일부 포함되거나, 상기 고체 전해질은 상기 고체 전해질층과 독립적으로 상기 음극의 음극 활물질층 내 일부 포함될 수 있다.
- [231] 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, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유헤, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있

다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 wt%로 포함될 수 있다.

[232] 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.

[233] 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.

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

[235] 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.

[236]

[237] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범주위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는다 할 것이다.

[238]

[239] 제조예 1. 양극 활물질의 제조

[240] 실시예 1

[241] (a) 전구체 제조

[242] 반응기 내로 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 40:60의 몰 비로 혼합된 수용액, NaOH 및 NH_4OH 를 투입하면서 교반하였다. 반응기 내 온도는 45°C 로 유지하였으며, 반응기 내로 N_2 가스를 투입하면서 전구체 합성 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수하여 평균 입경이 $3.5\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 전구체를 수득하였다.

[243]

[244] (b) 전구체 코팅

[245] 단계 (a)에서 수득한 전구체가 교반되고 있는 반응기에 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액, NaOH 및 NH_4OH 를 투입하였다. 이 때, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 5mol%가 되도록 칭량한 후 투입하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수한 다음 150°C 에서 14시간 동안 건조하여 코팅된 전구체를 수득하였다.

[246]

[247] (c) 제1 열처리

[248] O₂ 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 550°C를 유지하며 단계 (b)에서 수득한 전구체를 5시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 산화물 상태의 전구체를 수득하였다.

[249]

[250] (d) 제2 열처리

[251] 단계 (c)에서 수득한 산화물 상태의 전구체와 리튬 원료 물질인 LiOH (Li/(Li 제외 metal) mol ratio = 1.25)를 혼합하여 혼합물을 준비하였다.

[252] 이어서, O₂ 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 900°C를 유지하며, 상기 혼합물을 8시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 수득하였다.

[253] 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 TEM/EDS 분석 결과, 상기 단계 (b)에서 Ni를 이용한 전구체 코팅을 수반함에 따라 중심부로부터 표면부를 향해 Ni의 농도가 증가하고, Mn의 농도가 감소하는 형태의 구배가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[254]

[255] (e) 제3 열처리(배리어층 형성)

[256] 단계 (d)에서 수득한 상기 리튬 망간계 산화물과 상기 리튬 망간계 산화물의 리튬을 제외한 금속 원소 기준 보론의 함량이 1.0mol%로 칭량된 H₃BO₃를 혼합한 후 소성로에서 O₂ 분위기를 유지하며 400°C까지 분당 4.4°C로 승온하여 8시간 동안 열처리하고, 분급 및 해쇄하여 표면에 B 함유 화합물을 포함하는 배리어층이 형성된 최종품(평균 입경 3.5μm)을 수득하였다.

[257]

[258] 실시예 2

[259] 상기 단계 (e)에서 2.0mol%로 칭량된 H₃BO₃를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[260]

[261] 실시예 3

[262] 상기 단계 (e)에서 3.0mol%로 칭량된 H₃BO₃를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[263]

[264] 실시예 4

[265] 상기 단계 (e)에서 2.0mol%로 칭량된 H₃BO₃를 사용하고, 최종 도달 온도를 300°C로 하여 제3 열처리를 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[266]

[267] 실시예 5

[268] (e) 습식 전처리

- [269] 실시예 1의 단계 (d)에서 수득한 상기 리튬 망간계 산화물과 상기 리튬 망간계 산화물의 리튬을 제외한 금속 원소 기준 Si의 함량이 1.0mol%로 칭량된 SiO_2 를 교반 중인 증류수에 투입한 후 40°C에서 12시간 동안 교반하여 SiO_2 가 표면에 분포된 리튬 망간계 산화물을 수득하였다.
- [270]
- [271] (f) 제3 열처리(배리어층 형성)
- [272] 단계 (e)에서 수득한 상기 리튬 망간계 산화물을 소성로에서 O_2 분위기를 유지하며 400°C까지 분당 4.4°C로 승온하여 8시간 동안 열처리하고, 분급 및 해쇄하여 표면에 Si 함유 화합물을 포함하는 배리어층이 형성된 최종품(평균 입경 3.5 μm)을 수득하였다.
- [273]
- [274] 실시예 6
- [275] (e) 습식 전처리
- [276] 실시예 1의 단계 (d)에서 수득한 상기 리튬 망간계 산화물과 상기 리튬 망간계 산화물의 리튬을 제외한 금속 원소 기준 P의 함량이 3.0mol%로 칭량된 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 교반 중인 증류수에 투입한 후 40°C에서 12시간 동안 교반하여 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 가 표면에 분포된 리튬 망간계 산화물을 수득하였다.
- [277]
- [278] (f) 제3 열처리(배리어층 형성)
- [279] 단계 (e)에서 수득한 상기 리튬 망간계 산화물을 소성로에서 O_2 분위기를 유지하며 400°C까지 분당 4.4°C로 승온하여 8시간 동안 열처리하고, 분급 및 해쇄하여 표면에 P 함유 화합물을 포함하는 배리어층이 형성된 최종품(평균 입경 3.5 μm)을 수득하였다.
- [280]
- [281] 비교예 1
- [282] (a) 전구체 제조
- [283] 반응기 내로 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 40:60의 몰 비로 혼합된 수용액, 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 평균 입경이 3.5 μm 인 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 전구체를 수득하였다.
- [284]
- [285] (b) 제1 열처리
- [286] O_2 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 550°C를 유지하며 단계 (a)에서 수득한 전구체를 5시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 산화물 상태의 전구체를 수득하였다.
- [287]

[288] (c) 제2 열처리

[289] 단계 (b)에서 수득한 산화물 상태의 전구체와 리튬 원료 물질인 LiOH (Li/(Li 제 외 metal) mol ratio = 1.25)를 혼합하여 혼합물을 준비하였다.

[290] 이어서, O₂ 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 900°C를 유지하며, 상기 혼합물을 8시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling), 분급 및 해쇄하여 최종품인 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물(평균 입경 3.5μm)을 수득하였다.

[291] 실시예 1에 따른 리튬 망간계 산화물과 달리, 비교예 1에 따른 리튬 망간계 산화물은 Ni을 이용한 전구체 코팅을 수반하지 않음에 따라 입자 내 전이 금속의 구배가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[292]

[293] 비교예 2

[294] (a) 전구체 제조

[295] 반응기 내로 NiSO₄·6H₂O 및 MnSO₄·H₂O가 40:60의 몰 비로 혼합된 수용액, NaOH 및 NH₄OH를 투입하면서 교반하였다. 반응기 내 온도는 45°C로 유지하였으며, 반응기 내로 N₂ 가스를 투입하면서 전구체 합성 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수하여 평균 입경이 3.5μm인 Ni_{0.4}Mn_{0.6}(OH)₂ 전구체를 수득하였다.

[296]

[297] (b) 제1 열처리

[298] O₂ 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 550°C를 유지하며 단계 (a)에서 수득한 전구체를 5시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 산화물 상태의 전구체를 수득하였다.

[299]

[300] (c) 제2 열처리

[301] 단계 (b)에서 수득한 산화물 상태의 전구체와 리튬 원료 물질인 LiOH (Li/(Li 제 외 metal) mol ratio = 1.25)를 혼합하여 혼합물을 준비하였다.

[302] 이어서, O₂ 분위기의 소성로를 2°C/min의 속도로 승온한 다음 900°C를 유지하며, 상기 혼합물을 8시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물을 수득하였다.

[303]

[304] (d) 제3 열처리(배리어층 형성)

[305] 단계 (c)에서 수득한 상기 리튬 망간계 산화물과 상기 리튬 망간계 산화물의 리튬을 제외한 금속 원소 기준 보론의 함량이 2.0mol%로 칭량된 H₃BO₃를 혼합한 후 소성로에서 O₂ 분위기를 유지하며 400°C까지 분당 4.4°C로 승온하여 8시간 동안 열처리하고, 분급 및 해쇄하여 최종품(평균 입경 3.5μm)을 수득하였다.

[306] 실시예 1에 따른 리튬 망간계 산화물과 달리, 비교예 2에 따른 리튬 망간계 산화물은 Ni를 이용한 전구체 코팅을 수반하지 않음에 따라 입자 내 전이 금속의 구배가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[307]

[308] 비교예 3

[309] (a) 전구체 제조

[310] 반응기 내로 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 40:60의 몰 비로 혼합된 수용액, NaOH 및 NH_4OH 를 투입하면서 교반하였다. 반응기 내 온도는 45°C 로 유지하였으며, 반응기 내로 N_2 가스를 투입하면서 전구체 합성 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수하여 평균 입경이 $3.5\mu\text{m}$ 인 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 전구체를 수득하였다.

[311]

[312] (b) 전구체 코팅

[313] 단계 (a)에서 수득한 전구체가 교반되고 있는 반응기에 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액, NaOH 및 NH_4OH 를 투입하였다. 이 때, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 5mol%가 되도록 칭량한 후 투입하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수한 다음 150°C 에서 14시간 동안 건조하여 코팅된 전구체를 수득하였다.

[314]

[315] (c) 제1 열처리

[316] O_2 분위기의 소성로를 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온한 다음 550°C 를 유지하며 단계 (b)에서 수득한 전구체를 5시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 산화물 상태의 전구체를 수득하였다.

[317]

[318] (d) 제2 열처리

[319] 단계 (c)에서 수득한 산화물 상태의 전구체와 리튬 원료 물질인 LiOH (Li/(Li 제 외 metal) mol ratio = 1.25)를 혼합하여 혼합물을 준비하였다.

[320] 이어서, O_2 분위기의 소성로를 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온한 다음 900°C 를 유지하며, 상기 혼합물을 8시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling), 분급 및 해쇄하여 최종적품인 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물(평균 입경 $3.5\mu\text{m}$)을 수득하였다.

[321] 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 TEM/EDS 분석 결과, 상기 단계 (b)에서 Ni를 이용한 전구체 코팅을 수반함에 따라 중심부로부터 표면부를 향해 Ni의 농도가 증가하고, Mn의 농도가 감소하는 형태의 구배가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[322]

[323] 비교예 4

[324] (a) 전구체 제조

[325] 반응기 내로 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 가 40:60의 몰 비로 혼합된 수용액, NaOH 및 NH_4OH 를 투입하면서 교반하였다. 반응기 내 온도는 45°C 로 유지하였

으며, 반응기 내로 N_2 가스를 투입하면서 전구체 합성 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수하여 평균 입경이 $3.5\mu m$ 인 $Ni_{0.4}Mn_{0.6}(OH)_2$ 전구체를 수득하였다.

[326]

[327] (b) 전구체 코팅

[328] 단계 (a)에서 수득한 전구체가 교반되고 있는 반응기에 $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 수용액, $NaOH$ 및 NH_4OH 를 투입하였다. 이 때, $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 는 5mol%가 되도록 칭량한 후 투입하였다. 반응 완료 후 세척 및 탈수한 다음 $150^\circ C$ 에서 14시간 동안 건조하여 코팅된 전구체를 수득하였다.

[329]

[330] (c) 제1 열처리

[331] O_2 분위기의 소성로를 $2^\circ C/min$ 의 속도로 승온한 다음 $550^\circ C$ 를 유지하며 단계 (b)에서 수득한 전구체를 5시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling)하여 산화물 상태의 전구체를 수득하였다.

[332]

[333] (d) 제2 열처리

[334] 단계 (c)에서 수득한 산화물 상태의 전구체, 리튬 원료 물질인 $LiOH$ ($Li/(Li \text{ 제외 metal}) \text{ mol ratio} = 1.25$) 및 상기 전구체 중 리튬을 제외한 금속 원소 기준 W의 함량이 1.0mol%로 칭량된 WO_3 를 혼합하여 혼합물을 준비하였다.

[335] 이어서, O_2 분위기의 소성로를 $2^\circ C/min$ 의 속도로 승온한 다음 $900^\circ C$ 를 유지하며, 상기 혼합물을 8시간 동안 열처리한 후 노냉(furnace cooling), 분급 및 해쇄하여 최종품인 리튬 과잉의 리튬 망간계 산화물(평균 입경 $3.5\mu m$)을 수득하였다.

[336] 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 TEM/EDS 분석 결과, 상기 단계 (b)에서 Ni 을 이용한 전구체 코팅을 수반함에 따라 중심부로부터 표면부를 향해 Ni 의 농도가 증가하고, Mn 의 농도가 감소하는 형태의 구배가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

[337]

[338] 참고예 1

[339] 상기 단계 (e)에서 2.0mol%로 칭량된 H_3BO_3 를 사용하고, 최종 도달 온도를 $500^\circ C$ 로 하여 제3 열처리를 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[340]

[341] 참고예 2

[342] 상기 단계 (e)에서 2.0mol%로 칭량된 H_3BO_3 를 사용하고, 최종 도달 온도를 $600^\circ C$ 로 하여 제3 열처리를 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[343]

[344] 참고예 3

[345] 상기 단계 (e)에서 2.0mol%로 칭량된 H_3BO_3 를 사용하고, 최종 도달 온도를 700°C로 하여 제3 열처리를 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[346]

[347] 참고예 4

[348] 상기 단계 (e)에서 0.1mol%로 칭량된 H_3BO_3 를 사용하고, 최종 도달 온도를 300°C로 하여 제3 열처리를 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[349]

[350] 참고예 5

[351] 상기 단계 (e)에서 5.0mol%로 칭량된 H_3BO_3 를 사용하고, 최종 도달 온도를 300°C로 하여 제3 열처리를 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 양극 활물질을 제조하였다.

[352]

[353] 리튬 망간계 산화물의 조성

[354] 제조예 1에 따라 제조된 양극 활물질에 포함된 리튬 망간계 산화물의 조성(각 원소별 몰비)은 ICP에 의해 측정되었으며, 그 결과는 하기의 표 1과 같다.

[355]

[356] [표1]

구분	Li/Me Molar ratio	단위(mol%)						
		Ni	Co	Mn	B	Si	P	W
실시예 1	1.24	42.57	-	56.42	1.01	-	-	-
실시예 2	1.23	42.31	-	55.64	2.05	-	-	-
실시예 3	1.23	41.84	-	55.24	2.92	-	-	-
실시예 4	1.22	42.13	-	55.84	2.03	-	-	-
실시예 5	1.25	42.58	-	56.44	-	0.98	-	-
실시예 6	1.23	41.60	-	55.38	-	-	3.02	-
비교예 1	1.25	40.12	-	59.88	-	-	-	-
비교예 2	1.26	39.29	-	58.70	2.01	-	-	-
비교예 3	1.25	43.40	-	56.60	-	-	-	-
비교예 4	1.25	42.84	-	56.09	-	-	-	1.07
참고예 1	1.24	42.11	-	55.83	2.06	-	-	-
참고예 2	1.25	42.14	-	55.87	1.99	-	-	-

참고예 3	1.24	42.04	-	55.95	2.01	-	-	-
참고예 4	1.26	42.96	-	56.94	0.1	-	-	-
참고예 5	1.24	40.93	-	54.04	5.03	-	-	-

[357] *Li/Metal molar ratio는 상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬 이외의 전체 원소에 대한 리튬의 몰 비를 나타낸 것이다.

[358] *원소 함량(mol%)은 상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬 이외의 전체 원소를 기준으로 계산된 것이다.

[359]

[360] 제조예 2. 리튬 이차전지(하프-셀)의 제조

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

[362] 상기 양극에 대하여 리튬 호일을 상대 전극(counter electrode)으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(Celgard 2300, 두께: 25 μ m)을 분리막으로 하고, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트가 2:4:4의 부피비로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1.15M 농도로 존재하는 전해액을 사용하여 하프-셀을 제조하였다.

[363]

[364] 제조예 3. 리튬 이차전지(풀-셀)의 제조

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

[366] 상기 양극에 대하여 그라파이트 전극을 상대 전극(counter electrode)으로 하며, 다공성 폴리에틸렌막(Celgard 2300, 두께: 25 μ m)을 분리막으로 하고, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트가 2:4:4의 부피비로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1.15M 농도로 존재하는 전해액을 사용하여 풀-셀을 제조하였다.

[367]

[368] 실험예 1. 양극 활물질의 XPS 분석

[369] 제조예 1에 따라 제조된 각각의 양극 활물질로부터 선별된 리튬 망간계 산화물에 대한 XPS 분석을 수행하여 상기 리튬 망간계 산화물에 포함된 타겟 원소의 함량을 측정하였다.

[370] 구체적으로, XPS depth profile 분석 방법(Ion energy 2000eV, spot size 200 μ m)으로 상기 리튬 망간계 산화물의 표면에 대한 에칭 시간을 늘려가면서 상기 리튬 망간계 산화물(2차 입자)의 표면부로부터 상기 리튬 망간계 산화물(2차 입자)를 향해 타겟 원소의 함량의 변화를 측정하였다.

[371] 상기 XPS 분석 결과는 하기의 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[372] [표2]

구분	타겟 원소	표면부타겟 원소 함량(at%)	100초 에칭 후타겟 원소 함량(at%)	200초 에칭 후타겟 원소 함량(at%)	400초 에칭 후타겟 원소 함량(at%)
실시예 1	B	28	6	0	0
실시예 2	B	42	9	7	0
실시예 5	Si	20	7	0	0
실시예 6	P	62	25	10	4
비교예 2	B	40	11	7	0
비교예 4	W	5	4.7	2.3	0.7

[373] *타겟 원소 함량(at%)은 상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬을 제외한 전체 원소를 기준으로 계산된 것이다.

[374]

[375] 상기 표 2의 결과를 참조하면, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5 및 실시예 6에 따른 리튬 망간계 산화물(2차 입자)의 표면부에 존재하는 타겟 원소의 함량이 20at% 이상인 것을 확인할 수 있다. 상기 리튬 망간계 산화물(2차 입자)의 표면부에 제3 열처리시 사용한 원료 물질 유래 타겟 원소의 함량이 20at% 이상인 것은 상기 리튬 망간계 산화물(2차 입자)의 표면부에 배리어층이 형성되었기 때문인 것으로 예상된다.

[376] 반면에, 비교예 4의 경우, 에칭 시간이 늘어남에 따라 측정된 타겟 원소의 함량이 감소하기는 하나, 상기 리튬 망간계 산화물(2차 입자)의 표면부에 존재하는 타겟 원소의 함량이 실시예 1, 실시예 2, 실시예 5 및 실시예 6에 따른 리튬 망간계 산화물보다 과도하게 적은 것을 확인할 수 있다.

[377] 상기 결과는 제2 열처리 단계에서 사용된 원료 물질 유래 타겟 원소는 상기 리튬 망간계 산화물(2차 입자)의 표면부에 배리어층으로서 존재하는 대신 대부분 상기 리튬 망간계 산화물(특히, 1차 입자) 내로 도핑되었기 때문이다. 또한, 에칭 시간이 늘어남에 따라 타겟 원소의 함량이 감소하는 것 역시 상기 리튬 망간계 산화물의 표면부로부터 중심부를 향해 타겟 원소가 도핑 및 확산되었기 때문인 것으로 예상된다.

[378] 따라서, 비교예 4에 따른 리튬 망간계 산화물(2차 입자)의 표면부에는 실질적으로 배리어층으로서 역할을 할 수 있는 물리적 배리어가 존재하지 않는 것으로 확인할 수 있다.

[379] [표3]

구분	타겟 원소	표면부타겟 원소 함량(at%)	100초 에칭 후타겟 원소 함량(at%)	200초 에칭 후타겟 원소 함량(at%)	400초 에칭 후타겟 원소 함량(at%)
----	-------	---------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

실시예 1	Ni	48	46	40	37
	Mn	52	54	60	62

[380] *타겟 원소 함량은 상기 리튬 망간계 산화물 중 리튬을 제외한 전체 원소 중 Ni 및 Mn의 함량의 합을 100으로 하여 계산된 것이다.

[381]

[382] 상기 표 3의 결과를 참조하면, 실시예 1에 따른 리튬 망간계 산화물 제조시 Ni를 이용한 전구체 코팅을 수반함에 따라 중심부로부터 표면부를 향해 Ni의 농도가 증가하고, Mn의 농도가 감소하는 형태의 구배가 형성된 것을 확인할 수 있다.

[383]

[384] 실험예 2. 양극 활물질의 열중량 손실 분석(TGA)

[385] 제조예 1에 따라 제조된 각각의 양극 활물질로부터 선별된 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 손실 분석을 수행하여 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 1차 입자 및/또는 2차 입자의 표면에 배리어층이 적정 수준으로 형성되었는지 여부를 확인하였다.

[386] TGA 분석은 하기의 조건으로 수행되었으며, TGA 분석 결과는 하기의 표 4에 나타내었다.

[387] 시료 : 리튬 망간계 산화물 65mg

[388] 측정 분위기 : Ar 가스(가스 유량 : 60ml/분)

[389] 측정 조건 : 30°C부터 900°C까지 10°C/분의 속도로 승온

[390] [표4]

구분	TGA 열중량 손실률(%)				y-x
	400°C(x)	500°C	600°C	700°C(y)	
실시예 1	99.97	99.99	99.90	99.83	0.14
실시예 2	99.97	99.98	99.84	99.69	0.28
실시예 6	99.89	99.86	99.80	99.31	0.59
비교예 3	99.97	99.99	100.01	100.01	-0.04

[391]

[392] 상기 표 4의 결과를 참조하면, 비교예 3에 따른 리튬 망간계 산화물은 오차 범위를 고려할 때 실질적으로 400°C 및 700°C에서 열중량 손실이 발생하지 않은 것을 확인할 수 있다. 즉, 약 900°C까지 열중량 손실이 발생하지 않는 일반적인 리튬 망간계 산화물의 열중량 분석 결과의 경향과 일치하는 것을 알 수 있다. 반면에, 실시예 1, 실시예 2 및 실시예 6에 따른 리튬 망간계 산화물은 약 500°C 내지 600°C부터 열중량 손실이 발생한 것을 확인할 수 있다. 또한, 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 상기 배리어층의 함량이 증가할수록 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 분석으로부터 확인되는 열중량 손실이 증가한 것을 확인할 수 있다.

[393]

[394] 실험예 3. 리튬 이차전지(하프-셀)의 전기화학적 특성 평가

[395] 제조예 2에서 제조된 리튬 이차전지(하프-셀)에 대하여 전기화학분석장치 (Toyo, Toscat-3100)를 이용하여 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 0.1C ~ 5.0C의 방전율을 적용한 충/방전 실험을 통해 초기 충전용량, 초기 방전용량, 초기 가역효율 및 율 특성(방전용량 비율; rate capability (C-rate))을 측정하였다.

[396] 상기 측정 결과는 하기의 표 5에 나타내었다.

[397] [표5]

구분	초기 충전용량(0.1C-rate)	초기 방전용량(0.1C-rate)	초기 효율	방전용량 비율(2C/0.1C)	방전용량 비율(5C/0.1C)
단위	mAh/g	mAh/g	%	%	%
실시예 1	251.1	225.2	89.7	81.7	71.7
실시예 2	250.2	226.6	90.6	83.0	72.8
실시예 3	247.2	225.5	91.3	81.2	70.0
실시예 4	248.7	226.1	90.9	81.0	70.5
실시예 5	250.2	225.5	90.1	79.9	69.4
실시예 6	226.9	224.3	98.9	80.5	69.9
비교예 1	252.1	214.1	84.9	71.6	58.2
비교예 2	253.4	221.4	87.4	74.8	60.6
비교예 3	249.1	219.4	88.1	78.2	68.0
비교예 4	247.5	219.2	88.6	82.3	69.9
참고예 1	239.2	218.4	91.3	78.7	66.1
참고예 2	234.6	212.0	90.4	74.8	60.9
참고예 3	192.2	172.1	89.5	55.7	30.5
참고예 4	246.6	221.2	89.7	78.3	67.6
참고예 5	242.0	220.5	91.1	79.0	66.4

[398]

[399] 상기 표 5의 하프-셀 평가 결과를 참고하면, 입자의 중심부로부터 표면부를 향해 전이 금속의 농도가 구배를 나타내지 않는 비교예 1 및 비교예 2의 경우, 입자 표면에 배리어층이 존재하는지 여부와 무관하게 실시예들에 따른 리튬 망간계 산화물을 양극 활물질로서 사용한 리튬 이차전지보다 방전용량의 비율이 낮은 것을 확인할 수 있다.

[400] 제3 열처리 온도가 높은 참고예 1 내지 참고예 3의 경우, 오히려 초기 방전용량 및 방전용량 비율과 같은 전기화학적 특성이 저하된 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 제3 열처리 온도가 과도하게 높아짐에 따라 입자 내 전이 금속의 농도 구배가 훼손되는 등 리튬 망간계 산화물에 손상이 발생하였기 때문인 것으로 예상된다.

[401] 한편, 참고예 4 및 참고예 5의 경우, 비교예 1 내지 비교예 4보다 전반적으로 양호한 전기화학적 특성을 나타내기는 하나, 배리어층을 형성하는 원료 물질이 과도하게 적거나 과도하게 많음에 따라 실시예들보다 용 특성의 개선 효과가 다소 부족한 것을 확인할 수 있다.

[402]

[403] 실험예 4. 리튬 이차전지(폴-셀)의 전기화학적 특성 평가

[404] 실시예 2, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 양극 활물질을 사용하여 제조예 3에서 제조된 리튬 이차전지(폴-셀)에 대하여 전기화학분석장치(Toyo, Toscat-3100)를 이용하여 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 0.2C/0.2C의 조건으로 6사이클 화성 과정을 완료한 후, 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 1C/1C의 조건으로 500회 충/방전을 실시하였다. 초기(1st 사이클) 방전용량, 초기 방전용량 대비 100th 사이클, 300th 사이클, 500th 사이클의 방전용량의 비율 (사이클 용량 유지율; capacity retention)을 측정하였다.

[405] 상기 측정 결과는 하기의 표 6에 나타내었다.

[406] [표6]

구분	초기 방전용량 (mAh/g)	사이클 용량 유지율(%)		
		100cycle	300cycle	500cycle
실시예 2	185.2	95.5	91.2	87.1
비교예 2	180.9	94.9	89.8	85.4
비교예 3	181.5	77.2	35.7	15.5
비교예 4	187.1	79.7	45.5	27.0

[407]

[408] 상기 표 6의 폴-셀 평가 결과를 참고하면, 입자의 중심부로부터 표면부를 향해 전이 금속의 농도가 구배를 나타내나, 입자 표면에 배리어층이 존재하지 않는 비교예 3 및 비교예 4의 경우, 사이클 용량 유지율이 급격히 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 상기 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속이 용출됨에 따라 음극에 저항 이상 현상이 발생하고, 이에 따라 리튬 이차전지의 수명 열화가 가속화되었기 때문인 것으로 예상된다.

[409] 한편, 입자의 중심부로부터 표면부를 향해 전이 금속의 농도가 구배를 나타내지는 않으나, 입자 표면에 배리어층이 형성된 비교예 2의 경우, 비교예 3에서 발

생한 저항 이상 현상이 줄어들며 따라 비교예 3보다 사이클 용량 유지율이 개선된 것을 확인할 수 있다.

- [410] 반면에, 입자의 중심부로부터 표면부를 향해 전이 금속의 농도가 구배를 나타냄과 동시에, 입자 표면에 배리어층이 형성된 실시예 2의 경우, 리튬 망간계 산화물로부터 전이 금속의 용출을 방지함과 동시에 입자 표면 kinetic을 향상시키는 등 전기화학적 특성을 향상시킴으로써 비교예 2보다 우수한 사이클 용량 유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[411]

[412] 실험예 5. 전이 금속 용출에 대한 실험

- [413] 실시예 2, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 양극 활물질을 사용하여 제조예 3에서 제조된 리튬 이차전지(풀-셀)에 대하여 전기화학분석장치(Toyo, Toscat-3100)를 이용하여 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 0.2C/0.2C의 조건으로 6사이클 화성 과정을 완료한 후 풀-셀을 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 0.05C/0.05C의 조건으로 2사이클 충/방전하여 안정화시켰다. 이어서, 풀-셀을 해체한 후 음극을 디에틸카보네이트 용매로 세척하고 60°C에서 진공 건조한 후 회수하였다.

- [414] 회수한 음극의 Cu 포일(집전체)로부터 음극 활물질만 분리하고, 분리된 음극 활물질을 ICP 분석하여 음극 활물질에 포함된 Ni 및 Mn의 함량을 측정하였다.

- [415] 또한, 실시예 2, 비교예 2, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 양극 활물질을 사용하여 제조예 3에서 제조된 리튬 이차전지(풀-셀)에 대하여 전기화학분석장치(Toyo, Toscat-3100)를 이용하여 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 0.2C/0.2C의 조건으로 6사이클 화성 과정을 완료한 후, 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 1C/1C의 조건으로 500회 충/방전을 실시하였다. 이어서, 각각의 풀-셀을 25°C, 전압범위 2.0V ~ 4.6V, 0.05C/0.05C의 조건으로 2사이클 충/방전하여 안정화시켰다. 이어서, 풀-셀을 해체한 후 음극을 디에틸카보네이트 용매로 세척하고 60°C에서 진공 건조한 후 회수하였다.

- [416] 회수한 음극의 Cu 포일(집전체)로부터 음극 활물질만 분리하고, 분리된 음극 활물질을 ICP 분석하여 음극 활물질에 포함된 Ni 및 Mn의 함량을 측정하였다.

- [417] 상기 측정 결과는 하기의 표 7에 나타내었다.

- [418] [표7]

구분	화성 후		500회 충/방전 후	
	Ni (ppm)	Mn (ppm)	Ni (ppm)	Mn (ppm)
실시예 2	5	39	12	216
비교예 2	136	329	288	357
비교예 3	38	114	538	958
비교예 4	57	193	641	884

[419]

- [420] 상기 표 7의 결과를 참조하면, 실험예 4에서 예상한 바와 같이, 비교예 3 및 비교예 4의 급격한 수명 열화는 화성 후 또는 500회 충/방전 후 음극 활물질에 침착된 전이 금속의 함량이 많아졌기 때문이라는 것을 확인할 수 있다.
- [421] 한편, 실시예 2와 동일하게 배리어층을 형성한 비교예 2의 경우, 실시예 2 보다 음극 측으로 용출된 전이 금속의 함량이 많은 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 실시예 2에 따른 리튬 망간계 산화물에는 입자의 표면(셀)에 해당하는 영역에서 상대적으로 용출 가능성이 적은 전이 금속의 함량이 다른 전이 금속보다 높도록 하는 농도 구배가 형성된 반면, 비교예 2에 따른 리튬 망간계 산화물에는 입자의 중심부로부터 표면부를 향해 전이 금속의 농도가 구배가 형성되지 않았기 때문인 것으로 예상된다.
- [422]
- [423] 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.

청구범위

- [청구항 1] C2/m 공간군에 속하는 상과 R3-m 공간군에 속하는 상이 고용 또는 복합된 리튬 망간계 산화물을 포함하는 양극 활물질로서,
상기 리튬 망간계 산화물은 코어로부터 셸을 향해 상기 리튬 망간계 산화물을 구성하는 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자이며,
상기 셸의 표면 중 적어도 일부를 커버하는 배리어층이 존재하는,
양극 활물질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 중 상기 리튬 망간계 산화물은 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자로서 존재하며,
상기 2차 입자는 상기 2차 입자의 중심부로부터 상기 2차 입자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자이며,
상기 배리어층은 상기 2차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버하도록 존재하며,
상기 배리어층은 상기 2차 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하는,
양극 활물질.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
인접한 1차 입자 사이에 결정립계(grain boundary)가 정의되며,
상기 배리어층은 상기 결정립계를 따라 상기 2차 입자의 표면부로부터 상기 2차 입자의 중심부를 향해 확산된 상태로 존재하는,
양극 활물질.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역은 상기 2차 입자의 셸에 존재하며,
여기서,
상기 셸의 평균 두께는 0.1nm 내지 5 μ m이며,
상기 배리어층의 평균 두께는 0.1nm 내지 1 μ m인,
양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 중 상기 리튬 망간계 산화물은 단일의 1차 입자 및 복수의 1차 입자가 응집된 2차 입자로부터 선택되는 적어도 하나의 형태로서 존재하며,

상기 1차 입자는 상기 1차 입자의 중심부로부터 상기 1차 입자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자이며,
 상기 배리어층은 상기 1차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버하도록 존재하며,
 상기 배리어층은 상기 1차 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하는,
 양극 활물질.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역은 상기 1차 입자의 셸에 존재하며,
 여기서,
 상기 셸의 평균 두께는 0.1nm 내지 2 μ m이며,
 상기 배리어층의 평균 두께는 0.1nm 내지 1 μ m인,
 양극 활물질.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 망간계 산화물은 적어도 하나의 결정자가 존재하는 1차 입자를 포함하며,
 상기 결정자는 상기 결정자의 중심부로부터 상기 결정자의 표면부를 향해 적어도 하나의 전이 금속의 농도가 구배를 나타내며,
 상기 배리어층은 상기 1차 입자의 표면 중 적어도 일부를 커버하며,
 상기 배리어층은 상기 1차 입자로부터 전이 금속의 용출을 억제 또는 완화하는,
 양극 활물질.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
 상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역은 상기 결정자의 표면과 인접한 영역에 존재하며,
 여기서,
 상기 결정자 중 상기 전이 금속의 농도 구배가 존재하는 영역의 평균 두께는 0.1nm 내지 500nm이며,
 상기 배리어층의 평균 두께는 0.1nm 내지 1 μ m인,
 양극 활물질.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1로 표시되는,
 [화학식 1]

$$\text{Li}(\text{Li}_a\text{M1}_x\text{M2}_y)\text{O}_{2-b}\text{X}_b$$
 (여기서,
 M1은 Ni 및 Mn로부터 선택되는 적어도 하나이며,

M2는 Ni, Mn, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, M2는 M1과 중복되지 않으며,

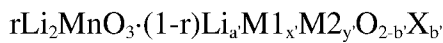
X는 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 산소 중 적어도 일부를 치환 가능한 할로젠이며,

$0 < a \leq 0.7$, $0 \leq b \leq 0.1$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < x + y \leq 1$ 이다)

양극 활물질.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 리튬 망간계 산화물은 코어로부터 셸을 향해 니켈 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자인,
양극 활물질.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 리튬 망간계 산화물은 하기의 화학식 1-1로 표시되는,
[화학식 1-1]



(여기서,

M1은 Ni 및 Mn로부터 선택되는 적어도 하나이며,

M2는 Ni, Mn, Co, Al, P, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며, M2는 M1과 중복되지 않으며,

X는 상기 리튬 망간계 산화물에 존재하는 산소 중 적어도 일부를 치환 가능한 할로젠이며,

$0 < r \leq 0.7$, $0 < a' \leq 1$, $0 \leq b' \leq 0.1$, $0 < x' \leq 1$, $0 \leq y' < 1$, $0 < x' + y' \leq 1$ 이다)

양극 활물질.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 리튬 망간계 산화물은 코어로부터 셸을 향해 니켈 및 망간으로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 구배를 나타내는 코어-셸 입자인,
양극 활물질.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
불활성 가스 분위기 하에서 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 손실 분석시, 700°C에서 상기 리튬 망간계 산화물에 대한 열중량 손실이 존재하는,
양극 활물질.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
400°C에서 상기 리튬 망간계 산화물의 중량 손실률(x)과 700°C에서 상기 리튬 망간계 산화물의 중량 손실률(y)의 차이(y-x)는 0.03wt% 이상인,
양극 활물질.

[청구항 15] 제1항에 있어서,

상기 배리어층은 하기의 화학식 2로 표시되는 제1 산화물을 포함하는,
[화학식 2]



(여기서,

M3은 Ni, Mn, Co, Al, Nb, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며,

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

양극 활물질.

[청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 배리어층으로부터 상기 리튬 망간계 산화물의 코어를 향해 B 및 M3로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 감소하는 구배가 형성된,
양극 활물질.

[청구항 17] 제1항에 있어서,
상기 배리어층은 하기의 화학식 3으로 표시되는 제2 산화물을 포함하는,
[화학식 3]



(여기서,

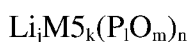
M4는 Ni, Mn, Co, Al, Nb, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며,

$0 \leq g \leq 8, 0 \leq h \leq 8, 2 \leq i \leq 13$ 이며, g와 h가 동시에 0인 경우를 제외한다)

양극 활물질.

[청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 배리어층으로부터 상기 리튬 망간계 산화물의 코어를 향해 M4의 농도가 감소하는 구배가 형성된,
양극 활물질.

[청구항 19] 제1항에 있어서,
상기 배리어층은 하기의 화학식 4로 표시되는 제3 산화물을 포함하는,
[화학식 4]



(여기서,

M5는 Ni, Mn, Co, Al, Nb, B, Si, Ti, Zr, Ba, K, Mo, Fe, Cu, Cr, Zn, Na, Ca, Mg, Pt, Au, Eu, Sm, W, Ce, V, Ta, Sn, Hf, Gd 및 Nd로부터 선택되는 적어도 하나이며,

$0 \leq j \leq 10, 0 \leq k \leq 8, 0 < l \leq 4, 0 < m \leq 10, 0 < n \leq 13$ 이며, j와 k가 동시에 0인 경우를 제외한다)

양극 활물질.

- [청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 배리어층으로부터 상기 리튬 망간계 산화물의 코어를 향해 M5 및 P
로부터 선택되는 적어도 하나의 농도가 감소하는 구배가 형성된,
양극 활물질.
- [청구항 21] 제1항에 있어서,
상기 셀의 표면 중 적어도 일부에 스핀넬 상이 존재하는,
양극 활물질.
- [청구항 22] 제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극.
- [청구항 23] 제22항에 따른 양극을 사용하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/006014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i;
H01M 4/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극 (cathode), 리튬 망간계 산화물 (lithium manganese oxide), 코어-셸 (core-shell), 공간군 (space group), 배리어층 (barrier layer), 고용체 (solid solution)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2022-0079430 A (ECOPRO BM CO., LTD.) 13 June 2022 (2022-06-13) See abstract; paragraphs [0100] and [0241]; and claims 1, 4, 10 and 11.	1-23
A	KR 10-2018-0077081 A (LG CHEM, LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06) See entire document.	1-23
A	KR 10-2021-0118644 A (LG CHEM, LTD.) 01 October 2021 (2021-10-01) See entire document.	1-23
A	KR 10-2014-0008344 A (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) 21 January 2014 (2014-01-21) See entire document.	1-23
A	JP 2020-043053 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 19 March 2020 (2020-03-19) See entire document.	1-23



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 August 2023

Date of mailing of the international search report

07 August 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/006014

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0079430	A	13 June 2022	CN	116250101	A	09 June 2023
				CN	116325223	A	23 June 2023
				CN	116325224	A	23 June 2023
				CN	116325225	A	23 June 2023
				CN	116325226	A	23 June 2023
				KR	10-2022-0079404	A	13 June 2022
				KR	10-2022-0079408	A	13 June 2022
				KR	10-2022-0079409	A	13 June 2022
				KR	10-2022-0079427	A	13 June 2022
				KR	10-2022-0079429	A	13 June 2022
				US	2023-0231128	A1	20 July 2023
				WO	2022-119156	A1	09 June 2022
				WO	2022-119157	A1	09 June 2022
				WO	2022-119158	A1	09 June 2022
				WO	2022-119336	A1	09 June 2022
				WO	2022-119338	A1	09 June 2022
				WO	2022-119344	A1	09 June 2022
KR	10-2018-0077081	A	06 July 2018	CN	108336326	A	27 July 2018
				CN	108336326	B	08 July 2022
				CN	110352518	A	18 October 2019
				CN	110352518	B	02 December 2022
				JP	2020-507894	A	12 March 2020
				JP	2021-168306	A	21 October 2021
				JP	6945879	B2	06 October 2021
				JP	7209780	B2	20 January 2023
				KR	10-2018-0077018	A	06 July 2018
				KR	10-2024744	B1	25 September 2019
				KR	10-2117621	B1	02 June 2020
				US	2018-0183046	A1	28 June 2018
				WO	2018-143753	A1	09 August 2018
KR	10-2021-0118644	A	01 October 2021	None			
KR	10-2014-0008344	A	21 January 2014	JP	5352736	B2	27 November 2013
				KR	10-1886174	B1	08 August 2018
				US	2013-0327979	A1	12 December 2013
				US	9466829	B2	11 October 2016
				WO	2012-111614	A1	23 August 2012
JP	2020-043053	A	19 March 2020	CN	110880586	A	13 March 2020
				JP	7281689	B2	26 May 2023
				US	11183684	B2	23 November 2021
				US	2020-0075936	A1	05 March 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/58(2010.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 (cathode), 리튬 망간계 산화물 (lithium manganese oxide), 코어-셸 (core-shell), 공간군 (space group), 배리어층 (barrier layer), 고용체 (solid solution)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2022-0079430 A (주식회사 에코프로비엔) 2022.06.13 요약, 단락 [0100], [0241]; 청구항 1, 4, 10, 11	1-23
A	KR 10-2018-0077081 A (주식회사 엔지화학) 2018.07.06 전체 문헌	1-23
A	KR 10-2021-0118644 A (주식회사 엔지화학) 2021.10.01 전체 문헌	1-23
A	KR 10-2014-0008344 A (미쓰이 긴조꾸 교교 가부시카가이사) 2014.01.21 전체 문헌	1-23
A	JP 2020-043053 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 2020.03.19 전체 문헌	1-23
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년08월07일(07.08.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년08월07일(07.08.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0079430 A	2022/06/13	CN 116250101 A	2023/06/09
		CN 116325223 A	2023/06/23
		CN 116325224 A	2023/06/23
		CN 116325225 A	2023/06/23
		CN 116325226 A	2023/06/23
		KR 10-2022-0079404 A	2022/06/13
		KR 10-2022-0079408 A	2022/06/13
		KR 10-2022-0079409 A	2022/06/13
		KR 10-2022-0079427 A	2022/06/13
		KR 10-2022-0079429 A	2022/06/13
		US 2023-0231128 A1	2023/07/20
		WO 2022-119156 A1	2022/06/09
		WO 2022-119157 A1	2022/06/09
		WO 2022-119158 A1	2022/06/09
		WO 2022-119336 A1	2022/06/09
		WO 2022-119338 A1	2022/06/09
		WO 2022-119344 A1	2022/06/09
KR 10-2018-0077081 A	2018/07/06	CN 108336326 A	2018/07/27
		CN 108336326 B	2022/07/08
		CN 110352518 A	2019/10/18
		CN 110352518 B	2022/12/02
		JP 2020-507894 A	2020/03/12
		JP 2021-168306 A	2021/10/21
		JP 6945879 B2	2021/10/06
		JP 7209780 B2	2023/01/20
		KR 10-2018-0077018 A	2018/07/06
		KR 10-2024744 B1	2019/09/25
		KR 10-2117621 B1	2020/06/02
		US 2018-0183046 A1	2018/06/28
		WO 2018-143753 A1	2018/08/09
KR 10-2021-0118644 A	2021/10/01	없음	
KR 10-2014-0008344 A	2014/01/21	JP 5352736 B2	2013/11/27
		KR 10-1886174 B1	2018/08/08
		US 2013-0327979 A1	2013/12/12
		US 9466829 B2	2016/10/11
		WO 2012-111614 A1	2012/08/23
JP 2020-043053 A	2020/03/19	CN 110880586 A	2020/03/13
		JP 7281689 B2	2023/05/26
		US 11183684 B2	2021/11/23
		US 2020-0075936 A1	2020/03/05