



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0150676
(43) 공개일자 2023년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/1315 (2010.01) H01M 4/13915 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 4/58 (2015.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/1315 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0050421

(22) 출원일자 2022년04월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지에너지솔루션

서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박병천

대전광역시 유성구 문지로 188(LG에너지솔루션 기술연구원)

조치호

대전광역시 유성구 문지로 188(LG에너지솔루션 기술연구원)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지

(57) 요약

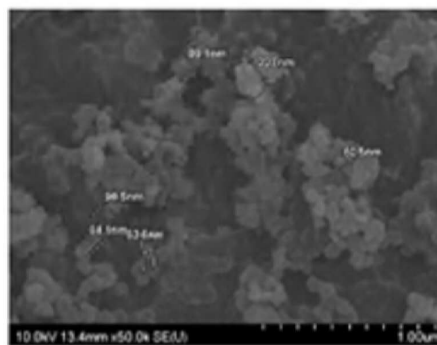
본 발명은, 하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 가지며, 무질서 암염 구조(disordered rock-salt structure)를 포함하는 리튬 망간계 옥시할라이드를 포함하는 양극 활물질에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 Ti이며, X는 할로젠 원소, 바람직하게는 F이고, $0 < a \leq 0.7$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c \leq b/2$, $1.5 \leq d \leq 1.9$, $0.1 \leq e \leq 5$, $d+e \leq 2$ 이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/13915 (2013.01)

H01M 4/1397 (2013.01)

H01M 4/582 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

(72) 발명자

이은렬

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

서동화

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

박상욱

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 가지며, 무질서 암염 구조(disordered rock-salt structure)를 포함하는 리튬 망간계 옥시할라이드를 포함하는 양극 활물질.

[화학식 1]



상기 [화학식 1]에서,

M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, X는 할로겐 원소이고, $0 < a \leq 0.7$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c \leq b/2$, $1.5 \leq d \leq 1.9$, $0.1 \leq e \leq 0.5$, $d+e \leq 2$ 임.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 옥시할라이드 내 양이온 원소 : 음이온 원소의 몰 비율이 0.75 : 1 내지 1 : 1인 양극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 [화학식 1]에서, M은 Ti이고, X는 F인 양극 활물질.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 옥시할라이드의 1차 입자 크기가 50nm 내지 300nm인 양극 활물질.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 조성을 갖는 것인 양극 활물질.

[화학식 1-1]



상기 [화학식 1-1]에서,

M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, X는 할로겐 원소이고, $0 < a1 \leq 0.2$, $0.5 \leq b1 < 1$, $0 < c1 \leq b1/2$, $0.1 \leq e1 \leq 1$ 임.

청구항 6

제5항에 있어서,

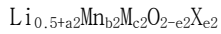
상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 무질서 암염 구조의 단일상(single-phase) 구조인 양극 활물질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 조성을 갖는 것인 양극 활물질.

[화학식 1-2]



상기 [화학식 1-2]에서, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이며, X는 할로젠 원소이고, $0 < a2 < 0.5$, $0.5 \leq b2 < 1$, $0 < c2 \leq b2/2$, $0.1 \leq e2 \leq 0.5$ 임.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 무질서 암염 구조, 층상 암염 구조 및 스피넬 구조가 혼재된 다중상(multi-phase) 구조를 갖는 것인 양극 활물질.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬 망간계 옥시할라이드 내 스피넬 구조의 비율이 75% 이하인 양극 활물질.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 (111)면 피크 강도 $I(111)_S$ 에 대한 (400)면 피크 강도 $I(400)_R$ 비 $I(400)_R/I(111)_S$ 가 1 이상인 양극 활물질.

청구항 11

청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 양극 활물질을 포함하는 양극.

청구항 12

청구항 11의 양극을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 양극 활물질, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 무질서 암염

구조를 갖는 망간계 양극 활물질과, 이를 포함하는 양극 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있으며, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.
- [0004] 전기화학소자 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지의 개발에 대한 관심이 대두되고 있으며, 특히 1990년대 초에 개발된 리튬 이차 전지는 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점에서 각광 받고 있다.
- [0005] 리튬 이차 전지는 일반적으로 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물로 이루어진 양극 활물질을 포함하는 양극과, 리튬 이온을 저장할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 전극 조립체를 전지 케이스에 삽입한 후, 리튬 이온을 전달하는 매개체가 되는 비수 전해질을 주입한 다음 밀봉하는 방법으로 제조된다. 상기 비수 전해질은 일반적으로 리튬염과, 상기 리튬 염을 용해시킬 수 있는 유기 용매로 구성된다.
- [0006] 최근 전기 자동차용 배터리 등과 같이 고 에너지 밀도를 갖는 이차 전지에 대한 수요가 증가함에 따라 양극 활물질로 에너지 밀도가 높은 층상 구조(Layered structure)의 리튬 니켈-코발트-망간 산화물이나 리튬 니켈-코발트-망간-알루미늄 산화물과 같은 리튬 복합전이금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, 이차 전지 수요가 급증함에 따라 니켈, 코발트와 같은 전이금속의 가격이 급증하여 가격 경쟁력이 떨어지고 있다. 또한, 기존의 리튬 복합전이금속 산화물을 적용한 이차 전지의 에너지 밀도 증가도 한계에 이르고 있다. 이에 따라, 가격 경쟁력이 우수한 Mn을 기반으로 한 양극 활물질 개발이 시도되고 있다.
- [0007] 최근 활발하게 연구되고 있는 Mn 기반 양극 활물질로는, Li_2MnO_3 암염 구조와 LiMO_2 층상 구조가 혼재되어 있는 파리툼 망간-리치 양극 활물질(ex. $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$)이나, 부분 스피넬-무질서 암염 구조를 갖는 양극 활물질(ex. $\text{Li}_{1.68}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_{3.7}\text{F}_{0.3}$) 등이 있다. 파리툼 망간-리치 양극 활물질의 경우, 용량 특성이 우수하나, 구조적인 특징에서 비롯된 낮은 율속 특성으로 인해 사용이 제한적이며, 비가역적인 Oxygen-redox 반응으로 인해 수명 특성이 떨어진다는 문제점이 있으며, 부분 스피넬-무질서 암염 구조를 갖는 양극 활물질의 경우, 율 특성 및 용량 특성은 우수하지만 여전히 낮은 수명 특성을 나타낸다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 가격이 상대적으로 저렴한 망간을 기반으로 하고, 무질서 암염 구조를 포함하여 용량 특성, 율 특성 및 수명 특성이 우수한 신규 양극 활물질을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 일 측면에서 본 발명은, 하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 가지며, 무질서 암염 구조(disordered rock-salt structure)를 포함하는 리튬 망간계 옥시할라이드를 포함하는 양극 활물질을 제공한다.
- [0012] [화학식 1]
- [0013] $\text{Li}_{0.5+a}\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d\text{X}_e$
- [0014] 상기 [화학식 1]에서, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 Ti이며, X는 할로젠 원소, 바람직하게는 F이고, $0 < a \leq 0.7$, $0.5 \leq b < 1$, $0 < c \leq b/2$, $1.5 \leq d \leq 1.9$, $0.1 \leq e \leq 0.5$, $d+e \leq 2$ 이다.
- [0015] 상기 리튬 망간계 옥시할라이드 내 양이온 원소 : 음이온 원소의 원자 비율은 0.75 : 1 내지 1 : 1일 수 있다.
- [0016] 상기 리튬 망간계 옥시할라이드의 1차 입자 크기(primary particle size)는 50nm 내지 300nm일 수 있다.

- [0017] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0018] [화학식 1-1]
- [0019] $\text{Li}_{1+a1}\text{Mn}_{b1}\text{M}_{c1}\text{O}_{2-e1}\text{X}_{e1}$
- [0020] 상기 [화학식 1-1]에서,
- [0021] M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 Ti이며, X는 할로겐 원소, 바람직하게는 F이고, $0 < a1 \leq 0.2$, $0.5 \leq b1 < 1$, $0 < c1 \leq b1/2$, $0.1 \leq e1 \leq 0.5$ 이다.
- [0022] 상기 [화학식 1-1]로 표시되는 리튬 망간계 옥시할라이드는 무질서 암염 구조의 단일상(single-phase) 구조를 갖는 것일 수 있다.
- [0023] 다른 구현예에 따르면, 상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 하기 [화학식 1-2]로 표시되는 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0024] [화학식 1-2]
- [0025] $\text{Li}_{0.5+a2}\text{Mn}_{b2}\text{M}_{c2}\text{O}_{2-e2}\text{X}_{e2}$
- [0026] 상기 [화학식 1-2]에서, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 Ti이며, X는 할로겐 원소, 바람직하게는 F이고, $0 < a2 < 0.5$, $0.5 \leq b2 < 1$, $0 < c2 \leq b2/2$, $0.1 \leq e2 \leq 0.5$ 이다.
- [0027] 상기 [화학식 1-2]로 표시되는 조성을 갖는 리튬 망간계 옥시할라이드는 무질서 암염 구조, 층상 암염 구조 및 스피넬 구조가 혼재된 다중상(multi-phase) 구조를 가질 수 있으며, 이때, 상기 리튬 망간계 산화물 내 스피넬 상의 비율은 75% 이하, 바람직하게는 25% ~ 75%일 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 [화학식 1-2]로 표시되는 리튬 망간계 옥시할라이드는 (111)면 피크 강도 $I(111)_s$ 에 대한 (400)면 피크 강도 $I(400)_R$ 비 $I(400)_R/I(111)_s$ 가 1 이상인 것이 바람직하다.
- [0030] 다른 측면에서, 본 발명은 상기 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 양극 활물질은 무질서 암염 구조를 포함하고, M원소(여기서, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상)로 도핑된 리튬 망간계 옥시할라이드를 포함한다. 본 발명과 같이 무질서 암염 구조를 갖는 리튬 망간계 옥시할라이드에 M 원소를 도핑할 경우 구조적인 특성을 제어하여, Mn^{3+} 에 의한 얇-테일러 효과(Jahn-teller distortion)가 완화되고, 충방전 시 산소 산화환원반응(Oxygen redox)의 가역성이 향상되어 사이클 특성이 크게 개선된다.
- [0033] 또한, 산소 중 일부가 할로겐으로 치환된 리튬 망간계 옥시할라이드는 음전하가 낮은 큰 할로겐 원소(F^-)의 존재로 인해 전이금속의 산화 수를 낮출 수 있어 안정한 전이금속 산화/환원의 양을 증가시킴으로써 종래의 과리튬 망간계 산화물에 비해 우수한 열 특성 및 사이클 특성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 실시예 1에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 SEM 이미지이다.
- 도 2는 실시예 2에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 SEM 이미지이다.
- 도 3은 비교예 2에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 SEM 이미지이다.

도 4는 실시예 3에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 4에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 SEM 이미지이다.

도 6은 실시예 1 ~ 2에서 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드를 적용한 리튬 이차 전지의 수명특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 비교예, 실시예 3 ~ 4에서 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드를 적용한 리튬 이차 전지의 수명특성을 나타낸 그래프이다.

도 8(A)는 실시예 4에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 HR-TEM(High-Resolution Transmission Electron Microscopy) 이미지이고, 도 8(B)는 실시예 4에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 SAED 패턴 측정 결과이다.

도 9는 비교예에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 XRD 데이터이다.

도 10은 실시예 3에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 XRD 데이터이다.

도 11은 실시예 4에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 XRD 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.

양극 활물질

본 발명에 따른 양극 활물질은 무질서 암염 구조(disordered rock-salt structure)를 가지며, M원소(여기서, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상)로 도핑된 리튬 망간계 옥시할라이드를 포함한다.

종래에 사용되는 양극 활물질은 일반적으로 리튬층과 전이금속층이 분리된 규칙적인 층상 구조(ordered layered structure) 또는 규칙적인 스핀넬 구조(ordered spinel structure)로 이루어진 결정 구조를 가졌다. 그러나 이러한 종래의 양극 활물질들은 니켈이나 코발트와 같은 값비싼 전이금속을 사용해야 하고, 리튬층에서 리튬 탈리가 많아지면 상 변이가 발생하기 때문에 에너지 밀도 향상이 제한적이라는 문제점이 있었다. 이에 비해 본 발명과 같이 무질서 암염 구조를 갖는 양극 활물질의 경우, 별도의 리튬층이 존재하지 않기 때문에 리튬 탈리에 의한 상 변이 발생이 적어 더 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있고, 충방전에 따른 부피 변화가 적어 양극 활물질 부피 증가에 따른 전도성 네트워크 손실을 최소화할 수 있다는 장점이 있다.

구체적으로는, 본 발명에 따른 리튬 망간계 옥시할라이드는 하기 [화학식 1]로 표시되는 조성을 가질 수 있다.

[화학식 1] $\text{Li}_{0.5+a}\text{Mn}_b\text{M}_c\text{O}_d\text{X}_e$

상기 [화학식 1]에서, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 Ti일 수 있다. 본 발명과 같이 무질서 암염 구조를 갖는 리튬 망간계 옥시할라이드에 M 원소가 도핑된 경우 구조적 제어를 통해, Mn^{3+} 에 의한 안-테일러 효과(Jahn-teller distortion)가 완화되고, 충방전 시 산소 산화환원반응(Oxygen redox)의 가역성이 향상되어 수명 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

한편, 상기 X는 할로젠 원소, 바람직하게는, F, Cl, Br 및/또는 I, 더 바람직하게는 F일 수 있다. 산소 중 일부가 할로젠으로 치환될 경우, 산소에 비해 전기 음성도가 큰 할로젠 원소의 존재로 인해 리튬이 화학양론보다 많이 첨가된 경우에도 양이온과 음이온 간의 전하 균형을 이룰 수 있어 종래의 과리튬 망간계 산화물에 비해 우수한 열 특성 및 사이클 특성을 구현할 수 있다.

상기 $0.5+a$ 는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 Li의 원자비율(atomic ratio)을 나타내는 것으로, $0 < a \leq 0.7$, $0.02 \leq a \leq 0.7$, $0.02 \leq a \leq 0.5$, $0 < a \leq 0.2$, $0.02 \leq a \leq 0.2$, 또는 $0.2 \leq a \leq 0.7$ 일 수 있다. 본 발명의 양극 활물질은

Li을 화학양론비보다 과잉으로 포함하는 것이 바람직하다. Li이 화학양론비보다 많이 포함될 경우, 고용량 특성이 향상되고, 사면체 자리(tetrahedral)의 4 면을 기준으로 전이 금속이 0개 (0-TM) 혹은 1개(1-TM)인 리튬의 양 증가로 율 특성 향상 효과가 더욱 우수하게 나타난다. 지나친 리튬 과잉은 물질의 전자전도도를 저하시켜 전체적인 전도 특성을 낮출 수 있다.

- [0048] 상기 b는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 Mn의 원자비율을 나타내는 것으로, $0.5 \leq b < 1$, $0.5 \leq b \leq 0.9$, $0.6 \leq b \leq 0.8$, $0.5 \leq b < 1$, 또는 $0.5 \leq b \leq 0.9$ 일 수 있다. 망간의 원자 비율이 상기 범위를 만족할 때, 우수한 용량 특성을 구현할 수 있다.
- [0049] 상기 c는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 도핑 원소 M의 원자비율을 나타내는 것으로, $0 < c \leq b/2$, $0.05 \leq c \leq b/2$, 또는 $0.1 \leq c \leq b/2$ 일 수 있다. 도핑 원소 M의 원자비율이 상기 범위를 만족할 때, 용량 특성, 율 특성 및 수명 특성이 우수한 양극 활물질을 구현할 수 있다. 도핑 원소 M의 함량이 지나치게 증가하면 양극 활물질의 용량 및 율 특성이 감소할 수 있으며, 도핑 원소 M의 함량이 너무 적으면 수명 특성 개선 효과가 미미하다.
- [0050] 상기 d는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 산소의 원자비율을 나타내는 것으로, $1.5 \leq d \leq 1.9$, $1.7 \leq d \leq 1.9$, $1.5 \leq d \leq 1.7$, 또는 $1.75 \leq d \leq 1.85$ 일 수 있다.
- [0051] 상기 e는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 할로겐 원소 X의 원자비율을 나타내는 것으로, $0.1 \leq e \leq 0.5$, $0.1 \leq e \leq 0.4$, 또는 $0.1 \leq e \leq 0.3$ 일 수 있다. 할로겐 원소의 원자 비율이 상기 범위를 만족할 때, 양이온과 음이온의 전하 균형이 적절하게 유지되어 우수한 율 특성 및 사이클 특성을 구현할 수 있다.
- [0052] 한편, 상기 화학식 1에서 $d+e \leq 2$ 일 수 있으며, 바람직하게는 $d+e$ 는 2 일 수 있다.
- [0054] 한편, 상기 리튬 망간계 옥시할라이드에서 양이온 원소(즉, Li, Mn 및 M 원소) : 음이온 원소(즉, 산소 및 할로겐 원소)의 원자 비율은 0.75 : 1 내지 1 : 1일 수 있다. 양이온 원소와 음이온 원자의 원자 비율이 상기 범위를 만족할 때, 무질서 암염 구조가 원활하게 형성될 수 있다.
- [0056] 한편, 상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 1차 입자 및/또는 복수 개의 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태일 수 있으며, 이때, 상기 1차 입자 크기(primary particle size)는 50nm 내지 300nm, 바람직하게는 50nm 내지 250nm일 수 있다. 1차 입자 크기가 상기 범위를 만족할 때, 벌크(bulk) 대비 표면의 비율이 높아짐으로써 낮은 이온 전도도를 가지는 소재의 단점을 극복하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0058] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 하기 [화학식 1-1]로 표시되는 조성을 갖는 것일 수 있다.
- [0059] [화학식 1-1] $\text{Li}_{1+a1}\text{Mn}_{b1}\text{M}_{c1}\text{O}_{2-e1}\text{X}_{e1}$
- [0060] 상기 [화학식 1-1]에서, 상기 M 및 X는 [화학식 1]에서 정의된 것과 동일하다. 즉, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 Ti이며, X는 할로겐 원소, 바람직하게는 F일 수 있다.
- [0061] 상기 $1+a1$ 는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 Li의 원자비율(atomic ratio)을 나타내는 것으로, $0 < a1 \leq 0.2$, $0.02 \leq a1 < 0.2$, 또는 $0.02 \leq a1 \leq 0.15$ 일 수 있다.
- [0062] 상기 $b1$ 은 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 Mn의 원자비율을 나타내는 것으로, $0.5 \leq b1 < 1$, $0.6 \leq b1 < 1$, 또는 $0.6 \leq b1 \leq 0.9$ 일 수 있다.
- [0063] 상기 $c1$ 은 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 도핑 원소 M의 원자비율을 나타내는 것으로, $0 < c1 \leq b1/2$, $0.05 \leq c1 \leq b1/2$, 또는 $0.1 \leq c1 \leq b1/2$ 일 수 있다.
- [0064] 상기 $e1$ 는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 할로겐 원소 X의 원자비율을 나타내는 것으로, $0.1 \leq e1 \leq 0.5$, $0.1 \leq e1 \leq 0.4$, 또는 $0.1 \leq e1 \leq 0.25$ 일 수 있다.
- [0066] 한편, 상기 [화학식 1-1]로 표시되는 리튬 망간계 옥시할라이드는 무질서 암염 구조 상을 가질 수 있으며, 바람

작하게는 무질서 암염 구조의 단일상(single-phase)으로 이루어질 수 있다. 종래의 리튬 망간 산화물은 구조 내 원활한 리튬 이동을 위해 많은 양의 리튬 과잉이 요구되었으며 이는 반대로 많은 양의 전이금속 부족 산화물을 형성하도록 하였다. 전이금속은 양극 내에서 충전 중(탈리튬 반응) 발생하는 구조 내 불안정성을 해소하는데 필수적이지만 이러한 전이금속 부족 산화물(리튬과잉산화물)은 구조적 불안정성을 증가시켰다. 이에 본 발명에서는 리튬 과잉량(a1)을 0.2at% 이하로 적게 하여 양극 내 전이금속의 부족 현상을 최소화시킴으로서 구조적 안정성을 꾀할 수 있도록 하였으며, M원소를 도핑하여 구조 안정성을 더욱 개선할 수 있도록 하였다. 이처럼 망간계 옥시할라이드에서 리튬과잉 및 도핑을 통해 양극 구조 내 안정성을 꾀하여, 충방전 시 양극 활물질의 구조 변화가 억제되어 수명 특성이 현저하게 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[0068] 다른 구현예에 따르면, 상기 리튬 망간계 옥시할라이드는 하기 [화학적식 1-2]로 표시되는 조성을 갖는 것일 수 있다.

[0069] [화학적식 1-2] $\text{Li}_{0.5+a2}\text{Mn}_{b2}\text{M}_{c2}\text{O}_{2-e2}\text{X}_{e2}$

[0070] 상기 [화학적식 1-2]에서, 상기 M 및 X는 [화학적식 1]에서 정의된 것과 동일하다. 즉, M은 Ti, Ni, Zr, V, Co, Sn, Fe, Ir, Cr, Pb 및 Ru로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상, 바람직하게는 Ti이며, X는 할로젠 원소, 바람직하게는 F일 수 있다.

[0071] 상기 $0.5+a2$ 는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 Li의 원자비율(atomic ratio)을 나타내는 것으로, $0 < a2 < 0.5$, $0.1 \leq a2 < 0.5$, 또는 $0.2 \leq a2 \leq 0.4$ 일 수 있다.

[0072] 상기 $b2$ 는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 Mn의 원자비율을 나타내는 것으로, $0.5 \leq b2 < 1$, $0.6 \leq b2 < 1$, 또는 $0.65 \leq b2 \leq 0.95$ 일 수 있다.

[0073] 상기 $c2$ 는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 도핑 원소 M의 원자비율을 나타내는 것으로, $0 < c2 \leq b2/2$, $0.05 \leq c2 \leq b2/2$, 또는 $0.1 \leq c2 \leq b2/2$ 일 수 있다.

[0074] 상기 $e1$ 는 리튬 망간계 옥시할라이드 내에서의 할로젠 원소 X의 원자비율을 나타내는 것으로, $0.1 \leq e2 \leq 0.5$, $0.1 \leq e2 \leq 0.4$, 또는 $0.1 \leq e2 \leq 0.25$ 일 수 있다.

[0076] 상기 [화학적식 1-2]로 표시되는 조성을 갖는 리튬 망간계 옥시할라이드는 무질서 암염 구조, 층상 암염 구조 및 스핀넬 구조가 혼재된 다중상(multi-phase) 구조를 가질 수 있다.

[0077] 무질서 암염 구조(disordered rock-salt structure)에서는 전이금속과 Li이 팔면체(octahedral)의 16c 사이트와 16d 사이트에 무질서 하게 분산되어 배치되며 구조 내 리튬 이동을 위해 사면체 자리(tetrahedral)의 4 면을 기준으로 전이 금속이 0개(0-TM) 혹은 1개(1-TM) 일 때만 리튬의 이동이 가능해지는 한계를 가져 보통 낮은 윌 특성을 가지게 된다. 이에 비해, 스핀넬 구조(ordered spinel structure)에서는 Mn과 같은 전이금속이 모두 팔면체 자리의 16d 사이트에 위치하고 리튬은 사면체 자리의 8a 사이트에 위치하게 되며 모든 리튬이 사면체 자리의 모든 면에 전이금속이 위치하지 않는 0-TM의 Li 환경을 갖게 되어 리튬의 확산에 용이하다. 뿐만 아니라 구조적으로 3차원적인 리튬 네트워크를 형성하여 높은 윌 특성을 가지는 특징을 가진다. 따라서, 상기와 같이 무질서 암염 구조와 스핀넬 구조가 혼재된 다중상 구조를 가질 경우, 무질서 암염 구조 단일상으로만 이루어진 경우에 비해 윌 특성이 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[0079] 이때, 상기 리튬 망간계 산화물 내 스핀넬 상의 비율은 75% 이하, 바람직하게는 25% ~ 75%일 수 있다. 스핀넬 상의 비율이 상기 범위를 만족하며 암염 구조의 비율이 증가할 경우, 충방전 시 양극 활물질의 구조 변화가 억제되어 수명 특성이 현저하게 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[0081] 또한, 상기 [화학적식 1-2]로 표시되는 리튬 망간계 옥시할라이드의 XRD 데이터에서 (111)면 피크 강도 $I(111)_s$ 에 대한 (400)면 피크 강도 $I(400)_R$ 비 $I(400)_R/I(111)_s$ 가 1 이상, 바람직하게는 1 내지 2, 더 바람직하게는 1 내지 1.5일 수 있다. $I(400)_R/I(111)_s$ 가 상기 범위를 만족할 때, 수명 특성 개선 효과가 우수하게 나타난다.

- [0083] 한편, 상기 무질서 암염 구조를 갖는 리튬 망간계 옥시할라이드는 리튬 소스, 망간 소스, 할로젠 소스, 도핑 원소 M 소스를 기계화학적(mechanochemical)으로 혼합하여 합성할 수 있다. 예를 들면, 본 발명에 따른 리튬 망간계 옥시할라이드는 리튬 소스, 망간 소스, 할로젠 소스 및 도핑 원소 M 소스를 고에너지 볼밀 장치에 투입한 후 볼-밀(ball-mill) 혼합하여 제조할 수 있다.
- [0084] 상기 리튬 소스로는, 예를 들면, Li_2O , Li_2O_2 , Li_2MnO_3 또는 이들의 조합이 사용될 수 있고, 상기 망간 소스로는, 예를 들면, Mn_2O_3 , MnO_2 , Li_2MnO_3 또는 이들의 조합이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 할로젠 소스로는, 예를 들면, LiF , MnF_2 또는 이들의 조합이 사용될 수 있으며, 상기 도핑 원소 M 소스로는 TiO_2 등과 같은 M원소의 산화물이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 한편, 상기 소스들은 최종적으로 제조하고자 하는 리튬 망간계 옥시할라이드 내의 Li, Mn, M, O의 원자 비율을 만족할 수 있도록 하는 양으로 혼합될 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 볼-밀 혼합은 300 ~ 600rpm, 바람직하게는 400 ~ 500rpm의 교반 속도로 25시간 ~ 50 시간 동안 수행될 수 있으며, 크기가 다른 2종의 스테인리스 재료의 볼(ball)을 투입하여 수행될 수 있다.
- [0088] **양극**
- [0089] 다음으로, 본 발명에 따른 양극에 대해 설명한다.
- [0090] 본 발명에 따른 양극은 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다. 구체적으로는, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함한다.
- [0091] 상기 양극에 있어서, 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. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극 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.
- [0093] 또, 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [0094] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 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 통상적으로 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [0095] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 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 활물질 층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [0096] 상기 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은 양극 활물질, 바인더 및/또

는 도전재를 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하고, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 양극 활물질, 바인더, 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[0097] 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 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[0098] 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0100] 리튬 이차 전지

[0101] 다음으로 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 대해 설명한다.

[0102] 본 발명의 리튬 이차 전지는 상기 본 발명에 따른 양극을 포함한다. 구체적으로는, 상기 리튬 이차전지는 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[0104] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다.

[0105] 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. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 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.

[0106] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.

[0107] 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 < β < 2), SnO₂, 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.

[0108] 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 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), 액정 피치계 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.

[0109] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 통상적으로 음극

활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0110] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들 간의 부착 및 음극 활물질과 음극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 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 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 1 내지 20중량%, 더 바람직하게는 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0111] 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 슬러리를 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[0113] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 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, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0115] 또, 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.

[0117] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0118] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸 에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 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.

[0120] 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 5.0M, 바람직하게는 0.1 내지 3.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0122] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제로는 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사메틸인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리딘, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0124] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[0125] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[0126] 상기 전지모듈 또는 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.

[0128] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0130] 실시예 1

[0131] PM200 high energy 장비에 Li_2O , Li_2O_2 , MnO , MnF_2 , 및 TiO_2 를 0.0510 : 0.2050 : 0.6118 : 0.1012 : 0.0432 의 중량비로 투입한 후, 1g batch 기준 스테인리스 재질 5mm 볼 10개, 10mm 볼 5개를 첨가한 상태에서 450rpm으로 33시간 건식 밀링하여 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 를 합성하였다.

[0132] 합성된 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 분말의 시차주사전자현미경 이미지를 도 1에 도시하였다. 도 1을 통해 합성된 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 가 50nm ~ 300nm 크기의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태임을 확인할 수 있다.

[0134] 실시예 2

[0135] PM200 high energy 장비에 Li_2O , Li_2O_2 , MnO , MnF_2 및 TiO_2 를 0.0999 : 0.1302 : 0.5117 : 0.1026 : 0.1665 의 중량비로 투입한 후, 1g batch 기준 스테인리스 재질 5mm 볼 10개, 10mm 볼 5개를 첨가한 상태에서 450rpm으로 33시간 건식 밀링하여 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.76}\text{Ti}_{0.19}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 를 합성하였다.

[0136] 합성된 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.76}\text{Ti}_{0.19}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 분말의 시차주사전자현미경 이미지를 도 2에 도시하였다. 도 2를 통해 합성된 $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.76}\text{Ti}_{0.19}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 가 50nm ~ 300nm 크기의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태임을 확인할 수 있다.

[0138] **비교예**

[0139] PM200 high energy 장비에 Li_2MnO_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnF_2 를 0.6029 : 0.2803 : 0.0392 : 0.0856 의 중량비로 투입한 후, 1g batch 기준 스테인리스 재질 5mm 볼 10개, 10mm 볼 5개를 첨가한 상태에서 450rpm으로 33시간 건식 밀링하여 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.80}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 를 합성하였다.

[0140] 합성된 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.80}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 분말의 시차주사전자현미경 이미지를 도 3에 도시하였다. 도 3을 통해 합성된 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.80}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 가 50nm ~ 300nm 크기의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태임을 확인할 수 있다.

[0142] **실시예 3**

[0143] PM200 high energy 장비에 Li_2MnO_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnF_2 및 TiO_2 를 0.6068 : 0.0394 : 0.2023 : 0.0861 : 0.0736 의 중량비로 투입한 후, 1g batch 기준 스테인리스 재질 5mm 볼 10개, 10mm 볼 5개를 첨가한 상태에서 450rpm으로 33시간 건식 밀링하여 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.725}\text{Ti}_{0.075}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 를 합성하였다.

[0144] 합성된 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.725}\text{Ti}_{0.075}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 분말의 시차주사전자현미경 이미지를 도 4에 도시하였다. 도 4를 통해 합성된 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.725}\text{Ti}_{0.075}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 가 50nm ~ 300nm 크기의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태임을 확인할 수 있다.

[0146] **실시예 4**

[0147] PM200 high energy 장비에 Li_2MnO_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 , MnF_2 및 TiO_2 를 0.6107 : 0.0397 : 0.1232 : 0.0867 : 0.0148 의 중량비로 투입한 후, 1g batch 기준 스테인리스 재질 5mm 볼 10개, 10mm 볼 5개를 첨가한 상태에서 450rpm으로 33시간 건식 밀링하여 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.65}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 를 제조하였다.

[0148] 합성된 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.65}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 분말의 시차주사전자현미경 이미지를 도 5에 도시하였다. 도 5를 통해 합성된 $\text{Li}_{0.89}\text{Mn}_{0.65}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{1.85}\text{F}_{0.15}$ 가 50nm ~ 300nm 크기의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태임을 확인할 수 있다.

[0150] **실험예 1 : 수명 특성 평가**

[0151] FRISTCH사의 Premium Line 7 장비에 실시예 1 ~ 4 및 비교예에 의해 제조된 리튬 망간계 옥시할라이드와 SUPER P를 7 : 2 의 중량비로 투입한 후 300rpm으로 30분 동안 혼합하여, 리튬 망간계 옥시할라이트 표면에 SUPER P를 코팅하여 양극 활물질을 제조하였다.

[0152] 제조된 양극 활물질, 도전재(SUPER P), 바인더(PVDF 5120)를 7 : 2 : 1의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP) 중에서 혼합하여 양극 합재를 제조하고, 상기 양극 합재를 알루미늄 집전체 상에 도포한 후 건조시킨 후 압연하여 양극을 제조하였다.

[0153] 음극 활물질은 0.2mm 두께의 리튬 메탈 호일을 사용하였다.

[0154] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 전지 캔에 삽입한 후 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상기 전해액으로는 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate, EC): 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC)을 1:1의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 LiPF_6 를 1M 농도로 용해시킨 전해질을 사용하였다.

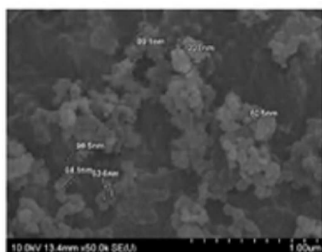
[0155] 상기에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지에 대해 25℃에서 CC-CV모드로 0.1C로 4.8V가 될 때까지 CC로 충전하고 충전 전류가 0.05C이하로 될 때까지 CV모드를 유지하며, 0.1C의 정전류로 1.5V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 30사이클 또는 50사이클의 충방전을 수행하면서 방전 용량을 측정하여 수명 특성을 평가하였다. 측정 결과는 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0156] 도 6은 실시예 1 ~ 2에서 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드를 적용한 리튬 이차 전지의 수명특성을 나타낸 그래프이고, 도 7은 비교예, 실시예 3 ~ 4에서 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드를 적용한 리튬 이차 전지의 수명특성을 나타낸 그래프이다.

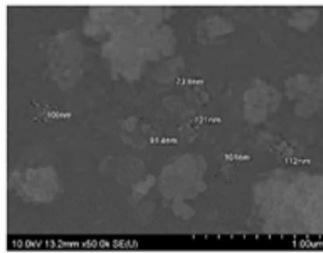
- [0157] 도 6 및 도 7에 나타난 바와 같이, Ti이 도핑된 실시예 1 ~ 4의 리튬 망간계 옥시할라이드를 적용한 리튬 이차 전지가 도핑되지 않은 비교예의 리튬 망간계 옥시할라이드를 적용한 리튬 이차 전지에 비해 우수한 수명 특성을 나타내었다.
- [0159] **실험예 2**
- [0160] HR-TEM(High-Resolution Transmission Electron Microscopy) 분석 및 SAED(Specific Area Electron Diffraction) 분석을 통해 실시예 4에서 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 결정 구조를 측정하였다.
- [0161] 측정 결과는 도 8에 나타내었다. 도 8(A)는 실시예 4에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 HR-TEM(High-Resolution Transmission Electron Microscopy) 이미지이고, 도 8(B)는 실시예 4에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시할라이드의 SAED 패턴 측정 결과이다.
- [0162] 도 8을 통해, 실시예 4의 리튬 망간계 옥시할라이드가 무질서 암염 구조(DRX), 층상 암염 구조(Layered) 및 스핀넬 구조(spinel)가 혼재된 다중상(multi-phase)를 가짐을 확인할 수 있다.
- [0164] **실험예 3**
- [0165] 비교예, 실시예 3 및 실시예 4에 의해 합성된 리튬 망간계 옥시 할라이드 분말의 X선 회절(X-Ray Diffraction) 패턴을 측정하여 도 9 ~ 도 11에 나타내었다. 도 9는 비교예의 XRD 데이터, 도 10은 실시예 3의 XRD 데이터, 도 11은 실시예 4의 XRD 데이터이다.
- [0166] 도 9 ~ 도 11을 통해, Ti 도핑된 실시예 3 및 4의 리튬 망간계 옥시할라이드의 경우, $(400)_R$ 피크가 $(111)_S$ 피크보다 우세하게 나타난데 반해, Ti이 도핑되지 않은 비교예의 리튬 망간계 옥시할라이드는 $(400)_R$ 피크와 $(111)_S$ 피크가 비슷한 강도를 가짐을 확인할 수 있다. 구체적으로는 실시예 3의 $I(400)_R/I(111)_S$ 의 비가 1.95, 실시예 4의 $I(400)_R/I(111)_S$ 의 비는 1.15, 비교예 2의 $I(400)_R/I(111)_S$ 의 비는 0.95로 나타났다.
- [0167] 또한, 상기 XRD 데이터 분석을 통해, 스핀넬 상과 암염상(무질서 암염상+층상 암염상)의 비율을 측정한 결과, 실시예 3의 스핀넬상 비율이 72.6%, 실시예 4의 스핀넬상 비율이 60.5%, 비교예의 스핀넬상 비율이 76.4%로, Ti 도핑 시에 스핀넬상 비율이 감소함을 확인할 수 있었다.

도면

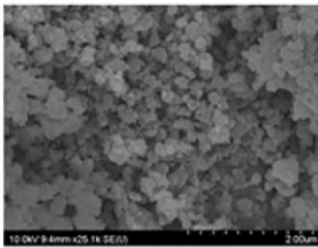
도면1



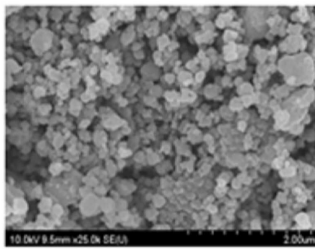
도면2



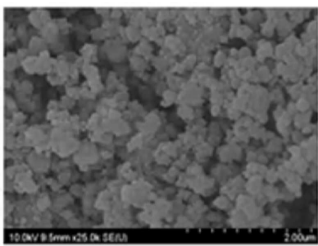
도면3



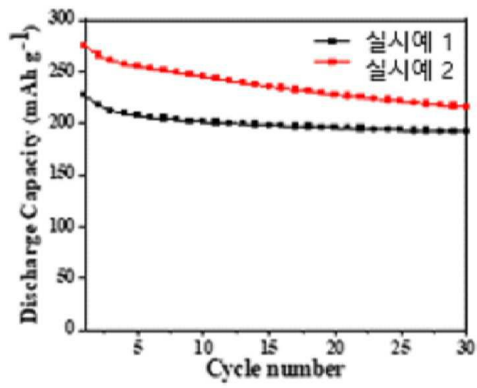
도면4



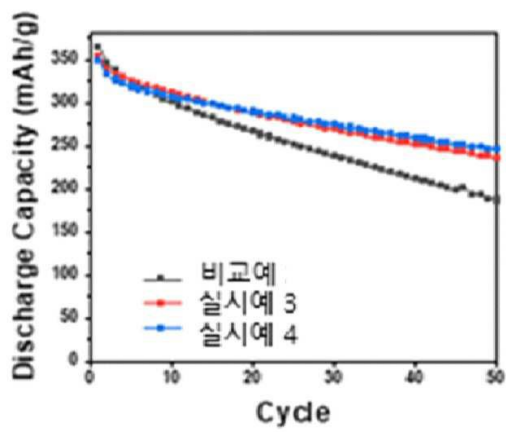
도면5



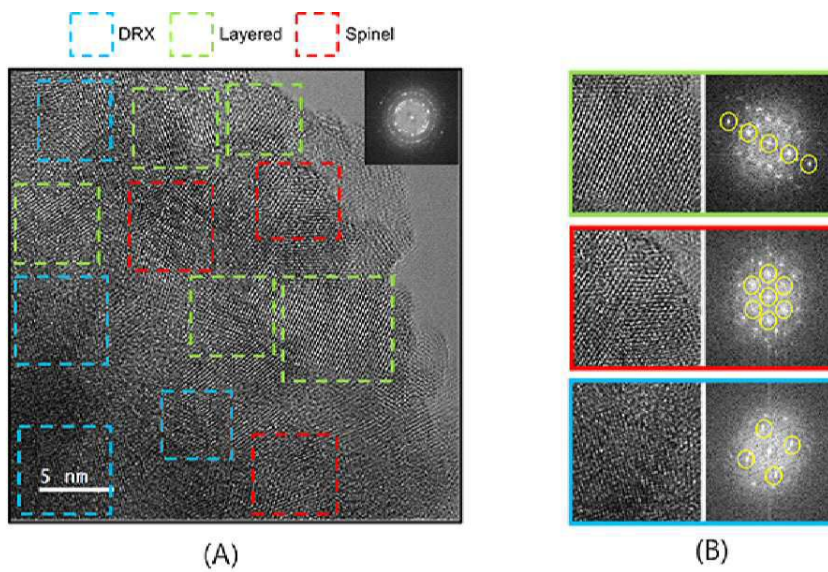
도면6



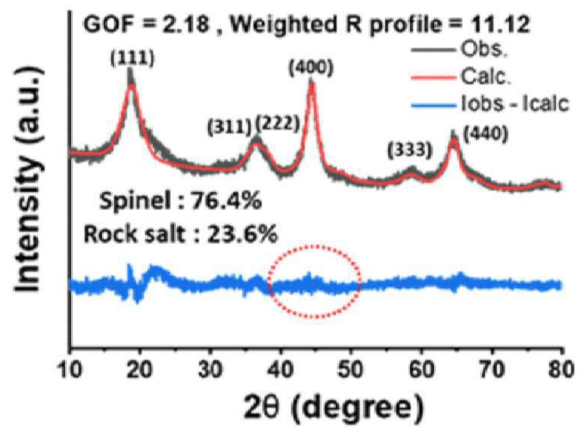
도면7



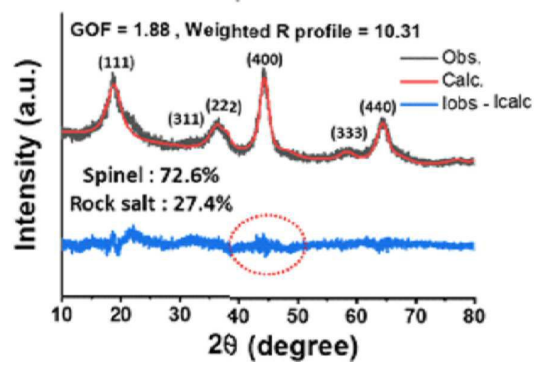
도면8



도면9



도면10



도면11

